

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**



**Université A. MIRA – BEJAIA**

**Faculté de Technologie**

**Département de Génie des Procédés**



## **Mémoire de fin d'études**

Présenté par

**AMEZA Siham & BERKATI Salwa**

*En vue de l'obtention du diplôme de*

*Master II*

*En Génie des procédés*

*Option : Génie Chimique*

**Thème**

***Fonctionnalisation d'une surface métallique par électroréduction  
des sels de diazonium et son revêtement par un polymère  
conducteur. Application dans les capteurs électrochimiques.***

Soutenu le : 30 /09/2020

Devant le jury composé de :

M <sup>r</sup> HAMMOU	M.A.A	UAM - Bejaia	Président
M <sup>me</sup> D. OUKIL	Professeur	UAM - Bejaia	Encadreur
M <sup>r</sup> L. MAKHLOUFI	Professeur	UAM - Bejaia	Examineur

**Promotion 2020**

## *Remerciements*

*Nous* tenons d'abord à remercier *ALLAH* le tout puissant, de nous avoir donné la patience et le courage pour réaliser ce modeste travail.

*Nous* avons l'honneur et le grand plaisir d'exprimer notre profonde gratitude à *Madame D. OUKIL*, notre promotrice d'avoir accepté de nous encadrer, sa confiance, pour l'intérêt qu'elle a porté à notre travail, pour ses conseils et ses orientations, sans oublier ses encouragements et surtout sa disponibilité qui nous ont accompagné tout au long de notre travail.

*Nous* tenons à exprimer nos vifs remerciements à tout l'ensemble du personnel du laboratoire d'Electrochimie, Corrosion et de Valorisation Energétique (LECVE), du département Génie des Procédés, Faculté de Technologie, Université *A/MIRA* de Bejaia.

*Nous* remercions chaleureusement *Monsieur HAMMOU*, de nous avoir fait l'honneur de présider notre jury.

*Nos* remerciements vont également à *Monsieur L. MAKHLOUFI*, pour avoir accepté d'examiner et de juger notre travail.

*Nos* remerciements les plus vifs et sincères à toutes les personnes qui nous ont aidé de près ou de loin pour la réalisation de ce travail et pour leur amitié que nous n'oublierons jamais.



## *Dédicace*

*Pour chaque évènement dans ma vie, je ne manquerai pas d'avoir une pensée à toutes les personnes qui m'ont donné le courage et l'enthousiasme.*

*Je dédie ce modeste travail :*

*A mes chers parents : Farid et Ourdia.*

*Aucun mot, aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, ma considération et l'amour éternel pour les sacrifices que vous avez déployés pour mon instruction et mon bien être dans les meilleures conditions. Je souhaitais seulement que Dieu vous garde et vous bénisse de bonne santé et de longue vie.*

*A mes chers oncles et leurs épouses : M. Oulhadje, Hamid et M. Amziane,*

*A mes chères tantes et leurs époux : K. Zohra, Hassina, Zohra, Merbouha et Hakima,*

*A ma grand-mère : Nouara,*

*A mes adorables frères et sœurs : M. Arzki, A. Kader, Lamia et Wissem,*

*A toute ma famille AMEZA que j'aime beaucoup,*

*A la mémoire de mes grands-pères et ma tante Saadia,*

*A toutes mes amies : Silia, Dyhia, Saadia, Kahina et Kenza,*

*A ma promotrice madame D. Ouqi,*

*A ma binôme SALWA et toute sa famille,*

*À toutes les personnes qui ont affecté ma vie par un geste ou une parole. À toute personne qui m'a accordé aide ou conseil. Enfin pour Tous les gens qui m'estiment espérant bien que je n'ai oublié personne.*

*Siham*





## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à mes très chers parents, mes exemples de réussite qui illuminent toujours mon chemin, pour leur aide et leur encouragement ; que Dieu vous protège et vous prête une longue et heureuse vie.*

*A mon cher frère Wahid,*

*A mes adorables sœurs : Sara, Siham, Nesrine, Nassima et son époux Yassin et leurs filles  
Rania, Djinane,*

*A mon grand-père A. Kader,*

*A tout ma famille du petit à grand,*

*A ma promotrice madame D.Oukil,*

*A toutes mes amies : Saloua, Sonia, Karima, Celia et Hanan,*

*A ma binôme Siham et toute sa famille*

*Salwa*



---

# **SOMMAIRE**

---

Remerciement	
Dédicaces	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Abréviations	
<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
Références bibliographiques.....	4
<b>Chapitre I : Synthèse bibliographique</b>	
<b>I.1. Généralités sur la chimie des sels de Diazonium.....</b>	<b>6</b>
I.1.1. Historique.....	6
I.1.2. Propriétés.....	6
I.1.3. Synthèse des sels de diazonium.....	7
I.3.3.1. Avantages et inconvénients.....	8
I.1.4. Modification de surfaces par les sels de diazonium.....	8
I.1.4.1. Greffage spontané.....	8
I.1.4.2. Greffage électrochimique.....	9
I.1.4.3. Greffage chimique.....	11
I.1.4.4. Greffage photochimique.....	12
<b>I.2. Les polymères conducteurs (PC).....</b>	<b>12</b>
I.2.1. Les différents types de polymères conducteurs.....	14
I.2.1.1. Polymères conducteurs électroniques.....	14
I.2.1.2. Polymères conducteurs ioniques.....	15
I.2.2. Dopage des polymères conducteurs.....	15
I.2.3. La synthèse des polymères conducteurs.....	17
I.2.3.1. Synthèse par voie chimique .....	17
I.2.3.2. Synthèse par voie électrochimique .....	17

I.2.4. Le polypyrrole (PPy).....	18
I.2.4.1. Electrosynthèse du polypyrrole.....	19
<b>I.3. Les électrodes modifiées.....</b>	<b>20</b>
I.3.1. Electrodes modifiées par fonctionnalisation de substrats aux sels de diazonium.....	21
I.3.2. Electrodes modifiées par revêtement de PPy sur des surfaces fonctionnalisées.....	22
I.3.2.1. Aspects d'adhésion du polypyrrole aux surfaces modifiées par des diazoniums.....	23
<b>I.4. Capteurs électrochimiques.....</b>	<b>24</b>
I.4.1. Définition et principe de fonctionnement .....	24
I.4.2. Classification des capteurs électrochimiques.....	25
I.4.2.1. Les capteurs potentiométriques.....	25
I.4.2.2. Les capteurs conductimétries.....	26
I.4.2.3. Les capteurs ampérométriques.....	26
I.4.2.4. Les capteurs impédimétriques.....	27
I.4.3. Les caractéristiques d'un capteur.....	27
References bibliographiques.....	30

## **Chapitre II : Techniques d'étude et de caractérisation**

<b>II.1. Conditions expérimentales.....</b>	<b>46</b>
II.1.1. Préparation des électrodes « Substrat-Aryle-PPy ».....	46
II.1.2. Cellule électrochimique.....	47
a) Electrode de travail (ET).....	47
b) Electrode de référence (ER).....	47
c) Electrode auxiliaire (contre électrode CE).....	48
II.1.3. Dispositifs électrochimiques.....	48
<b>II.2. Caractérisation électrochimique.....</b>	<b>49</b>
II.2.1. Voltamétrie cyclique (VC).....	49

II.2.2. Chronoampérométrie.....	51
II.2.3. Chronopotentiométrie.....	51
II.2.4. Mesures d'impédances électrochimiques.....	51
II.2.5. Voltampérométrie différentielle à onde carrée (SWV).....	53
II.2.6. Voltamétrie Différentielle Pulsée (VDP).....	54
<b>II.3. Caractérisation physico-chimique.....</b>	<b>56</b>
II.3.1. La spectroscopie infrarouge (IR).....	56
II.3.2. Spectroscopie Ultraviolet-Visible (UV-Visible).....	57
II.3.3. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	57
II.3.4. La microscopie à force atomique (AFM).....	59
II.3.5. Microscope électronique à balayage (MEB).....	60
II.3.6. Analyse par Dispersion d'Energie de rayon X (EDX).....	61
II.3.7. L'angle de contact.....	61
References bibliographiques.....	63

### **Chapitre III : Electrode ITO-Aryle-PPy**

<b>III.1. Brève description de la stratégie et des objectifs des travaux.....</b>	<b>69</b>
<b>III.2. Modification électrochimique des feuilles d'ITO flexibles avec des sels de diazonium.....</b>	<b>71</b>
III.2.I. Caractérisation électrochimique des électrodes ITO modifiées par les sels de diazonium.....	72
<b>III.3. Mesure de l'angle de contact d'une goutte d'eau sur la surface de l'ITO modifié.....</b>	<b>74</b>
<b>III.4. Synthèse et caractérisation électrochimique des films PPyABS sur ITO-aryle.....</b>	<b>76</b>
III.4.1. Electrodéposition de PPyABS sur des couches ITO-aryle.....	76

III.4.2. Caractérisation électrochimique des films ITO-Aryle- PPyABS.....	79
III.4.3. Caractérisation XPS des films ITO-Aryle-PPyABS.....	80
III.4.4. Aspects pratiques de l'adhérence des couches minces de polypyrrole.....	82
<b>III.5. Application électroanalytique.....</b>	<b>83</b>
Références bibliographiques.....	84
<b>Conclusion.....</b>	<b>88</b>

---

# **LISTE DES FIGURES**

---

## Liste des figures

### Chapitre I

<b>Figure I.1 :</b> Structure chimique générale d'un sel de diazonium aromatique.....	6
<b>Figure I.2:</b> Préparation traditionnelle des sels d'aryle diazonium.....	7
<b>Figure I.3 :</b> Formation du sel de diazonium en milieu aqueux.....	7
<b>Figure I.4:</b> principe du greffage électrochimique de sels de diazonium (avec R= NO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> , Cl <sup>-</sup> , etc.) .....	9
<b>Figure I.5 :</b> La stratégie générale développée pour l'électrogreffé de molécules de sensibilisateur substituées au diazonium sur des surfaces d'oxyde.....	11
<b>Figure I.6 :</b> Structure chimique de quelques polymères conducteurs.....	13
<b>Figure I.7 :</b> Exemples des polymères conducteurs $\pi$ -conjugués à l'état neutre.....	15
<b>Figure I.8:</b> Représentation schématique du processus de la charge et de la décharge d'un polymère conducteur dans le cas du dopage-p et -n.....	16
<b>Figure I.9:</b> Mécanisme de synthèse électrochimique du polypyrrole.....	20
<b>Figure I.10 :</b> Procédure d'électrodéposition du PPy sur l'ITO nu (voie 1), du NH <sub>2</sub> -ITO (voie 2) et du CNT/NH <sub>2</sub> -ITO en présence d'acide éthylèneglycol-bis(2-aminoéthyléther) - tétraacétique (EGTA) (voie 3).....	23
<b>Figure I.11 :</b> Schéma de fabrication d'électrodes Paper@CNT-R@PPy obtenues par polymérisation sonochimique in situ du polypyrrole sur des NTC modifiés aux sels de diazonium et dispersés sur une feuille de papier.....	23
<b>Figure I.12 :</b> schéma d'un capteur électrochimique.....	24
<b>Figure I.13 :</b> Détection électrochimique.....	25
<b>Figure I.14 :</b> Courbe d'étalonnage du capteur.....	28

### Chapitre II

<b>Figure II.1 :</b> Schéma d'une cellule électrochimique à trois électrodes.....	47
---	----

<b>Figure II.2 :</b> Electrode au calomel saturée en KCL.....	48
<b>Figure II.3 :</b> Représentation de quelques appareillages électroniques (Potentionstat/ Galvanostat). (A) Autolab, (B) (SP-150) Biologic.....	49
<b>Figure II.4 :</b> variation du potentiel au cours du temps pour 5 cycles de cyclovoltammétrie...	50
<b>Figure II.5 :</b> réponse en courant en fonction du potentiel : CV d'oxydoréduction du couple ferricvanure/ferrocyanures.....	50
<b>Figure II.6 :</b> La réponse d'une excitation par une tension sinusoïdale.....	52
<b>Figure II.7 :</b> (A) Représentation du diagramme de Nyquist, B) Circuit électrique équivalent de Randles.....	52
<b>Figure.II.8 :</b> (A) Allure de la tension imposée en fonction du temps. (B) voltammogramme d'une impulsion « ondes carrées ».....	54
<b>Figure II.9 :</b> (A) Allure de la tension imposée en fonction du temps, (B) Voltampérogramme différentiel impulsionnelle avant intégration (C) après intégration.....	55
<b>Figure II.10 :</b> Schéma de principe d'une mesure en mode transmission avec un substrat.....	56
<b>Figure II.11 :</b> Principe d'émission d'un photoélectron après interaction d'un rayon X.....	58
<b>Figure II.12 :</b> Schéma de principe de la spectroscopie de photoélectron X.....	58
<b>Figure II.13 :</b> Schéma de principe d'un AFM.....	59
<b>Figure II.14 :</b> Fonctionnement d'un microscope électronique à balayage.....	61
<b>Figure II.15 :</b> Angle de mouillage d'un liquide sur une surface solide et l'équilibre des forces à l'interface air/liquide/solide.....	62

### Chapitre III

<b>Figure III.1 :</b> Partie supérieure : structures chimiques des composés de diazonium à tester. Partie inférieure : Electrodeposition de polypyrrole dopé à l'acide benzène sulfonique sur des électrodes flexibles d'ITO modifié au diazonium.....	70
<b>Figure III.2 :</b> Les étapes de fabrication des électrodes ITO-Aryle-PPy et leur application à la détection de Pb II.....	71

- Figure III.3 :** Electrodeposition d'une couche aryle sur ITO flexible (ITO-NH<sub>2</sub>) par (a) VC entre -0,6 et -0,3 V/ECS,  $v=100\text{mV/s}$ , dans une solution 1 mM de PDA, 1 mM NaNO<sub>2</sub> et 0,5 M HCl, et (b) CA à -0,8 V/ECS.....72
- Figure III.4 :** Caractérisation électrochimique des électrodes ITO modifiées au diazonium, dans une solution de 1 mM K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> et 0,1 M KCl. (A) Voltammogrammes cycliques ( $v=50\text{ mV/s}$ ) de : (a) ITO nu, (b) ITO-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, et (c) ITO-SO<sub>3</sub>H. (B) Tracés de spectroscopie d'impédance électrochimique enregistrés avec (a) ITO-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, et (b) ITO-SO<sub>3</sub>H.....74
- Figure III.5 :** Angles de contact des gouttes d'eau déposées sur ITO modifié au diazonium : (a) ITO-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (b) ITO-NH<sub>2</sub>, (c) ITO-NH-Ph, (d) ITO-CN, (e) ITO-CO<sub>2</sub>H, (f) ITO-SO<sub>3</sub>H.....76
- Figure III.6 :** Electrosynthèse de films PPy-ABS par voltamétrie cyclique sur (A) ITO-SO<sub>3</sub>H ; (B) ITO-CO<sub>2</sub>H ; (C) ITO-CN ; (D) ITO-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ; (E) ITO-NH-Ph et (F) ITO-NH<sub>2</sub> dans une solution de 0,1 M de pyrrole et 0,01 M de ABS,  $v = 100\text{mV/s}$ .....78
- Figure III.7 :** (A) Effet de blocage des films PPy-ABS sur les électrodes (a) ITO-SO<sub>3</sub>H, (b) ITO-CN, (c) ITO-CO<sub>2</sub>H, (d) ITO-NH-Ph, (e) ITO-NH<sub>2</sub> et (f) ITO-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. (B) Mesures d'impédance enregistrées pour les revêtements PPy-ABS sur des feuilles ITO modifiées, dans le milieu 1 mM K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> et 0,1 M KCl.....80
- Figure III.8 :** Régions d'étude XPS de (a) ITO, (b) ITO-SO<sub>3</sub>H, (c) ITO-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et (d) ITO-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - PPy.....81
- Figure III.9 :** Photographies numériques des films PPyABS soumis à une ultrasonication : (a) ITO-NH<sub>2</sub>-PPyABS, (b) ITO-PPyABS.....83
- Figure III.10 :** (A) Détection de Pb(II) par VDP à pH 5 contenant du Pb(II)  $2,5 \cdot 10^{-7}\text{ mol. L}^{-1}$  pour ITO NH<sub>2</sub> -PPy. Temps d'électrodeposition a)  $t = 15\text{ s}$  ; b)  $t = 30\text{ s}$  ; c)  $t = 45\text{ s}$  ; d)  $t = 60\text{ s}$ . (B) Réponse VDP de ITO-NH<sub>2</sub> (45s) -PPy à Pb(II) pour diverses concentrations de Pb(II) dans la gamme  $10^{-8}$  à  $2,5 \times 10^{-7}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Courbe d'étalonnage (encart du panneau B) :  $I = 12,2C + 0,4$  et  $R^2 = 0,9995$ .....84

---

# **LISTE DES TABLEAUX**

---

## Liste des tableaux

### Chapitre I

**Tableau I.1** : Différents substrats modifiés par réduction de sels de diazonium.....10

### Chapitre III

**Tableau III.1** :  $I_{rel}$ ,  $R_{tc}$  et angles de contact d'une goutte d'eau ( $\theta$ ) obtenu pour les surfaces d'ITO modifié par des groupements aryles.....74

**Tableau III.2** : Caractéristiques électrochimiques de l'électrodéposition des couches polypyrrole :  $E_{ox}$ ,  $E_{red}$  et  $J_{pox}$  pour les 6 matériaux d'électrode ITO-aryle.....79

**Tableau III.3** : Détermination, ar XPS, de la composition chimique de surface apparente des échantillons d'ITO, d'ITO-aryle et d'ITO-aryl-PPy.....82

---

# **Liste des abréviations**

---

## Liste des abréviations

ABS : Acide aminobenzène sulfonique.

ACN :  $\text{CH}_3\text{CN}$ , Acétonitrile.

AFM : La microscopie à force atomique.

Ag/AgCl : Electrode en chlorure d'argent saturée en chlorure de potassium.

AP : Groupes aminophényles.

$\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ : Tetra-n-butylammonium hexafluorophosphate.

$\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ : Tétrabutylammonium hexafluorophosphate.

C: Carbone.

CA : Chronoampérométrie.

CE : Contre électrode (électrode auxiliaire).

CuO : Oxyde de cuivre.

CV : Cyclovoltammogramme.

DRX : La diffraction des Rayons X.

E : Courant.

E : Potentiel.

ECS : Electrode de référence au calomel saturée.

EDX : Analyse par Dispersion d'Energie de rayon X.

EGTA : Acide éthylèneglycol-bis (2-aminoéthyléther) –tétraacétique.

EM : Electrode modifiée.

ER : Electrode de référence.

ET : Electrode de travail.

Fe (III) : Oxyde de fer.

$\text{Fe}(\text{CN})_6$  : Ferricyanure.

$\text{FeCl}_3$  : Perchlorure de fer.

GC : Carbone vitreux.

$\text{H}_2\text{SO}_4$  : Acide Sulfurique.

HCl : Acide chlorhydrique.

Hg : Mercure.

$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  : Chlorure de mercure.

I : Potentiel.

IR : La spectroscopie infrarouge.

ITO : Oxyde d'étain et d'indium.

IUPAC : Union internationale de chimie pure et appliquée.

$K_3Fe(CN)_6$  : Ferricyanure de potassium.

KCL : Chlorure de potassium.

LD : La limite de détection.

LQ : La limite de quantification.

M : Métallique.

MEB : Microscope électronique à balayage.

Mox : Oxyde métallique.

N : Azote.

$NaBH_4$  : Sodium tetrahydridoborate.

$NaNO_2$  : Nitrite de sodium.

$NaNO_3$  : Nitrate de sodium.

$NH_3$  : Ammoniac.

$NOBF_4$  : Nitrosonium tetrafluoroborate.

NTC : Nanotube de carbone.

O : Oxygène.

P : Phosphore.

PANI : Polyaniline.

Pb : Plomb.

PC : Polymères conducteurs.

PCE : Polymères conducteurs extrinsèques.

PCI : Polymères conducteurs intrinsèques.

PEN : Polyéthylène naphthalate.

pH : Le potentiel hydrogène.

PPP : Poly (para-phénylène).

PPy : Polypyrrole.

PPyABS : Polypyrrole dopé à l'acide benzène sulfonique.

PT : Polythiophène.

Py :  $C_4H_5N$ , Pyrrole.

R : Groupement aryle ou alkyle.

S : La sensibilité.

Sc : Semis conducteur.

SIE : Spectroscopie d'impédance électrochimique.

SO<sub>3</sub>H : Acides sulfoniques.

SWV : Voltampérométrie différentielle à onde carrée.

tBuONO : Nitrite de tert-butyl.

TiN : L'étain.

TiO : Oxyde de titane.

TiO<sub>2</sub> : Dioxyde de titane.

UV-Visible : Spectroscopie Ultraviolet-Visible.

VC : Voltamétrie cyclique.

VDP : Voltamétrie Différentielle Pulsée.

X : Un anion organique ou inorganique.

XPS : Spectroscopie de photoélectrons X.

Z : Impedance.

---

# **INTRODUCTION GENERALE**

---

## Introduction générale

---

Au cours des dernières décennies, Les polymères organiques conducteurs font partis d'une nouvelle classe de matériaux qui ont été introduits dans les dispositifs électroniques et optiques. Ces polymères ont fait l'objet de nombreuses études pertinentes, pour de nombreux domaines et applications, en raison de leurs principales caractéristiques, à savoir leurs propriétés électriques, thermoélectriques, électroniques, optiques, mécaniques, d'échange d'ions et de renforcement, pour n'en citer que quelques-unes [1-3]. En particulier le polypyrrole (PPy) est le polymère conducteur le plus promoteur car ce matériau possède une très bonne conductivité électrique, une bonne stabilité et sa facilité de préparation par diverses méthodes chimiques, électrochimiques, biocatalytiques [4] et radio-induites [5,6].

Jusqu'à ce jour, plusieurs voies de synthèse conduisant à l'obtention de polymères conducteurs ont été exploitées et plusieurs études ont été menées sur le fort effet des paramètres de synthèse (nature du solvant, l'électrolyte, densité de potentiel ou de courant imposés, concentration du monomère, composition de l'électrode de travail (métaux, carbone vitreux, graphène,...), ... etc) sur la qualité des dépôts électrochimiques de PPy et leur propriétés mécaniques.

La voie électrochimique a été la voie la plus étudiée qui a permis de synthétiser des polymères ayant une bonne conductivité électrique tel que le polypyrrole [7], le polyacétylène et autres, mais ce type de synthèse conduit nécessairement à l'obtention d'un film cassant de mauvaise tenue mécanique et dont l'épaisseur ne peut excéder une ou deux dizaines de microns. Les rendements et les quantités inhérentes à cette voie de synthèse rendent celles-ci difficile à exploiter industriellement. Cependant, les performances et la durabilité des films de polymères sont souvent limitées par différents facteurs, notamment une mauvaise adhérence au substrat et la migration de la contamination métallique du substrat vers le polymère [8]. Pour surmonter ces problèmes d'adhérence, des agents de couplage tels que les couches d'aryle des sels de diazonium ont permis d'ancrer efficacement le PPy [9,10] et d'autres polymères isolants [11] sur une grande variété de surfaces de matériaux. Ces agents de couplage non seulement ils confèrent une forte adhérence à la couche du polymère conducteur, mais limitent ou suppriment également la diffusion des contaminants provenant des substrats dans le film [12]. Les études sur les sels de diazonium comme promoteurs d'adhésion restent rares, cela est dû au fait que la chimie de l'interface du diazonium est encore un ingrédient. L'intérêt des sels de diazonium réside dans leur réaction rapide avec pratiquement toutes les surfaces, déclenchée par des produits chimiques, des surfaces réactives ou des radiations [13].

La détection ainsi que l'évaluation de l'activité d'une espèce chimique ou biochimique présente dans des milieux biologiques ou dans l'environnement, nécessite de disposer des moyens

## Introduction générale

---

d'analyses très performants et souvent coûteux tels que les chromatographes et les divers spectromètres. Une alternative consiste à concevoir des dispositifs miniaturisés et à moindre coût, possédant des caractéristiques équivalentes en termes de fiabilité, simplicité, rapidité et sélectivité. La convergence de différentes disciplines telles que la chimie, l'électrochimie, la physique et la microélectronique, a mis en valeur un nouvel espace scientifique en plein essor ces dernières années, c'est le domaine des capteurs électrochimiques. C'est un champ de connaissance et d'application très vaste ouvrant de nouvelles voies dans la recherche fondamentale et appliquée [14].

Les activités de recherche menées actuellement sur la modification contrôlée des électrodes par des films minces de matériaux nanostructurés, ont permis le développement de nouveaux capteurs électrochimiques doués de propriétés électroanalytiques mieux adaptées et mieux ciblées, à savoir une grande activité catalytique, une réactivité électrochimique en solution, une grande capacité de transfert de charge et une stabilité chimique et électrochimique dans un large domaine de potentiel. Cet intérêt s'est grandement accentué ces dernières années grâce à la mise en œuvre et au développement de nouveaux matériaux fonctionnels appliqués à l'électrochimie. Il s'agit des matériaux d'électrodes fonctionnels modifiées par un film de polymère sur des supports fonctionnalisés avec des sels de diazonium.

Nous voulons à travers ce travail synthétiser les nombreux travaux et articles consacrés au développement de nouveaux matériaux d'électrodes à base de polypyrrole déposé sur des surfaces métalliques (en particulier, métaux oxydables, métaux inoxydables, semi-conducteurs,...) fonctionnalisées par greffage électrochimique de sels de diazonium. Ces électrodes nommées « Métal-Aryle-PPy » ont servi de capteurs électrochimiques pour la détection de polluants, en particulier les métaux lourds.

Pour ce faire, le premier chapitre est consacré à une analyse bibliographique dans laquelle nous avons présenté un aperçu général sur les sels de diazonium, les polymères conducteurs (plus particulièrement le polypyrrole), leurs techniques de synthèse, leurs propriétés et leurs différents domaines d'application. Puis, un aperçu sur les électrodes modifiées, les capteurs électrochimiques et leurs différents constituants a été donné.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des différentes méthodes et dispositifs expérimentaux nécessaires à la préparation des électrodes modifiées de type « Substrat-Aryle » et « Substrat-Aryle-PPy ». Nous présentons aussi dans cette partie les différentes techniques de caractérisation électrochimique et physico-chimiques des couches aryales électrogreffées et des couches PPy électrodéposées sur ces surfaces modifiées.

## **Introduction générale**

---

Le troisième chapitre décrit l'interprétation de quelques résultats obtenus dans des travaux récents, liés à notre thématique de recherche envisagée, qui relatent le développement de matériaux d'électrodes par électrodéposition de films de PPy sur des feuilles d'ITO greffées par des couches d'aryle de diazonium, leur caractérisation et leur application à la détection électroanalytique de Pb(II).

Nous finirons ce manuscrit par une conclusion générale reprenant toutes les démarches suivies dans la réalisation de cette étude.

- [1] **P. Griess**, « Preliminary notice on the influence of nitrous acid on amino nitro- und and amino dinitrophenol », *L. Ann. Chem.*, 106 (1858) 123–125.
- [2] **Z. Yassir**, « Arylation du styrène de type Heck par le sel d'aryl diazonium en absence des métaux de transition », Mémoire de master, Université Sidi Mohammed Ben Abdellah, 2015.
- [3] **R. M. Eloffson**, « The polarographic reduction of diazotized aromatic amines », *Can. J. Chem.*, 36 (1958) 1207.
- [4] **M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson, J. M. Savéant, J. Amer**, « Covalent modification of carbon surfaces by grafting of functionalized aryl radicals produced from electrochemical reduction of diazonium salts », *Chem. Soc.*, 114 (1992) 5883.
- [5] **M. Sheng, D. Frurip, D. Gorman, J. Loss**, « Reactive chemical hazards of diazonium salts », *Prevent. Proc.*, 38 (2015) 114–118.
- [6] **F. Le Callonnec**, « Nouveaux développements dans la chimie des sels de diazonium en catalyse organométallique : catalyse hétérogène en milieux aqueux. Chimie organique », Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux, 2014.
- [7] **D. T. Flood**, *Org. Synth.*, 2 (1943) 295–298.
- [8] **M. Barbero, M. Crisma, I. Degani, R. Fochi, P. Perracino**, « New Dry Arene diazonium Salts, Stabilized to an Exceptionally High Degree by the Anion of o-Benzene disulfonimide », *Synthesis*, 8 (1998) 1171–1175.
- [9] **C. Colas, M. Goeldner**, « An Efficient Procedure for the Synthesis of Crystalline Aryl diazonium Trifluoroacetates – Synthetic Applications », *Eur. J. Org. Chem.*, (1999) 1357–1366.
- [10] **V. D. Filimonov, M. Trusova, P. Postnikov, E. A. Krasnokutskaya, Y. M. Lee, H. Y. Hwang, H. Kim, K. W. Chi**, « Unusually stable, versatile, and pure arenediazonium tosylates: their preparation, structures, and synthetic applicability », *Org. Lett.*, 10 (2008) 3961–3964.
- [11] **N. N. Hoa**, « Etude de la réactivité d'électrodes de carbone modifiées par des unités catéchols introduites par réduction de sels de diazonium », Thèse de Doctorat, Université du Maine, 2010.
- [12] **C. Combellas, F. Kanoufi, J. Pinson, F. I. Podvorica**, « Sterically hindered diazonium salts for the grafting of a monolayer on metals », *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 8576–8577.

- [13] **D. Hetemi, V. Noël and J. Pinson**, « Grafting of diazonium salts on surfaces : Application to biosensors », journal on the technology and science of biosensors, 10 (2020) 4.
- [14] **A. A. Bondarev, E. V. Naumov, A. Z. Kassanova, E. A. Krasnokutskaya, K. S. Stankevich, V. D. Filimonov**, « First study of the thermal and storage stability of Arenediazonium Triflates comparing to 4-Nitrobenzenediazonium Tosylate and Tetrafluoroborate by calorimetric methods », *Org. Process Res. Dev*, 23 (2019) 2405–2415.
- [15] **A. Berisha, C. Combellas, F. Kanoufi, P. Decorse, N. Oturan, J. Médard, M. Seydou, M. Maurel, J. Pinson**, « Some theoretical and experimental insightson the mechanistic routes leading to the spontaneous grafting of gold surfaces by diazonium salts », *Langmuir*, 33 (2017) 8730–8738.
- [16] **D. Bélanger et J. Pinson**, « electrografting – a powerful method for surface modification », *Chemical society reviews*, 40 (2011) 3995–4048.
- [17] **J. Pinson, F. Podvorica**, « Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts », *Chem. Soc. Rev*, 34 (2005) 429.
- [18] **D. K. Aswal, S. P. Koiry, B. Jusselme, S. K. Gupta, S. Palacin, J. V. Yakhmi**, « Hybrid molecule-on-silicon nanoelectronics: Electrochemical processes for grafting and printing of monolayers », *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures*, 41 (2009) 325–344.
- [19] **Q. Pan, H. Wang, Y. Jiang**, « Covalent modification of natural graphite with lithium benzoate multilayers via diazonium chemistry and their application in lithium ion batteries », *Electrochem. Commun*, 9 (2007) 754–760.
- [20] **C. A. Mitchell, J. L. Bahr, S. Arepalli, J. M. Tour, R. Krishnamoorti**, « Dispersion of functionalized Carbon Nanotubes in Polystyrene », *Macromolecules*, 35 (2002) 8825– 8830.
- [21] **S. T. Gashi, N. M. Daci, F. I. Podvorica, T. Selimi, B. S. Thaçi**, « Effect of the modification time of coal with aryl diazonium salts on the performance of cellulose–acetate coal heterogeneous reverse osmosis membranes », *Desalination*, 240 (2009) 1–8.
- [22] **A. Adenier, M. C. Bernard, M. M. Chehimi, E. Cabet-Deliry, B. Desbat, O. Fagebaume, J. Pinson, F. Podvorica**, « Covalent Modification of Iron Surfaces by Electrochemical Reduction of Aryl diazonium Salts », *J. Am. Chem. Soc*, 123 (2001) 4541–4549.

- [23] **J.J. Gooding**, « Advances in interfacial design for electrochemical biosensors and sensors: Aryl diazonium salts for modifying carbon and metal electrodes », *Electroanalysis*, 20 (2008) 573–582.
- [24] **M. Chehimi**, « Wiley: Aryl diazonium salts: New coupling agents and surface science », 1<sup>er</sup> Edition kindle France, 2012.
- [25] **O. Hamouma**, « Préparation de revêtements de polymères conducteurs fonctionnels sur un support flexible isolant. Application à la détection d'un gaz », Thèse de doctorat, Université A. Mira-Bejaia, 2019.
- [26] **H. Wahl**, « AZOÏQUES », *Encyclopædia Universalis*, 2020.
- [27] **W. Richart**, « Nouvelle stratégie de fonctionnalisation de surfaces l'électrode à base de sels diazonium : application aux capteur à antioxydants », Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2013.
- [28] **R. Hernandez, A. F. Diaz, R. Waltman, J. Bargon**, « Surface characteristics of thin films prepared by plasma and electrochemical polymerizations », *Journal of Physical Chemistry*, 88 (1984) 3353.
- [29] **N. Griete, R. Ahmad, H. Benmehdi, A. Lamouri, P. Decorse, C. Mangeney**, « Elaboration of hybrid silica particles using a diazonium salt chemistry approach », *Colloids Surf. A*, 439 (2013) 145–150.
- [30] **J. C. Schuurman, A. R. McNeill, R. F. Martinez-Gazoni, J. I. Scott, R. J. Reeves, M. W. Allen, A. J. Downard**, « The effect of covalently bonded aryl layers on the band bending and electron density of SnO<sub>2</sub> surfaces probed by synchrotron X-ray photoelectron spectroscopy », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 21 (2019) 17913–17922.
- [31] **A. Adenier, E. Cabet-Deliry, A. Chausse, S. Griveau, F. Mercier, J. Pinson, C. Vautrin-UI**, « Grafting of nitrophenyl groups on carbon and metallic surfaces without electrochemical induction », *Chem. Mater.*, 17 (2005) 491.
- [32] **C. Fave, Y. Leroux, GaeleTrippé, H. Randriamahazaka, V. Noel, J. C. Lacroix**, « Tunable electrochemical switches based on ultrathin organic films », *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (2007) 1890–1891.
- [33] **N. Zouaoui**, « Fonctionnalisation de la surface de plomb pour l'électroréduction du CO<sub>2</sub> », Mémoire du grade de Maître ès sciences (M.Sc), Université du Québec, 2017.

- [34] **B. Ortiz, C. Saby, G. Y. Champagne, and D. Bélanger**, « Electrochemical modification of a carbon electrode using aromatic diazonium salts. 2. Electrochemistry of 4-nitrophenyl modified glassy carbon electrodes in aqueous media », *J. Electroanal. Chem*, 455 (1998) 75–81.
- [35] **C. Saby, B. Ortiz, G.Y. Champagne, and D. Bélanger**, « Electrochemical modification of glassy carbon electrode using aromatic diazonium salts. 1. blocking effect of 4-Nitrophenyl and 4-Carboxyphenyl groups », *Langmuir*, 13 (1997) 6805–6813.
- [36] **G. Liu, J. Liu, T. Böcking, P. K. Eggers, and J. J. Gooding**, « The modification of glassy carbon and gold electrodes with aryl diazonium salt: The impact of the electrode materials on the rate of heterogeneous electron transfer », *Chem. Phys*, 319 (2005) 136–146.
- [37] **J. R. Lomeda, C. D. Doyle, D. V. Kosynkin, W. F. Hwang, and J. M. Tour**, « Diazonium functionalization of surfactant-wrapped chemically converted graphene sheets », *J. Am. Chem. Soc*, 130 (2008) 16201–16206.
- [38] **J. L. Bahr, J. Yang, D. V. Kosynkin, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, and J. M. Tour**, « Functionalization of carbon nanotubes by electrochemical reduction of aryl diazonium salts: A bucky paper electrode », *J. Am. Chem. Soc*, 123 (2001) 6536–6542.
- [39] **C. Mangeney, Z. Qin, S. A. Dahoumane, A. Adenier, F. Herbst, J.P. Boudou, J. Pinson and M. M. Chehimi**, « Electroless ultrasonic functionalization of diamond nanoparticles using aryl diazonium salts », *Diam. Relat. Mater*, 17 (2008) 1881–1887.
- [40] **B. Chen, A. K. Flatt, H. Jian, J. L. Hudson, and J. M. Tour**, « Molecular grafting to silicon surfaces in air using organic triazenes as stable diazonium sources and HF as a constant hydride-passivation source », *Chem. Mater*, 17 (2005) 4832–4836.
- [41] **M. C. Bernard, A. Chausse, E. Cabet-Deliry, M. M. Chehimi, J. Pinson, F. Podvorica and C. Vautrin-U**, « Organic layers bonded to industrial, coinage, and noble metals through electrochemical reduction of aryl diazonium salts », *Chem. Mater*, 15 (2003) 3450–3462.
- [42] **K. Kikukawa, K. Nagira, F. Wada, and T. Matsuda**, « Reaction of diazonium salts with transition metals-III », *Tetrahedron*, 37 (1981) 31–36.
- [43] **G. Liu, T. Böcking, and J. J. Gooding**, « Diazonium salts: Stable monolayers on gold electrodes for sensing applications », *J. Electroanal. Chem*, 600 (2007) 335–344.

- [44] **A. E. Radi, X. Muñoz-Berbel, M. Cortina-Puig, and J. L. Marty**, « Novel protocol for Covalent immobilization of horseradish peroxidase on Gold Electrode Surface », *Electroanalysis*, 21 (2009) 696–700.
- [45] **A. Adenier, M. C. Bernard, M. M. Chehimi, E. Cabet-Deliry, B. Desbat, O. Fagebaume, J. Pinson and F. Podvorica**, « Covalent Modification of Iron Surfaces by Electrochemical Reduction of Aryl diazonium Salts », *J. Am. Chem. Soc.*, 123(2001) 4541–549.
- [46] **C. Bureau and J. Pinson**, « Method for modifying insulating or semiconductive surfaces, and resulting products », Patent EP1948720, 2007.
- [47] **C. Combellas, A. Fuchs, F. Kanoufi, D. Mazouzi, and S. Nunige**, « Surface modification of halogenated polymers. 6. Graft copolymerization of poly(tetrafluoroethylene) surfaces by polyacrylic acid », *Polymer (Guildf)*, 45 (2004) 4669–4675.
- [48] **R. Bangle, R. N. Sampaio, L. Troian-Gautier, and G. J. Meyer**, « Surface grafting of Ru(II) diazonium-based sensitizers on metal oxides enhances alkaline stability for solar energy conversion », *ACS Applied Materials & Interfaces, Mater. Interfaces*, 10 (3) (2018) 3121–3132.
- [49] **X. Tuan le, G. Zeb, P. Jégou, T. Berthelot**, « Electrogreffage d'acier inoxydable par le sel de diazonium de l'acide 4-aminobenzylphosphonique », *Electrochimica Acta*, 71 (2012) 66–72.
- [50] **A. Chausse, M. M. Chehimi, N. Karsi, J. Pinson, F. Podvorica, and C. Vautrin-UI**, « The Electrochemical reduction of diazonium salts on iron electrodes. The formation of covalently bonded organic layers and their effect on corrosion », *Chem. Mater*, 14 (2002) 392–400.
- [51] **A. Benedetto, M. Balog, P. Viel, F. le Derf, M. Sallé, S. Palacin**, « L'électro-réduction des sels de diazonium sur l'or : pourquoi observe-t-on des pics multiples ? », *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 7117–7122.
- [52] **J. Haccoun, C. Vautrin-UI, A. Chaussé, A. Adenier**, « Electrochemical grafting of organic coating onto gold surfaces: influence of the electrochemical conditions on the grafting of nitrobenzene diazonium salt », *Progress in Organic Coating*, 63 (2008) 18–24.

- [53] **A. Jacques, S. Devillers, J. Delhalle, Z. Mekhalif**, « Electrografting of in situ generated pyrrole derivative diazonium salt for the surface modification of nickel », *Electrochimica Acta*, 109 (2013) 781-789.
- [54] **Z. Xia, F. Leonardi, M. Gobbi, Yi Liu, V. Bellani, A. Liscio, A. Kovtun, R. Li, X. Feng, E. Orgiu, P. Samorì, E. Treossi, V. Palermo**, « Electrochemical functionalization of graphene at the nanoscale with self-assembling diazonium salts », *ACS. Nano*, 10 (7) (2016) 7125–7134.
- [55] **X. Tuan Le, G. Zeb, P. Jegou, T. Berthelo**, « Electrografting of stainless steel by the diazonium salts of 4-aminobenzenylphosphonic acid », *Electrochimica Acta*, 71 (2012) 66–72.
- [56] **C. Rinfra**, « Greffage de polyoxométallates hybridées sur surfaces planes », Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2014.
- [57] **O. Hamouma, N. Kaur, D. Oukil, A. Mahajan, M.M. Chehimi**, « Paper strips coated with polypyrrole-wrapped carbon nanotube composites for chemi-resistive gas sensing », *Synthetic Metals*, 258 (2019) 116223.
- [58] **O. Hamouma, D. Oukil, M. Omastová, M. M. Chehimi**, « Flexible paper@carbon nanotube@polypyrrole composites: The combined pivotal roles of diazonium chemistry and sonochemical polymerization », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 538 (2018) 350–360.
- [59] **M. Lo, R. Pires, K. Diaw, D. Gningue-Sall, M. A. Oturan, J. J. Aaron, M. M. Chehimi**, « Diazonium salts: versatile molecular glues for sticking conductive polymers to flexible Electrodes », *Surfaces*, 1 (2018) 43–58.
- [60] **O. F. Unal, A. Y, D. Ekinci**, « synthesis of gold nanoparticles on diazonium-generated heteroaryl films and their electrocatalytic activities », *Electrochimica Acta*, 290 (2018) 474–486.
- [61] **P. Actis, G. Caulliez, G. Shul, M. Opallo, M. Mermoux, B. Marcus, R. Boukherroub, S. Szunerits**, « Functionalization of glassy carbon with diazonium salts in ionic liquids », *Langmuir*, 24 (2008) 6327–6333.
- [62] **A. Mesnage, X. Lefèvre, P. Jégou, G. Deniau, S. Palacin**, « Spontaneous grafting of diazonium salts: chemical mechanism on metallic surfaces », *Langmuir ACS. J. Surf. Colloids*, 28 (2012) 11767–11778.

- [63] **N. Marshall, J. Locklin**, « Reductive Electrografting of Benzene (p-Bisdiazonium Hexafluorophosphate): A simple and effective protocol for creating diazonium-Functionalized thin films », *Langmuir*, 27 (2011) 13367–13373.
- [64] **A. Laforgue, T. Addou, D. Bélanger**, « Characterization of the deposition of organic molecules at the Surface of Gold by the Electrochemical Reduction of Aryl diazonium Cations », *Langmuir*, 21 (2005) 6855–6865.
- [65] **Belmont, A. James. (Action, MA) Alicia, M. Robert. (Berlin, MA), P. Gollin. (Chelmsford, MA)**, « Reaction of carbon black with diazonium salts, resultant carbon black products and their uses », United States patent. d, 5 (1998) 851–280.
- [66] **A. Houmed**, « Greffage chimique et électrochimique de nanoparticules d'or : Vers des capteurs plus sensibles », Thèse de Doctorat, Université de Franche-Comté, 2014.
- [67] **O. Guselnikova, P. Postnikove, R. Elashnikov, M. Trusova, Y. Kalachyova, M. Libansky, J. Barek, Z. Kolska, V. Svorcik**, « Modification of the surface of an Au and Ag plasmonic thin film by diazonium chemistry : evaluation of structure and properties », *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 516 (2017) 274–285.
- [68] **S. E. Bustamante, S. Vallejos, B. SolPascual-Portal, M. Asunción, A. Mendia, B. L.Rivas, F. C. García, J. M. García**, « Polymeric films contain chemically anchored and long-term stable diazonium salts as colorimetric sensors », *Journal of Hazardous Materials*, (2019) 725–732.
- [69] **D. Kosynkin, T. M. Bockman, J. K. Kochi**, « Thermal (Iodide) and photoinduced electron-transfer catalysis in biaryl synthesis via aromatic arylations with diazonium salts », *Journal of the American Chemical Society*, 119 (1997) 4846–4855.
- [70] **M. Bouriga, M. M. Chehimi, C. Combellas, P. Decorse, F. Kanoufi, A. Deronzier, J. Pinson**, « Sensitized photografting of diazonium salts by visible light », *Chemistry of Materials*, 25 (2012) 9097.
- [71] **M. Busson, A. Berisha, C. Combellas, F. Kanoufi, J. Pinson**, « Photochemical grafting of diazonium salts on metals », *Chemical Communications*, 47 (2011) 12631–12633.
- [72] **W. Zhao, B. Tong, Y. Pan, J. Shen, J. Zhi, J. Shi, Y. Dong**, **Fabrication**, « Electrochemical, and optoelectronic properties of layer-by-layer films based on (Phthalocyaninato) ruthenium(II) and triruthenium dodecacarbonyl bridged by 4,4'-Bipyridine as ligand », *Langmuir*, 25 (2009) 11796–11801.

- [73] **Y. Pan, B. Tong, J. Shi, W. Zhao, J. Shen, J. Zhi, Y. Dong**, « Fabrication, characterization, and optoelectronic properties of layer-by-layer films based on terpyridine-modified mwcnts and ruthenium(III) Ions », *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 8040–8047.
- [74] **Z. Adjou & S. Saadi**, « Synthèse et caractérisation des copolymères conducteurs ((PPySDS /PPy) et (PANI/ PPy)) déposés sur un substrat en papier. Application à l'oxydation des sulfites et à la réduction des nitrates », *Mémoire de Master, Université A. Mira-Bejaia*, 2016.
- [75] **H. Shirakawa, E. J. Lowis, A. G. Mac. Diarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, J. Chem**, « Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub> », *Soc. Chem. Commun*, 16 (1977) 578.
- [76] **O. Grari**, « Amélioration des propriétés physico-chimiques et anticorrosives du revêtement de poly pyrrole électro déposé sur l'acier inoxydable 304 », *Thèse de Doctorat, Université de Tunis El-Manar et de l'Université de Franche-Comté*, 2015.
- [77] **A. Benali**, « Synthèse et caractérisation électrochimique du poly pyrrole. Application comme primaire », *Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara-Boumerdes*, 2009.
- [78] **K. Haddad & A. Guenaoui**, « Synthèse sonochimique et caractérisation d'un film de poly pyrrole déposé sur un support en papier décoré de nanotubes de carbone. Etude de son activité électrocatalytique », *Mémoire de Master, Université A. Mira-Bejaia*, 2018.
- [79] **O. Bouriche**, « Synthèse par voie électrochimique du poly(N-Vinylcarbazole/TiO<sub>2</sub>) et du copolymère (N-Vinylcarbazole/Aniline) /TiO<sub>2</sub> et caractérisation morphologique, optique et étude de leur comportement électrochimique », *Thèse de Doctorat, Université de Tours*, 2018.
- [80] **Y. Hattab**, « Etude de l'évolution des propriétés électriques et thermiques de nanocomposites polymères Argiles en milieux agressifs », *Thèse de Doctorat, Université d'Oran Mohamed Boudiaf*.
- [81] **A. Fakhri**, « Synthèse par voie électrochimique de nanostructures de polymères conducteurs sans emploi d'une matrice support. Applications aux (bio)capteur », *Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie*, 2014.
- [82] **M. Yemouna**, « Synthèse et caractérisation des polymères conducteurs composites Poly pyrrole/Maghnite », *Mémoire de Magister, Université Oran Es-Senia*.

- [83] **N. Brinis**, « Application des polymères conducteurs à l'inhibition de la corrosion de l'acier : Synthèse d'inhibiteurs solubles et élaboration de revêtements auto-cicatrisant », Mémoire de Magister, Université A. Mira-Bejaia, 2009.
- [84] **G. M. Morales, M.C. Miras et C. Babero**, « Anion effects on aniline polymerisation », *Synth. Met.*, 101 (1999) 686.
- [85] **A. Yasuda, T. Shimidzu**, « Chemical and electrochemical analyses of polyaniline prepared with  $\text{FeCl}_3$  », *Synth. Met.*, 61 (1993) 239–245.
- [86] **Y. Kudoh**, « Properties of polypyrrole prepared by chemical polymerization using aqueous solution containing  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  and anionic surfactant », *Synth. Met.*, 79 (1996) 17-22.
- [87] **A. Hamam, D. Oukil, A. Dib, H. Hammache, L. Makhloufi, and B. Saidani**, « polypyrrole coated cellulosic substrate modified by copper oxide as electrode for nitrate electroreduction », *Surface Review and Letters*, 22 (2015) 1550065.
- [88] **R. Aitout, A. Belgaid, L. Makhloufi, B. Saidani**, « Synthesis of conducting poly-ortho-methoxy-aniline films onto an inert support (Plexiglas) and their modification with gold by cementation: Electrocatalytic tests versus oxidation of hydrazine and proton reduction », *React. Funct. Polym.*, 66 (2006) 373.
- [89] **A. Hamam**, « Réactivité électrochimique des électrodes composites (polymères conducteurs, catalyseurs) appliquées à l'électrocatalyse et à la dépollution », Thèse de Doctorat, Université A. Mira-Bejaia, 2019.
- [90] **M. Bazzaoui**, « Electrosynthèse de films de poly pyrrole sur substrat Zingués en milieu organique Nitrobenzène, acétonitrile et carbonate de prophyllène et en solution aqueuse de tartrate de sodium. Caractérisation structurale et évaluation des propriétés des revêtements », Thèse de Doctorat, Université de Porto, 2002.
- [91] **D. Oukil**, « Préparation d'un capteur électrochimique à base d'une électrode de fer modifiée par un film de  $\text{PPy}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$ . Application à la détection de l'acide ascorbique et de l'acide urique », Thèse de Doctorat, Université A. Mira-Bejaia, 2007.
- [92] **M. Coulibaly, M. El Rhazi**, « Les polymères conducteurs », *Technologie de laboratoire* 3 (2008) 12.
- [93] **Y.E. Whang, J.H. Han, H.S. Nalwa, T. Watanabe, and S. Miyata**, « Chemical synthesis of highly electrically conductive polymers by control of oxidation potential », *Synthetic Metals*, 43 (1991) 3043–3048.

- [94] **S. Gottersfeld, F. Uribe, and A.S.P. Armes**, « The application of a polypyrrole precoat for the metallization of printed circuit boards », *Journal of the Electrochemical Society*, 1 (1992) 14–15.
- [95] **F. Nessark**, « Elaboration et caractérisation d'électrodes modifiées par des films de polypyrroles : Application en biocapteur », Thèse de Doctorat en génie électrochimique, Université Ferhat Abbas Sétif 1, 2018.
- [96] **K. Guerchouche, E. Herth, L. E. Calvet, N. Roland, and C. Loyez**, « Conductive polymer based antenna for wireless green sensors applications », *Microelectronic Engineering*, 182 (2017) 46–52.
- [97] **N. K. Guimard, N. Gomez, and C. E. Schmidt**, « Conducting polymers in biomedical engineering », *Progress in Polymer Science*, 32 (2007) 876–921.
- [98] **B. Bideau**, « Développement d'un composite Polypyrrole-Nanocellulose », Thèse du Doctorat en sciences et génie des matériaux lignocellulosique, Université du Québec à Trois-Rivières, 2017.
- [99] **M. Wysocka-Zolopaand, K. Winkler**, « Electrochemical synthesis and properties of conical polypyrrole structures », *Electrochimica Acta*, 258 (2017) 1421–1434.
- [100] **J. M. Pringle, J. Efthimiadis, P. C. Howlettetal**, « Electrochemical synthesis of polypyrrole in ionic liquids », *Polymer*, 45 (2004) 1447–1453.
- [101] **Z. D. Kojabad and S. A. Shojaosadati**, « Chemical synthesis of polypyrrole nanostructures: optimization and applications for neural microelectrodes », *Materials & Design*, 96 (2016) 378–384.
- [102] **M. Omastová, M. Trchová, J. Kovářová, and J. Stejskal**, « Synthesis and structural study of polypyrroles prepared in the presence of surfactants », *Synthetic Metals*, 138 (2003) 447–455.
- [103] **D.V. Kalvakolanu**, « Twenty-five years of Cytokine: on a forward path to exciting discoveries of pathological mechanisms and therapeutics », *Cytokine*, 98 (2017) 1–3.
- [104] **B. Khaniche**, « Préparation et caractérisation d'un matériau d'électrode à base d'un semi-conducteur modifié par un film de polymère fonctionnalisé et contenant des particules métalliques », Thèse de Doctorat en sciences chimie appliquée, Université Ferhat Abbas-Sétif 1, 2015.

- [105] **D. Kumer, R. C. Sharma**, « Advances in conductive polymers », *Eur. Polym. J.*, 34 (1998) 1053–1060.
- [106] **A. D. Dall’ Olio, G. Dascola, V. Varacca, V. Bocchi**, *Comptes. Rendus de l’Académie des sciences série*, 267 (1968) 433.
- [107] **A. Angel**, L. Alessandri, *Gazzetta*, 3 (1916) 283.
- [108] **S. Paul**, « Polypyrrole (Formation and Use) », Recherche et développement pour la défense Canada, 2005.
- [109] **F. Elodi**, « Microscopie électrochimique pour l’élaboration et la caractérisation de bio-assemblages sur électrode : application aux biopuces », Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble I, 2005.
- [110] **B. François**, « Les polymères conducteurs : synthèse et dopage par voie chimique », *GFP*, 9 (1993) 87.
- [111] **A. F. Diaz, J. C. Lacroix**, « Synthesis of electroactive/conductive polymer films: electrooxidation of heteroaromatic compounds », *New Journal of Chemistry*, 12 (1988) 171–180.
- [112] **P. G. Pickup**, « Modern Aspects of Electrochemistry », Edité par R. E. White, J. O. M. Bockris, B.E. Conway, Kluwer Academic, Plenum Publishers, 33 (1999) 549–597.
- [113] **H. Ait Sellamet, D. Slimani**, « Modification d’une électrode d’acier par un film de polypyrrole et de ferrocyanure (PPy/FCN/Acier) et son utilisation dans la détermination de l’acide ascorbique », Mémoire d’Ingénieur d’état en génie chimique, Université A. Mira-Bejaia, 2005.
- [114] **M. Toupin, D. Belanger**, « Spontaneous Functionalization of Carbon Black by Reaction with 4-Nitrophenyldiazonium Cations », *Langmuir*, 24 (2008) 1910–1917.
- [115] **B. Benobeidallah, K. Maredj**, « Préparation d’électrodes à base de polypyrrol (PPy), modifié et non modifiés par des particules d’or, et de ply (acide p-aminobenzéne sulfonique) (PABS) et Application dans l’électrocatalyse de la réaction de réduction de l’oxygène », Mémoire de Master, Université A. Mira-Bejaia, 2011.
- [116] **J. Prejza, I. Lundstrom, T. Skotheim, J. Electrochem, Soc**, 129 (1982) 1685-1689.

- [117] **F. Charef**, « Matériau d'électrode à base du carbone modifié par un film de polymère et contenant du bioxyde de Manganèse », Diplôme de Magister, Université Ferhat Abbas de Sétif, 2011.
- [118] **P. Peerce and A. J. Bard, J. Electroanal. Chem.**, « Polymer films on electrodes: Part II. Film structure and mechanism of electron transfer with electrodeposited poly(vinylferrocene) », *Chem*, 112 (1980) 97.
- [119] **G. J. Patriarche, J. M. Kauffmann and J. C. Vire**, « Électrochimie de substances médicamenteuses en utilisant de nouveaux modèles d'électrodes modifiées », *Journal of pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 1 (1983) 469–474.
- [120] **E. Asghari, S. Malekian**, « Improvement of the electrocatalytic performance of platinum-free hierarchical Cu/polypyrrole/NiOx anode for methanol oxidation via changing the morphology of polypyrrole sublayer by self-assembled pyrrole monomers and overoxidation », *Synthetic Metals*, 229 (2017) 57–64.
- [121] **D. Oukil, L. Makhloufi, B. Saidani**, « Preparation of polypyrrole films containing ferrocyanide ions deposited onto thermally pre-treated and untreated iron substrate: Application in the electroanalytical determination of ascorbic acid », *Sensors and Actuators B*, 123 (2007) 1083–1089.
- [122] **D. Oukil, L. Benhaddad, R. Aitout, L. Makhloufi, F. Pillier, B. Saidani**, « Electrochemical synthesis of polypyrrole films doped by ferrocyanide ions onto iron substrate: Application in the electroanalytical determination of uric acid », *Sensors and Actuators B: Chemical*, 204 (2014) 203–210.
- [123] **P. Manusha, S. Senthilkumar**, « Design and synthesis of phenothiazine based imidazolium ionic liquid for electrochemical nonenzymatic detection of sulfite in food samples », *Journal of Molecular Liquids*, 301 (2020) 112412.
- [124] **M. Araoune, N. Chouchou**, « Elaboration d'électrodes à pâte de carbone modifiée par des catalyseurs de cobalt et cuivre supportés. Application à la détection électrocatalytique de l'acide urique et des sulfites », Mémoire de Master, Université A. Mira- Bejaia, 2015.
- [125] **P. Allongue, M. Delamar, B. Desbat, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson, 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*, 119 (1997) 201–207.

- [126] **A. Adenier, E. Cabet-Deliry, T. Lalot, J. Pinson, F. Podvorica**, « Attachment of Polymers to Organic Moieties Covalently Bonded to Iron Surfaces », *Chem. Mater.*, 14 (2002) 4576.
- [127] **R. L. Mc. Creery**, «Molecular Electronic Junctions», *Chem. Mater.*, 16 (2004) 4477.
- [128] **D. K. Aswal, S. P. Koiry, B. Jousset, S. K. Gupta, S. Palacin, J. V. Yakhmi**, « Hybrid molecule-on-silicon Nano electronics: Electrochemical processes for grafting and printing of monolayers », *Phys. E*, 41(2009) 325.
- [129] **Y. Oztekin, M. Tok, H. Nalvuran, S. Kiyak, T. Gove, Z. Yazicigil, A. Ramanaviciene, A. Ramanavicius**, « Electrochemical modification of glassy carbon electrode by poly-4-nitroaniline and its application for determination of copper(II) », *Electrochimica Acta*, 56 (2010) 387–395.
- [130] **Z. Üstündağ, A. O. Solak**, « EDTA Modified Glassy Carbon Electrode: Preparation and Characterization », *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 6426–6432.
- [131] **T. Menanteau**, « Contrôle de la fonctionnalisation par réduction des sels de diazonium via le piégeage radicalaire », Thèse de Doctorat Chimie théorique et/ou physique, Université d'Angers, 2016.
- [132] **H.A. Ho, M. Leclerc**, « New colorimetric and fluorometric chemosensor base on a cationic polythiophene derivative for iodine-specific detection», *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 4412– 4413.
- [133] **Y. G. Kim, L. A. Samuelson, J. Kumar, S. K. Tripathy**, « Carboxylated polythiophene: polymer biosensors in liquid and solid states», *J. Macromol. Sci. Part A*, 39 (2002) 1127–1136.
- [134] **L. Chen, D. W. McBranch, H. L. Wang, R. Helgeson, F. Wudl, D. G. Whitten**, « Highly sensitive biological and chemical sensors based on reversible fluorescence quenching in a conjugated polymer», *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 96 (1999) 12287–12292.
- [135] **P. S. Heeger, A. Heeger**, « Making sense of polymer-based biosensors», *J. Proc. Nat. Acad. Sci.*, 96 (1999) 12219–12221.

- [136] **F. He, Y. L. Tang, S. Wang, Y. L. Li, D. B. Zhu**, « Fluorescent Amplify recognition for DNA G-Quarruplex folding with a cationic conjugated polymer: a platform for homogeneous potassium detection », *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 12343–12346.
- [137] **U. Lange, N. V. Roznyatovskaya, V. M. Mirsky**, « Conducting polymers in chemical sensors and arrays », *Anal.Chim. Acta*, 614 (2008) 1–26.
- [138] **X. Song, H. I. Wang, J. Shi, J. W. Park, B. I. Swanson**, « Conjugated polymers as efficient fluorescence quenchers and their applications for bioassays », *Chem. Mater.*, 14 (2002) 2342–2347.
- [139] **B. Liu, W. L. Yu, J. Pei, S. Y. Liu, Y. H. Lai, W. Huang**, « Design and synthesis of bipyridyl-containing conjugated polymers: effect of polymer rigidity on metal ion sensing », *Macromolecules*, 34 (2001) 7932–7940.
- [140] **N. Patterson, A. Ignaszak**, « Modification of glassy carbon with polypyrrole through an aminophenyl linker to create supercapacitive materials using bipolar electrochemistry », *Electrochem. Commun.*, 93 (2018) 10–14.
- [141] **P. Viel, X.T. Le, V. Huc, J. Bar, A. Benedetto, A. Le Goff, A. Filoramo, D. Alamarguy, S. Noël, L. Baraton, et al**, « Covalent grafting onto self-adhesive surfaces based on aryl diazonium salt seed layers », *J. Mater. Chem.*, 18 (2008) 5913–5920.
- [142] **O. Alageel, M. N. Abdallah, Z. Y. Luo, J. Del-Rio-Highsmith, M. Cerruti, F. Tamimi**, « Bonding metals to poly (methyl methacrylate) using aryl diazonium salts », *Dent. Mater.*, 31 (2015) 105–114.
- [143] **M. Lo, M. Seydou, A. Bensghaïer, R. Pires, D. Gningue-Sall, J. J. Aaron, Z. Mekhalif, J. Delhalle, M. M. Chehimi**, « Polypyrrole-wrapped carbon nanotube composite films coated on diazonium-modified flexible ITO sheets for the electroanalysis of heavy metal ions », *Sensors*, 20 (2020) 580.
- [144] **M. Lo**, « Chimie interfaciale des sels de diazonium dans la conception de polypyrroles adhérents sur des électrodes ITO flexibles pour la détection sélective d'ions métalliques à l'état de traces dans l'eau », Thèse de Doctorat, Université Cheikh antadiop, 2018.
- [145] **F. Razzaghi, C. Debiemme-Chouvy, F. Pillier, H. Perrot, et O. Sel**, « Ion intercalation dynamics of electrosynthesized mesoporous WO<sub>3</sub> thin films studied by multi-scale coupled electrogravimetric methods », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17 (2015) 14773–14787.

- [146] **F. Escobar-Teran, A. Arnau, J. V. Garcia, Y. Jiménez, H. Perrot, et O. Sel**, « Gravimetric and dynamic deconvolution of global EQCM response of carbon nanotube based electrodes by Ac-electrogravimetry », *Electrochem. Commun.*, 70 (2016) 73–77.
- [147] **D. Pally**, « Fonctionnalisation électrochimique de matériaux carbonés : application à la détection de micropolluants métalliques : nickel et plomb », Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, 2016.
- [148] **M. J. Pezard**, « Synthèse d'électrodes carbonées pour la détection électrochimique et insertion dans un système micro fluïdique », Thèse de Doctorat, Ecole centrale de Lyon, 2015.
- [149] **N. R. Stradiotto, H. Yamanaka, M. V. B. Zanoni**, « Electrochemical sensors: a powerful tool in analytical chemistry », *J. Braz. Chem. Soc.*, 14 (2003) 159–173.
- [150] **F. Bedioui, S. Griveau**, « Voltampérométrie sur électrode solide : Diverses géométries d'électrode », *Technique de l'ingénieur*, 1 (2009) 2129.
- [151] **L. Oularbi**, « Etude de nanocomposites polypyrrole/nanoparticule de carbone par impédance électrochimique et Ac-électrogravimétrie : application aux capteurs électrochimiques », Thèse de Doctorat de Physico-chimie des matériaux et électrochimie, Université Hassan II de Casablanca Ecole doctorale ED 388 Laboratoire interfaces et systèmes et électrochimiques, (LISE)-UMR8235 & Laboratoire Matériaux Membrane et Environnement, (L2ME), 2018.
- [152] **R. Lamari**, « Développement de capteurs électrochimiques pour la détection du m-crésol en phase aqueuse », Thèse de Doctorat, Université Bordj Badji Mokhtar Annaba, 2018.
- [153] **A. Sbartai**, « Conception et développement de nouveaux microcapteurs chimiques pour la détection des métaux lourds dans les eaux », Thèse de Doctorat, Université Bordj Badji Mokhtar Annaba, 2014.
- [154] **J. T Rotruck, A. L Pope, H. E Ganther et al**, « Selenium: biochemical role as a component of glutathione peroxydase », *Science*, 179 (1973) 588–590.
- [155] **Y. Li et Y. Fan**, « Doping competition of anions during the electropolymerization of pyrrole in aqueous solutions », *Synth. Met.*, 79 (1996) 225–227.
- [156] **G. B. Street et al**, « Preparation and characterization of neutral and oxidized polypyrrole films », *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 83 (1982) 253–264.

## Références bibliographiques

---

[157] **G. P. Lockitch, L. T. K. Taylor, A. G. F. Wong et al**, « Cardiomyopathy associated with nonendemic selenium deficiency in a Caucasian adolescent », *Am. J. Clin. Nutr.*, 52 (1990) 572–577.

- [1] **A. G. Mac Diarmid**, « Polyaniline and polypyrrole: Where are we headed? », *Synth. Met.*, 84 (1997) 27–34.
- [2] **P. M. George, A. W. Lyckman, D. A. LaVan, A. Hegde, Y. Leung, R. Avasare, C. Testa, P. M. Alexander, R. Langer, M. Sur**, « Fabrication and biocompatibility of polypyrrole implants suitable for neural prosthetics », *Biomaterials*, 26 (2005) 3511–3519.
- [3] **M. Bharti, A. Singh, S. Samanta, A. K. Debnath, D. K. Aswal, K. P. Muthe, S. C. Gadkari**, « Flexo-green Polypyrrole—Silver nanocomposite films for thermoelectric power generation », *Energy Convers. Manag.*, 144 (2017) 143–152.
- [4] **Cruz-Silva, R. Amaro, E. Escamilla, A. Nicho, M. E. Sepulveda-Guzman, S. L. Arizmendi, J. Romero-Garcia, F. F. Castillon-Barraza, M. H. Farias**, « Biocatalytic synthesis of polypyrrole powder colloids and films using horseradish peroxidase », *J. Colloid Interface Sci.*, 328 (2008) 263–269.
- [5] **A. Saad, E. Cabet, A. Lilienbaum, S. Hamadi, M. Abderrabba, M. M. Chehimi**, « Polypyrrole/Ag/mesoporous silica nanocomposite particles: Design by photo polymerization in aqueous medium and anti-bacterial activity », *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 80 (2017) 1022–1030.
- [6] **O. Hamouma, D. Oukil, M. Omastová, M. M. Chehimi**, « Flexible paper@carbon nanotube@polypyrrole composites: The combined pivotal roles of diazonium chemistry and sonochemical polymerization », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 538 (2018) 350–360.
- [7] **L. Chenghua**, « Caractérisations électriques de polymères conducteurs intrinsèques Polyaniline / Polyuréthane dans une large gamme de fréquences (DC à 20 GHz) », Thèse de Doctorat, Université de Littoral côte d’opale, 2010.
- [8] **A. Castro-Beltran, C. Dominguez, D. Bahena-Uribe, S. Sepulveda-Guzmana, R. Cruz-Silva**, « Effect of non-electroactive additives on the early stage pyrrole electropolymerization on indium tin oxide electrodes », *Thin Solid Films*, 566 (2014) 23–31.
- [9] **M. Lo, A. K. D. Diaw, D. Gning-Sall, J. J. Aaron, M. A. Oturan, M. M. Chehimi**, « The role of diazonium interface chemistry in the design of high performance polypyrrole-coated flexible ITO sensing electrodes », *Electrochemistry Communications*, 77 (2017) 14–18.

## Références bibliographiques

---

- [10] **N. Patterson, A. Ignaszak**, « Modification of glassy carbon with polypyrrole through an aminophenyl linker to create supercapacitive materials using bipolar electrochemistry », *Electrochem. Commun.*, 93 (2018) 10–14.
- [11] **O. Alageel, M. N. Abdallah, Z. Y. Luo, J. Del-Rio-Highsmith, M. Cerruti, F. Tamimi**, « Bonding metals to poly (methyl methacrylate) using aryldiazonium salts », *Dent. Mater.*, 31 (2015) 105–114.
- [12] **B. Boukhit, Z. Salmi, P. Decorse, H. Lecocq, M. Jouini, D. Aswal, A. Singh, M. M. Chehimi**, « Polypyrrole/Ag nanocomposite films on diazonium salt modified indium tin oxide substrate », *J. Colloid Sci. Biotechnol.*, 2 (2013) 200–210.
- [13] **D. Bélanger, J. Pinson**, « Electrografting: A powerful method for surface modification. *Chem. Soc. Rev.*, 40 (2011) 3995–4048.
- [14] **M. Boutamine**, « Etude et caractérisation d'un capteur chimique à base de couches minces », Thèse de Doctorat, Université Constantine 1, 2014.

---

# **CHAPITRE I**

## **Analyse bibliographique**

---

## I.1. Généralités sur la chimie des sels de Diazonium

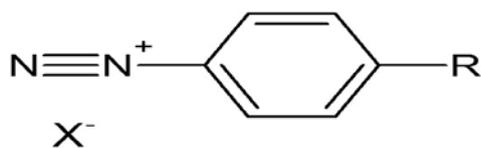
### I.1.1. Historique

Les sels de diazonium sont des composés caractérisés par la présence du groupement  $-N_2^+$  et d'un contre ion. Ces composés ont été découverts en 1858 par le chimiste Allemand Johann Peter Griess [1]. Cette découverte a trouvé rapidement des applications dans divers procédés Industriels tel que les colorants azoïques qui ont été synthétisés pour la première fois en 1860 en Angleterre et en Allemagne [2], par contre dans le domaine électrochimique, En 1958 Elofson a relevé que l'électroréduction des sels d'aryldiazonium sur une électrode de goutte en mercure a conduit à la formation de chlorure phénylmercurique et de diphenylmercure [3].

En 1992, Pinson et ses collaborateurs ont mis au point l'électrogreffage par réduction de sels de diazonium par l'étude de mécanismes de la réduction électrochimique du tétrafluoroborate de nitrobenzènediazonium sur une électrode de carbone vitreux (GC) [4].

### I.1.2. Propriétés

Les sels de diazoniums sont des composés structurés par la présence d'un groupement aryle ou alkyle (R) et un anion organique ou inorganique(X) faiblement nucléophiles sous la forme  $R-N_2^+X^-$  (Figure I.1). Ces composés sont connus par leur caractère instable, voir explosif qui est due à la nature des deux groupements (R) et (X). Par conséquent, l'exploitation de ces composés est difficile en synthèse car ils se dégradent facilement à température ambiante et pour cela leur synthèse s'effectue à basse température [5].



**Figure I.1 :** Structure chimique générale d'un sel de diazonium aromatique.

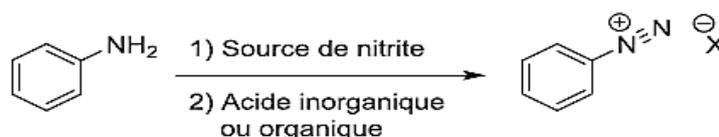
La propriété instable de ses sels a influencé sur leur intérêt auprès des chimistes et leur utilisation en synthèse organique pour des raisons de sécurité. La plupart des alkyles diazoniums sont isolables et donc rarement utilisés. En revanche, les aryles diazoniums sont beaucoup plus stables en raison de la conjugaison existant entre le cycle aromatique et le groupe diazote.

Lorsqu'ils sont associés avec un contre-ion stabilisant, ces sels peuvent être isolés sous forme cristalline comme les tétrafluoroborates de diazonium [6].

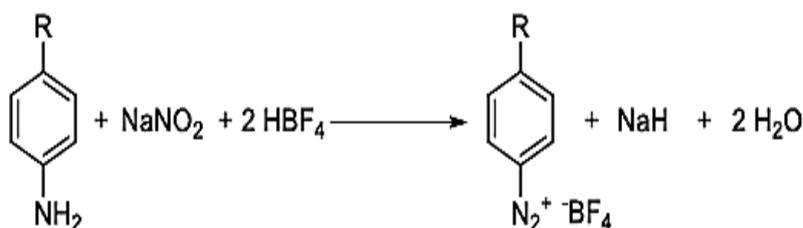
Parmi les sels les plus stables on trouve les tétrafluoroborates [7], les sels de disulfonimides [8], les carboxylates [9] et les tosylates qui ont été montrés dernièrement qu'ils sont extrêmement stables et peuvent être stockés à température ambiante sans risque [10].

### I.1.3. Synthèse des sels de diazonium

Les sels de diazonium sont généralement synthétisés à partir d'une réaction de diazotation d'une espèce amine en présence d'une source de nitrite d'une manière traditionnelle [11] (Figure I.2). On peut préparer le sel de diazonium soit en milieu aqueux en utilisant le nitrite de sodium ( $\text{NaNO}_2$ ) en présence d'un acide fort [12] (Figure I.3) ou bien en milieu organique (l'acétonitrile ACN) en utilisant du nitrite de tert-butyle, nitrosonium tétrafluoroborate  $\text{NOBF}_4$  [13].



**Figure I.2 :** Préparation traditionnelle des sels d'aryle diazonium.



**Figure I.3 :** Formation du sel de diazonium en milieu aqueux.

La stabilité des sels de diazonium a été mesurée par le temps de demi-vie. Le tosylate de 4-nitrobenzenediazonium et tétrafluoroborate ont des temps de demi-vie proches de 4,5 ans, tandis que le 4-nitrobenzenediazonium triflate est beaucoup plus stable avec un temps de demi-vie de 46 ans. Ces demi-vies sont supérieures à suffisantes pour obtenir des expériences fiables [14]. Cependant, les chlorures et autres sels sont explosifs lorsqu'ils sont dissous dans de l'ACN ou une solution aqueuse acide. Les sels de diazonium sont présents sous la forme  $\text{Ar-N} \equiv \text{N}^+$ , cependant, lorsque le pH augmente en solution aqueuse, ils existent sous la forme  $\text{Ar-N} = \text{N-OH}$

---

(diazohydroxyde) et Ar-N=N-O- (diazotate). La déazotation se produit de manière hétérogène ou homolytique pour donner soit un carbocation soit un radical. En ce qui concerne la réaction de greffage, il n'y a qu'une implication très mineure des carbocations dans le cas de réactions spontanées [15].

#### **I.1.3.1. Avantages et inconvénients**

La chimie des diazonium joue un rôle important dans nombreuses applications industrielles [16,17], la microélectronique [18], stockage d'énergie [19], élaboration de matériaux composites [20,21], la protection contre la corrosion [22], les capteurs notamment les biocapteurs [23] et les capteurs chimiques [24]. Leur synthèse peut être effectuée facilement et rapidement par différentes manières, malgré leur instabilité à la température ambiante, la difficulté de les isoler, de les purifier, de les stocker [25] et leur nature explosive [26].

#### **I.1.4. Modification de surfaces par les sels de diazonium**

La modification de surfaces peut être effectuée par la réduction des sels de diazonium préalablement synthétisés et isolés. Cette méthode est un peu dangereuse car les sels isolés sont instables voir explosifs. Pour cela, des auteurs ont proposé de générer in situ le sel de diazonium dans la cellule électrochimique [27] afin de remédier à leur instabilité et faciliter leur préparation. Cette génération in situ consiste à former les diazoniums à partir d'une solution acide contenant l'amine de départ, un composé nitrite (nitrite de sodium en général) et éventuellement un électrolyte support. Cette réaction dite de diazotation est également possible en milieu organique [28].

Il existe différentes méthodes de greffage de surfaces par les sels de diazonium :

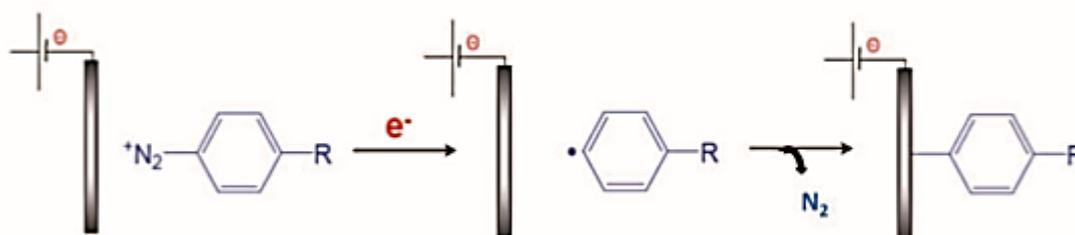
##### **I.1.4.1. Greffage spontané**

La modification de surfaces se fait spontanément par un simple trempage du substrat dans une solution contenant le sel de diazonium approprié. Alternativement, des réducteurs chimiques comme la poudre de fer, NaBH<sub>4</sub> et l'acide hypophosphoreux peuvent être utilisés pour la modification de surface à condition toutefois que le sel de diazonium soit présent en concentration suffisamment élevée. Ces dernières procédures ne nécessitent aucun appareillage électrochimique spécifique et peuvent donc trouver des applications industrielles intéressantes [11]. Par exemple, un sel de diazonium portant un initiateur (un groupe agissant comme agent

initiateur, transfert et terminateur de polymérisation radicalaire contrôlée) a été greffé sur des particules de silice isolantes en milieu basique pour donner un noyau de silice@enveloppe poly (acide acrylique) [29]. Des couches de trifluorométhylphényle ont été greffées par immersion de plaques de SnO<sub>2</sub> dans une solution aqueuse de trifluorométhylbenzènediazonium pendant 8h, à l'obscurité [30]. Cette approche est particulièrement intéressante lorsque les substrats sont isolants ou difficiles à manipuler, par exemple pour la modification de poudres ou de matériaux nanométriques [31].

#### I.1.4.2. Greffage électrochimique

Les premières études de greffage d'un sel de diazonium a été menée par Delmar et al, qui ont constaté que la fonction  $-N_2^+$  présente la particularité de se réduire assez facilement, conduisant à la formation d'un radical d'aryle très réactif [32], ce radical permet le greffage par liaison covalente de la molécule associée sur un substrat de carbone(C), métallique(M), ou semis conducteur(Sc), comme le montre la ( Figure I.4).



**Figure I.4 :** Principe du greffage électrochimique des sels de diazonium (avec  $R = NO_2, CH_3, Cl$ , etc...).

Lors du greffage électrochimique, le sel de diazonium est préalablement dissous dans un solvant aprotique en présence d'un sel de fond (typiquement, acétonitrile + 0,1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> ou Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>) ou dans une solution aqueuse acidifiée (typiquement, HCl ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M) [11], la surface à modifier est utilisée comme électrode de travail, elle peut être modifiée soit par balayage de potentiel (Voltamétrie cyclique), soit à potentiels imposés (Chronoampérométrie) qui vont être suivit par un potentiostat.

Le premier substrat ayant été modifié par électroréduction des sels de diazonium a été le carbone vitreux. Par la suite, plusieurs recherches ont révélé que presque toutes les catégories de substrats peuvent être modifiées par greffage des sels de diazonium (Tableau I.1) [33].

**Tableau I.1** : Différents substrats modifiés par réduction de sels de diazonium.

<b>Catégorie du substrat</b>	<b>Référence</b>
Carbone vitreux	[34-36]
Graphène	[37]
Carbone nanotubes	[38]
Diamant	[39]
Semi-conducteurs	[12,31,40]
Métaux	[41,42], Au [43-45], Pt [41], Fe [22], Cu[22] ,etc.)
Oxydes conducteurs	ITO, TiO <sub>2</sub> , TiO, SnO <sub>2</sub> [46]
Nitride	TiN, TaN [46]

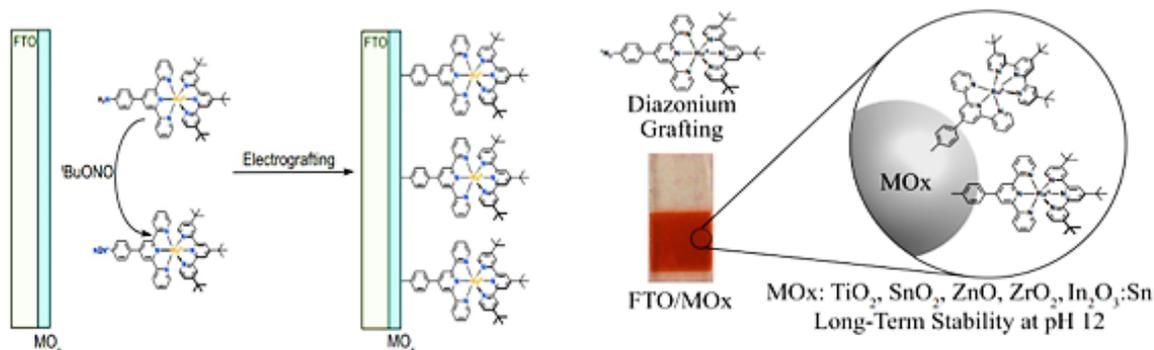
Des exemples de l'électrogreffage des sels de diazonium sur du carbone vitreux, des métaux et des semi-conducteurs sont décrits (voir l'exemple sur l'oxyde métallique (MO<sub>x</sub>) Figure I.5) [48]. On peut citer quelques exemples de travaux qui ont été faits sur cette technique de modification de surfaces comme : l'électrogreffage d'acier inoxydable par le sel de diazonium d'acide 4-aminobenzylphosphanique [49], la réduction électrochimique des sels de diazonium sur une électrode de fer [50], électroréduction des sels de diazonium sur l'or [51,52], l'électrogreffage de sel de diazonium sur dérivé du pyrrole généré in situ pour la modification de la surface du nickel [53], fonctionnalisation électrochimique du graphène à l'échelle nanométriques avec des sels de diazonium auto-assemblés [54].

Le greffage par réduction électrochimique des sels de diazonium a été étudié pour de nombreuses applications telles que la protection contre la corrosion [55,50], l'électronique moléculaire [56], les capteurs [27,33,57-60] et les biocapteurs [13].

L'avantage du greffage électrochimique des sels de diazonium :

- Préserver l'électrode de travail de toute dissolution.
- Les dépôts peuvent être effectués sur tous les types d'électrodes, même les matériaux oxydables.

- Obtenir des couches très fines au niveau de la surface d'électrode.



**Figure I.5 :** La stratégie générale développée pour l'électrogreffage de molécules de sensibilisateurs substituées au diazonium sur des surfaces d'oxydes métalliques.

Les oxydes métalliques étudiés ici étaient des couches minces mésoporeuses de nanocristaux d'oxydes métalliques. Le substituant réactif diazonium a été généré in situ à partir de la réaction entre le précurseur amine et le tert-butynitrite (tBuONO).

#### I.1.4.3. Greffage chimique

La modification chimique de surface par des sels de diazonium peut s'appliquer à différents milieux (aqueux, organique, liquide ionique [61]) par différentes méthodes :

- ✓ Soit grâce à une molécule qui va jouer le rôle d'un réducteur et qui sera une source d'électrons. Ces électrons seront donnés aux cations diazonium qui se transforment en radicaux qui vont s'accrocher à la surface par la suite.
- ✓ Soit par greffage spontané du cation à la surface (travaux de Palacin [62]). Il s'agit de la modification spontanée de la surface par simple immersion du substrat qui joue alors le rôle de réducteur à la place du courant cathodique. Le sel de diazonium est réduit et s'accroche sur la surface du substrat. Palacin [62] et son groupe ont a priori montré que ce greffage spontané ne fait pas intervenir le radical aryle mais plutôt le cation aryle.
- ✓ Soit le greffage d'un cation diazonium sur un noyau aromatique par une réaction appelée couplage azoïque qui permet d'obtenir un dérivé azote [63,64].

Malheureusement, l'inconvénient de la méthode chimique est que le taux de recouvrement de la surface est inférieur à celui obtenu par réduction électrochimique des sels de diazonium [65].

D'autre part, la méthode chimique de greffage ne permet pas de contrôler ni l'épaisseur, ni la localisation du dépôt, contrairement aux méthodes électrochimiques.

Parmi les travaux qui ont été faits par cette méthode, on peut citer :

- Les travaux de thèse de **A. Houmed Adabo** : ‘‘Greffage chimique et électrochimique de nanoparticules d'or, vers des capteurs plus sensible [66]’’.
- Les travaux de **Ouezna Hamouma et al** : ‘‘Composites souples de papier@carbone nanotube@polypyrrole : Les rôles essentiels combinés de la chimie du diazonium et de la polymérisation sonochimique [58]’’.
- Les travaux de **O. Guselnikova et al** : ‘‘Modification de la surface d'un film mince plasmonique d'Au et d'Ag par la chimie des diazonium : évaluation de la structure et des propriétés [67]’’.
- Les travaux de **S. E. Bustamante et al** : ‘‘Des films polymériques contenant des sels de diazonium ancrés chimiquement et stables à long terme comme capteurs colorimétriques [68]’’.

#### I.1.4.4. Greffage photochimique

Elle consiste en un transfert de charge photo-induit entre un composé donneur d'électron et le sel de diazonium [69]. Ce transfert de charge engendre la production du radical aryle et donc la modification du substrat. Cette méthode a permis la formation de films organiques sur de nombreux substrats métalliques [70,71] ainsi que sur des surfaces d'ITO [72,73].

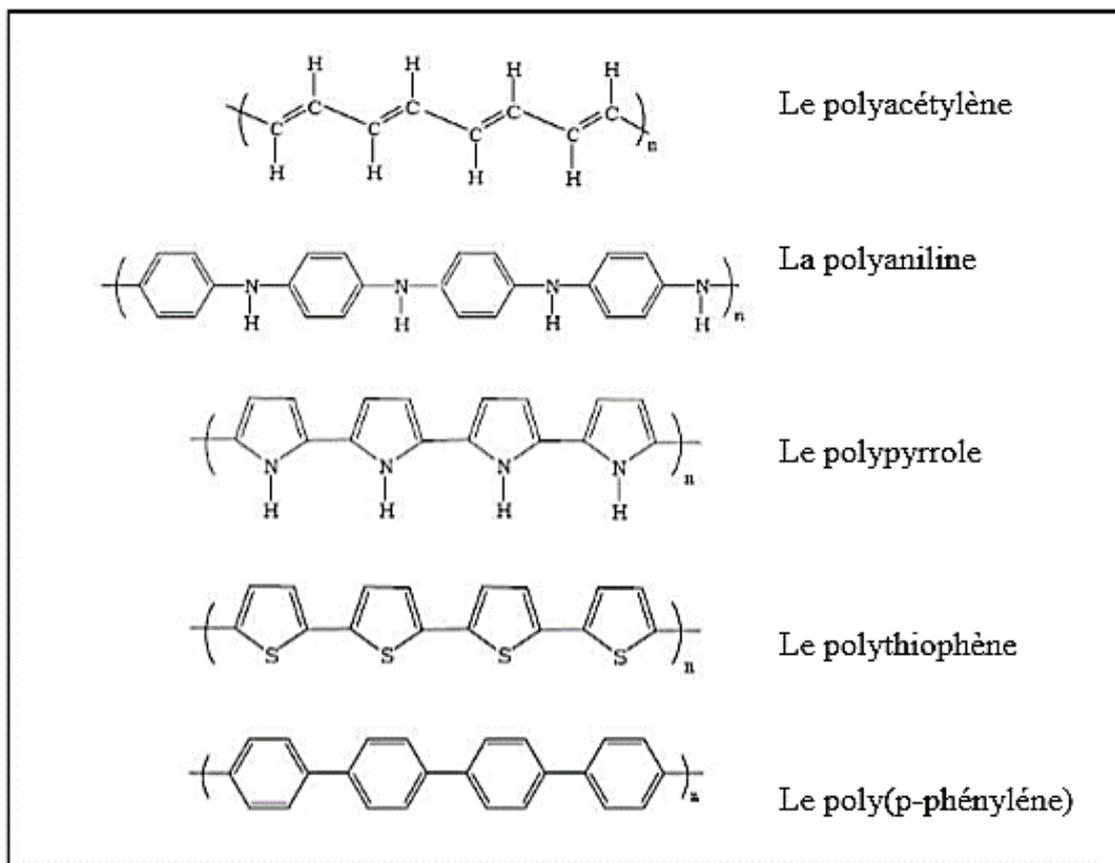
## I.2. Les polymères conducteurs (PC)

Les polymères conducteurs sont appelés aussi des polymères organiques qui conduisent l'électricité, ils sont utilisés dans différents domaines de la vie quotidienne allant de l'objet le plus simple aux secteurs les plus pointus. Grâce à leurs propriétés physico-chimiques et électrochimiques extraordinaires, leur résistance à la corrosion, leur faible coût, les polymères ont pu compléter les matériaux métalliques. Ils peuvent être synthétisés par voie chimique ou électrochimique.

Ces polymères organiques conducteurs en raison de leurs propriétés physicochimiques, ont fait l'objet de nombreuses recherches depuis plusieurs dizaines d'années, mais c'est seulement en 1974 que les travaux sur les polymères conducteurs ont pris une importance exceptionnelle qui les place parmi les sujets de pointe de la science des matériaux. Cette année-là a vu la première synthèse sous forme de film de polymère appelé polyacétyle (CH)<sub>x</sub> par le japonais H.

Shirakawa [74]. En 1977, Alan Heeger, Alan Mac Diarmid et Hideki Shirakawa ont obtenus le premier polymère conducteur ; le polyacétylène dopé à l'iode [75]. Ces auteurs ont découvert qu'il était possible de moduler la conductivité électrique du polyacétylène moyennant l'introduction contrôlée de molécules donneuses ou accepteuses d'électrons (phénomène de dopage) faisant alors passer le polymère de l'état d'isolant à celui de conducteur [76]. Les travaux de ces trois pionniers ont d'ailleurs été récompensés par un prix Nobel en 2000 [77].

Cette découverte a contribué au développement d'autres polymères conjugués (polymères conducteurs) stables et ayant des conductivités électriques élevées tels que : poly (para-phénylène) (PPP), le polythiophène (PT) ou le poly pyrrole [78] qui constituent d'autres familles courantes (Figure I.6). Les polymères conducteurs se présentent sous la forme de chaînes polymères qui présentent une conjugaison totale sur chacune d'entre elle. Lors de la modification d'un monomère par greffage de fonctions, les polymères conservent leur conjugaison, mais leurs propriétés peuvent être modifiées.



**Figure I.6 :** Structure chimique de quelques polymères conducteurs.

---

## I.2.1. Les différents types de polymères conducteurs

### I.2.1.1. Polymères conducteurs électroniques

#### *a. Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)*

Les Polymères conducteurs extrinsèques ou encore appelés polymères conducteurs composites. Ils sont composés d'une matrice de polymère isolant dont laquelle est dispersée une poudre métallique ou de carbone afin d'augmenter sa conductivité électrique. La conduction étant assurée par la percolation des particules introduites. Les valeurs de conductivité, limitées par la préservation des propriétés mécaniques du polymère « hôte », sont de l'ordre de 10 S/cm [79].

#### *b. Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)*

Les polymères conducteurs intrinsèques sont des polymères conjugués. Ils peuvent être oxydés ou réduits, c'est-à-dire dopés sous une forme qui est conductrice de l'électricité de façon relativement réversible, en même temps un anion ou cation (dopant) s'insère dans les polymères pour assurer la neutralité électrique [79]. Les polymères conducteurs intrinsèques se caractérisent par la présence d'un système  $\pi$  conjugué sur leur chaîne principale [80], avec une alternance de liaisons simples et doubles. Cette conjugaison permet l'établissement d'un réseau  $\pi$  délocalisé responsable de la conductivité électronique [81]. La conductivité étant de type polaronique, la mobilité des porteurs majoritaires (électrons ou trous suivant le type de conductivité n ou p) [82]. On peut classer les polymères conducteurs intrinsèques en différentes familles : les systèmes polyéniques, les systèmes aromatiques, les systèmes hétérocycliques aromatiques, les systèmes mixtes (par exemple aromatiques vinyléniques), etc. [81] (Figure I.7).

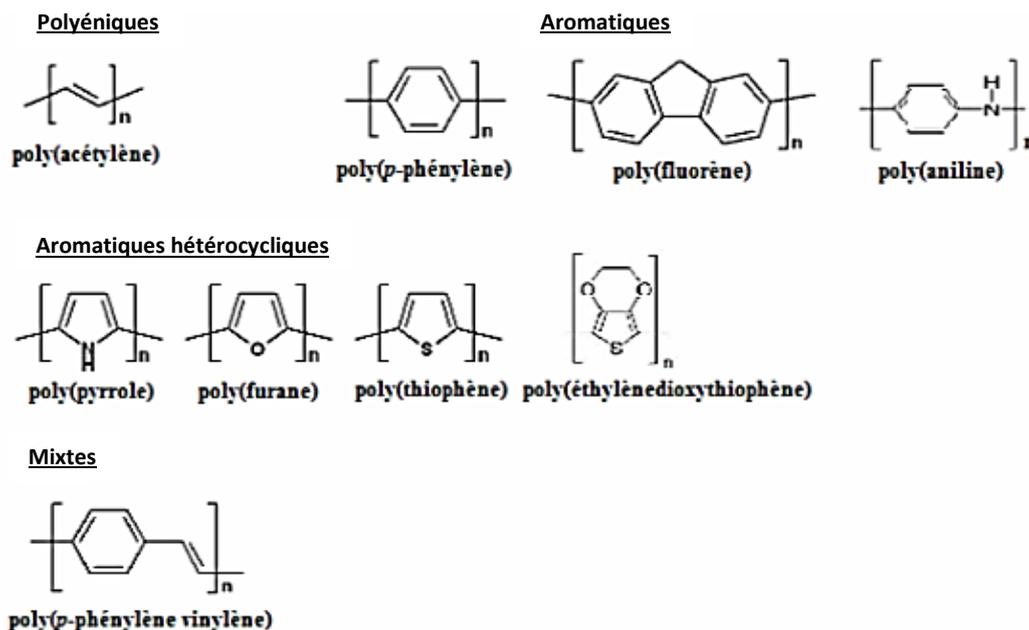


Figure I.7 : Exemples de polymères conducteurs  $\pi$ -conjugués à l'état neutre.

### I.2.1.2. Polymères conducteurs ioniques

Les polymères conducteurs ioniques sont par définition des matériaux polymères qui présentent une conductivité ionique élevée mais une faible conductivité électronique [81]. Ils sont des complexes du type polymère/sel. La conduction est assurée par des ions nobles. La présence d'hétéroatomes tels que O, S, P et N dans une macromolécule permet des interactions avec des cations [79].

### I.2.2. Dopage des polymères conducteurs

Doper un polymère conjugué est l'oxydation ou la réduction partielle de celui-ci par l'introduction des défauts de charge. Il existe deux principales méthodes de dopage des polymères conducteurs.

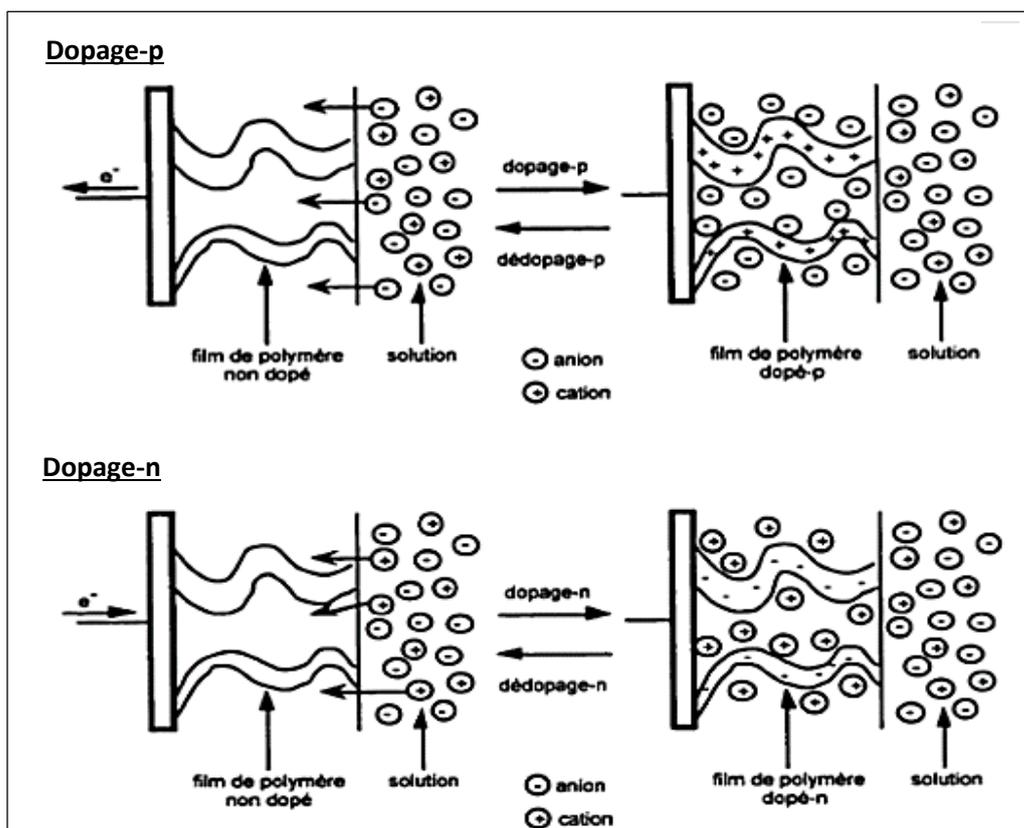
#### a- Dopage chimique

Le dopage peut s'effectuer chimiquement au moyen d'un réducteur (ou oxydant) adapté, accompagné d'une source de contre-ions (dopés par l'ajout d'un réactif chimique), le système le rendant ainsi conducteur de type p par extraction (par oxydation) et de type n par injection d'électrons (par réduction) (Figure I.8).

#### b- Dopage électrochimique

Cette méthode utilise une électrode recouverte d'un polymère et baignant dans une solution électrolytique dans laquelle le polymère est insoluble. On applique une tension entre les électrodes qui provoque un mouvement des ions de la solution et des électrons qui se fixent alors sur le polymère traité, ou s'en échappent. On obtient ainsi un excès (dopage n) ou un défaut (dopage p) d'électrons au niveau de la bande de conduction du polymère (Figure I.8) [83]. A l'équilibre électrochimique, le taux de dopage est défini par la tension entre le polymère et la contre-électrode. Cette méthode est l'une des plus efficaces, le dopage n, qui ne peut se produire en présence d'oxygène, est plus facile à effectuer, on peut faire le vide dans les récipients avec des moyens convenables [79,80].

Les dopages peuvent être respectivement illustrés comme suit :



**Figure I.8 :** Représentation schématique du processus de la charge et de la décharge d'un polymère conducteur dans le cas du dopage p et n.

### **I.2.3. La synthèse des polymères conducteurs**

Pour la plupart des applications, deux voies distinctes pour la fabrication des polymères conducteurs sont fréquemment utilisées :

- Voie chimique
- Voie électrochimique

#### **I.2.3.1. Synthèse par voie chimique**

La polymérisation chimique prévoit des oxydants chimiques relativement forts comme le peroxydisulfate ou persulfate d'ammonium [84], les ions ferriques, le permanganate ou les ions bichromates ou peroxyde d'hydrogène, etc. Ces oxydants sont capables d'oxyder les monomères dans une solution appropriée, conduisant à des radicaux-cations chimiquement actifs. Ces derniers réagissent avec les molécules de monomères produisant des oligomères ou des polymères non solubles. Cependant les propriétés de ces polymères sont montrées très dépendantes de la nature des oxydants utilisés et aussi des conditions de réaction. Yasuda et Shimidzu [85] ont préparé des films de polyaniline (PANI) par utilisation de  $\text{FeCl}_3$  comme oxydant. Des ions de Fe (III) sont aussi utilisés dans la polymérisation du PPy [86].

La polymérisation chimique se produit dans la masse de la solution et les polymères résultants se précipitent comme des solides insolubles. Cependant une partie de polymères conducteurs formée par polymérisation chimique peut se déposer spontanément sur la surface de divers matériaux émergés dans la solution de polymérisation. Bien que la polymérisation en masse ne peut être supprimée complètement, un rendement assez élevé de dépôts polymériques peut être réalisé par ajustement des conditions de réaction, telles que la concentration de l'oxydant, température de la réaction et le traitement approprié de surface du matériau à couvrir de polymères conducteurs [25,87-89].

#### **I.2.3.2. Synthèse par voie électrochimique**

La synthèse électrochimique des polymères conducteurs offre plus d'avantages que la synthèse chimique, incluant, la déposition du polymère sur la surface de l'électrode in situ, et le contrôle de l'épaisseur. L'électropolymérisation est une technique efficace pour déposer des films de polymères par oxydation (polymérisation anodique) ou par réduction (polymérisation cathodique) à la surface d'une électrode constituée en général, d'un métal noble tel que le platine, l'or ou le carbone vitreux [90], ou d'un métal de transition. Elle combine une réaction

---

électrochimique avec une polymérisation et elle est considérée comme méthode intéressante pour l'obtention de films de bonne qualité [91]. En général, la synthèse électrochimique ne diffère pas d'un polymère à un autre, le monomère ayant un potentiel d'oxydation dans un solvant approprié s'oxyde pour produire un radical cationique qui réagit avec les autres radicaux en solution conduisant à des films polymériques, leurs structures et leurs propriétés physico-chimiques obtenues sont mieux définies et contrôlées [92].

La synthèse électrochimique des polymères est généralement réalisée en différents modes, notamment ; le mode galvanostatique (courant constant), le mode potentiostatique (potentiel constant) ou le mode potentiodynamique (la voltamétrie, balayage de potentiel).

#### **I.2.4. Le polypyrrole (PPy)**

Il est à noter que parmi tous les polymères conducteurs connus, le polypyrrole (PPy) se distingue par sa bonne stabilité environnementale, sa conductivité élevée et sa facilité de synthèse [93,94]. Le polypyrrole est un polymère organique conducteur conjugué formé par polymérisation du monomère pyrrole (Py). Selon les conditions de dopage et de synthèse, sa conductivité peut être différente (allant de l'isolant au conducteur) [95]. Depuis sa découverte et en raison de ses propriétés fascinantes, le PPy a été activement utilisé dans de nombreuses applications potentielles telles que les dispositifs électroniques, les capteurs, les piles, les microactionneurs, les revêtements antiélectrostatiques et le secteur biomédical [96,97]. Ce polymère est devenu l'un des plus étudiés et son étude ne cesse d'augmenter depuis ces vingt dernières années [98].

Le polypyrrole a été généralement synthétisé et préparé en utilisant des techniques différentes telles que l'oxydation électrochimique [99,100] ou chimique du monomère pyrrole [101,102] dans divers solvants organiques et en milieu aqueux. Le polypyrrole pourrait être obtenu sous différentes formes et structures. En général, les propriétés électriques, électrochimiques, mécaniques et morphologiques des films PPy dépendent fortement des conditions de préparation et des traitements postérieurs. Parmi les différents facteurs, le contre-ion ou l'anion dopant joue un rôle important [103].

### I.2.4.1. Electrosynthèse du polypyrrole

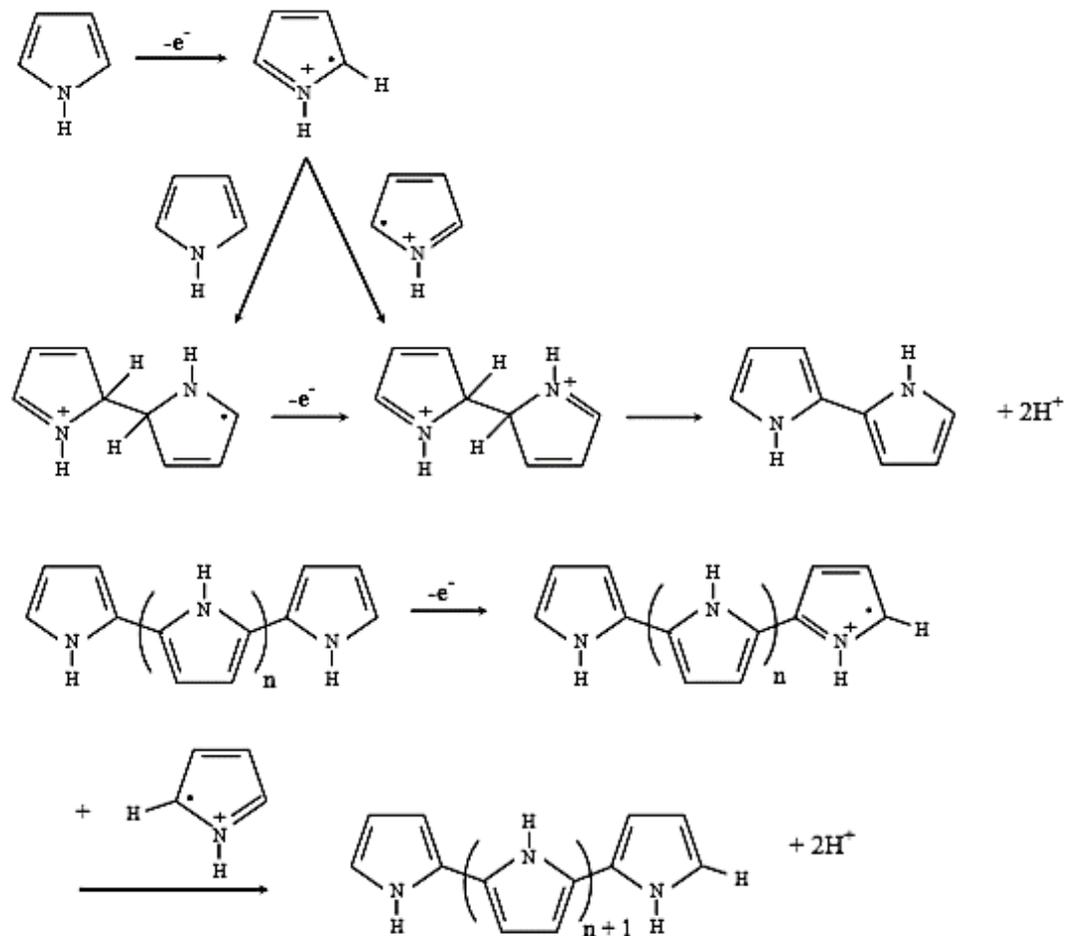
La synthèse électrochimique permet directement de greffer un polymère conducteur sur la surface de l'électrode « In situ ». Cela a ouvert des applications électrochimiques intéressantes. Le potentiel d'oxydation du pyrrole en polypyrrole est plus élevé que le potentiel chargé (dopé) du polypyrrole formé, le polypyrrole étant directement obtenu à l'état conducteur. L'épaisseur du film peut être contrôlée facilement par la charge électrique appliquée pendant l'électrodéposition. Cette synthèse est privilégiée à des fins de recherche en raison de l'absence de catalyseur (méthode propre) [104], la simplicité de la technique, du contrôle de l'épaisseur, de la géométrie et de l'emplacement des matériaux, de la possibilité de dopage pendant la synthèse, du large choix d'ions dopants disponibles et de la production de films de bonne qualité [105]. Mais cette polymérisation présente des inconvénients qui sont : les quantités du polymère obtenu sont minimes, la technique est coûteuse.

En 1968, Dall'olio et al. [106] réalisent la première polymérisation du pyrrole par voie électrochimique en milieu sulfurique. Ils obtiennent le noir de pyrrole (pyrrole black) sous forme d'un dépôt noir insoluble et poudreux, sur une électrode de platine, avec une conductivité électrique de ce polymère de 8 S/cm [107].

La synthèse électrochimique permet directement de greffer le PPy sur la surface de l'électrode « In situ ». Le potentiel d'oxydation du pyrrole en polypyrrole est plus élevé que le potentiel chargé (dopé) du polypyrrole formé, le polypyrrole étant directement obtenu à l'état conducteur. L'épaisseur du film peut être contrôlée facilement par la charge électrique appliquée pendant l'électrodéposition.

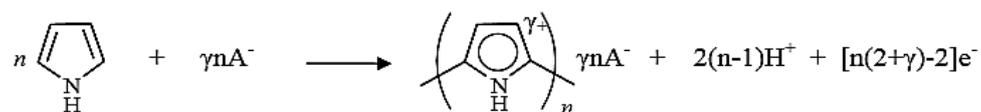
En générale, l'oxydation du pyrrole forme un film de polymère conducteur mince [108,109], uniforme, stable et adhérent sur la surface de l'électrode active [110], qui se procède en trois étapes récurrentes suivant le mécanisme (Figure I.9) proposé par Diaz et Coll [111] :

- ✓ Initiation : formation d'un radical cationique de monomère par oxydation électrochimique.
- ✓ Propagation : combinaison de deux radicaux cationiques de monomère suivi par la perte de deux ions hydrogène. La propagation continue par réoxydation du bipyrrrole et la combinaison supplémentaire des radicaux.
- ✓ Terminaison : se produit quand aucun monomère supplémentaire n'est présent pour la polymérisation oxydative ou réaction de terminaison de la chaîne de polypyrrole [112].



**Figure I.9 :** Mécanisme de synthèse électrochimique du polypyrrole.

La réaction générale d'électropolymérisation peut s'écrire [113] :



Où  $\gamma$  est le taux de dopage ( $\gamma = 0,25$  à  $0,33$ ).

### I.3. Les électrodes modifiées

Les électrodes modifiées (EM) sont des matériaux d'électrodes ayant subi un dépôt d'une substance ou une modification à sa surface pour modifier leur capacité à détecter différentes espèces. Cette substance confère à cette nouvelle électrode toutes ses propriétés chimiques, physiques et optiques (électrochimiques, catalytiques, photochimiques etc...) des espèces

adsorbées ou fixées à leur surface et donnant ainsi naissance au concept de l'électrode modifiée [114], ceci afin de limiter les problèmes de surtension et abaisser le potentiel d'oxydation ou de réduction de l'espèce cible pour qu'elle soit détectable dans le domaine ou bien contrôler la réaction électrochimique qui se déroule à l'interface électrode-électrolyte.

La structure de l'interface électrolyte/électrode où s'effectue la réaction électrochimique a une grande importance dans l'orientation de la réaction qui se produit à l'électrode [115,116]. Le contrôle des propriétés physiques et chimiques de cette interface permet d'améliorer la réactivité électrochimique. Ceci est rendu possible grâce à la modification de la surface d'une électrode dont laquelle est fixée une espèce chimique [117]. Différentes techniques d'immobilisation de substances à la surface des électrodes ont été réalisées : soit en utilisant des moyens chimiques, soit par adsorption, soit par recouvrement mécanique [118,119,57]. Dans ce contexte, les électrodes modifiées sont une voie prometteuse pour la conception de systèmes électrocatalytiques pour l'oxydation ou la réduction de substances organiques et minérales, comme par exemples l'oxydation des alcools [120], oxydation de l'acide ascorbique et l'acide urique [121,122], oxydation des sulfites [123], réduction des nitrates et nitrites [124,82].

### **I.3.1. Electrodes modifiées par fonctionnalisation de substrat aux sels de diazonium**

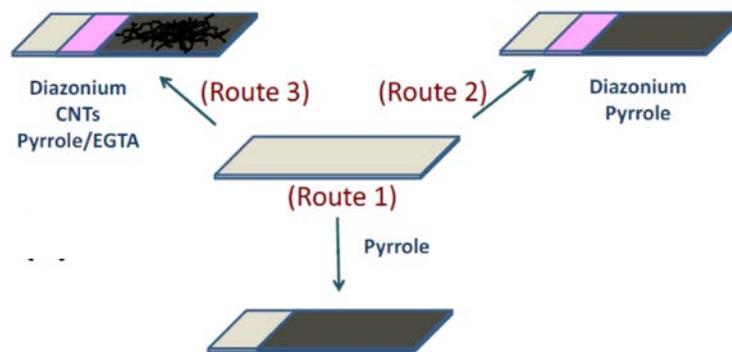
L'un des avantages majeurs de cette méthode de fonctionnalisation est de générer une liaison chimique robuste entre le substrat (carbone, métal, semi-conducteur, oxydes) et le film organique, ce qui assure une très bonne stabilité aux films organiques greffés. Lors de l'étude d'une surface carbonée modifiée par électrogreffage d'un sel de diazonium, Pinson et son équipe ont constaté qu'il est extrêmement difficile de retirer le film greffé [125]. Ils reportent qu'après de nombreux rinçages sous ultrasons dans différents solvants (acétonitrile, dichlorométhane, acétone...) la réponse électrochimique est inchangée. Les auteurs reportent également une stabilité du film après une exposition de six mois à des conditions ambiantes de laboratoire, et ajoutent que seule l'utilisation d'un papier abrasif permet de nettoyer efficacement la surface.

Un grand nombre de surfaces modifiées aux sels de diazonium ont servi d'électrodes pour un grand nombre d'applications : contrôle de la corrosion [126], jonctions électroniques moléculaires [127,128], capteurs et biocapteurs [129,13] et couches complexantes pour l'élimination des métaux lourds [130], super condensateurs [131].

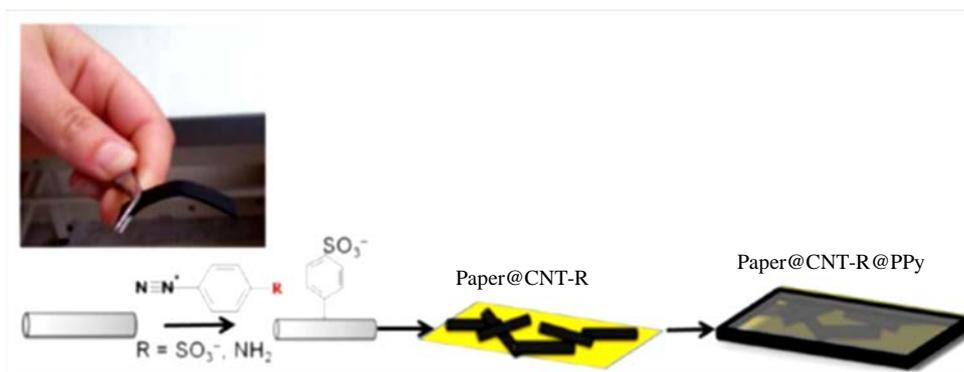
### **I.3.2. Electrodes modifiées par revêtement de PPy sur des surfaces fonctionnalisées**

Plusieurs études ont été menées sur l'effet des paramètres de dépôts et les propriétés des films de PPy, tels que la composition des solvants [132], l'électrolyte [133], la densité de potentiel ou de courant [134,135], la concentration de monomère [136], la composition de l'électrode de travail [137,138]. Cependant, les performances ainsi que la stabilité à long terme de ces films sont souvent limitées par la mauvaise adhérence au substrat et la migration de la contamination métallique du substrat vers le polymère [139]. Pour surmonter ces problèmes, divers types de promoteurs d'adhérence tels que les couches d'aryles des sels de diazonium ont permis d'ancrer efficacement le PPy [59, 140] ainsi que d'autres polymères isolants sur une grande variété de surfaces de matériaux [141,142].

Plusieurs stratégies de fabrication d'électrodes modifiées, à base de revêtements de PPy sur des surfaces greffées aux sels de diazonium, ont été décrites. La figure I.10 illustre les stratégies de fabrication de films PPy dopé avec l'EGTA (ethylene glycol-bis(2-aminoethylether) -tetraacetic acid) et électrodéposés sur des nanotubes de carbone (NTC) incorporés sur des feuilles d'ITO flexibles et modifiées au sel de diazonium (Groupes aminophényles (AP)). Le schéma montre également la préparation de matériaux de référence, à savoir l'ITO nu revêtu de PPy et ITO modifié au diazonium [143]. Ces films ont servi d'électrodes pour la détection de métaux lourds. On peut également citer les travaux de Ouezna Hamouma et ses collaborateurs sur la déposition sonochimique de films PPy sur des NTC modifiés aux sels de diazonium et dispersés sur une feuille de papier flexible [58]. Ces films composites ont servi d'électrodes pour la détection d'un gaz  $\text{NH}_3$  [57] (Figure I.11).



**Figure I.10** : Procédure d'électrodéposition du PPy sur l'ITO nu (voie 1), du NH<sub>2</sub>-ITO (voie2) et du CNT/NH<sub>2</sub>-ITO en présence d'acide éthylèneglycol-bis(2-aminoéthyléther) -tétraacétique (EGTA) (voie 3).



**Figure I.11** : Schéma de fabrication d'électrodes Paper@CNT-R@PPy obtenues par polymérisation sonochimique in situ du polypyrrole sur des NTC modifiés aux sels de diazonium et dispersés sur une feuille de papier.

### I.3.2.1. Aspects d'adhésion du polypyrrole aux surfaces modifiées par des diazoniums

L'adhésion des polymères aux surfaces est d'une importance primordiale dans la science de surface et d'ingénierie car elle concerne de nombreuses applications opportunes telles que les revêtements protecteurs, les adhésifs, les matériaux en contact avec le sang, les capteurs et les nouvelles sources d'énergie.

L'adhérence pratique des couches minces de PPy peut être étudiée par lavage au solvant, ultrasonication et contrainte de flexion. Un simple lavage au solvant à l'aide d'un flacon de lavage de laboratoire démontre l'efficacité de la couche adhésive de diazonium dans l'ancrage

du PPy à l'ITO. L'adhérence d'une couche de PPy sur ITO-NH<sub>2</sub> est excellente aussi malgré une ultrasonication de 75 min, alors que dans les mêmes conditions, le revêtement PPy se délamine facilement de l'électrode ITO nue après quelques secondes d'ultrasonication [144].

L'adhésion de la couche conductrice de finition à base de polymère peut être étudiée aussi en termes de caractère hydrophile/hydrophobe de la couche d'aryle sous-jacente sondée par des mesures d'angle de contact.

## I.4. Capteurs électrochimiques

### I.4.1. Définition et principe de fonctionnement

Un capteur est un dispositif électronique capable de convertir une grandeur physique, chimique ou biologique appelée le mesurande, en un signal physiquement mesurable souvent une tension ou un courant [145]. Le principe de fonctionnement d'un capteur est basé sur le couplage direct de deux composantes essentielles incluent une couche de reconnaissance (polymères, CNTs, enzyme...) et d'une composante physique qui constitue ce qu'on appelle le transducteur (quartz, électrodes, ...). La couche de reconnaissance interagit avec l'analyte cible et les transformations résultantes de cette interaction sont traduites par l'élément de transduction en signaux exploitables avant d'être transmis à un système informatique pour subir un traitement algorithmique adéquat. Dans le cas d'un capteur électrochimique le signal produit (courbe potentiel-courant) est proportionnel à la concentration de l'analyte [146]. La Figure I.12 présente le principe de fonctionnement et les principales composantes d'un capteur électrochimique. L'élément clé du capteur électrochimique est le récepteur, l'électrode, matériau conducteur, fonctionnalisé ou non, qui a pour fonction de venir assurer l'interface entre l'analyte (le polluant) et le reste du capteur, constitué du transducteur et du système assurant le traitement du signal [147].

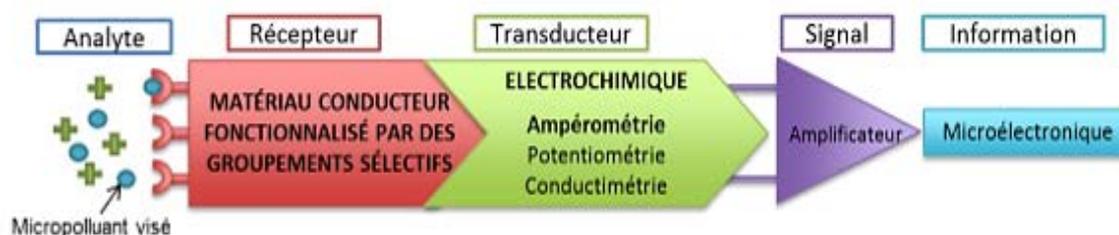


Figure I.12 : Schéma d'un capteur électrochimique.

Les équilibres électrochimiques réalisés à des interfaces électrode | électrolyte sont mis à profit pour la réalisation de capteurs permettant la mesure de la concentration d'une espèce en solution. Ces capteurs comprennent une électrode sélective d'une espèce et une électrode de référence de potentiel mesuré aux bornes du capteur, proportionnel à l'activité de l'espèce concernée, suit une relation analogue, dans sa forme, à celle de Nernst [22].

#### I.4.2. Classification des capteurs électrochimiques

Les capteurs électrochimiques sont classés selon leur mode de transduction (Potentiométrique, conductimétrique ou ampérométrique) comme dans la (Figure I.13), qui a pour rôle de traduire un signal physique en un signal électrique.

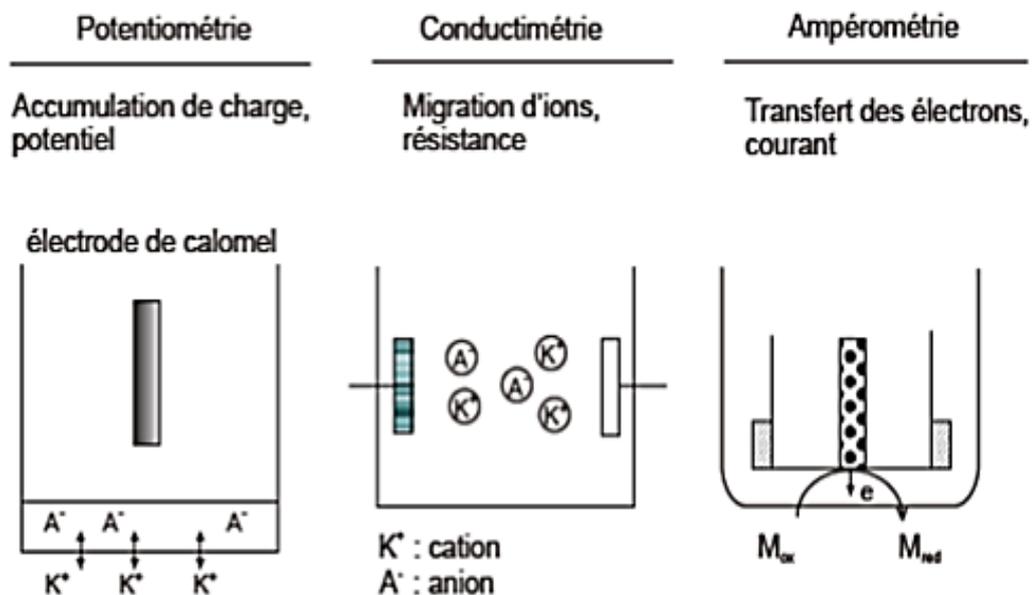


Figure I.13 : Détection électrochimique.

Le capteur potentiométrique et ampérométriques sont les plus répandus mais il y a peu de travaux portant sur les capteurs conductimétrique. Toutefois, depuis les années 1980, les capteurs conductimétrique commencent à être à leur tour de plus en plus utilisés compte tenu de leur facilité d'élaboration [28].

##### I.4.2.1. Les capteurs potentiométriques

Les méthodes potentiométriques sont basées sur une mesure de la différence de potentiel à courant nul, présente entre deux électrodes plongées dans une solution : l'électrode de travail et l'électrode de référence (la loi de Nernst) et qui reliant le potentiel de l'électrode et la

concentration du polluant appartenant à un couple ox/red. La réponse du capteur suit la loi de Nernst [148] :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \times \ln\left(\frac{A_{ox}}{A_{red}}\right) \quad (I.3)$$

Avec ;

E : la différence de potentiel à l'équilibre entre l'électrode de travail et la solution (en V) ;

E<sub>0</sub> : le potentiel standard de l'espèce dosée (en V) ;

R : la constante des gaz parfaits (8,314 J.mol<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>) ;

T : la température en solution (en K) ;

n : le nombre d'électrons échangés ;

F : la constante de Faraday (9,648 456 × 10<sup>4</sup> C/mol) ;

A : l'activité de l'espèce.

Cette technique a l'avantage d'être peu coûteuse, simple d'utilisation et rapide, cependant elle est peu sensible et manque de reproductibilité.

#### **I.4.2.2. Les capteurs conductimétries**

La conductimétrie est une technique basée sur la mesure de la conductance d'une solution électrochimique qui consiste à étudier la variation de la conductivité de la solution générée par la présence des ions en solution. Ils donnent donc une réponse globale caractérisant la concentration totale en ions de la solution. Cette mesure ne peut être effectuée en courant continu, car il se produirait alors une polarisation des électrodes et une électrolyse entraînant une variation de résistance. Il est donc indispensable de réaliser la mesure en courant alternatif de fréquence suffisamment élevée pour éliminer ces effets perturbateurs.

Le grand désavantage de ces capteurs est qu'ils n'ont aucune sélectivité intrinsèque. Ces capteurs conductimétriques détectent toutes les espèces ioniques présentes dans la solution, leur utilisation demande de bien connaître la composition ionique des solutions étudiées pour sortir des informations intéressantes.

#### **I.4.2.3. Les capteurs ampérométriques**

Les capteurs ampérométriques sont basés sur la réponse en courant à l'application d'un potentiel entre une électrode de travail et une contre électrode. Le potentiel imposé provoque une oxydation ou une réduction de l'espèce électro-active analysée qui entraîne l'apparition du

---

courant mesuré [149]. Cette dernière est toutefois limitée à la détection des polluants électroactifs en milieu aqueux [147]. Les techniques d'ampérométrie, de voltammétrie et de polarographie sont basées sur la mesure de courants limites de diffusion d'espèces électroactives.

Les valeurs de courant mesurées sont extrêmement variables : elles dépendent notamment de la quantité d'espèces électroactives, de la surface de l'électrode indicatrice... Elles sont généralement comprises entre quelques picoampères et quelques dizaines de milliampères. Certains capteurs ampérométriques permettent de détecter la teneur en oxygène dans un liquide ou dans un gaz. Les électrodes enzymatiques sont également basées sur la détection ampérométrique.

Les performances analytiques de ces capteurs sont intrinsèquement liées au récepteur, à la nature des matériaux d'électrodes, à leur géométrie [150,147], mais aussi au choix de la méthode électro-analytique et notamment de la technique électrochimique associée (vitesse de balayage, technique pulsée, ...) [147].

#### **I.4.2.4. Les capteurs impédimétriques**

Les capteurs impédimétriques sont basés sur la mesure de l'impédance d'une cellule électrochimique par la technique de spectroscopie d'impédance. Ils s'appliquent avantageusement aux réactions électrochimiques qui permettent un transfert de charges électriques entre l'électrode et l'électrolyte. Lorsque l'analyte est piégé dans la couche sensible du capteur, de faibles variations de conductance et de capacitance peuvent être décelées et l'impédance de l'électrode s'en trouve modifiée.

#### **I.4.3. Les caractéristiques d'un capteur**

Un capteur électrochimique doit répondre à certains nombres de caractères. Les principaux sont les suivants :

##### **a. La sensibilité**

La sensibilité ( $S$ ) est une spécification déterminante dans le choix d'un capteur. Par définition, c'est le rapport de la variation du signal d'un capteur de sortie ( $\Delta S$ ) et celle du mesurande (la concentration en espèce cible  $\Delta m$ ) (Figure I.14), exprimée comme la pente de la régression linéaire du signal de sortie en fonction du signal d'entrée (de la courbe d'étalonnage) : [151]

$$S = \Delta s / \Delta m \quad (I.4)$$

Une sensibilité élevée implique la détection de la plus infime quantité de l'analyte. Elle est directement liée à la variation des caractéristiques du capteur suite à l'interaction de la molécule cible avec le récepteur [152].

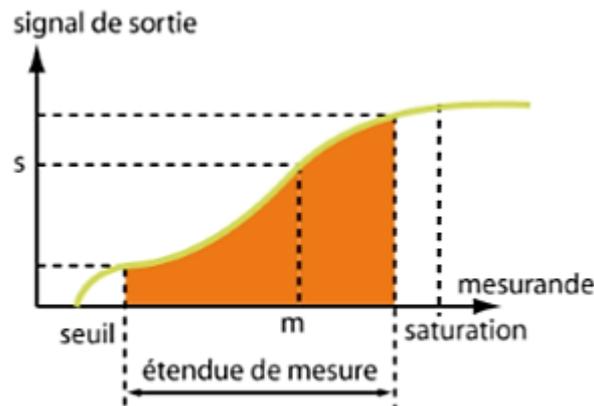


Figure I.14 : Courbe d'étalonnage du capteur [153].

### b. La stabilité

La stabilité est la reproductibilité dans les mêmes conditions de réponse.

### c. La limite de détection (LD) et de quantification (LQ)

La limite de détection (*LD*) d'un capteur est la concentration minimale du composé ou bien la quantité de l'analyte qui produit un signal détectable avec une fiabilité définie et statistiquement différent de celui produit par un blanc dans les mêmes conditions [154].

La limite de détection (*LD*) peut être estimée selon la formule suivante :

$$LD = 3 \times \sigma_B / b \quad (I.5)$$

Où :  $\sigma_B$  est l'écart-type sur les  $n$  mesures de blanc, selon les recommandations de l'IUPAC elle est déterminée à partir de dix mesures.  $b$  est la pente de la droite de régression [151].

La limite de quantification (*LQ*) est la limite inférieure réelle de la gamme linéaire lors de la réalisation de mesures quantitatives. Elle est calculée comme un multiple arbitraire de la limite de détection (*LD*). Les choix les plus fréquents sont ceux dans lesquels le multiplicateur de  $\sigma_B$  est choisi égal à 5, 6 ou 10 [155].

**d. La sélectivité**

La sélectivité est la capacité du système de détection à mesurer un mesurande cible en présence d'autres interférences. Elle est définie généralement comme le rapport de la sensibilité d'un analyte sur la sensibilité d'un autre élément interférent pour des concentrations données [152]. La sélectivité est l'un des paramètres les plus importants car le capteur est souvent utilisé pour détecter l'analyte dans un milieu contenant d'autres espèces interférentes [151].

**e. Le temps de réponse**

Le temps de réponse d'un capteur est défini comme étant le temps requis pour atteindre 90 % de la réponse en régime après mise en contact avec l'espèce cible à détecter. Il dépend de plusieurs paramètres tels que la température de fonctionnement du capteur et la cinétique de réponse à l'analyte. Le temps de réponse d'un capteur pourrait être de quelques secondes à quelques jours aussi. Un bon capteur est supposé avoir un temps de réponse minimum [156].

**f. La durée de vie**

La durée de vie est la période pendant laquelle les caractéristiques du capteur permettent son utilisation avec un degré de précision suffisant (dépend de l'exigence de l'application).

- [1] **P. Griess**, « Preliminary notice on the influence of nitrous acid on amino nitro- und and amino dinitrophenol », *L. Ann. Chem.*, 106 (1858) 123–125.
- [2] **Z. Yassir**, « Arylation du styrène de type Heck par le sel d'aryl diazonium en absence des métaux de transition », Mémoire de master, Université Sidi Mohammed Ben Abdellah, 2015.
- [3] **R. M. Eloffson**, « The polarographic reduction of diazotized aromatic amines », *Can. J. Chem.*, 36 (1958) 1207.
- [4] **M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson, J. M. Savéant, J. Amer**, « Covalent modification of carbon surfaces by grafting of functionalized aryl radicals produced from electrochemical reduction of diazonium salts », *Chem. Soc.*, 114 (1992) 5883.
- [5] **M. Sheng, D. Frurip, D. Gorman, J. Loss**, « Reactive chemical hazards of diazonium salts », *Prevent. Proc.*, 38 (2015) 114–118.
- [6] **F. Le Callonnec**, « Nouveaux développements dans la chimie des sels de diazonium en catalyse organométallique : catalyse hétérogène en milieux aqueux. Chimie organique », Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux, 2014.
- [7] **D. T. Flood**, *Org. Synth.*, 2 (1943) 295–298.
- [8] **M. Barbero, M. Crisma, I. Degani, R. Fochi, P. Perracino**, « New Dry Arene diazonium Salts, Stabilized to an Exceptionally High Degree by the Anion of o-Benzene disulfonimide », *Synthesis*, 8 (1998) 1171–1175.
- [9] **C. Colas, M. Goeldner**, « An Efficient Procedure for the Synthesis of Crystalline Aryl diazonium Trifluoroacetates – Synthetic Applications », *Eur. J. Org. Chem.*, (1999) 1357–1366.
- [10] **V. D. Filimonov, M. Trusova, P. Postnikov, E. A. Krasnokutskaya, Y. M. Lee, H. Y. Hwang, H. Kim, K. W. Chi**, « Unusually stable, versatile, and pure arenediazonium tosylates: their preparation, structures, and synthetic applicability », *Org. Lett.*, 10 (2008) 3961–3964.
- [11] **N. N. Hoa**, « Etude de la réactivité d'électrodes de carbone modifiées par des unités catéchols introduites par réduction de sels de diazonium », Thèse de Doctorat, Université du Maine, 2010.
- [12] **C. Combellas, F. Kanoufi, J. Pinson, F. I. Podvorica**, « Sterically hindered diazonium salts for the grafting of a monolayer on metals », *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 8576–8577.

- [13] **D. Hetemi, V. Noël and J. Pinson**, « Grafting of diazonium salts on surfaces : Application to biosensors », *journal on the technology and science of biosensors*, 10 (2020) 4.
- [14] **A. A. Bondarev, E. V. Naumov, A. Z. Kassanova, E. A. Krasnokutskaya, K. S. Stankevich, V. D. Filimonov**, « First study of the thermal and storage stability of Arenediazonium Triflates comparing to 4-Nitrobenzenediazonium Tosylate and Tetrafluoroborate by calorimetric methods », *Org. Process Res. Dev*, 23 (2019) 2405–2415.
- [15] **A. Berisha, C. Combellas, F. Kanoufi, P. Decorse, N. Oturan, J. Médard, M. Seydou, M. Maurel, J. Pinson**, « Some theoretical and experimental insightson the mechanistic routes leading to the spontaneous grafting of gold surfaces by diazonium salts », *Langmuir*, 33 (2017) 8730–8738.
- [16] **D. Bélanger et J. Pinson**, « electrografting – a powerful method for surface modification », *Chemical society reviews*, 40 (2011) 3995–4048.
- [17] **J. Pinson, F. Podvorica**, « Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts », *Chem. Soc. Rev*, 34 (2005) 429.
- [18] **D. K. Aswal, S. P. Koiry, B. Jusselme, S. K. Gupta, S. Palacin, J. V. Yakhmi**, « Hybrid molecule-on-silicon nanoelectronics: Electrochemical processes for grafting and printing of monolayers », *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures*, 41 (2009) 325–344.
- [19] **Q. Pan, H. Wang, Y. Jiang**, « Covalent modification of natural graphite with lithium benzoate multilayers via diazonium chemistry and their application in lithium ion batteries », *Electrochem. Commun*, 9 (2007) 754–760.
- [20] **C. A. Mitchell, J. L. Bahr, S. Arepalli, J. M. Tour, R. Krishnamoorti**, « Dispersion of functionalized Carbon Nanotubes in Polystyrene », *Macromolecules*, 35 (2002) 8825– 8830.
- [21] **S. T. Gashi, N. M. Daci, F. I. Podvorica, T. Selimi, B. S. Thaçi**, « Effect of the modification time of coal with aryl diazonium salts on the performance of cellulose–acetate coal heterogeneous reverse osmosis membranes », *Desalination*, 240 (2009) 1–8.
- [22] **A. Adenier, M. C. Bernard, M. M. Chehimi, E. Cabet-Deliry, B. Desbat, O. Fagebaume, J. Pinson, F. Podvorica**, « Covalent Modification of Iron Surfaces by Electrochemical Reduction of Aryl diazonium Salts », *J. Am. Chem. Soc*, 123 (2001) 4541–4549.

- [23] **J.J. Gooding**, « Advances in interfacial design for electrochemical biosensors and sensors: Aryl diazonium salts for modifying carbon and metal electrodes », *Electroanalysis*, 20 (2008) 573–582.
- [24] **M. Chehimi**, « Wiley: Aryl diazonium salts: New coupling agents and surface science », 1<sup>er</sup> Edition kindle France, 2012.
- [25] **O. Hamouma**, « Préparation de revêtements de polymères conducteurs fonctionnels sur un support flexible isolant. Application à la détection d'un gaz », Thèse de doctorat, Université A. Mira-Bejaia, 2019.
- [26] **H. Wahl**, « AZOÏQUES », *Encyclopædia Universalis*, 2020.
- [27] **W. Richart**, « Nouvelle stratégie de fonctionnalisation de surfaces l'électrode à base de sels diazonium : application aux capteur à antioxydants », Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2013.
- [28] **R. Hernandez, A. F. Diaz, R. Waltman, J. Bargon**, « Surface characteristics of thin films prepared by plasma and electrochemical polymerizations », *Journal of Physical Chemistry*, 88 (1984) 3353.
- [29] **N. Griete, R. Ahmad, H. Benmehdi, A. Lamouri, P. Decorse, C. Mangeney**, « Elaboration of hybrid silica particles using a diazonium salt chemistry approach », *Colloids Surf. A*, 439 (2013) 145–150.
- [30] **J. C. Schuurman, A. R. McNeill, R. F. Martinez-Gazoni, J. I. Scott, R. J. Reeves, M. W. Allen, A. J. Downard**, « The effect of covalently bonded aryl layers on the band bending and electron density of SnO<sub>2</sub> surfaces probed by synchrotron X-ray photoelectron spectroscopy », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 21 (2019) 17913–17922.
- [31] **A. Adenier, E. Cabet-Deliry, A. Chausse, S. Griveau, F. Mercier, J. Pinson, C. Vautrin-UI**, « Grafting of nitrophenyl groups on carbon and metallic surfaces without electrochemical induction », *Chem. Mater.*, 17 (2005) 491.
- [32] **C. Fave, Y. Leroux, GaeleTrippé, H. Randriamahazaka, V. Noel, J. C. Lacroix**, « Tunable electrochemical switches based on ultrathin organic films », *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (2007) 1890–1891.
- [33] **N. Zouaoui**, « Fonctionnalisation de la surface de plomb pour l'électroréduction du CO<sub>2</sub> », Mémoire du grade de Maître ès sciences (M.Sc), Université du Québec, 2017.

- [34] **B. Ortiz, C. Saby, G. Y. Champagne, and D. Bélanger**, « Electrochemical modification of a carbon electrode using aromatic diazonium salts. 2. Electrochemistry of 4-nitrophenyl modified glassy carbon electrodes in aqueous media », *J. Electroanal. Chem*, 455 (1998) 75–81.
- [35] **C. Saby, B. Ortiz, G.Y. Champagne, and D. Bélanger**, « Electrochemical modification of glassy carbon electrode using aromatic diazonium salts. 1. blocking effect of 4-Nitrophenyl and 4-Carboxyphenyl groups », *Langmuir*, 13 (1997) 6805–6813.
- [36] **G. Liu, J. Liu, T. Böcking, P. K. Eggers, and J. J. Gooding**, « The modification of glassy carbon and gold electrodes with aryl diazonium salt: The impact of the electrode materials on the rate of heterogeneous electron transfer », *Chem. Phys*, 319 (2005) 136–146.
- [37] **J. R. Lomeda, C. D. Doyle, D. V. Kosynkin, W. F. Hwang, and J. M. Tour**, « Diazonium functionalization of surfactant-wrapped chemically converted graphene sheets », *J. Am. Chem. Soc*, 130 (2008) 16201–16206.
- [38] **J. L. Bahr, J. Yang, D. V. Kosynkin, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, and J. M. Tour**, « Functionalization of carbon nanotubes by electrochemical reduction of aryl diazonium salts: A bucky paper electrode », *J. Am. Chem. Soc*, 123 (2001) 6536–6542.
- [39] **C. Mangeney, Z. Qin, S. A. Dahoumane, A. Adenier, F. Herbst, J.P. Boudou, J. Pinson and M. M. Chehimi**, « Electroless ultrasonic functionalization of diamond nanoparticles using aryl diazonium salts », *Diam. Relat. Mater*, 17 (2008) 1881–1887.
- [40] **B. Chen, A. K. Flatt, H. Jian, J. L. Hudson, and J. M. Tour**, « Molecular grafting to silicon surfaces in air using organic triazenes as stable diazonium sources and HF as a constant hydride-passivation source », *Chem. Mater*, 17 (2005) 4832–4836.
- [41] **M. C. Bernard, A. Chausse, E. Cabet-Deliry, M. M. Chehimi, J. Pinson, F. Podvorica and C. Vautrin-U**, « Organic layers bonded to industrial, coinage, and noble metals through electrochemical reduction of aryl diazonium salts », *Chem. Mater*, 15 (2003) 3450–3462.
- [42] **K. Kikukawa, K. Nagira, F. Wada, and T. Matsuda**, « Reaction of diazonium salts with transition metals-III », *Tetrahedron*, 37 (1981) 31–36.
- [43] **G. Liu, T. Böcking, and J. J. Gooding**, « Diazonium salts: Stable monolayers on gold electrodes for sensing applications », *J. Electroanal. Chem*, 600 (2007) 335–344.

- [44] **A. E. Radi, X. Muñoz-Berbel, M. Cortina-Puig, and J. L. Marty**, « Novel protocol for Covalent immobilization of horseradish peroxidase on Gold Electrode Surface », *Electroanalysis*, 21 (2009) 696–700.
- [45] **A. Adenier, M. C. Bernard, M. M. Chehimi, E. Cabet-Deliry, B. Desbat, O. Fagebaume, J. Pinson and F. Podvorica**, « Covalent Modification of Iron Surfaces by Electrochemical Reduction of Aryl diazonium Salts », *J. Am. Chem. Soc.*, 123(2001) 4541–549.
- [46] **C. Bureau and J. Pinson**, « Method for modifying insulating or semiconductive surfaces, and resulting products », Patent EP1948720, 2007.
- [47] **C. Combellas, A. Fuchs, F. Kanoufi, D. Mazouzi, and S. Nunige**, « Surface modification of halogenated polymers. 6. Graft copolymerization of poly(tetrafluoroethylene) surfaces by polyacrylic acid », *Polymer (Guildf)*, 45 (2004) 4669–4675.
- [48] **R. Bangle, R. N. Sampaio, L. Troian-Gautier, and G. J. Meyer**, « Surface grafting of Ru(II) diazonium-based sensitizers on metal oxides enhances alkaline stability for solar energy conversion », *ACS Applied Materials & Interfaces, Mater. Interfaces*, 10 (3) (2018) 3121–3132.
- [49] **X. Tuan le, G. Zeb, P. Jégou, T. Berthelot**, « Electrogreffage d'acier inoxydable par le sel de diazonium de l'acide 4-aminobenzylphosphonique », *Electrochimica Acta*, 71 (2012) 66–72.
- [50] **A. Chausse, M. M. Chehimi, N. Karsi, J. Pinson, F. Podvorica, and C. Vautrin-UI**, « The Electrochemical reduction of diazonium salts on iron electrodes. The formation of covalently bonded organic layers and their effect on corrosion », *Chem. Mater*, 14 (2002) 392–400.
- [51] **A. Benedetto, M. Balog, P. Viel, F. le Derf, M. Sallé, S. Palacin**, « L'électro-réduction des sels de diazonium sur l'or : pourquoi observe-t-on des pics multiples ? », *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 7117–7122.
- [52] **J. Haccoun, C. Vautrin-UI, A. Chaussé, A. Adenier**, « Electrochemical grafting of organic coating onto gold surfaces: influence of the electrochemical conditions on the grafting of nitrobenzene diazonium salt », *Progress in Organic Coating*, 63 (2008) 18–24.

- [53] **A. Jacques, S. Devillers, J. Delhalle, Z. Mekhalif**, « Electrografting of in situ generated pyrrole derivative diazonium salt for the surface modification of nickel », *Electrochimica Acta*, 109 (2013) 781-789.
- [54] **Z. Xia, F. Leonardi, M. Gobbi, Yi Liu, V. Bellani, A. Liscio, A. Kovtun, R. Li, X. Feng, E. Orgiu, P. Samorì, E. Treossi, V. Palermo**, « Electrochemical functionalization of graphene at the nanoscale with self-assembling diazonium salts », *ACS. Nano*, 10 (7) (2016) 7125–7134.
- [55] **X. Tuan Le, G. Zeb, P. Jegou, T. Berthelo**, « Electrografting of stainless steel by the diazonium salts of 4-aminobenzenylphosphonic acid », *Electrochimica Acta*, 71 (2012) 66–72.
- [56] **C. Rinfra**, « Greffage de polyoxométallates hybridées sur surfaces planes », Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2014.
- [57] **O. Hamouma, N. Kaur, D. Oukil, A. Mahajan, M.M. Chehimi**, « Paper strips coated with polypyrrole-wrapped carbon nanotube composites for chemi-resistive gas sensing », *Synthetic Metals*, 258 (2019) 116223.
- [58] **O. Hamouma, D. Oukil, M. Omastová, M. M. Chehimi**, « Flexible paper@carbon nanotube@polypyrrole composites: The combined pivotal roles of diazonium chemistry and sonochemical polymerization », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 538 (2018) 350–360.
- [59] **M. Lo, R. Pires, K. Diaw, D. Gningue-Sall, M. A. Oturan, J. J. Aaron, M. M. Chehimi**, « Diazonium salts: versatile molecular glues for sticking conductive polymers to flexible Electrodes », *Surfaces*, 1 (2018) 43–58.
- [60] **O. F. Unal, A. Y, D. Ekinci**, « synthesis of gold nanoparticles on diazonium-generated heteroaryl films and their electrocatalytic activities », *Electrochimica Acta*, 290 (2018) 474–486.
- [61] **P. Actis, G. Caulliez, G. Shul, M. Opallo, M. Mermoux, B. Marcus, R. Boukherroub, S. Szunerits**, « Functionalization of glassy carbon with diazonium salts in ionic liquids », *Langmuir*, 24 (2008) 6327–6333.
- [62] **A. Mesnage, X. Lefèvre, P. Jégou, G. Deniau, S. Palacin**, « Spontaneous grafting of diazonium salts: chemical mechanism on metallic surfaces », *Langmuir ACS. J. Surf. Colloids*, 28 (2012) 11767–11778.

- [63] **N. Marshall, J. Locklin**, « Reductive Electrografting of Benzene (p-Bisdiazonium Hexafluorophosphate): A simple and effective protocol for creating diazonium-Functionalized thin films », *Langmuir*, 27 (2011) 13367–13373.
- [64] **A. Laforgue, T. Addou, D. Bélanger**, « Characterization of the deposition of organic molecules at the Surface of Gold by the Electrochemical Reduction of Aryl diazonium Cations », *Langmuir*, 21 (2005) 6855–6865.
- [65] **Belmont, A. James. (Action, MA) Alicia, M. Robert. (Berlin, MA), P. Gollin. (Chelmsford, MA)**, « Reaction of carbon black with diazonium salts, resultant carbon black products and their uses », United States patent. d, 5 (1998) 851–280.
- [66] **A. Houmed**, « Greffage chimique et électrochimique de nanoparticules d'or : Vers des capteurs plus sensibles », Thèse de Doctorat, Université de Franche-Comté, 2014.
- [67] **O. Guselnikova, P. Postnikove, R. Elashnikov, M. Trusova, Y. Kalachyova, M. Libansky, J. Barek, Z. Kolska, V. Svorcik**, « Modification of the surface of an Au and Ag plasmonic thin film by diazonium chemistry : evaluation of structure and properties », *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 516 (2017) 274–285.
- [68] **S. E. Bustamante, S. Vallejos, B. SolPascual-Portal, M. Asunción, A. Mendia, B. L.Rivas, F. C. García, J. M. García**, « Polymeric films contain chemically anchored and long-term stable diazonium salts as colorimetric sensors », *Journal of Hazardous Materials*, (2019) 725–732.
- [69] **D. Kosynkin, T. M. Bockman, J. K. Kochi**, « Thermal (Iodide) and photoinduced electron-transfer catalysis in biaryl synthesis via aromatic arylations with diazonium salts », *Journal of the American Chemical Society*, 119 (1997) 4846–4855.
- [70] **M. Bouriga, M. M. Chehimi, C. Combellas, P. Decorse, F. Kanoufi, A. Deronzier, J. Pinson**, « Sensitized photografting of diazonium salts by visible light », *Chemistry of Materials*, 25 (2012) 9097.
- [71] **M. Busson, A. Berisha, C. Combellas, F. Kanoufi, J. Pinson**, « Photochemical grafting of diazonium salts on metals », *Chemical Communications*, 47 (2011) 12631–12633.
- [72] **W. Zhao, B. Tong, Y. Pan, J. Shen, J. Zhi, J. Shi, Y. Dong**, **Fabrication**, « Electrochemical, and optoelectronic properties of layer-by-layer films based on (Phthalocyaninato) ruthenium(II) and triruthenium dodecacarbonyl bridged by 4,4'-Bipyridine as ligand », *Langmuir*, 25 (2009) 11796–11801.

- [73] **Y. Pan, B. Tong, J. Shi, W. Zhao, J. Shen, J. Zhi, Y. Dong**, « Fabrication, characterization, and optoelectronic properties of layer-by-layer films based on terpyridine-modified mwcnts and ruthenium(III) Ions », *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 8040–8047.
- [74] **Z. Adjou & S. Saadi**, « Synthèse et caractérisation des copolymères conducteurs ((PPySDS /PPy) et (PANI/ PPy)) déposés sur un substrat en papier. Application à l'oxydation des sulfites et à la réduction des nitrates », *Mémoire de Master, Université A. Mira-Bejaia*, 2016.
- [75] **H. Shirakawa, E. J. Lowis, A. G. Mac. Diarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, J. Chem**, « Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub> », *Soc. Chem. Commun*, 16 (1977) 578.
- [76] **O. Grari**, « Amélioration des propriétés physico-chimiques et anticorrosives du revêtement de poly pyrrole électro déposé sur l'acier inoxydable 304 », *Thèse de Doctorat, Université de Tunis El-Manar et de l'Université de Franche-Comté*, 2015.
- [77] **A. Benali**, « Synthèse et caractérisation électrochimique du poly pyrrole. Application comme primaire », *Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara-Boumerdes*, 2009.
- [78] **K. Haddad & A. Guenaoui**, « Synthèse sonochimique et caractérisation d'un film de poly pyrrole déposé sur un support en papier décoré de nanotubes de carbone. Etude de son activité électrocatalytique », *Mémoire de Master, Université A. Mira-Bejaia*, 2018.
- [79] **O. Bouriche**, « Synthèse par voie électrochimique du poly(N-Vinylcarbazole/TiO<sub>2</sub>) et du copolymère (N-Vinylcarbazole/Aniline) /TiO<sub>2</sub> et caractérisation morphologique, optique et étude de leur comportement électrochimique », *Thèse de Doctorat, Université de Tours*, 2018.
- [80] **Y. Hattab**, « Etude de l'évolution des propriétés électriques et thermiques de nanocomposites polymères Argiles en milieux agressifs », *Thèse de Doctorat, Université d'Oran Mohamed Boudiaf*.
- [81] **A. Fakhri**, « Synthèse par voie électrochimique de nanostructures de polymères conducteurs sans emploi d'une matrice support. Applications aux (bio)capteur », *Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie*, 2014.
- [82] **M. Yemouna**, « Synthèse et caractérisation des polymères conducteurs composites Poly pyrrole/Maghnite », *Mémoire de Magister, Université Oran Es-Senia*.

- [83] **N. Brinis**, « Application des polymères conducteurs à l'inhibition de la corrosion de l'acier : Synthèse d'inhibiteurs solubles et élaboration de revêtements auto-cicatrisant », Mémoire de Magister, Université A. Mira-Bejaia, 2009.
- [84] **G. M. Morales, M.C. Miras et C. Babero**, « Anion effects on aniline polymerisation », *Synth. Met.*, 101 (1999) 686.
- [85] **A. Yasuda, T. Shimidzu**, « Chemical and electrochemical analyses of polyaniline prepared with  $\text{FeCl}_3$  », *Synth. Met.*, 61 (1993) 239–245.
- [86] **Y. Kudoh**, « Properties of polypyrrole prepared by chemical polymerization using aqueous solution containing  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  and anionic surfactant », *Synth. Met.*, 79 (1996) 17-22.
- [87] **A. Hamam, D. Oukil, A. Dib, H. Hammache, L. Makhloufi, and B. Saidani**, « polypyrrole coated cellulosic substrate modified by copper oxide as electrode for nitrate electroreduction », *Surface Review and Letters*, 22 (2015) 1550065.
- [88] **R. Aitout, A. Belgaid, L. Makhloufi, B. Saidani**, « Synthesis of conducting poly-ortho-methoxy-aniline films onto an inert support (Plexiglas) and their modification with gold by cementation: Electrocatalytic tests versus oxidation of hydrazine and proton reduction », *React. Funct. Polym.*, 66 (2006) 373.
- [89] **A. Hamam**, « Réactivité électrochimique des électrodes composites (polymères conducteurs, catalyseurs) appliquées à l'électrocatalyse et à la dépollution », Thèse de Doctorat, Université A. Mira-Bejaia, 2019.
- [90] **M. Bazzaoui**, « Electrosynthèse de films de poly pyrrole sur substrat Zingués en milieu organique Nitrobenzène, acétonitrile et carbonate de prophyllène et en solution aqueuse de tartrate de sodium. Caractérisation structurale et évaluation des propriétés des revêtements », Thèse de Doctorat, Université de Porto, 2002.
- [91] **D. Oukil**, « Préparation d'un capteur électrochimique à base d'une électrode de fer modifiée par un film de  $\text{PPy}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$ . Application à la détection de l'acide ascorbique et de l'acide urique », Thèse de Doctorat, Université A. Mira-Bejaia, 2007.
- [92] **M. Coulibaly, M. El Rhazi**, « Les polymères conducteurs », *Technologie de laboratoire* 3 (2008) 12.
- [93] **Y.E. Whang, J.H. Han, H.S. Nalwa, T. Watanabe, and S. Miyata**, « Chemical synthesis of highly electrically conductive polymers by control of oxidation potential », *Synthetic Metals*, 43 (1991) 3043–3048.

- [94] **S. Gottersfeld, F. Uribe, and A.S.P. Armes**, « The application of a polypyrrole precoat for the metallization of printed circuit boards », *Journal of the Electrochemical Society*, 1 (1992) 14–15.
- [95] **F. Nessark**, « Elaboration et caractérisation d'électrodes modifiées par des films de polypyrroles : Application en biocapteur », Thèse de Doctorat en génie électrochimique, Université Ferhat Abbas Sétif 1, 2018.
- [96] **K. Guerchouche, E. Herth, L. E. Calvet, N. Roland, and C. Loyez**, « Conductive polymer based antenna for wireless green sensors applications », *Microelectronic Engineering*, 182 (2017) 46–52.
- [97] **N. K. Guimard, N. Gomez, and C. E. Schmidt**, « Conducting polymers in biomedical engineering », *Progress in Polymer Science*, 32 (2007) 876–921.
- [98] **B. Bideau**, « Développement d'un composite Polypyrrole-Nanocellulose », Thèse du Doctorat en sciences et génie des matériaux lignocellulosique, Université du Québec à Trois-Rivières, 2017.
- [99] **M. Wysocka-Zolopaand, K. Winkler**, « Electrochemical synthesis and properties of conical polypyrrole structures », *Electrochimica Acta*, 258 (2017) 1421–1434.
- [100] **J. M. Pringle, J. Efthimiadis, P. C. Howlettetal**, « Electrochemical synthesis of polypyrrole in ionic liquids », *Polymer*, 45 (2004) 1447–1453.
- [101] **Z. D. Kojabad and S. A. Shojaosadati**, « Chemical synthesis of polypyrrole nanostructures: optimization and applications for neural microelectrodes », *Materials & Design*, 96 (2016) 378–384.
- [102] **M. Omastová, M. Trchová, J. Kovářová, and J. Stejskal**, « Synthesis and structural study of polypyrroles prepared in the presence of surfactants », *Synthetic Metals*, 138 (2003) 447–455.
- [103] **D.V. Kalvakolanu**, « Twenty-five years of Cytokine: on a forward path to exciting discoveries of pathological mechanisms and therapeutics », *Cytokine*, 98 (2017) 1–3.
- [104] **B. Khaniche**, « Préparation et caractérisation d'un matériau d'électrode à base d'un semi-conducteur modifié par un film de polymère fonctionnalisé et contenant des particules métalliques », Thèse de Doctorat en sciences chimie appliquée, Université Ferhat Abbas-Sétif 1, 2015.

- [105] **D. Kumer, R. C. Sharma**, « Advances in conductive polymers », *Eur. Polym. J.*, 34 (1998) 1053–1060.
- [106] **A. D. Dall’Olio, G. Dascola, V. Varacca, V. Bocchi**, *Comptes. Rendus de l’Académie des sciences série*, 267 (1968) 433.
- [107] **A. Angel**, L. Alessandri, *Gazzetta*, 3 (1916) 283.
- [108] **S. Paul**, « Polypyrrole (Formation and Use) », Recherche et développement pour la défense Canada, 2005.
- [109] **F. Elodi**, « Microscopie électrochimique pour l’élaboration et la caractérisation de bio-assemblages sur électrode : application aux biopuces », Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble I, 2005.
- [110] **B. François**, « Les polymères conducteurs : synthèse et dopage par voie chimique », *GFP*, 9 (1993) 87.
- [111] **A. F. Diaz, J. C. Lacroix**, « Synthesis of electroactive/conductive polymer films: electrooxidation of heteroaromatic compounds », *New Journal of Chemistry*, 12 (1988) 171–180.
- [112] **P. G. Pickup**, « Modern Aspects of Electrochemistry », Edité par R. E. White, J. O. M. Bockris, B.E. Conway, Kluwer Academic, Plenum Publishers, 33 (1999) 549–597.
- [113] **H. Ait Sellamet, D. Slimani**, « Modification d’une électrode d’acier par un film de polypyrrole et de ferrocyanure (PPy/FCN/Acier) et son utilisation dans la détermination de l’acide ascorbique », Mémoire d’Ingénieur d’état en génie chimique, Université A. Mira-Bejaia, 2005.
- [114] **M. Toupin, D. Belanger**, « Spontaneous Functionalization of Carbon Black by Reaction with 4-Nitrophenyldiazonium Cations », *Langmuir*, 24 (2008) 1910–1917.
- [115] **B. Benobeidallah, K. Maredj**, « Préparation d’électrodes à base de polypyrrol (PPy), modifié et non modifiés par des particules d’or, et de ply (acide p-aminobenzéne sulfonique) (PABS) et Application dans l’électrocatalyse de la réaction de réduction de l’oxygène », Mémoire de Master, Université A. Mira-Bejaia, 2011.
- [116] **J. Prejza, I. Lundstrom, T. Skotheim, J. Electrochem, Soc**, 129 (1982) 1685-1689.

- [117] **F. Charef**, « Matériau d'électrode à base du carbone modifié par un film de polymère et contenant du bioxyde de Manganèse », Diplôme de Magister, Université Ferhat Abbas de Sétif, 2011.
- [118] **P. Peerce and A. J. Bard, J. Electroanal. Chem.**, « Polymer films on electrodes: Part II. Film structure and mechanism of electron transfer with electrodeposited poly(vinylferrocene) », *Chem*, 112 (1980) 97.
- [119] **G. J. Patriarche, J. M. Kauffmann and J. C. Vire**, « Électrochimie de substances médicamenteuses en utilisant de nouveaux modèles d'électrodes modifiées », *Journal of pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 1 (1983) 469–474.
- [120] **E. Asghari, S. Malekian**, « Improvement of the electrocatalytic performance of platinum-free hierarchical Cu/polypyrrole/NiOx anode for methanol oxidation via changing the morphology of polypyrrole sublayer by self-assembled pyrrole monomers and overoxidation », *Synthetic Metals*, 229 (2017) 57–64.
- [121] **D. Oukil, L. Makhloufi, B. Saidani**, « Preparation of polypyrrole films containing ferrocyanide ions deposited onto thermally pre-treated and untreated iron substrate: Application in the electroanalytical determination of ascorbic acid », *Sensors and Actuators B*, 123 (2007) 1083–1089.
- [122] **D. Oukil, L. Benhaddad, R. Aitout, L. Makhloufi, F. Pillier, B. Saidani**, « Electrochemical synthesis of polypyrrole films doped by ferrocyanide ions onto iron substrate: Application in the electroanalytical determination of uric acid », *Sensors and Actuators B: Chemical*, 204 (2014) 203–210.
- [123] **P. Manusha, S. Senthilkumar**, « Design and synthesis of phenothiazine based imidazolium ionic liquid for electrochemical nonenzymatic detection of sulfite in food samples », *Journal of Molecular Liquids*, 301 (2020) 112412.
- [124] **M. Araoune, N. Chouchou**, « Elaboration d'électrodes à pâte de carbone modifiée par des catalyseurs de cobalt et cuivre supportés. Application à la détection électrocatalytique de l'acide urique et des sulfites », Mémoire de Master, Université A. Mira- Bejaia, 2015.
- [125] **P. Allongue, M. Delamar, B. Desbat, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson, 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*, 119 (1997) 201–207.

- [126] **A. Adenier, E. Cabet-Deliry, T. Lalot, J. Pinson, F. Podvorica**, « Attachment of Polymers to Organic Moieties Covalently Bonded to Iron Surfaces », *Chem. Mater.*, 14 (2002) 4576.
- [127] **R. L. Mc. Creery**, «Molecular Electronic Junctions», *Chem. Mater.*, 16 (2004) 4477.
- [128] **D. K. Aswal, S. P. Koiry, B. Jousset, S. K. Gupta, S. Palacin, J. V. Yakhmi**, « Hybrid molecule-on-silicon Nano electronics: Electrochemical processes for grafting and printing of monolayers », *Phys. E*, 41(2009) 325.
- [129] **Y. Oztekin, M. Tok, H. Nalvuran, S. Kiyak, T. Gove, Z. Yazicigil, A. Ramanaviciene, A. Ramanavicius**, « Electrochemical modification of glassy carbon electrode by poly-4-nitroaniline and its application for determination of copper(II) », *Electrochimica Acta*, 56 (2010) 387–395.
- [130] **Z. Üstündağ, A. O. Solak**, « EDTA Modified Glassy Carbon Electrode: Preparation and Characterization », *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 6426–6432.
- [131] **T. Menanteau**, « Contrôle de la fonctionnalisation par réduction des sels de diazonium via le piégeage radicalaire », Thèse de Doctorat Chimie théorique et/ou physique, Université d'Angers, 2016.
- [132] **H.A. Ho, M. Leclerc**, « New colorimetric and fluorometric chemosensor base on a cationic polythiophene derivative for iodine-specific detection», *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 4412– 4413.
- [133] **Y. G. Kim, L. A. Samuelson, J. Kumar, S. K. Tripathy**, « Carboxylated polythiophene: polymer biosensors in liquid and solid states», *J. Macromol. Sci. Part A*, 39 (2002) 1127–1136.
- [134] **L. Chen, D. W. McBranch, H. L. Wang, R. Helgeson, F. Wudl, D. G. Whitten**, « Highly sensitive biological and chemical sensors based on reversible fluorescence quenching in a conjugated polymer», *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 96 (1999) 12287–12292.
- [135] **P. S. Heeger, A. Heeger**, « Making sense of polymer-based biosensors», *J. Proc. Nat. Acad. Sci.*, 96 (1999) 12219–12221.

- [136] **F. He, Y. L. Tang, S. Wang, Y. L. Li, D. B. Zhu**, « Fluorescent Amplify recognition for DNA G-Quarruplex folding with a cationic conjugated polymer: a platform for homogeneous potassium detection », *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 12343–12346.
- [137] **U. Lange, N. V. Roznyatovskaya, V. M. Mirsky**, « Conducting polymers in chemical sensors and arrays », *Anal.Chim. Acta*, 614 (2008) 1–26.
- [138] **X. Song, H. I. Wang, J. Shi, J. W. Park, B. I. Swanson**, « Conjugated polymers as efficient fluorescence quenchers and their applications for bioassays », *Chem. Mater.*, 14 (2002) 2342–2347.
- [139] **B. Liu, W. L. Yu, J. Pei, S. Y. Liu, Y. H. Lai, W. Huang**, « Design and synthesis of bipyridyl-containing conjugated polymers: effect of polymer rigidity on metal ion sensing », *Macromolecules*, 34 (2001) 7932–7940.
- [140] **N. Patterson, A. Ignaszak**, « Modification of glassy carbon with polypyrrole through an aminophenyl linker to create supercapacitive materials using bipolar electrochemistry », *Electrochem. Commun.*, 93 (2018) 10–14.
- [141] **P. Viel, X.T. Le, V. Huc, J. Bar, A. Benedetto, A. Le Goff, A. Filoramo, D. Alamarguy, S. Noël, L. Baraton, et al**, « Covalent grafting onto self-adhesive surfaces based on aryl diazonium salt seed layers », *J. Mater. Chem.*, 18 (2008) 5913–5920.
- [142] **O. Alageel, M. N. Abdallah, Z. Y. Luo, J. Del-Rio-Highsmith, M. Cerruti, F. Tamimi**, « Bonding metals to poly (methyl methacrylate) using aryl diazonium salts », *Dent. Mater.*, 31 (2015) 105–114.
- [143] **M. Lo, M. Seydou, A. Bensghaïer, R. Pires, D. Gningue-Sall, J. J. Aaron, Z. Mekhalif, J. Delhalle, M. M. Chehimi**, « Polypyrrole-wrapped carbon nanotube composite films coated on diazonium-modified flexible ITO sheets for the electroanalysis of heavy metal ions », *Sensors*, 20 (2020) 580.
- [144] **M. Lo**, « Chimie interfaciale des sels de diazonium dans la conception de polypyrroles adhérents sur des électrodes ITO flexibles pour la détection sélective d'ions métalliques à l'état de traces dans l'eau », Thèse de Doctorat, Université Cheikh antadiop, 2018.
- [145] **F. Razzaghi, C. Debiemme-Chouvy, F. Pillier, H. Perrot, et O. Sel**, « Ion intercalation dynamics of electrosynthesized mesoporous WO<sub>3</sub> thin films studied by multi-scale coupled electrogravimetric methods », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17 (2015) 14773–14787.

- [146] **F. Escobar-Teran, A. Arnau, J. V. Garcia, Y. Jiménez, H. Perrot, et O. Sel**, « Gravimetric and dynamic deconvolution of global EQCM response of carbon nanotube based electrodes by Ac-electrogravimetry », *Electrochem. Commun.*, 70 (2016) 73–77.
- [147] **D. Pally**, « Fonctionnalisation électrochimique de matériaux carbonés : application à la détection de micropolluants métalliques : nickel et plomb », Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, 2016.
- [148] **M. J. Pezard**, « Synthèse d'électrodes carbonées pour la détection électrochimique et insertion dans un système micro fluïdique », Thèse de Doctorat, Ecole centrale de Lyon, 2015.
- [149] **N. R. Stradiotto, H. Yamanaka, M. V. B. Zanoni**, « Electrochemical sensors: a powerful tool in analytical chemistry », *J. Braz. Chem. Soc.*, 14 (2003) 159–173.
- [150] **F. Bedioui, S. Griveau**, « Voltampérométrie sur électrode solide : Diverses géométries d'électrode », *Technique de l'ingénieur*, 1 (2009) 2129.
- [151] **L. Oularbi**, « Etude de nanocomposites polypyrrole/nanoparticule de carbone par impédance électrochimique et Ac-électrogravimétrie : application aux capteurs électrochimiques », Thèse de Doctorat de Physico-chimie des matériaux et électrochimie, Université Hassan II de Casablanca Ecole doctorale ED 388 Laboratoire interfaces et systèmes et électrochimiques, (LISE)-UMR8235 & Laboratoire Matériaux Membrane et Environnement, (L2ME), 2018.
- [152] **R. Lamari**, « Développement de capteurs électrochimiques pour la détection du m-crésol en phase aqueuse », Thèse de Doctorat, Université Bordj Badji Mokhtar Annaba, 2018.
- [153] **A. Sbartaï**, « Conception et développement de nouveaux microcapteurs chimiques pour la détection des métaux lourds dans les eaux », Thèse de Doctorat, Université Bordj Badji Mokhtar Annaba, 2014.
- [154] **J. T Rotruck, A. L Pope, H. E Ganther et al**, « Selenium: biochemical role as a component of glutathione peroxydase », *Science*, 179 (1973) 588–590.
- [155] **Y. Li et Y. Fan**, « Doping competition of anions during the electropolymerization of pyrrole in aqueous solutions », *Synth. Met.*, 79 (1996) 225–227.
- [156] **G. B. Street et al**, « Preparation and characterization of neutral and oxidized polypyrrole films », *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 83 (1982) 253–264.

## Références bibliographiques

---

[157] **G. P. Lockitch, L. T. K. Taylor, A. G. F. Wong et al**, « Cardiomyopathy associated with nonendemic selenium deficiency in a Caucasian adolescent », *Am. J. Clin. Nutr.*, 52 (1990) 572–577.

---

# **CHAPITRE II**

## **Techniques d'étude et de caractérisation**

---

Dans cette partie nous présentons les différentes conditions et dispositifs expérimentaux nécessaires pour la préparation des électrodes modifiées de type «Substrat-Aryle» et «Substrat-Aryle-PPy», ainsi que les différentes techniques de greffage et de caractérisation des couches aryles diazonium et des couches PPy, à savoir les techniques électrochimiques (Voltamétrie cyclique (VC), chronoampérométrie, chronopotentiométrie, spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), voltampérométrie différentielle à onde carrée (SWV) et la voltamétrie différentielle pulsée (VDP)) et les techniques de caractérisation physico-chimiques (XPS, EDX, IR, MEB, AFM et UV-Visible).

## II.1. Conditions expérimentales

### II.1.1. Préparation des électrodes « Substrat-Aryle-PPy »

#### ➤ *Modification de surfaces par électroréduction des sels de diazonium*

La réduction électrochimique peut s'effectuer à partir de sels d'aryldiazonium produits *in situ*. La diazotation de l'amine correspondante est alors réalisée directement dans la cellule électrochimique en milieu aqueux acidifié en présence de nitrite de sodium [1] et en présence du substrat à modifier. La modification de la surface d'électrode est aussi efficace à partir d'un sel d'aryldiazonium produit *in situ* qu'à partir de sels de diazonium isolés. Pour les amines aromatiques insolubles en milieu aqueux acide, il est également possible de générer le sel d'aryldiazonium en milieu organique (acétonitrile généralement) en présence d'un grand excès d'alkylnitrites [2].

Les couches d'aryles sont généralement électrogreffées par voltamétrie cyclique (VC) ou par chronoampérométrie à un potentiel un peu plus négatif que le potentiel de réduction du sel de diazonium correspondant dans la VC (+ 0,2 à - 0,5 V/ECS) [3,4], pour une courte durée (moins d'une minute). Cette durée d'électrogreffage est suffisante pour une bonne adhérence du polypyrrole sans induire tout effet bloquant majeur qui gêne le dépôt du polymère [5,6].

Les électrodes modifiées obtenues sont ensuite rincées successivement à l'eau Milli-Q ou l'eau distillée puis passées aux ultrasons dans une solution d'eau/éthanol, pendant 2 à 3 minutes pour éliminer les impuretés accrochées à la surface.

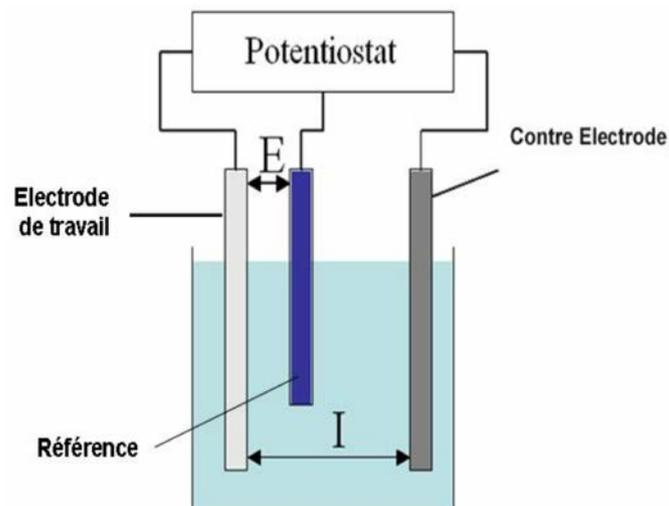
#### ➤ *Electrodéposition de PPy sur les surfaces modifiées*

L'électrodéposition des films PPy sur les substrats préalablement modifiés avec les couches d'aryles se fait le plus souvent par oxydation dans un milieu aqueux (ou organique) contenant

du pyrrole en présence ou en absence d'un dopant. L'électropolymérisation peut s'effectuer par différentes modes électrochimiques (Voltamétrie cyclique, potentiostatique, galvanostatique,...).

### II.1.2. Cellule électrochimique

Les réactions de synthèse et de greffage électrochimique des couches aryles des sels de diazonium et du PPy sur des substrats conducteurs ou semi-conducteurs s'effectuent en général dans une cellule d'électrolyse comportant trois électrodes : une électrode de travail, une contre électrode et une électrode de référence. Les trois électrodes sont plongées dans l'électrolyte d'étude (Figure II.1).



**Figure II.1** : Schéma d'une cellule électrochimique à trois électrodes.

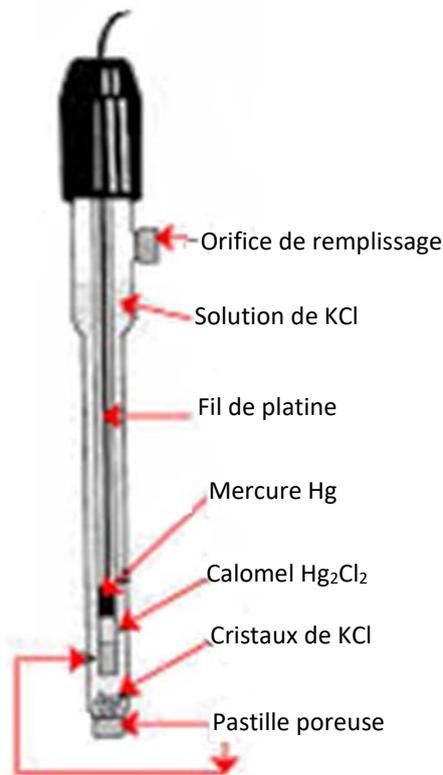
#### a) Electrode de travail (ET)

L'électrode de travail est généralement constituée d'un support conducteur (métaux, semi-conducteurs, carbone vitreux, etc...) modifié avec des couches d'aryldiazonium et revêtu d'une couche de PPy.

#### b) Electrode de référence (ER)

Le potentiel  $E$  de l'électrode de travail est repéré par rapport à une électrode de référence au calomel saturée (ECS) en chlorure de potassium (KCL) (Figure II.2) ou une électrode en chlorure d'argent saturée en chlorure de potassium (Ag/AgCl). Elle est placée le plus près

possible de l'électrode de travail pour minimiser la chute ohmique que peut provoquer la résistance de l'électrolyte.



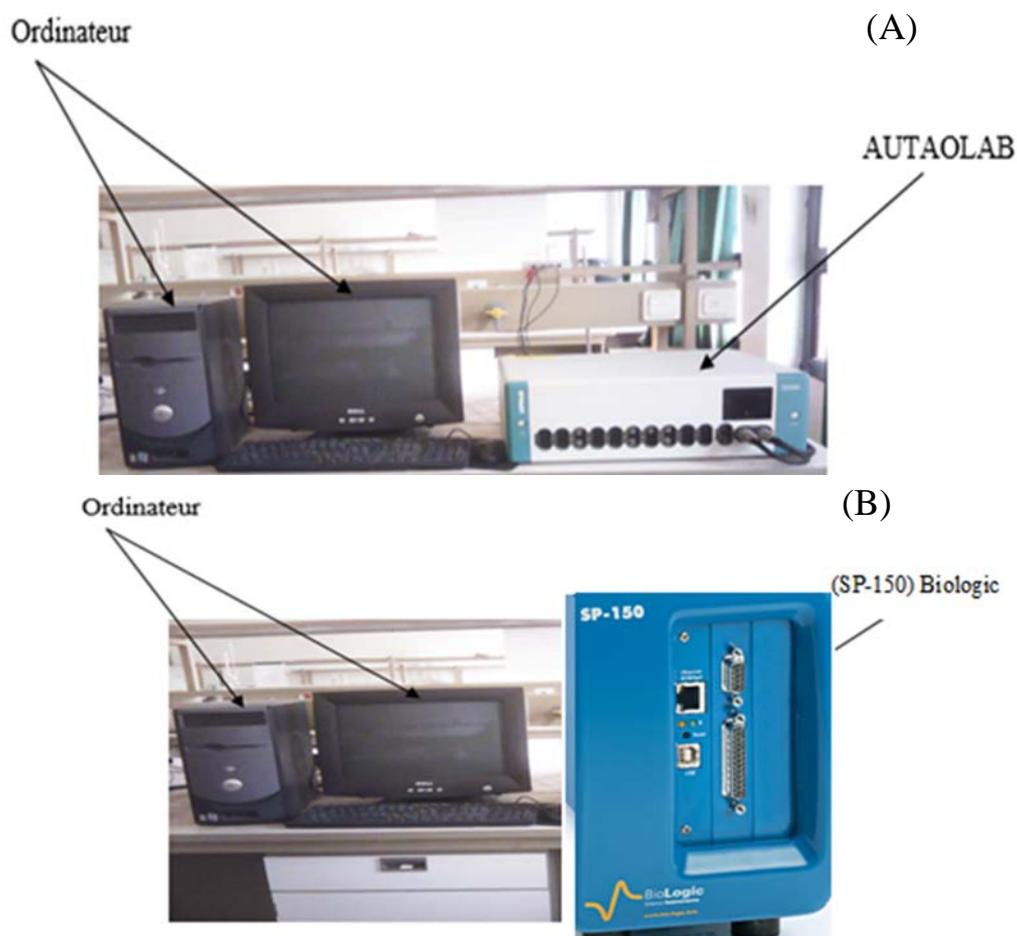
**Figure II.2 :** Electrode au calomel saturée en KCL.

### c) Electrode auxiliaire (contre électrode CE)

La contre électrode est constituée généralement d'une grille de platine (ou un fil ou plaque de Pt) permettant le passage du courant vers le circuit extérieur. Elle représente également le siège d'une réaction électrochimique.

### II.1.3. Dispositifs électrochimiques

Pour les mesures électrochimiques, on utilise un montage qui comporte un Potentiostat/Galvanostat (AUTOLAB, SP-150 Biologic, rtc...) permettant d'imposer selon la fonction qui lui est assignée une intensité, un potentiel ou encore un balayage de tension en fonction du temps (Figure II.3). Les électrodes : de travail (ET), de référence (ER) et auxiliaire (CE) sont reliées au Potentiostat/Galvanostat. Le tout est relié à un micro-ordinateur et les mesures sont conduites grâce à des logiciels d'application « développés sous Windows.



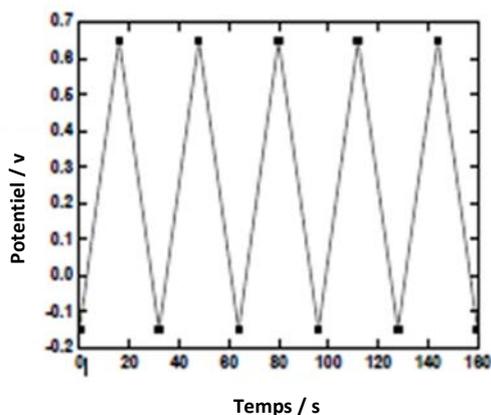
**Figure II.3 :** Représentation de quelques appareillages électroniques (Potentionstat/Galvanostat). (A) Autolab, (B) (SP-150) Biologic [7].

## II.2. Caractérisation électrochimique

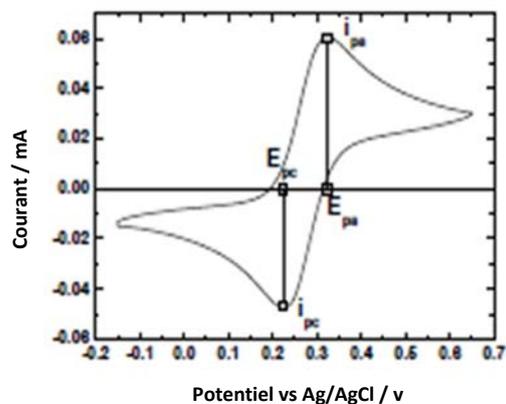
### II.2.1. Voltamétrie cyclique (VC)

La voltampérométrie cyclique est une méthode électrochimique utilisée pour la mesure des variations de courant  $I(t)$  en fonction de la tension appliquée aux bornes d'une cellule d'électrolyse  $E(t)$ . Cette méthode permet à effectuer des balayages linéaires en potentiels autour d'une position donnée et d'observer les éventuelles apparitions et/ou disparition des phénomènes électrochimiques (oxydation et/ou réduction) [8]. Les résultats obtenus sont enregistrés sous forme d'un diagramme de courant en fonction de potentiel appelé

voltammogramme cyclique (VC) ou  $i = f(E)$ . Les Figures II.4 et II.5 représentent un exemple de cyclovoltammogramme.



**Figure II.4 :** variation du potentiel au cours du temps pour 5 cycles de cyclovoltammétrie.



**Figure II.5 :** réponse en courant en fonction du potentiel : CV d'oxydoréduction du couple ferricyanure/ferrocyanures.

Lors de balayage, la valeur du courant augmente dès que la valeur du potentiel d'oxydation de la substance à analyser est atteinte, puis elle diminue à mesure que la concentration de l'analyte baisse autour de la surface de l'électrode. Et lorsque le potentiel appliqué est inversé et dès que la valeur de potentiel permettant de réduire le produit formé dans la première réaction d'oxydation est atteinte, un pic de courant de polarité inversée apparaît [7].

La voltampérométrie cyclique s'applique avantageusement dans le domaine de capteurs chimique car elle permet d'obtenir des informations sur les mécanismes mis en jeu [9], et aussi pour fonctionnaliser la surface d'électrode de travail par électro-greffage (par exemple électro greffage de sel de diazonium sur la surface d'électrode [10,11]. Il est possible d'employer cette technique non seulement pour caractériser le comportement et les propriétés des différentes couches fonctionnalisées sur la surface d'électrode de travail, mais également comme un moyen de transduction pour la détection des molécules cibles comme les métaux lourds [12,13], le brome [14] l'hydrazine [15, 16], l'acide ascorbique et l'acide urique [17,18], les nitrites [19], le phénol [20], etc....

### II.2.2. Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une technique électrochimique qui consiste à suivre l'évolution du courant en fonction du temps lorsque le système est soumis à une surtension ou à une soudaine augmentation du potentiel de l'électrode de travail [7].

Cette méthode électrochimique permet d'obtenir des informations sur les propriétés de diffusion des espèces électrochimiques et sur la cinétique des réactions transitoires. Cette technique est souvent utilisée dans l'électrodeposition des sels de diazonium [5,21,22].

### II.2.3. Chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie est une technique électrochimique largement utilisée à des fins analytiques, pour caractériser une électrode, un dépôt et pour étudier des mécanismes réactionnels. Le principe de cette technique consiste à imposer un courant ( $I$ ) à l'électrode et enregistrer la variation du potentiel ( $E$ ) en fonction de temps ( $s$ ). Cette technique permet la préparation des films adhérents avec une épaisseur contrôlée et des films de stabilité remarquable.

### II.2.4. Mesures d'impédances électrochimiques

La spectroscopie d'impédance électrochimique consiste à suivre la réponse d'un système électrochimique soumis à des perturbations sinusoïdales ( $E$  ou  $i$ ) de faible amplitude ; ce qui offre des informations sur les propriétés physico-chimiques du système à l'interface métal/solution. La réponse d'une tension alternative (sinusoïdale) de faible amplitude sera un courant alternatif déphasé d'un angle  $\varphi$  (Figure II.6) :

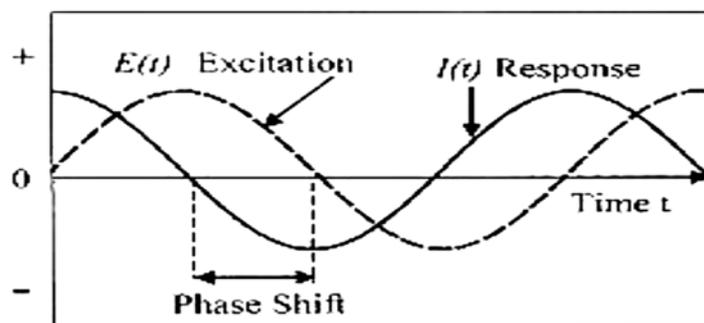
$$E(t) = E \sin(\omega t) \quad (\text{II.1})$$

$$i(t) = i \sin(\omega t + \varphi) \quad (\text{II.2})$$

$\omega$  : Pulsation ( $\omega = 2\pi f$ );

$f$  : Fréquence de la perturbation (Hz);

$\varphi$  : Déphasage.



**Figure II.6 :** La réponse d'une excitation par une tension sinusoïdale [21].

L'impédance électrochimique  $Z(\omega)$  d'un système peut être défini par un nombre complexe : une partie réelle  $Z_r$  et une partie imaginaire  $Z_j$  :

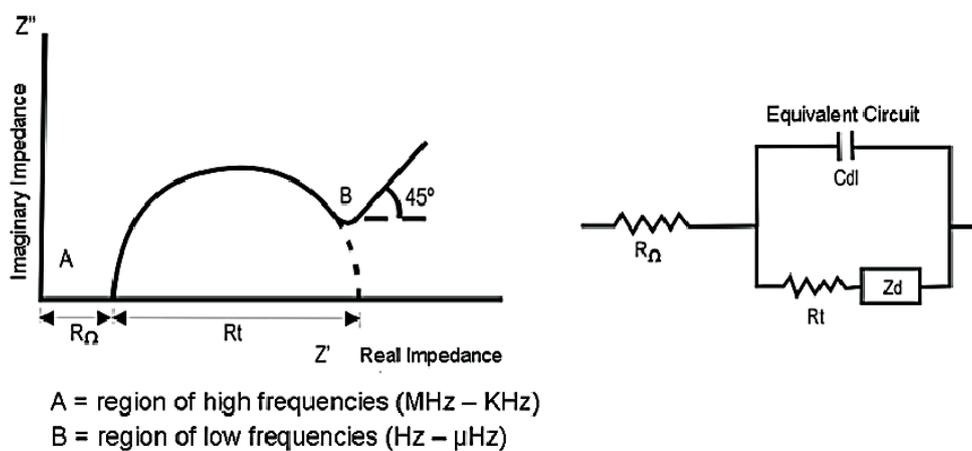
$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + j Z_j(\omega) \quad (\text{II.3})$$

Avec ;

$$j = \sqrt{-1} ;$$

$|Z(\omega)|$  Module de l'impédance.

La corrélation entre l'impédance et le circuit électrique équivalent facilitera l'interprétation des mesures d'impédance. La représentation des données d'impédance électrochimique peut être présentée selon deux types de diagrammes : Les diagrammes de Bode et de Nyquist, ce dernier est représenté par l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle (Figure II.7).



**Figure II.7 :** (A) Représentation du diagramme de Nyquist, (B) Circuit électrique équivalent de Randles [22].

$R_t$  : Résistance de transfert de charge électronique ;

$Z_d$  : Impédance de diffusion ;

$C_{dl}$  : Capacité de double couche.

Grâce à sa grande sensibilité pour sonder les propriétés interfaciales d'une surface d'électrode et sa capacité pour la caractérisation des interfaces électrode/électrolyte, la SIE a été largement appliquée aux biocapteurs aux cours des dernières années [23,24]. En plus, de surveiller l'effet du processus de reconnaissance, la spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode utile pour rechercher l'état de la surface de l'électrode après modification [25,26]. Il s'agit d'un pas important dans le développement de différents types de capteurs électrochimiques basés sur des couches polymériques sur des surfaces de matériaux conducteurs [27,28].

### II.2.5. Voltampérométrie différentielle à onde carrée (SWV)

La voltammétrie à signaux carrés est une technique impulsionnelle appliquée sur des électrodes à goutte de mercure et des électrodes solides [29]. Le courant dans un voltammogramme carré est mesuré deux fois, une première fois à la fin de l'impulsion dans le sens direct ( $i_1$ ) et une deuxième fois à la fin de l'impulsion dans le sens inverse ( $i_2$ ) (Figure II.8).

La voltammétrie à signaux carrés se caractérise par une vitesse de balayage élevée et une limite de détection de l'ordre de  $10^{-8}$  M [30], ce qui offre une faible consommation du produit à analyser et un facteur d'adsorption négligeable. Le courant du pic ( $\sigma_{ip}$ ) varie linéairement avec la concentration des espèces électroactive et avec la racine carrée de la fréquence du signal imposé ( $f$ ) [31] :

$$\sigma_{ip} = nFAC_0 \frac{1 - \sigma}{1 + \sigma} \sqrt{\frac{D_f}{\pi}} \quad \text{avec} \quad \sigma = \exp\left(\frac{nF \Delta E}{RT}\right) \quad (\text{II.4})$$

$\sigma_{ip}$  : Courant différentiel (A) ;

$C_0$  : Concentration du produit ( $\text{mole m}^{-3}$ ) ;

$D$  : Coefficient de diffusion ( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ) ;

$\Delta E$  : Amplitude du signal carré (V) (50mV) ;

$n$  : Nombre d'électrons échangés ;

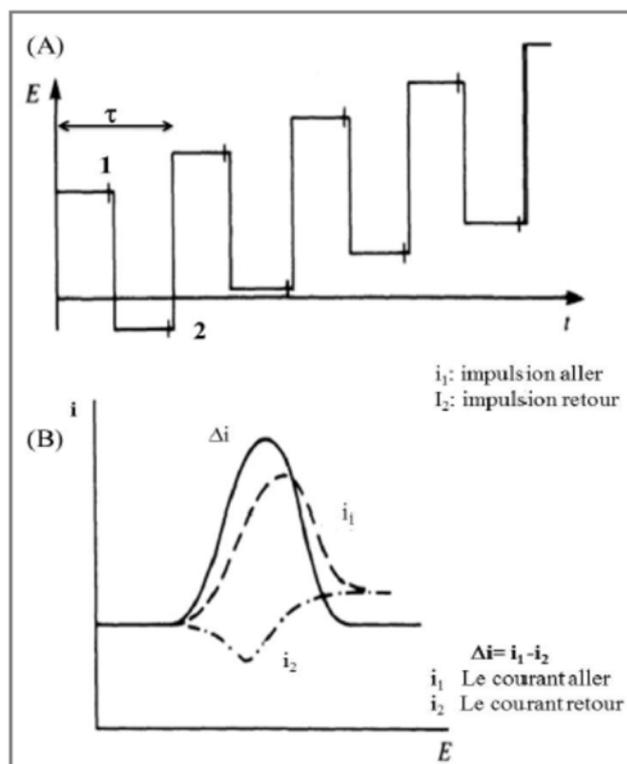
$f$  : Fréquence du signal imposé(Hz) ;

$F$  : Constante de Faraday, 96500 ( $\text{C.mol}^{-1}$ ) ;

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

$T$  : Température absolue (K) ;

$\sigma$  : Densité de la charge surfacique ( $C m^{-2}$ ).



**Figure.II.8 :** (A) Allure de la tension imposée en fonction du temps.  
(B) voltammogramme d'une impulsion « ondes carrées » [32].

Elle est une méthode rapide, précise et rentable, cette technique est très importante pour la détection sélective et sensible des ions de métaux lourds tels que le Zinc dans des échantillons réels [33, 34,35], le PbII et Cd II [35], etc...

### II.2.6. Voltamétrie Différentielle Pulsée (VDP)

En voltammétrie impulsionnelle différentielle, on surimpose périodiquement des impulsions rectangulaires d'amplitude. Le courant est mesuré deux fois, avant et à la fin de l'impulsion ce qui permet d'éliminer le courant capacitif [36]. Cette technique offre une limite de détection est de l'ordre de  $10^{-7}$  à  $10^{-8}$  M<sup>2</sup>. (Figure.9) Pour un système réversible, la hauteur du pic ( $\Delta i_p$ ) d'un voltammogramme est définie comme [36] :

$$\Delta i_p = \frac{nFAD_{Ox}^{1/2}C_{Ox}^*}{\pi^{1/2}t_p^{1/2}} \left( \frac{1-\sigma}{1+\sigma} \right) \quad (\text{II.5})$$

Où :  $\sigma = \exp\left(\frac{nF}{RT} \frac{\Delta E}{2}\right)$ .

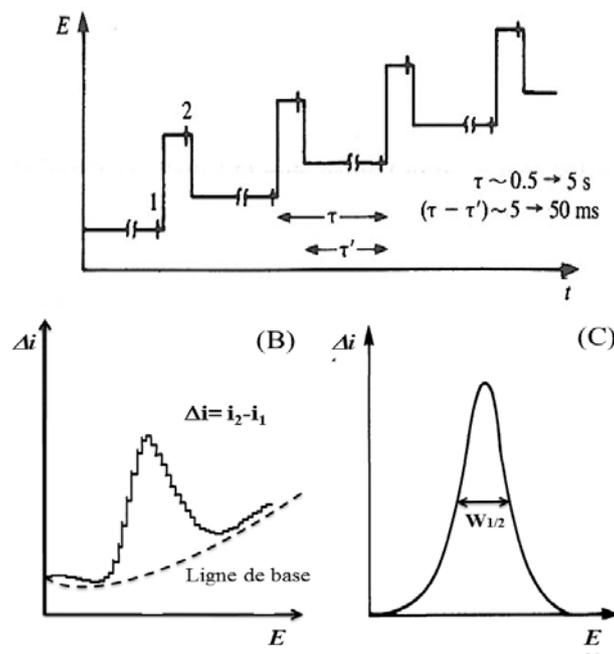
En conséquence de la double mesure du courant, le potentiel du pic suit la formule :

$$E_p = E_c^\theta + \frac{RT}{nF} \ln(D_{Red}|D_{Ox})^{1/2} - \frac{\Delta E_p}{2} \quad (\text{II.6})$$

La largeur du pic à mi-hauteur ( $W_{1/2}$ ) du voltammogramme en DPV permet de définir le nombre d'électrons dans un mécanisme réactionnel mis en jeu :

$$W_{\frac{1}{2}} = 3.52RT/nF \quad (\text{II.7})$$

A 25°C, et  $n=1, 2$  et  $3$ , la valeur de  $W_{1/2}$  est de 90.4, 45.2 et 30.1 mV, respectivement.



**Figure II.9 :** (A) Allure de la tension imposée en fonction du temps [32], (B) Voltampérogramme différentiel impulsionnelle avant intégration (C) après intégration.

## II.3. Caractérisation physico-chimique

### II.3.1. La spectroscopie infrarouge (IR)

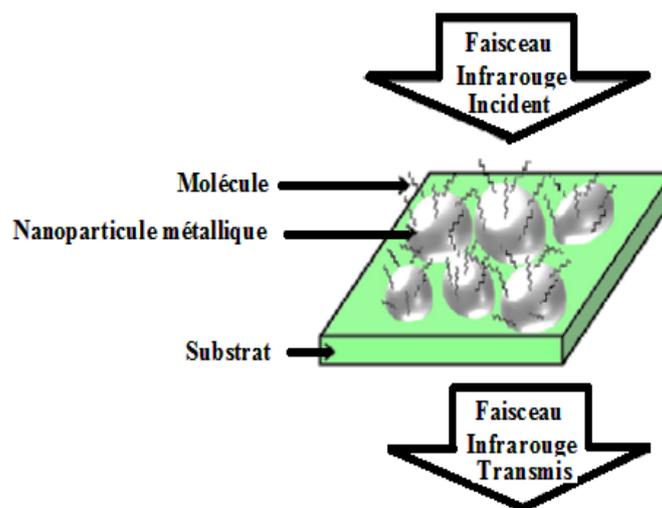
La spectroscopie Infrarouge est une méthode d'analyse structurale non destructive et qui nécessite peu ou aucune préparation de l'échantillon. Cette méthode est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge moyen entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  par la matière, qui affecte les niveaux énergétiques des liaisons interatomiques. Le spectre IR qui en résulte permet d'identifier les liaisons. Dans les spectres d'absorption de l'infrarouge, chaque bande correspond à des mouvements de vibration des atomes ou des groupes atomiques qui constituent le composé donnant naissance à un moment dipolaire oscillant [37]. La grandeur physique placée en ordonnée de ces spectres infrarouge peut être :

$$\text{soit la transmission } T = I/I_0 \quad (\text{II.8})$$

$$\text{soit l'absorption } A = -\log(T) \quad (\text{II.9})$$

Où  $I$  et  $I_0$  représentent respectivement les intensités incidente et transmise par l'échantillon.

Le mode transmission infrarouge a été le plus largement utilisé en raison de sa simplicité de mise en œuvre, la possibilité d'utiliser différentes références comme par exemple un substrat avec ou sans dépôt métallique, ou bien l'air. Son principe de fonctionnement est illustré sur la Figure II.10 [38].



**Figure II.10 :** Schéma de principe d'une mesure en mode transmission avec un substrat.

Elle a comme buts de déduire la nature des liaisons et des groupements fonctionnels des composés examinés, le suivi d'une purification ou de l'évolution d'une réaction et éventuellement, le dosage d'un composé. Cette technique est parfaitement indiquée pour l'analyse de nos polymères.

### II.3.2. Spectroscopie Ultraviolet-Visible (UV-Visible)

C'est une méthode d'analyse structurale qui a pour but le dosage d'un composé de structure déjà connu. Elle révèle la nature des liaisons inter atomiques dans une molécule et identifie les groupements fonctionnels. Cette technique d'analyse est très utile car elle peut être utilisée pour déterminer de très faibles concentrations d'une analyse dans une solution en appliquant la loi de Beer-Lambert (équation II.10).

$$A = \epsilon bc \quad (\text{II.10})$$

Où  $A$  est l'absorbance (sans unité),  $\epsilon$  le coefficient d'absorption molaire ou d'extinction ( $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ),  $b$  la longueur de la cuve ou trajet lumineux (cm) et  $c$  la concentration molaire de l'espèce absorbante ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ).

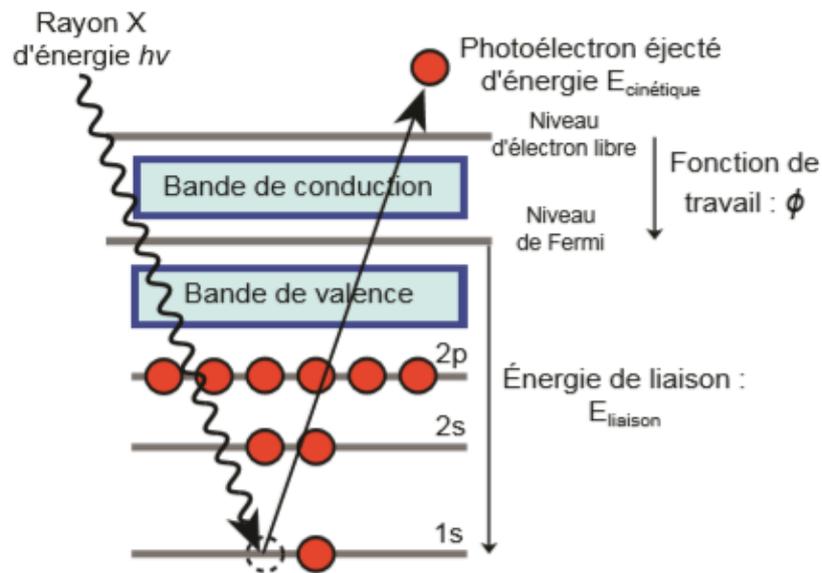
La spectroscopie UV-visible très utilisée pour suivre la formation des cations de diazonium [39] ainsi que pour la détection et la quantification des produits des réactions d'oxydation ou de réduction.

### II.3.3. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons induit par rayon X est une méthode d'analyse chimique qui permet la détermination de la nature chimique de la surface d'un matériau.

Les résultats d'analyses effectuées par cette méthode donnent précisément des informations sur la composition de la surface des échantillons (sur une profondeur de 10 nanomètres environ).

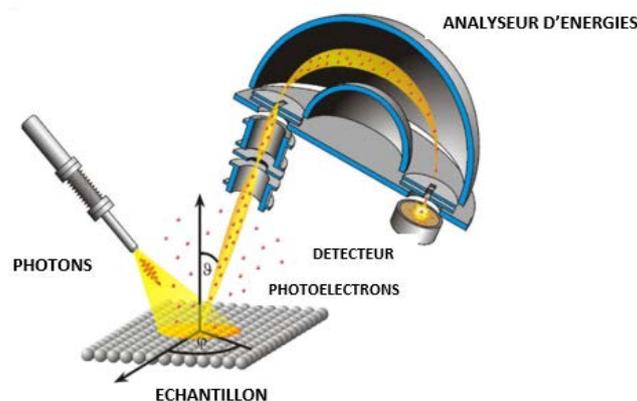
Le principe de ces analyses repose sur la mesure de l'énergie cinétique des électrons émis par un solide sous l'irradiation de rayons X monochromatiques d'énergie  $h\nu$ . représenté sur la Figure II.11 [40].



**Figure II.11** : Principe d'émission d'un photoélectron après interaction d'un rayon X.

Lorsqu'un atome ou une molécule absorbe un photon de rayonnement X, il reçoit une quantité d'énergie  $h\nu$ . Un électron est alors éjecté afin de permettre à l'atome de retourner à son état de stabilité initiale. Lors du processus, l'électron prend la totalité de l'énergie du photon pour se libérer de l'atome et acquérir une énergie cinétique (Figure II.12). Ainsi, l'énergie cinétique ( $E_c$ ) de l'électron émis est dépendante de l'énergie du photon induit ( $h\nu$ ) et de l'énergie de liaison ( $E_l$ ) [41].

$$E_l = h\nu - E_c \quad (\text{II.11})$$



**Figure II.12** : Schéma de principe de la spectroscopie de photoélectron X.

### II.3.4. La microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique est une technique de microscopie permettant d'imager la surface d'un échantillon avec une très haute résolution en hauteur [42], comme elle permet d'étudier aussi d'autres phénomènes à l'échelle nanométrique indépendamment de la nature des échantillons (biologiques, organiques, minérales, oxydes), mais à condition que ces surfaces soient relativement fixes au cours de l'analyse.

Le principe de cette technique consiste à déplacer une pointe située au bout d'un levier à la surface d'un échantillon qui peut être conducteur ou non conducteur. Les distances de travail sont alors tellement petites (de l'ordre du nanomètre) que des forces non négligeables s'exercent entre les atomes de la pointe et ceux de la surface. Ces forces sont dépendantes de la distance pointe/surface, ainsi le levier subit dans un premier temps des forces attractives puis dans un second temps des forces répulsives (Figure II.13). Le dispositif étant capable d'amplifier les variations locales de ces forces, il permet une cartographie de force à l'échelle atomique qui est image de la topographie de la surface. Son intérêt repose sur sa résolution extrême mais également sur son utilisation possible à l'air libre, dans le vide, ou en milieu liquide.

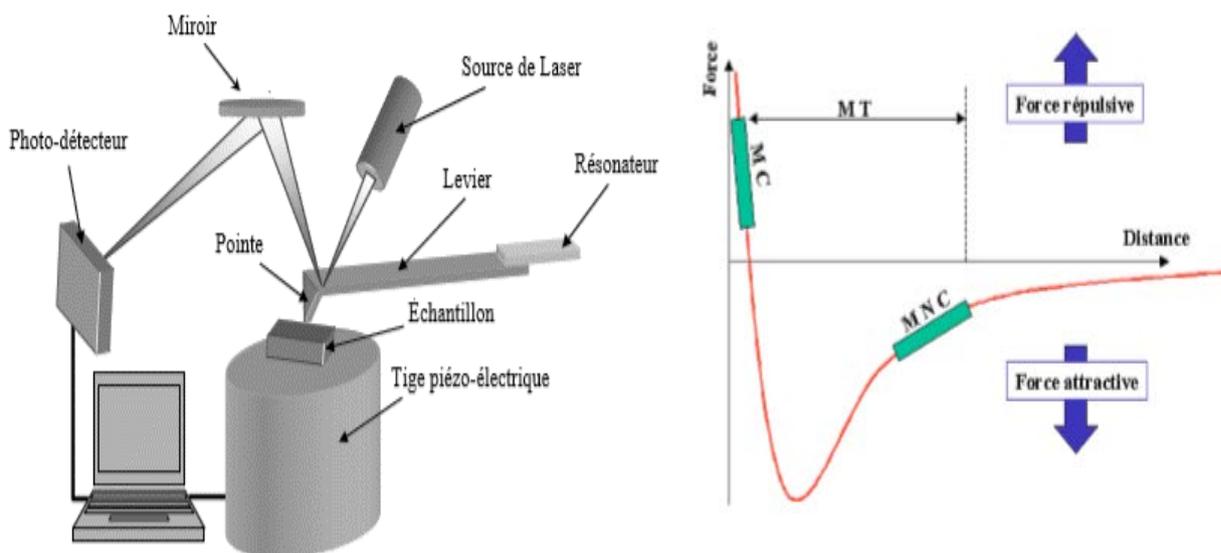


Figure II.13 : Schéma de principe d'un AFM.

Les observations AFM permettent de déterminer la rugosité des surfaces, laquelle s'exprime notamment par la rugosité  $R_{ms}$  (Root Mean Square) dont le calcul s'effectue à l'aide de l'équation II. 12.

$$R_{ms} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Z - Z_m)^2}{n - 1}} \quad (\text{II.12})$$

$Z_m$  est la valeur moyenne des hauteurs sur la surface analysée,  $Z_i$  est la valeur courante de la hauteur et  $n$  représente le nombre de points de mesures.

Contrairement au microscope STM, l'AFM concerne tous les types de matériaux (conducteur, semi-conducteur, isolant, biomatériaux...).

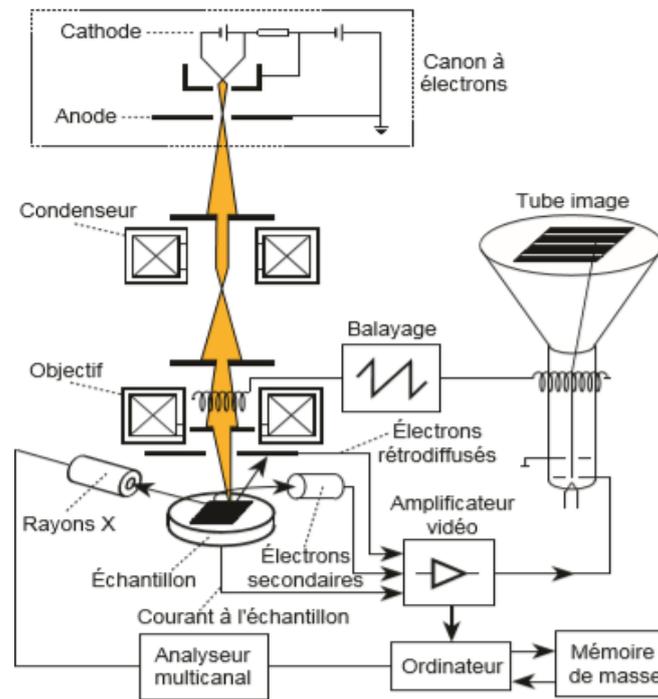
Dans le cas du greffage des sels de diazonium, cette technique est très utilisée dans la littérature pour vérifier la présence et l'homogénéité d'un greffage sur un substrat [4,43,44,45].

### II.3.5. Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui permet la caractérisation d'un échantillon par l'observation de la morphologie de surface avec une profondeur de champ beaucoup plus importante qu'un microscope optique [46]. Lors de l'analyse, un faisceau d'électrons balaye la surface de l'échantillon à étudier, l'interaction entre le faisceau et l'échantillon génère des rayons X et arrache des électrons de différents types dont des électrons secondaires [40].

Le microscope électronique à balayage est généralement composé d'une colonne à électrons, d'un circuit à vide et de la partie électronique (Figure II.14). L'ensemble est commandé par un micro-ordinateur. Le canon installé tout en haut de la colonne, produit un faisceau d'électron qui est focalisé en une fine sonde, de moins de 5 nm, sur l'échantillon avec un balayage. Les électrons émis par l'échantillon sont collectés par un détecteur et convertis en un signal qui est amplifié. La résolution permet de réaliser des grossissements de l'ordre de 200 000 fois [40].

Le spectromètre de rayon X est un accessoire du microscope électronique à balayage. Il permet la détermination de la nature et de la concentration des éléments présents [40].



**Figure II.14 :** Fonctionnement d'un microscope électronique à balayage.

### II.3.6. Analyse par Dispersion d'Énergie de rayon X (EDX)

L'analyse dispersive des rayons X est une technique d'analyse chimique multi-élémentaire très rapide et non destructive. Elle est associée aux observations par microscopie électronique à balayage afin d'analyser l'échantillon sur des endroits de la surface bien déterminée. Elle permet la détermination de la nature et de la concentration semi quantitative des éléments présents.

La technique EDX est basée sur la détection des photons X émis par la suite des interactions des électrons avec des atomes de l'échantillon [47], puis par un amplificateur et enfin transmis à une chaîne d'analyse multicanal qui va classer les différentes raies des éléments en fonction de leur énergie. Le spectre d'émission caractéristique du matériau étudié dépend de la nature des éléments présents et des niveaux électroniques mis en jeu.

### II.3.7. L'angle de contact

L'angle de contact permet de déterminer la mouillabilité et d'étudier la capacité d'un liquide à s'étaler sur une surface. Ce paramètre est donc déterminé par la mesure de l'angle formé entre la tangente de profil d'une goutte déposée sur le substrat et la surface de celui-ci.

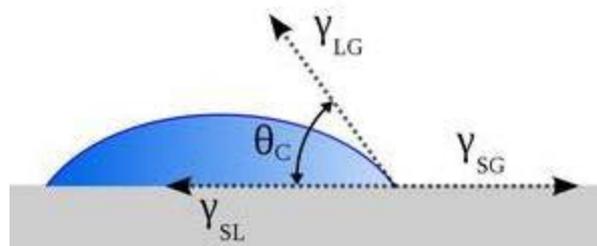
Cette technique permet de vérifier l'homogénéité d'une surface avec une bonne résolution spatiale [48,49] et de déterminer exactement l'énergie libre d'adhésion entre liquide et solide à leur interface d'interaction [50]. Plus une surface est hydrophobe, plus l'angle créé par une goutte d'eau sera élevé, et inversement dans le cas d'une surface hydrophile. En effet, une surface hydrophile est une surface qui forme un angle de contact inférieur à  $90^\circ$  avec une goutte d'eau dé-ionisé, alors qu'une surface hydrophobe crée un angle entre  $90^\circ$  et  $180^\circ$  avec le liquide. L'angle de contact est influencé par l'état de surface [39]. Il est important de bien nettoyer la surface de l'échantillon avant d'effectuer les mesures d'angle de contact.

La forme adoptée par la goutte sur le substrat est caractéristique des interactions entre l'eau, le substrat et l'atmosphère environnante. Ainsi, son profil va varier en fonction des forces d'origine moléculaire (Van der Waals, électrostatique, liaisons accepteur-donneur d'électrons) et d'origine topologique (conformation) [51]. La technique de mouillabilité est basée sur la détermination de l'angle de raccordement à la jonction des phases solide/liquide/vapeur. Cet angle de raccordement du liquide sur le solide est déterminé par les énergies superficielles du liquide et du solide ( $\gamma_{LG}$ ,  $\gamma_{SG}$ ) et interfaciales ( $\gamma_{SL}$ ) des phases en équilibre suivant la relation de Young-Dupré [52] :

$$\gamma_{LG} \cos\theta + \gamma_{SL} - \gamma_{SG} = 0 \quad (\text{II.13})$$

Où :  $\gamma_{SG}$  est la tension superficielle du solide en présence de la vapeur du liquide ;  $\gamma_{SL}$  est l'énergie libre interfaciale entre le solide et le liquide ;  $\gamma_{LG}$  est la tension superficielle du liquide en présence de sa vapeur ;  $\theta$  est l'angle de contact.

La relation donnée par l'équation précédente peut être représentée vectoriellement suivant le modèle de Young-Dupré comme montré sur la Figure II.15.



**Figure II.15 :** Angle de mouillage d'un liquide sur une surface solide et l'équilibre des forces à l'interface air/liquide/solide.

- [1] **S. Baranton, D. Bélanger**, « Electrochemical derivatization of carbon surface by reduction of in situ generated diazonium cations », *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 24401-24410.
- [2] **S. Baranton, D. Bélanger**, « In situ generation of diazonium cations in organic electrolyte for electrochemical modification of electrode surface », *Electrochimica Acta*, 53 (2009) 6961-6967.
- [3] **C. Lagrost, A. Mattiuzzi, I. Jbin, P. Hapiot, O. Renaud**, « Fonctionnalisation moléculaire des surfaces par réduction de sels d'aryl diazonium », *Techniques de l'ingénieur*, 1 (2014) 165.
- [4] **D. Hetemi, V. Noël and J. Pinson**, « Grafting of diazonium salts on surfaces: Application to biosensors », *journal on the technology and science of biosensors*, 10 (2020) 4.
- [5] **M. Lo, A. K. D. Diaw, D. Gning-Sall, J. J. Aaron, M. A. Oturan, M. M. Chehimi**, « The role of diazonium interface chemistry in the design of high performance polypyrrole-coated flexible ITO sensing electrodes », *Electrochemistry Communications*, 77 (2017) 14–18.
- [6] **A. Jacques, M. M. Chehimi, C. Poleunis, A. Delcorte, J. Delhalle, Z. Mekhalif**, « Grafting of 4-pyrrolyphenyldiazonium insitu generated on NiTi, anadhesion promoter for pyrrole electropolymerisation », *Electrochim. Acta*, 211 (2016) 879–890.
- [7] **O. Hamouma**, « Préparation de revêtements de polymères conducteurs fonctionnels sur un support flexible isolant. Application à la détection d'un gaz », *Thèse de Doctorat, Université A. Mira-Bejaia*, 2019.
- [8] **N. Brinis**, « Application des polymères conducteurs à l'inhibition de la corrosion de l'acier : Synthèse d'inhibiteurs solubles et élaboration de revêtements auto-cicatrisant », *Mémoire de Magister, Université A. Mira-Bejaia*, 2009.
- [9] **G. Cauquis et D. Serve**, « Quelques observations relatives aux voltammétries sur électrode de carbone vitreux dans les milieux aprotiques », *J. Electroanal. Chem*, 34 (1972) 1–6.
- [10] **N. Zehani, P. Fortgang, M. S. Lachgar, A. Baraket, M. Arab, S. Dzyadevych, R. Kherrat, N. Jaffrezic-Renault**, « Highly sensitive electrochemical biosensor for bisphenol a detection based on a diazonium-functionalized boron-doped diamond electrode modified with a multi-walled carbon nanotube-tyrosinase hybrid film », *Biosens. Bioelectron*, 74 (2015) 830–835.

- [11] **Z. Ustundağ, A. O. Solak**, « EDTA modified glassy carbon electrode: Preparation and characterization », *Electrochim Acta*, 54 (26) (2009) 6426–6432.
- [12] **N. Ruecha, N. Rodthongkum, D. M. Cate, J. Volckens, O. Chailapakul, C. S. Henry**, « Sensitive electrochemical sensor using a graphene–polyaniline nanocomposite for simultaneous detection of Zn(II), Cd(II), and Pb(II) », *Anal. Chim. Acta*, 874 (2015) 40–48.
- [13] **W. Zhang, J. Yin, F. Min, L. Jia, D. Zhang, Q. Zhang, J. Xie**, « Cyclic voltammetry analysis of copper electrode performance in Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> solution and optical property of electrochemical synthesized CuWO<sub>4</sub> nanoparticles », *J. Alloys and Compounds*, 690 (2017) 221–227.
- [14] **B. Bennett, J. Chang, A. J. Bard**, « Mechanism of the Br<sub>2</sub>/Br<sup>-</sup> redox reaction on platinum and glassy carbon electrodes in nitrobenzene by cyclic voltammetry », *Electrochim. Acta*, 219 (2016) 1–9.
- [15] **H. Heydari, M. B. Gholivand, A. Abdolmaleki**, « Cyclic voltammetry deposition of copper nanostructure on MWCNTs modified pencil graphite electrode: An ultra-sensitive hydrazine sensor », *Mater. Sci. Eng. C*, 66 (2016) 16–24.
- [16] **D. Oukil, L. Benhaddad, L. Makhloufi, B. Saidani**, « Gold nanoparticles modified Polypyrrole/Iron electrode used as sensor for hydrazine detection », *Sensor letters*, 11 (2013) 395–404.
- [17] **D. Oukil, L. Makhloufi, B. Saidani**, « Preparation of polypyrrole films containing ferrocyanide ions deposited onto thermally pre-treated and untreated iron substrate: Application in the electroanalytical determination of ascorbic acid », *Sensors and Actuators B*, 123 (2007) 1083-1089.
- [18] **D. Oukil, L. Benhaddad, R. Aitout, L. Makhloufi, F. Pillier, B. Saidani**, « Electrochemical synthesis of polypyrrole films doped by ferrocyanide ions onto iron substrate: A pplication in the electroanalytical determination of uric acid », *Sensors and Actuators B: Chemical*, 204 (2014) 203-210.
- [19] **A. Terbouche, S. Lameche, C. Ait-Ramdane-Terbouche, D. Guerniche, D. Lerari, K. Bachari, D. Hauchard**, « A new electrochemical sensor based on carbon paste electrode/Ru(III) complex for determination of nitrite : Electrochemical impedance and cyclic voltammetry measurements », *Measurement*, 92 (2016) 524–533.

- [20] **B. Idbelkas, D. Takky**, « Traitement électrochimique d'eaux usées chargées de phénol : étude comparative sur des électrodes de dioxyde de plomb et de platine », *Ann. Chim. Sci. Mat*, 26 (2) (2001) 33-44.
- [21] **H. Matsuda, Y. Ayabe**, « The theory of the cathode-ray polarography of randles-sevcik, zeitschrift fuer elektrochemie and angewandte physikalische chemie », *Z. Electrochem*, 59 (1955) 494–503.
- [22] **R. S. Nicholson, and I. Shain**, « Theory of stationary electrode polarography. Single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible, and kinetic systems », *Anal. Chem*, 36 (4) (1964) 706–723.
- [23] **Zhe-Han Yang, Y. Zhuo, R. Yuan, and Ya-Qin Chai**, « Amplified impedimetric aptasensor combining target-induced DNA hydrogel formation with pH-stimulated signal amplification for the heparanase assay », *Nanoscale*, 9 (2017) 2556–2562.
- [24] **S. Ah Jin, S. Poudyal, E. E. Marinero, R. J. Kuhn, L. A. Stanciu**, « Impedimetric dengue biosensor based on functionalized graphene oxide wrapped silica particles », *Electrochim. Acta*, 194 (2016) 422–430.
- [25] **A. Sharma, J. K. Bhattarai, S. S. Nigudkar, S. G. Pistorio, A. V. Demchenko, K. J. Stine**, « Electrochemical impedance spectroscopy study of carbohydrate-terminated alkanethiol monolayers on nanoporous gold : Implications for pore wetting », *J. Electroanal. Chem*, 782 (2016) 174–181.
- [26] **J. K. Bhattarai, Y. H. Tan, B. Pandey, K. Fujikawa, A. V. Demchenko, K. J. Stine**, « Electrochemical impedance spectroscopy study of Concanavalin A binding to selfassembled monolayers of mannosides on gold wire electrodes », *J. Electroanal. Chem*, 780 (2016) 311–320.
- [27] **Y. Li, H. Song, L. Zhang, P. Zuo, Bang-ce Ye, J. Yao, W. Chen**, « Supportless electrochemical sensor based on molecularly imprinted polymer modified nanoporous microrod for determination of dopamine at trace level », *Biosensors and Bioelectronics*, 78 (2016) 308–314.
- [28] **J. Bai, X. Zhang, Y. Peng, X. Hong, Y. Liu, S. Jiang, B. Ning, Z. Gao**, « Ultrasensitive sensing of diethylstilbestrol based on AuNPs/MWCNTs-CS composites coupling with sol-gel molecularly imprinted polymer as a recognition element of an electrochemical sensor », *Sens. Actuators B*, 238 (2017) 420–426.

- [29] **J. O’Dea, M. Wojciechowski, J. Osteryoung, K. Aoki**, « Square wave voltammetry at electrodes having a small dimension », *Anal. Chem.*, 57 (4) 1985 (954–955).
- [30] **J. Wang**, « Analytical Electrochemistry », 3<sup>rd</sup> Edition, John Wiley & Sons, New Jersey, 2006.
- [31] **P. Chamelot, B. Lafage, P. Taxil**, « Using square-wave voltammetry to monitor molten alkaline fluoride baths for electrodeposition of niobium. », *Electroch. Acta*, 43 (1997) (5–6) 607–616.
- [32] **C. Brett, A. M. Oliveira Brett**, « Electroanalysis », The Bath Press Ltd UK, 1998.
- [33] **A. Touati**, « Élaboration de nouveaux capteurs chimiques et biocapteurs sélectifs pour la détection du Zinc et de l’urée dans les milieux réels », Thèse de Doctorat, Université Bordj Badji Mokhtar Annaba, 2017.
- [34] **C. Locatelli**, « Heavy Metals in Matrices of Food Interest: Sequential voltammetric determination at trace and ultratrace level of copper, lead, cadmium, zinc, arsenic, Selenium, manganese and iron in meals », *Electroanal.*, 16 (2004) 1478–1486.
- [35] **M. Á.G. Rico, M. Olivares-Marín, E.P. Gil**, « A novel cell design for the improved stripping voltammetric detection of Zn(II), Cd(II), and Pb(II) on commercial screen-rinted Strips by bismuth codeposition in stirred solutions », *Electroanal.*, 20 (2008) 2608–2613.
- [36] **F. Scholz**, « Electroanalytical methods: guide to experiments and applications », 2<sup>nd</sup> Edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 2010.
- [37] **N. L. Allinger, M. P. Cava, D. C. De Jongh, C. R. Johnson, N. A. Lebel, C. L. Stevens**, « structure des molécules », *Chimie Organique*, Ed, Mc. Graw-Hill, Paris, 1976.
- [38] **J. A. Seelenbinder, C. W. Brown, P. Pivarnik, A. G. Rand**, « Colloidal gold filtrates as metal substrates for surface-enhanced infrared absorption spectroscopy », *Analy. Chem.*, 71 (1999) 1963–1966.
- [39] **N. Zouaoui**, « Fonctionnalisation de la surface de plomb pour l’électroréduction du CO<sub>2</sub> », Mémoire du grade de Maître ès sciences (M.Sc.), Université du Québec, 2017.
- [40] **M. Gougis**, « Développement de capteurs électrochimiques non-enzymatiques pour la gestion du diabète », Thèse du grade de Philosophiæ Doctor, Ph. D, Université du Québec, 2014.

- [41] **T. Menanteau**, « Contrôle de la fonctionnalisation par réduction des sels de diazonium via le piégeage radicalaire », Thèse de Doctorat, Université d'Angers, 2016.
- [42] **J. C. Rivoal, C. Frégnry**, « Microscopie À Force Atomique (AFM). Techniques de l'ingénieur Mesures tridimensionnelles et états de surface », base documentaire : TIB409DUO. 1 (2005)1394.
- [43] **D. Pally**, « Fonctionnalisation électrochimique de matériaux carbonés : application à la détection de micropolluants métalliques : nickel et plomb », Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, 2016.
- [44] **T.H. Le, V. Q. Nguyen, G. Trippe-Allard, J. C. Lacroix and P. Martin**, « Dithienylpyrrole electrografting on a surface through the electroreduction of diazonium salts », *Electrochem*, 1 (2020) 20–31.
- [45] **S. Gam-Derouich, M. Jouini, D. B. Hassen-Chehimi, M. M. Chehimi**, « Aryl diazonium salt surface chemistry and graft photopolymerization for the preparation of molecularly imprinted polymer biomimetic sensor layers », *Electrochimica Acta*, 73 (2012) 45–52.
- [46] **M. C. Makhloufi**, « L'élaboration et la caractérisation de matériaux nanostructurés, à savoir le MnO<sub>2</sub> et le composite PPy/TiO<sub>2</sub> en vue d'application aux générateurs électrochimiques et à la dépollution », Mémoire de Magister, Université A. Mira-Bejaia, 2016.
- [47] **D. S. Lin, C. T. Chou, Y. W. Chen, K. T. Kou, J. Yang**, « Electrochemical behaviors of polyaniline–poly(styrene-sulfonic acid) complexes and related films », *Appl. Polym. Science*, 100 (2006) 4023.
- [48] **Y. C. Hong, D. H. Shin, H. S. Uhm, Surf**, « Super-hydrophobicity of multi-walled carbon nanotubes treated by a glow discharge », *Coat. Technol*, 201 (2007) 5025.
- [49] **R. Kannan, D. Sivakumar**, « Drop impact process on a hydrophobic grooved surface », *Colloids Surf A*, 317 (2008) 694–704.
- [50] **M. Ma, R. M. Hill**, « Super hydrophobic surfaces », *Current. Opinion in Colloid and Interface Sci*, 11 (2006) 193–202.
- [51] **F. Nessark**, « Elaboration et caractérisation d'électrodes modifiées par des films de polypyrroles : Application en biocapteur », Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif, 1, 2018.

## Références bibliographiques

---

[52] **C. J. Van Oss, W. Wu, R. F. Giese, J. O. Naim**, « Interaction between proteins and inorganic oxides - Adsorption of albumin and its desorption with a complexing agent », *Colloids Surf. B*, 4 (1995) 185.

---

**CHAPITRE III**

**Electrode ITO-Aryle-PPy**

---

Dans ce chapitre, nous exposons quelques résultats des travaux récents liés à notre thématique de recherche envisagée, notamment sur l'élaboration de revêtements de PPy sur des électrodes métalliques fonctionnalisées par électrogreffage de sels de diazonium et leur application comme capteurs électrochimiques. Les travaux de MOMATH Lo et collaborateurs [1,2] relatent le greffage électrochimique d'une électrode flexible d'oxyde d'étain et d'indium (ITO) avec des couches d'aryle de divers sels de diazonium, à savoir le 4-carboxybenzenediazonium (ITO-CO<sub>2</sub>H), 4-sulfonicbenzenediazonium (ITO-SO<sub>3</sub>H), 4-N,N-dimethylbenzenediazonium (ITO-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4-aminobenzenediazonium (ITO-NH<sub>2</sub>), 4-cyanobenzenediazonium (ITO-CN) and 4-N-phenylbenzenediazonium (ITO-NHPh). Ces électrodes modifiées ont servi de plateformes d'électrodéposition de polypyrrole dopé à l'acide benzène sulfonique (PPyABS). Les qualités adhésives de la couche PPyABS résultante ont été étudiées.

L'électrode, nommée ITO-NH<sub>2</sub>-PPyABS et optimisée a été utilisée pour la détection électrochimique de Pb (II), un modèle de métal lourd dangereux, en milieu aqueux [2].

### III.1. Brève description de la stratégie et des objectifs des travaux

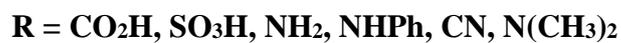
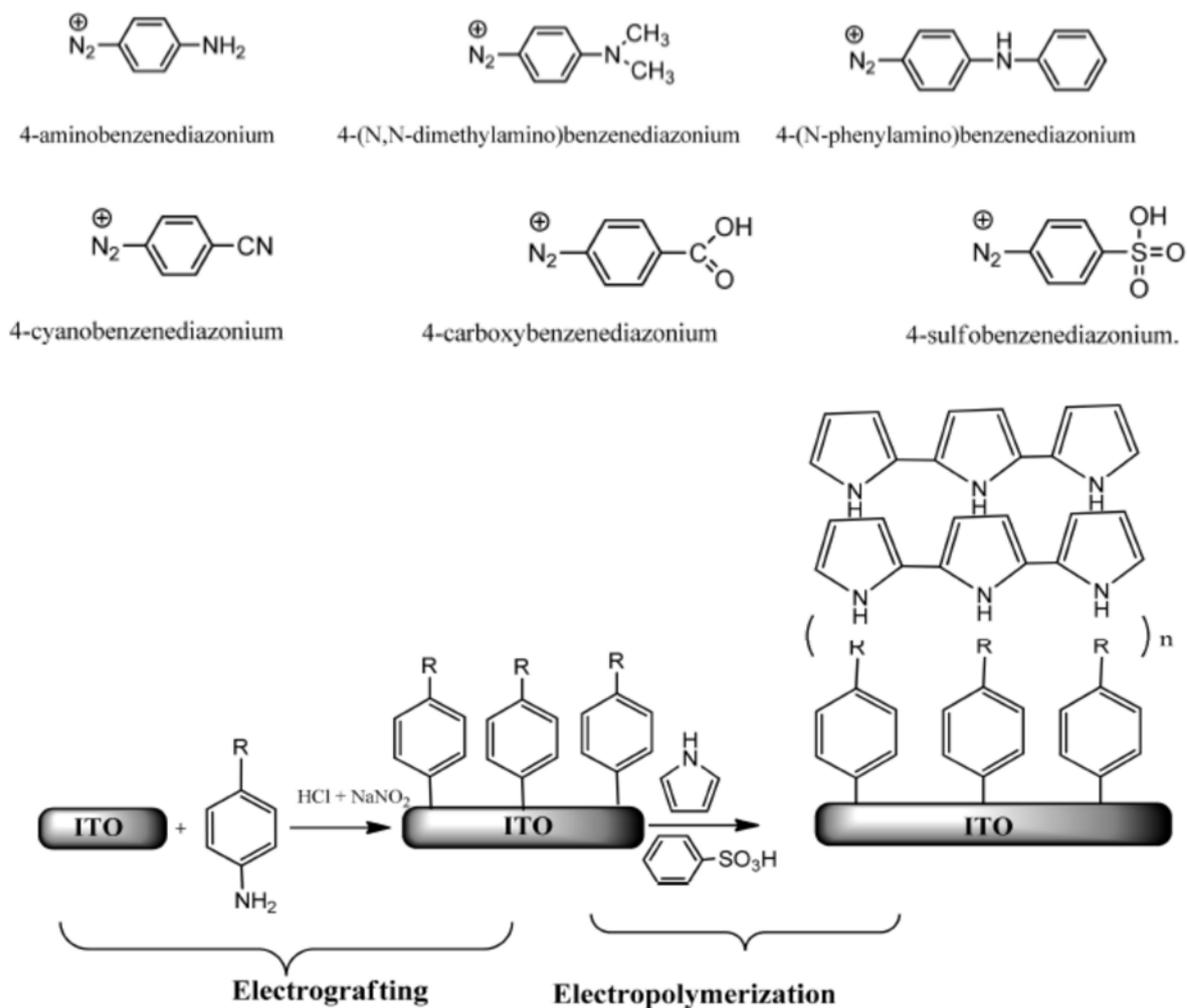
Six composés de diazonium de formule générale N<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-R, avec R = CO<sub>2</sub>H, SO<sub>3</sub>H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>, CN et NH-Ph, ont été sélectionnés pour la préparation de couches d'aryles sur des surfaces ITO flexibles. L'électrochimie a été choisie comme moyen de fixer les monocouches d'aryle, car il s'agit d'une méthode simple et directe qui peut être réalisée en milieu aqueux. Les composés de diazonium étaient générés in situ à partir des amines aromatiques mères disponibles dans le commerce.

La figure III.1 illustre les structures chimiques des cations diazonium générés in situ (panneau supérieur) et la stratégie simple adoptée pour attacher le PPy en deux étapes (panneau inférieur). La fixation d'une couche adhésive aryle a été suivie par électrodéposition de PPy dopé avec l'acide aminobenzène sulfonique (ABS). Il a été rapporté précédemment que l'adhérence du PPy sur l'ITO est très faible [2]. Pour cela, l'effet du substituant diazonium sur l'adhérence du PPy et sur son comportement redox a été étudié dans ces travaux.

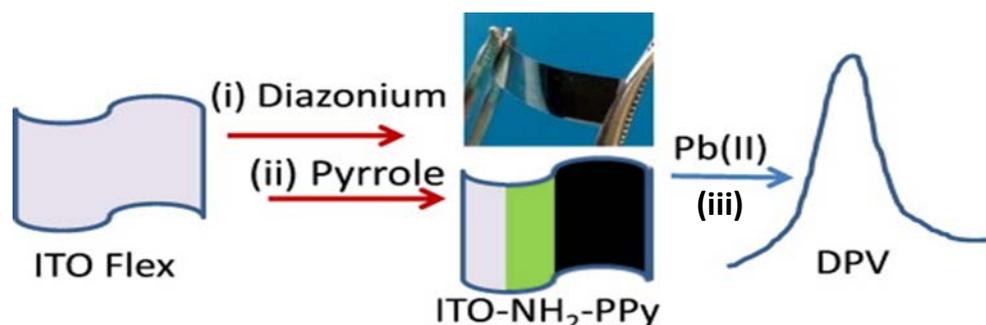
Le deuxième objectif de ces travaux est l'application de ces matériaux d'électrodes dans la détection électroanalytique des ions Pb<sup>2+</sup>.

Les étapes suivies pour la fabrication et l'application des électrodes ITO-Aryle-PPyABS sont illustrées dans la figure III.2. (i) fixation et propriétés des couches d'aryles, (ii)

électropolymérisation et comportement de la couche PPy, (iii) application électroanalytique à la détection des ions  $Pb^{2+}$ .



**Figure III.1** : Partie supérieure : structures chimiques des composés de diazonium à tester. Partie inférieure : Electrodeposition de polypyrrole dopé à l'acide benzène sulfonique sur des électrodes flexibles d'ITO modifié au diazonium.



**Figure III.2 :** Les étapes de fabrication des électrodes ITO-Aryle-PPy et leur application à la détection de Pb II.

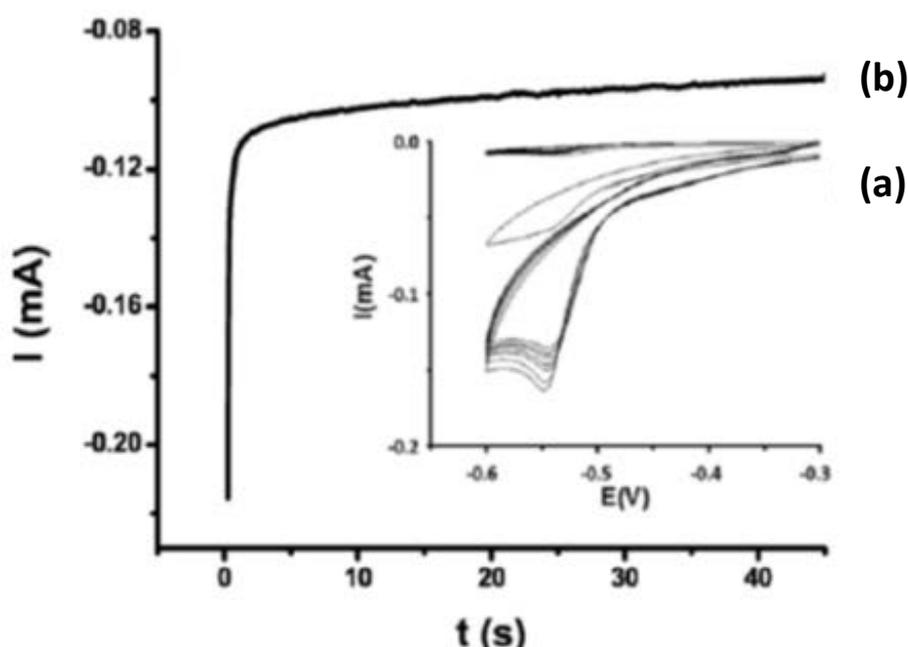
### III.2. Modification électrochimique des feuilles d'ITO flexibles avec des sels de diazonium

Les études électrochimiques ont été réalisées avec un potentiostat Biologic SP150 en utilisant des feuilles de polyéthylène naphthalate (PEN) enduites d'ITO (coupées à  $5 \times 10$  mm avec des ciseaux et nettoyées à l'eau/éthanol), une grille en acier inoxydable et une électrode au calomel saturé (ECS) comme électrodes de travail et de référence, respectivement. L'électrogreffage a été réalisé par voltamétrie cyclique (VC) ou dans des conditions potentiostatiques.

Le sel de diazonium a été produit en mélangeant 0,1 mmole d'amine aromatique (Equivalent à 13,7, 17,3, 13,6, 10,8, 11,8 et 18,4 mg d'acide 4-aminobenzoïque, acide 4-aminobenzène sulfonique, N, N-diméthyl-1,4-phénylènediamine, 1,4 phénylènediamine, 4-aminobenzonitrile ou N-phényl-4- phénylènediamine, respectivement) avec 90 ml de HCl 0,55M dans un récipient en verre pendant 30 min, avant d'ajouter 10 ml de solution aqueuse de  $\text{NaNO}_2$  10 mM (cette solution de 100 ml contient 1 mM de  $\text{NaNO}_2$ , 1mM d'amine aromatique et 0,5 M d'HCl). Le mélange résultant a été agité pendant 1 h. Les couches d'aryles ont été ensuite électrogreffées par voltamétrie cyclique (VC) dans la plage de -0,6 V à -0,3 V/ECS et par chronoampérométrie à un potentiel  $E = -0,8$  V/ECS pendant un temps de 45 s. Le potentiel appliqué est un peu plus négatif que le potentiel de réduction du sel de diazonium correspondant dans la VC (+ 0,2 à - 0,5 V/ECS) [3,4]. Cette durée d'électrogreffage est suffisante pour une bonne adhérence du polypyrrole sans induire tout effet bloquant majeur qui gêne le dépôt du polymère [2,5].

La figure III.3a représente les voltampérogrammes de réduction d'une couche d'aryle (4-aminobenzènediazonium) sur l'électrode ITO. Le pic d'électroréduction est centré à  $-0,55\text{V/ECS}$ . L'intensité du pic diminue progressivement avec le nombre de cycles et devient très faible après 28 cycles en raison de la formation de liaisons covalentes ITO-aryle, la diminution progressive du nombre de sites libres pour la fixation des radicaux aryales et enfin la croissance de la couche aryle isolante.

Les résultats du greffage par chronoampérométrie (CA) sont montrés sur la figure III.3b. Pour un électrogreffage de 45 s, le tracé ne montre aucun signe de passivation contrairement à une durée d'électrogreffage de 120 s (non représentée) [2].



**Figure III.3 :** Electrodeposition d'une couche aryle sur ITO flexible (ITO-NH<sub>2</sub>) par (a) VC entre  $-0,6$  et  $-0,3$  V/ECS,  $v=100\text{mV/s}$ , dans une solution 1 mM de PDA, 1 mM NaNO<sub>2</sub> et 0,5 M HCl, et (b) CA à  $-0,8$  V/ECS [2].

### III.2.I. Caractérisation électrochimique des électrodes ITO modifiées par les sels de diazonium

L'effet de blocage des électrodes ITO nu et modifié par des groupements aryales (en mode ampérométrie à  $-0,8\text{V/ECS}$  pendant 45s) a été étudié dans une solution de 1 mM K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> (couple redox Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup>) et 0,1M KCl, par voltamétrie cyclique (VC) (Figure III.4A) dans la plage 0,4 à 0,6 V/ECS à une vitesse de balayage de 50 mV/s et par impédance

électrochimique au potentiel de circuit ouvert (potentiel d'abandon) dans la gamme de fréquence de 10 mHz à 100 KHz (Figure III.4B).

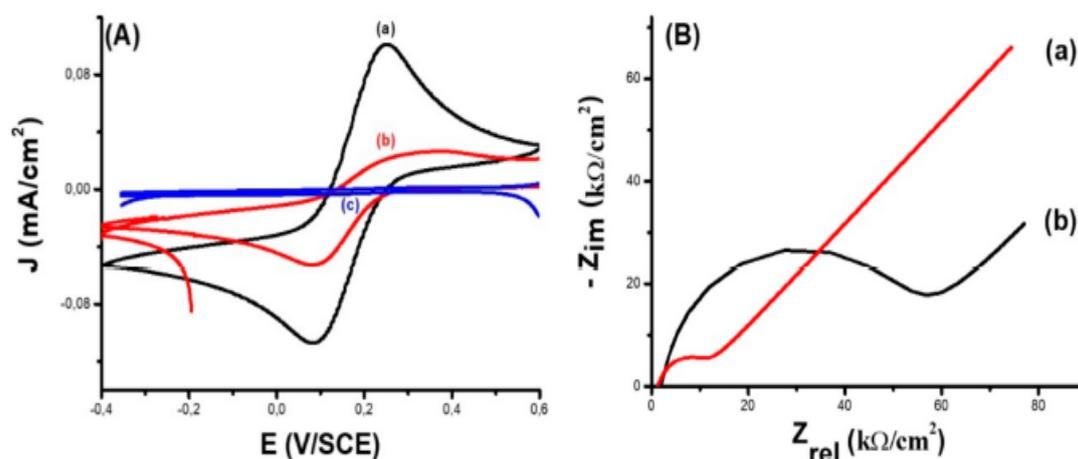
L'électroactivité relative d'une électrode modifiée, qui est inversement proportionnelle à ses propriétés d'effet de blocage, a été quantifiée par VC en présence de l'espèce sonde redox. Le paramètre  $I_{rel}$  est défini comme [1] :

$$I_{rel} = \frac{I_{pa \text{ de ITO modifiée}}}{I_{pa \text{ de ITO nue}}} \times 100 \quad (\text{III.1})$$

Avec  $I_{pa}$  est l'intensité du pic anodique (courant du pic anodique).

On remarque l'apparition d'une vague redox quasi réversible obtenue avec l'ITO nu (Figure III.4A(a), (pics à 0,25 et 0,1 V) qui a subi une diminution de l'intensité pour ITO-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Figure III.4A(b), pics à 0,38 et 0,1 V), mais a disparu quasi-complètement dans le cas de l'ITO-SO<sub>3</sub>H (Figure III.4A(c)), indiquant un effet de blocage de la couche d'aryle tel que rapporté par plusieurs auteurs [2,6-11]. L'intensité relative du pic redox Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup> ( $I_{rel}$ ) a diminué dans l'ordre ITO > ITO-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> > ITO-NH<sub>2</sub> > ITO-NH-Ph > ITO-CN > ITO-CO<sub>2</sub>H > ITO-SO<sub>3</sub>H (voir tableau 1). On remarque que les effets de blocage les plus élevés correspondent aux surfaces ITO-CN, ITO-CO<sub>2</sub>H et ITO-SO<sub>3</sub>H, avec des valeurs  $I_{rel}$  de 15,7, 11,2 et 3,9%, respectivement, comparativement aux électrodes ITO-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ITO-NH-Ph et ITO-NH<sub>2</sub> qui présentent un effet bloquant avec des valeurs  $I_{rel}$  de 49, 46,7, 23,6%, respectivement. Dans les mêmes conditions de greffage, l'effet de blocage apparaît plus important pour l'électrode modifiée ITO-SO<sub>3</sub>H [12].

Les tracés de Nyquist pour les électrodes ITO-SO<sub>3</sub>H et ITO-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Figure III.4B) présentent des formes de demi-cercle typiques dans le domaine de hautes fréquences, caractéristique d'un mécanisme de transfert de charge interfacial, suivies de lignes droites dans le régime de basses fréquences, caractéristique d'un phénomène de diffusion semi-infini. L'électrode ITO-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> affiche la résistance de transfert de charge la plus faible ( $R_{tc}$ ), environ 7,15 kΩ/cm<sup>2</sup> contre 68,8 kΩ/cm<sup>2</sup> pour ITO-SO<sub>3</sub>H, une tendance qui est en accord avec les études précédemment rapportées sur les électrodes en carbone vitreux [12]. Le tableau III.1 présente les valeurs  $R_{tc}$  pour toutes les surfaces ITO modifiées au diazonium et indique clairement des valeurs  $R_{tc}$  plus faibles pour les ITO-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ITO-NH-Ph et ITO-NH<sub>2</sub> et des valeurs  $R_{tc}$  environ 5 à 10 fois plus élevées pour les ITO-CN, ITO-CO<sub>2</sub>H et ITO-SO<sub>3</sub>H.



**Figure III.4** : Caractérisation électrochimique des électrodes ITO modifiées au diazonium, dans une solution de 1 mM  $K_3Fe(CN)_6$  et 0,1 M KCl. (A) Voltammogrammes cycliques ( $v=50$  mV/s) de : (a) ITO nu, (b) ITO- $N(CH_3)_2$ , et (c) ITO- $SO_3H$ . (B) Tracés de spectroscopie d'impédance électrochimique enregistrés avec (a) ITO- $N(CH_3)_2$ , et (b) ITO- $SO_3H$  [1] 10mHz à 100 KHz.

**Tableau III.1** :  $I_{rel}$ ,  $R_{ct}$  et angles de contact d'une goutte d'eau ( $\theta$ ) obtenu pour les surfaces d'ITO modifié par des groupements aryles [1].

Surface	$I_{rel}$ (%)	$R_{ct}$ ( $k\Omega/cm^2$ )	$\theta$ ( $^\circ$ )
ITO- $SO_3H$	3.90	68.8	$48.7 \pm 0.5$
ITO- $CO_2H$	11.2	47.3	$70.7 \pm 0.4$
ITO-CN	15.7	44.0	$81.2 \pm 0.3$
ITO-NH-Ph	23.6	9.32	$103.1 \pm 0.3$
ITO- $NH_2$	46.6	8.97	$116 \pm 0.4$
ITO- $N(CH_3)_2$	48.6	7.15	$136.7 \pm 0.1$

### III.3. Mesure de l'angle de contact d'une goutte d'eau sur la surface de l'ITO modifiée

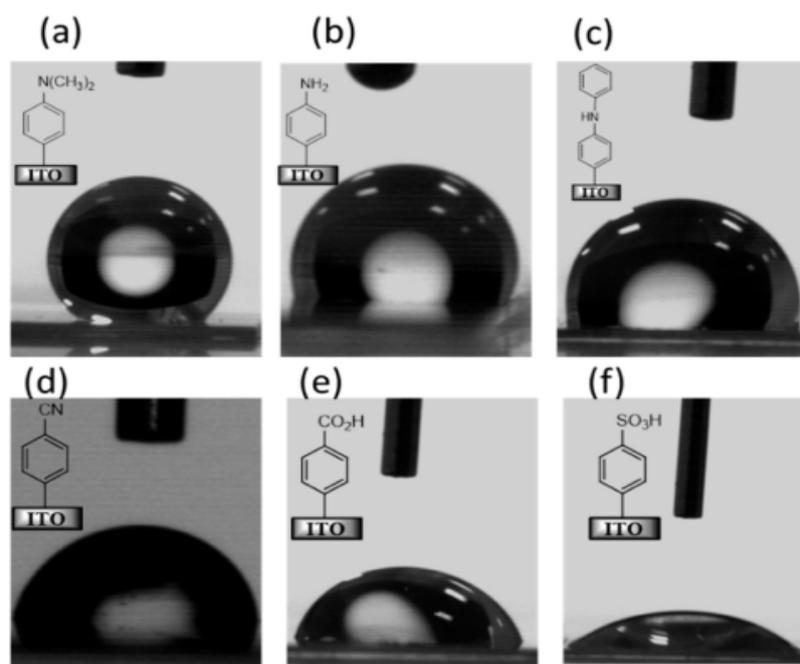
La figure III.5 montre des images de gouttes d'eau déposées sur les différentes surfaces ITO-R. Pour  $R = N(CH_3)_2$ ,  $NH_2$  et  $NH-Ph$ , les angles de contact se sont avérés être respectivement de  $136.7^\circ \pm 0.1^\circ$ ,  $116^\circ \pm 0.4^\circ$  et  $103.1^\circ \pm 0.3^\circ$ . En tenant compte de la règle empirique acceptée, les valeurs d'angle de contact ( $\theta$ ) supérieures à  $90$  indiquent des surfaces hydrophobes

(mouillage faible). En revanche, un mouillage plus important a été observé pour les groupes R = CN, COOH et SO<sub>3</sub>H, dont les angles de contact avec l'eau sont respectivement de  $81,2 \pm 0,3$ ,  $70,7 \pm 0,4$  et  $48,7 \pm 0,5$ . Ces surfaces peuvent ainsi être classées comme relativement hydrophiles ( $\theta < 90$ ). Comme prévu, les couches avec plus de groupes ionisables COOH et SO<sub>3</sub>H ont produit les angles de contact les plus faibles et donc conduit à l'hydrophilie la plus élevée.

Le tableau III.1 présente de faibles valeurs de  $R_{ic}$  pour les groupes aryle donneurs d'électrons et pour les surfaces en ITO modifiées hydrophobes ( $\theta > 90^\circ$ ). Ces résultats sont dus à l'encombrement stérique ou au rôle de barrière physique joué par la paire libre des molécules organiques [12]. En effet, la sonde redox Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup> est relativement hydrophile [13] et peut plutôt interagir avec l'eau au lieu de la surface modifiée par un aryle.

Pour les surfaces hydrophiles, la barrière à la sonde Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup> est très forte et probablement due aux interactions interfaciales eau-aryle favorables. Dans de telles conditions de mouillage, les molécules de sonde atteignent à peine les surfaces d'ITO modifiées par aryle et subissent des réactions d'oxydoréduction. De plus, les groupes aryle hydrophiles sont chargés négativement (électroaccepteurs), ce qui peut ajouter des répulsions électrostatiques à l'interface ITO-aryle/sonde.

**NB :** Des valeurs d' $I_{rel}$  plus élevées indiquent une barrière plus faible et la sonde interagit plus favorablement avec les surfaces par rapport à l'eau.



**Figure III.5** : Angles de contact des gouttes d'eau déposées sur ITO modifié au diazonium : (a) ITO-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (b) ITO-NH<sub>2</sub>, (c) ITO-NH-Ph, (d) ITO-CN, (e) ITO-CO<sub>2</sub>H, (f) ITO-SO<sub>3</sub>H [1].

### III.4. Synthèse et caractérisation électrochimique des films PPyABS sur ITO-aryle

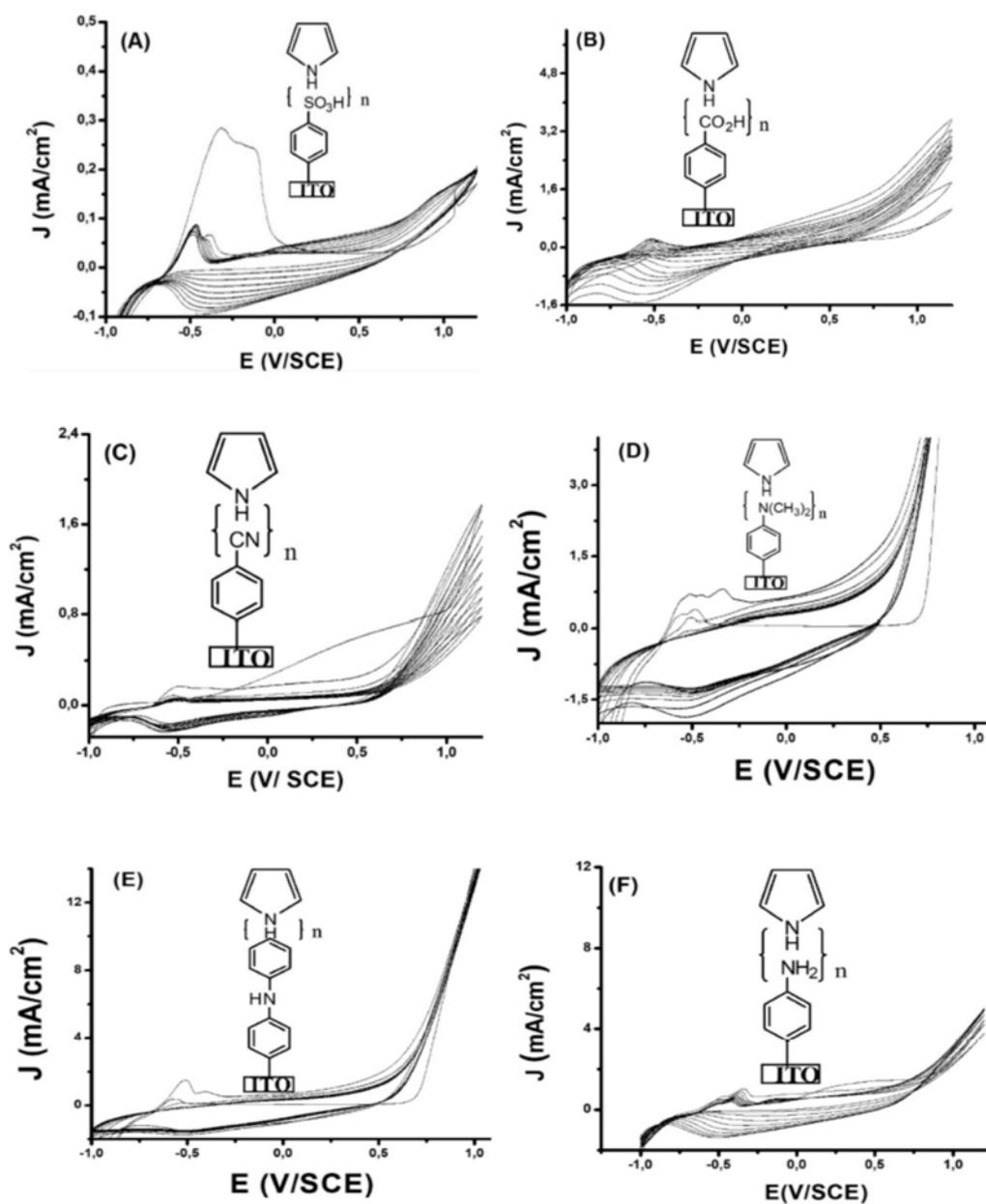
#### III.4.1. Electrodéposition de PPyABS sur des couches ITO-aryle

Les couches d'aryles ont servi de plateforme pour l'électrodéposition de PPy dopé à l'acide aminobenzène sulfonique (ABS). L'électropolymérisation sur les électrodes ITO-aryle a été effectuée par voltamétrie cyclique en balayant le potentiel de -1 à 1,2 V/ECS, pendant 10 cycles à 100 mV/s, dans une solution aqueuse de 0,1 M de pyrrole et 0,01 M de ABS (Figure III.6). Des films PPyABS hautement uniformes et adhérents ont été facilement obtenus sur toutes les électrodes modifiées, quelle que soit la nature du composé de diazonium. Les films obtenus sur les surfaces hydrophobes (ITO-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ITO-NH<sub>2</sub> et ITO-NH-Ph) étaient beaucoup plus conducteurs que ceux obtenus sur les surfaces hydrophiles (ITO-CN, ITO-CO<sub>2</sub>H et ITO-SO<sub>3</sub>H), comme déduit du courant élevé correspondant dans les courbes VC.

Le tableau III.2 regroupe les valeurs  $E_{p_{ox}}$  et  $E_{p_{red}}$  pour le processus d'électropolymérisation avec les densités des pics d'oxydation ( $J_{p_{ox}}$ ). On remarque que la position des pics d'oxydation est comprise entre 0,2 et 0,27 V/SCE pour la plupart des électrodes. En revanche, sur

ITO-CO<sub>2</sub>H, le pic d'oxydation est centré sur une valeur de potentiel plus élevée (0,41 V/ECS) et le pic de réduction à 0,59 V/ECS. C'est la plus grande différence de potentiel pour l'électropolymérisation du pyrrole sur toutes les électrodes ITO modifiées au diazonium.

La densité de courant  $J_{\text{pox}}$  de PPyABS est plus élevée (972 A/cm<sup>2</sup>) dans le cas de la surface hydrophobe ITO-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, d'où la conductivité la plus élevée obtenue pour l'électropolymérisation du pyrrole sur les matériaux d'électrode étudiés. Les résultats obtenus jusqu'à présent montrent que des couches minces de PPy ont été préférentiellement déposées sur des surfaces hydrophobes, conformément à la littérature [14,15].



**Figure III.6 :** Electrosynthèse de films PPy-ABS par voltamétrie cyclique sur (A) ITO-SO<sub>3</sub>H ; (B) ITO-CO<sub>2</sub>H; (C) ITO-CN; (D) ITO-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; (E) ITO-NH-Ph et (F) ITO-NH<sub>2</sub> dans une solution de 0,1 M de pyrrole et 0,01 M de ABS,  $v = 100\text{mV/s}$ .

**Tableau III.2** : Caractéristiques électrochimiques de l'électrodéposition des couches polypyrrole :  $E_{ox}$ ,  $E_{red}$  et  $Jp_{ox}$  pour les 6 matériaux d'électrode ITO-aryle.

Electrode Material	$E_{ox}$ (V)	$E_{red}$ (V)	$Jp_{ox}$ ( $\mu A/cm^2$ )
ITO-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.25	-0.53	972
ITO-NH <sub>2</sub>	0.27	-0.52	960
ITO-NH-Ph	0.2	-0.5	936
ITO-CN	0.25	-0.58	208
ITO-CO <sub>2</sub> H	0.41	-0.59	908
ITO-SO <sub>3</sub> H	0.24	-0.43	228

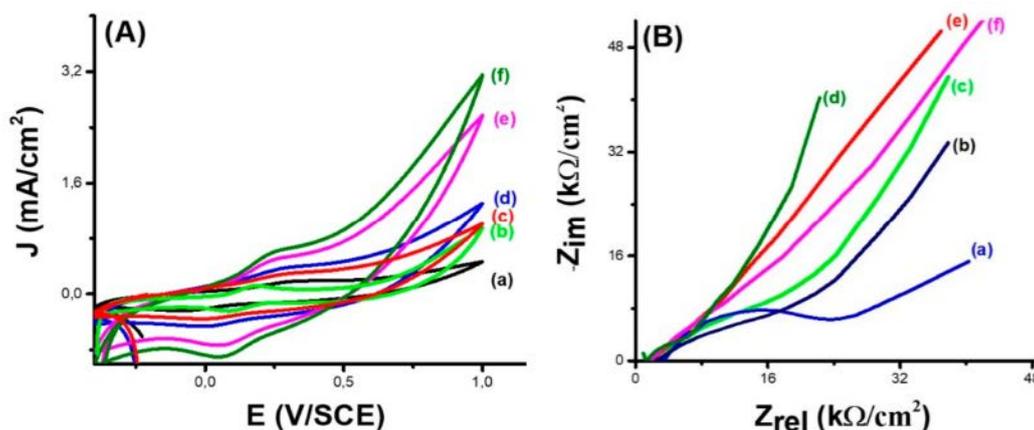
### III.4.2. Caractérisation électrochimique des films ITO-Aryle- PPyABS

La figure III.7 montre l'effet de blocage et les résultats SIE des films PPyABS sur toutes les électrodes ITO modifiées par les couches d'aryles. L'effet de blocage des couches de ITO-aryle-PPy a été évalué avec la sonde  $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ , comme illustré sur la figure III.7A. Le couple redox quasi-réversible (situé à 0,25 V et 0,1 V) obtenu sur les surfaces hydrophobes est caractérisé par un courant plus élevé, ce qui représentait une surface plus conductrice.

Les tracés de Nyquist révèlent que les revêtements PPy sur ITO-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ITO-NH<sub>2</sub> et ITO-NH-Ph présentent une résistance de transfert de charge la plus faible (0,15, 0,36, 0,6 k $\Omega/cm^2$ , respectivement) comparativement aux films PPy sur ITO-SO<sub>3</sub>H, ITO-CO<sub>2</sub>H et ITO-CN qui présentent des demi-cercles de diamètre d'environ 28,59, 21,44 et 10 k $\Omega/cm^2$  respectivement (Figure III.7B).

Ces résultats montrent aussi que le film ITO-SO<sub>3</sub>H-PPy présente une grande obstruction, ce qui a entraîné une réduction du taux de transfert d'électrons ou une augmentation de la  $R_{tc}$ . Contrairement au film ITO-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-PPy qui présente une  $R_{tc}$  beaucoup plus faible que les autres.

Les résultats rapportés jusqu'à présent soulignent l'importance du caractère hydrophobe du substrat, ici conféré par les couches d'aryle. En effet, le PPy est relativement hydrophobe et se lie préférentiellement aux surfaces hydrophobes [16]. Inversement, la force des interactions moléculaires (macro) molécule-polypyrrole est maximisée dans l'eau [17].



**Figure III.7 :** (A) Effet de blocage des films PPy-ABS sur les électrodes (a) ITO-SO<sub>3</sub>H, (b) ITO-CN, (c) ITO-CO<sub>2</sub>H, (d) ITO-NH-Ph, (e) ITO-NH<sub>2</sub> et (f) ITO-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. (B) Mesures d'impédance enregistrées pour les revêtements PPy-ABS sur des feuilles ITO modifiées, dans le milieu 1 mM K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> et 0,1 M KCl.

### III.4.3. Caractérisation XPS des films ITO-Aryle-PPyABS

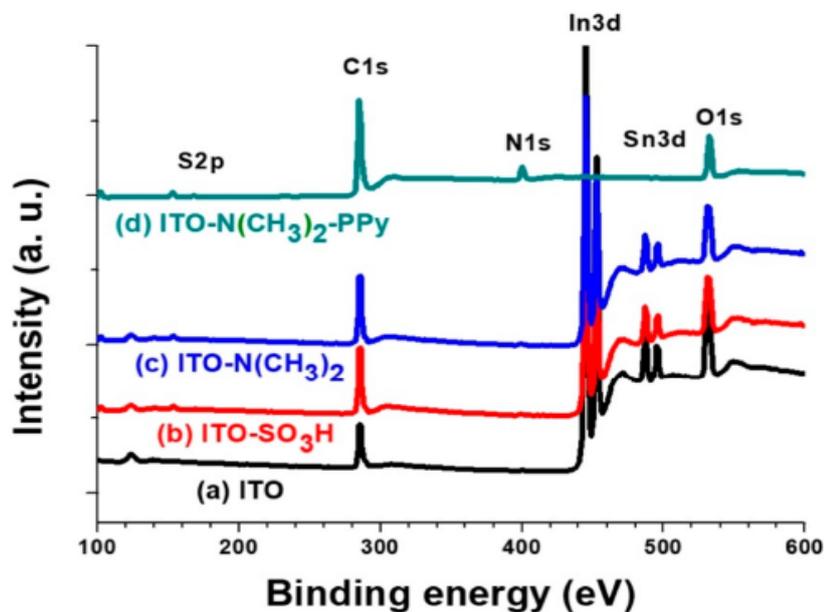
La figure III.8 présente les régions d'étude XPS des échantillons ITO, ITO-SO<sub>3</sub>H, ITO-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ITO-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - PPy dans la gamme de 100 à 600 eV. Les doublets S2p, C1s, N1s et In3d/Sn3d sont centrés respectivement sur 168, 285, 400, 445–453 et 487–496 eV.

L'ITO nu (Figure III.8a) présente un arrière-plan quasi-horizontal dans la région spectrale 160–285 eV et un doublet In3d net avec des pics Sn3d. La fixation d'une monocouche d'aryle sur l'ITO (Figure III.8b, c) entraîne donc une augmentation de l'intensité relative du pic C1s, et l'apparition d'un pic S2p à ~ 168 eV pour ITO-SO<sub>3</sub>H (Figure III.8b) et d'un pic N1s à 400 eV pour ITO-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Figure III.8c). Après électropolymérisation, la région d'étude ressemblait à celle du polypyrrole pur avec un masquage efficace des caractéristiques In3d et Sn3d d'ITO (Figure III.8d).

Toutes les compositions apparentes (en %) sont rapportées dans le tableau III.3 pour les principaux éléments. Les teneurs en carbone et en azote ont augmenté dans l'ordre ITO < ITO-aryl < ITO-aryl PPy. La teneur en soufre est due au groupe sulfonate de l'ITO-SO<sub>3</sub>H et à toutes les couches de finition PPy-BSA. Cette teneur en soufre est invariablement plus élevée pour PPy-BSA que pour ITO-SO<sub>3</sub>H. En revanche, il y a une nette diminution de la teneur en oxygène quand on passe de l'ITO à ITO-aryle, puis à ITO-aryle-PPy. Les atomes d'indium et d'étain sont détectés sur les surfaces d'ITO nues et ITO modifiées par les couches aryles uniquement. Après

électropolymérisation, l'In et Sn n'ont pas pu être détectés car l'XPS est une technique spécifique de surface (environ 12 à 15 nm de profondeur) tandis que l'épaisseur de la couche de finition PPy est dans la gamme d'échelle micrométrique ( $\sim 3 \mu\text{m}$ ).

Le tableau III.3 présente aussi le rapport d'intensité In4d/In3d pour les feuilles d'ITO nues et ITO-Aryles. Invariablement, ce ratio est plus élevé pour les feuilles ITO modifiées. En effet, une couche d'aryle couvre l'ITO, mais à un degré différent pour les électrons du cœur In4d et In3d. La profondeur d'échantillonnage d'In4d est d'environ 12,6 nm plus élevée que celle d'In3d (10,8 nm) [47]. Il s'ensuit que l'atténuation du pic d'In3d est plus grande, donc le rapport d'intensité In4d/In3d augmente lors du greffage d'aryle.



**Figure III.8 :** Régions d'étude XPS de (a) ITO, (b) ITO-SO<sub>3</sub>H, (c) ITO-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et (d) ITO-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - PPy.

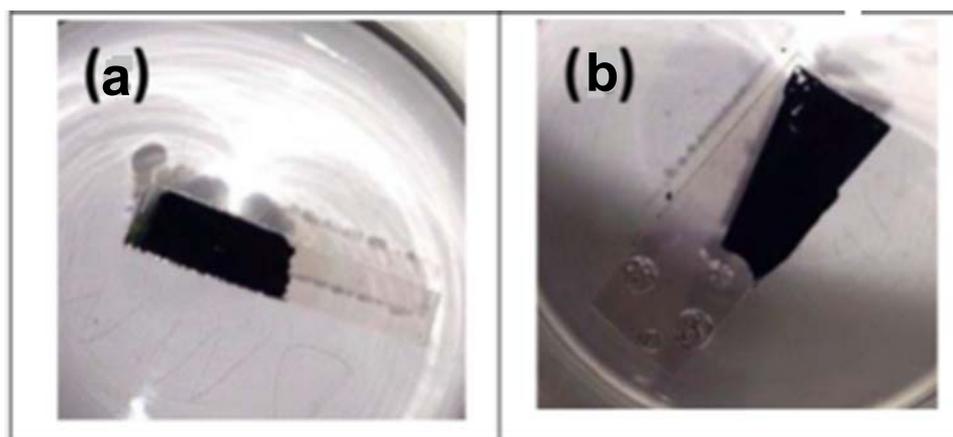
**Tableau III.3** : détermination par XPS de la composition chimique de surface apparente des échantillons d'ITO, d'ITO-aryle et d'ITO-aryl-PPy.

Materials	C	N	S	O	In	Sn	In4d/In3d
ITO	32.5	-	-	39.1	25.4	3.06	0.155
ITO-SO <sub>3</sub> H	45.2	0.77	1.00	30.0	20.5	2.43	0.167
ITO-SO <sub>3</sub> H-PPy	73.9	9.29	1.38	15.4	-	-	
ITO-COOH	58.6	1.68	-	25.1	11.3	3.34	0.174
ITO-COOH-PPy	78.7	10.5	1.13	9.71	-	-	
ITO-CN	71.4	4.91	-	16.8	5.88	1.04	0.179
ITO-CN-PPy	75.2	9.23	2.12	13.5	-	-	
ITO-NH-Ph	49.2	1.97	-	29.6	16.2	3.05	0.171
ITO-NH-Ph-PPy	75.5	9.83	1.71	12.9	-	-	
ITO-NH <sub>2</sub>	42.9	1.31	-	33.1	16.2	6.55	0.159
ITO-NH <sub>2</sub> -PPy	77.3	12.2	2.22	8.22	-	-	
ITO-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	52.7	1.13	-	28.2	15.5	2.48	0.181
ITO-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -PPy	76.5	6.94	1.18	15.4	-	-	

#### III.4.4. Aspects pratiques de l'adhérence des couches minces de polypyrrole

L'adhérence pratique des couches minces de PPy a été étudiée qualitativement par lavage au solvant et ultrasonication. Un simple lavage au solvant à l'aide d'un flacon de lavage de laboratoire démontre l'efficacité de la couche adhésive de diazonium dans l'ancrage du PPy à l'ITO. Les résultats ont montré que sans couche adhésive aryle, le PPy est simplement et facilement éliminé lors du lavage à l'eau déminéralisée. Contrairement au film PPy sur l'électrode ITO-NH<sub>2</sub> où un lavage prolongé de la couche de finition PPy n'induit aucun échec d'adhérence [1].

L'adhérence du PPy à l'ITO nu et à l'ITO-NH<sub>2</sub> a été également étudiée par ultrasons [2]. Là encore, l'adhérence est excellente malgré une ultrasonication de 75 min de ITO-NH<sub>2</sub>-PPy/ABS en milieu aqueux (Figure III.9a) alors que dans les mêmes conditions, le revêtement PPy/ABS se délamine facilement de l'électrode ITO nue après quelques secondes d'ultrasonication. Le revêtement PPy se plie après délamination (Figure III.9b). Une telle adhérence robuste du polypyrrole à l'électrode de carbone vitreux greffée par l'aminophényle a été constatée par Patterson et Ignaszak [18] ce qui confirme ces résultats sur l'ITO-NH<sub>2</sub> et soutient le travail réel qui généralise la forte adhérence du polypyrrole à l'ITO flexible et à d'autres électrodes.

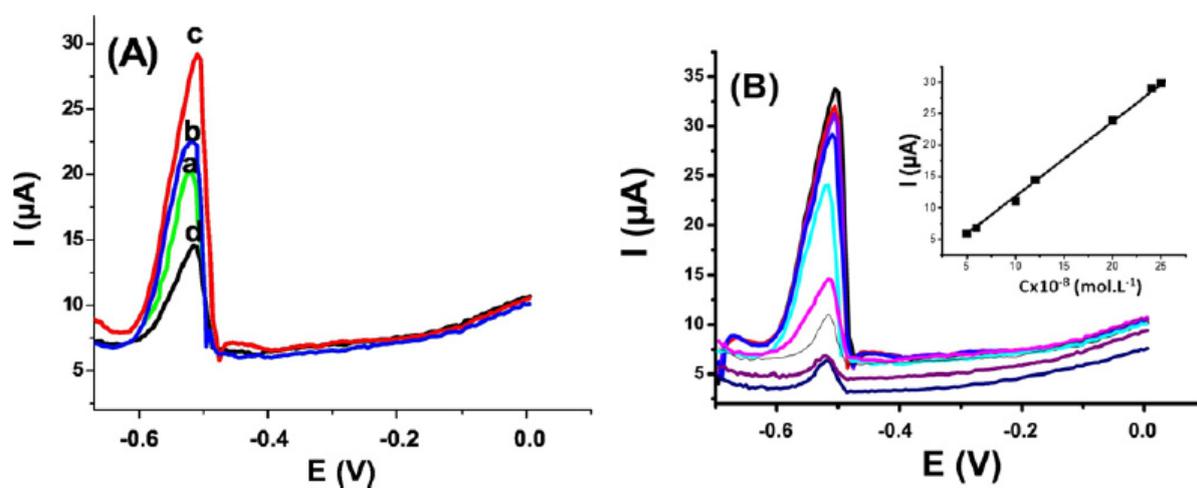


**Figure III.9** : Photographies numériques des films PPyABS soumis à une ultrasonication : (a) ITO-NH<sub>2</sub>-PPyABS, (b) ITO-PPyABS.

### III.5. Application électroanalytique

Dans cette partie, nous présentons quelques résultats de détection du plomb sur des électrodes d'ITO-NH<sub>2</sub>(t)-PPy obtenues à différents temps d'électrogreffage du groupement aryle sur ITO (Figure III.10A). La voltamétrie différentielle impulsionnelle (VDP) a été utilisée pour la détection de Pb (II) avec un potentiel de dépôt de  $-1,5$  V pendant 110 s dans un tampon acétate (pH 5), dans la gamme de potentiel  $-0,7$  à 0 V.

Des échantillons d'ITO-NH<sub>2</sub>(t)-PPy ont été utilisés pour détecter le plomb, dans des milieux aqueux, par voltamétrie différentielle impulsionnelle (VDP) (Figure III.10A). Pour des concentrations égales de Pb (II), l'électrode ITO-NH<sub>2</sub>(45s)-PPy présente la réponse la plus élevée (Figure III.10Ac) et a été en outre utilisé pour déterminer la limite de détection (LOD) de Pb(II). La figure III.10B affiche les réponses VDP pour des concentrations de Pb (II) comprises entre  $10^{-8}$  et  $2,5 \times 10^{-7}$  mol·L<sup>-1</sup>. La LOD est déduite de la corrélation d'intensité de pic de VDP en fonction de la concentration (encart de la figure III.10B). En effet, la limite de détection  $LOD = 9,94 \times 10^{-10}$  mol·L<sup>-1</sup> et la limite de quantification  $LOQ = 3,3 \times 10^{-9}$  mol·L<sup>-1</sup>. La LOD correspond aux valeurs obtenues pour l'analyse des traces de plomb en utilisant du carbone sérigraphié greffé au 4-carboxyphényle [19], des électrodes de nanoparticules de carbone/or [20] et des nanocomposites de polyaniline/argile enduits d'ITO [21].



**Figure III.10** : (A) Détection de Pb(II) par VDP à pH 5 contenant du Pb(II)  $2,5 \cdot 10^{-7}$  mol. L<sup>-1</sup> pour ITO NH<sub>2</sub> -PPy. Temps d'électrogreffage a) t = 15 s ; b) t = 30 s ; c) t = 45 s ; d) t = 60 s. (B) Réponse VDP de ITO-NH<sub>2</sub> (45s) -PPy à Pb(II) pour diverses concentrations de Pb(II) dans la gamme  $10^{-8}$  à  $2,5 \times 10^{-7}$  mol·L<sup>-1</sup>. Courbe d'étalonnage (encart du panneau B) :  $I = 12,2C + 0,4$  et  $R^2 = 0,9995$ .

- [1] **M. Lo, R. Pires, K. Diaw, D. Gningue-Sall, M. A. Oturan, J. J. Aaron, M. M. Chehimi**, « Diazonium salts: versatile molecular glues for sticking conductive polymers to flexible Electrodes », *Surfaces*, 1 (2018) 43–58.
- [2] **M. Lo, A. K. D. Diaw, D. Gning-Sall, J. J. Aaron, M. A. Oturan, M. M. Chehimi**, « The role of diazonium interface chemistry in the design of high performance polypyrrole-coated flexibles ITO sensing electrodes », *Electrochemistry Communications*, 77 (2017) 14–18.
- [3] **C. Lagrost, A. Mattiuzzi, I. Jbin, P. Hapiot, O. Renaud**, « Fonctionnalisation moléculaire des surfaces par réduction de sels d'aryle diazonium », *Techniques de l'ingénieur*, 3 (2014) 165–1.
- [4] **M. Lo, M. Seydou, A. Bensghaïer, R. Pires, D. Gningue-Sall, J. J. Aaron, Z. Mekhalif, J. Delhalle, M. M. Chehimi**, « Polypyrrole-wrapped carbon nanotube composite films coated on diazonium-modified flexible ITO sheets for the electroanalysis of heavy metal ions », *Sensors*, 20 (2020) 580.
- [5] **A. Jacques, M. M. Chehimi, C. Poleunis, A. Delcorte, J. Delhalle, Z. Mekhalif**, « Grafting of 4-pyrrolyphenyldiazonium in situ generated on NiTi, an adhesion promoter for pyrrole electropolymerisation », *Electrochim. Acta*, 211 (2016) 879–890.
- [6] **M. Kullapere, F. Mirkhalaf, K. Tammeveski**, « Electrochemical behaviour of glassy carbon electrodes modified with aryl groups », *Electrochim. Acta*, 56 (2010) 166–173.
- [7] **A. Jacques, S. Devillers, J. Delhalle, Z. Mekhalif**, « Electrografting of in situ generated pyrrole derivative diazonium salt for the surface modification of nickel », *Electrochim. Acta*, 109 (2013) 781–789.
- [8] **G. Shul, M. Weissmann, D. Bélanger**, « Electrochemical characterization of glassy carbon electrode modified with 1,10-phenanthroline groups by two path ways: Reduction of the corresponding diazonium ions and reduction of phenanthroline », *Electrochim. Acta*, 162 (2015) 146–155.
- [9] **S. M. Seck, S. Charvet, M. Fall, E. Baudrin, F. Geneste, M. Lejeune, M. Benlahsen**, « Functionalization of amorphous nitrogenated carbon thin film electrodes for improved detection of cadmium vs. copper cations », *J. Electroanal. Chem*, 738 (2015) 154–161.
- [10] **C. Jiang, S. Moraes Silva, S. Fan, Y. Wu, M. Tanzirul Alam, G. Liu, J. J. Gooding**, « Aryl diazonium salt derived mixed organic layers: From surface chemistry to their applications », *J. Electroanal. Chem*, 785 (2017) 265–278.

- [11] **S. Samanta, I. Bakas, A. Singh, D. K. Aswal, M. M. Chehimi**, « In situ diazonium-modified flexible ITO-coated PEN substrates for the deposition of adherent silver–polypyrrole nanocomposite films », *Langmuir*, 30 (2014) 9397–9406.
- [12] **S. Baranton, D. Belanger**, « Electrochemical derivatization of carbon surface by reduction of in situ generated diazonium cations », *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 24401–24410.
- [13] **A. J. Downard, M. J. Prince**, « Barrier properties of organic monolayers on glassy carbon electrodes », *Langmuir*, 17 (2001) 5581–5586.
- [14] **J. S. Wu, D.W. Gu, D. Huang, L. J. Shen**, « Chemical in situ polymerization of polypyrrole nanoparticles on the hydrophilic/hydrophobic surface of SiO<sub>2</sub> substrates. *Synth. React* », *Inorg. Met. Org. Nano Met. Chem*, 42 (2012) 1064–1070.
- [15] **P. C. Wang, Z. Huang, A. G. Mac Diarmid**, « Critical dependency of the conductivity of polypyrrole and polyaniline films on the hydrophobicity/hydrophilicity of the substrate surface », *Synth. Met*, 101 (1999) 852–853.
- [16] **C. Perruchot, M. M. Chehimi, M. Delamar, E. Cabet-Deliry, B. Miksa, S. Slomkowski, M. A. Khan, S. P. Armes**, « Chemical deposition and characterization of thin polypyrrole films on glass plates: Role of organosilane treatment. *Colloid Polym* », *Sci*, 278 (2000) 1139–1154.
- [17] **A. Azioune, M. M. Chehimi, B. Miksa, T. Basinska, S. Slomkowski**, « Hydrophobic protein–polypyrrole interactions: The role of van der Waals and Lewis acid–base forces as determined by contact angle measurements », *Langmuir*, 18 (2002) 1150–1156.
- [18] **N. Patterson, A. Ignaszak**, « Modification of glassy carbon with polypyrrole through an aminophenyl linker to create supercapacitive materials using bipolar electrochemistry », *Electrochem. Commun*, 93 (2018) 10–14.
- [19] **S. Bouden, A. Chaussé, S. Durbes, O. El Tall, N. Bellakhal, M. Dechraoui, C. Vautrin-Ul**, « Trace lead analysis based on carbon-scene-printed-electrodes modified vai 4-carboxy-phenyl diazonium salt electroreduction », *Talanta*, 106 (2013) 414–421.
- [20] **J. P. Jasmin, C. Cannizzo, E. Dumas, A. Chaussé**, « Fabrication and characterization of all-covalent nanocomposite functionalized screen-printed voltammetric sensors », *Electrochim. Acta*, 133 (2014) 467– 474.

- [21] **A. de Barros, M. Ferreira, C. J. L. Constantino, J. R. R. Bortoleto, M. Ferriera,** « Synergy between polyaniline and OMT clay mineral in langmuir-blodgett films for the simultaneous detection of traces of metal ions », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7 (2015) 6828–6834.

---

# CONCLUSION

---

## Conclusion

---

La modification de surfaces conductrices ou isolantes constitue un domaine de recherche qui suscite un intérêt grandissant depuis plusieurs décennies. Elle permet la fonctionnalisation de surfaces et ouvre des perspectives intéressantes. Les surfaces modifiées trouvent de nombreuses applications dans le domaine des sciences de la vie. Plusieurs méthodes de modification de surface ont été rapportées. Dans ce travail nous avons présenté une étude théorique sur la fonctionnalisation d'une surface métallique par électroréduction d'un sel de diazonium et son revêtement par un polymère conducteur.

Dans cette étude, nous sommes concentrés sur des travaux récents sur l'élaboration de revêtements de PPy sur des électrodes métalliques fonctionnalisées par électrogreffage de sels de diazonium et leur application comme capteurs électrochimiques. Les résultats obtenus dans ces travaux effectués résument le comportement électrochimique des couches d'aryles et des couches minces de PPy.

La caractérisation par des mesures d'angle de contact et par XPS montre les effets de blocage et la résistance au transfert de charge des couches d'aryle. Quelle que soit la nature de ces couches, les études qualitatives par lavage au solvant et ultrasonication, ont montré que les films PPy dopés obtenus sur les électrodes modifiées sont uniformes et adhérents par rapport aux films PPy dopés sur des électrodes non modifiées qui présente une défaillance de l'adhérence du revêtement.

Le polypyrrole adhérent présente une meilleure activité redox en termes de courant de sortie élevé sur les surfaces les plus hydrophobes obtenues avec des groupes aminés, donateurs d'électrons, indiquant ainsi la possibilité de régler à la fois la force d'adhérence et les propriétés redox du polymère conducteur.

Ce travail met en évidence le rôle central des couches adhésives à base de diazonium dans la construction de revêtements polymères conducteurs fortement liés pour capteurs électrochimiques.

Ce travail ouvre des perspectives intéressantes pour des études ultérieures. Nous proposons dans un premier temps :

- La concrétisation de cette thématique de recherche sur le plan expérimental.
- Explorer d'autres techniques de greffage des couches aryles de diazonium.
- Utilisation d'autres types de polymères conducteurs.

## Conclusion

---

- Utilisation d'autres types de substrats avec de bonnes propriétés mécaniques (flexibles comme le papier et textiles, ...), moins onéreux et moins coûteux.
- Explorer d'autres applications comme, les biocapteurs, super-condensateurs, protection contre la corrosion, les piles etc...

## ***Résumé***

A travers cette contribution, nous avons synthétisé un ensemble de travaux en relation avec l'élaboration d'un matériau d'électrode qui servira de capteur électrochimique. Ce matériau est à base d'un revêtement de polypyrrole sur une surface métallique fonctionnalisée par greffage électrochimique de sels de diazonium.

Les stratégies de greffage des couches aryles diazonium ainsi que l'électrodéposition des couches PPy sur différentes surfaces ont été définies. Les différentes techniques de caractérisation, électrochimiques et physico-chimiques, ont permis de confirmer la fixation de ses couches et de rendre compte de leur activité électrochimique, leur structure et morphologie ainsi que leur performance dans la détection électroanalytique.

Plusieurs études ont mis au point l'effet des couches aryles greffées sur les performances et l'adhérence des couches de polymères. En effet, ces couches d'aryles diazonium confèrent une forte adhérence aux couches PPy ce qui permet d'ancrer efficacement ces films sur différentes surfaces de matériaux.

**Mots clés :** Sels de diazonium, électrogreffage, électrodéposition, polypyrrole, adhérence, surface métallique, détection, capteur électrochimique.

## **Abstract**

Through this contribution, we have synthesized a set of works related to the development of an electrode material that will serve as an electrochemical sensor. This material is based on a coating of polypyrrole on a metal surface functionalized by electrochemical grafting of diazonium salts.

The grafting strategies of aryl diazonium layers as well as the electrodeposition of the PPy layers on different surfaces have been defined. The different characterization techniques, electrochemical and physicochemical, have made it possible to confirm the fixation of these layers and to account for their electrochemical activities, their structure and morphology as well as their performance in electroanalytical detection.

Several studies have developed the effect of grafted aryl layers on the performance and adhesion of PPy layers. In fact, these aryl diazonium layers give strong adhesion to the polymer layers, which efficiently anchor these films on different material surfaces.

**Keywords :** Diazonium salts, electrografting, electroplating, polypyrrole, adhesion, metal surface, detection, electrochemical sensor.