



HAL
open science

Etude et mise au point de nouvelles électrodes sélectives aux ions par couplage des techniques électrochimiques et gravimétriques.

Pénélope Liatsi

► To cite this version:

Pénélope Liatsi. Etude et mise au point de nouvelles électrodes sélectives aux ions par couplage des techniques électrochimiques et gravimétriques.. Polymères. Université Paris 6 - Pierre et Marie Curie, 2004. Français. NNT: . tel-01376716

HAL Id: tel-01376716

<https://hal.science/tel-01376716>

Submitted on 5 Oct 2016

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

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

**THESE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité

Chimie et physico chimie des polymères

Présentée par

Pénélope Liatsi

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'université Paris VI-Pierre et Marie Curie

Sujet :

Etude et mise au point de nouvelles électrodes sélectives aux
ions par couplage des techniques électrochimiques et
gravimétriques

Soutenue le 6 Décembre 2004, devant le jury composé de :

M. Eric VIEIL	rapporteur
M. Claude CHEVROT	rapporteur
M. Claude GABRIELLI	
M. Patrick HEMERY	
M. Hubert PERROT	

*A toi papa,
sans toi ce travail
n'aurait jamais vu le jour*

Remerciements

Ce travail a été effectué grâce à une collaboration entre le laboratoire de Chimie des Polymères et le Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE). Je remercie vivement M. Patrick Hémerly et M. Claude Deslouis, directeurs respectifs de ces laboratoires pour m'avoir accueillie au sein de leurs équipes.

Une seconde pensée pour Monsieur le professeur Patrick Hémerly, directeur de cette thèse. Je le remercie infiniment de m'avoir guidée et conseillée jusqu'à l'aboutissement de ces travaux.

Je remercie de même Monsieur Claude Gabrielli, directeur de recherche au CNRS, d'avoir codiriger avec tant d'enthousiasme mes travaux de thèse et d'avoir su m'insuffler la volonté nécessaire d'atteindre mes objectifs.

J'adresse l'expression de mes sentiments les plus sincères à Monsieur Hubert Perrot, chargé de recherche au CNRS, qui a su me transmettre les connaissances nécessaires pour mener à bien ces travaux de recherches. Sa présence, sa disponibilité, ses conseils et ses encouragements tant au niveau scientifique qu'humain, m'ont aidé à avancer même aux moments les plus redoutables. Tous les remerciements ne suffiraient pas à exprimer ma gratitude et ma reconnaissance envers lui.

Je tiens à remercier également Madame Michèle Masure, Maître de Conférences au sein du laboratoire des polymères. Encore une personne dont la présence et la disponibilité remarquables m'a aidé à mener à bien ces travaux. Elle a su me soutenir à tout moment. Etant sa dernière thésarde, j'espère qu'elle gardera de moi un aussi bon souvenir que moi d'elle.

J'exprime toute ma reconnaissance à Messieurs Eric Vieil et Claude Chevrot qui m'ont fait l'honneur d'analyser ce travail et d'en être les rapporteurs. Je remercie vivement M. Philippe Guerin d'avoir accepté présider le jury.

Une sincère pensée à Jean-Pierre Toqué et Daniel Rose, techniciens hors pair. Leur aide précieuse, leur gentillesse et leur bonne humeur ont fait de mon séjour dans le LISE une période inoubliable. Merci infiniment.

Je remercie également, Isabelle Choqué, Martine Paul et Veronique Martin pour leur sourire constant même lorsque je leur rendais la tâche difficile. Merci beaucoup les filles !

Un grand merci à Anne Rubin, doctorante au LISE, avec qui j'ai partagé pendant ces trois ans le bureau, le montage, la technique, les quartz, le polymère, les idées... Nos discussions m'ont plusieurs fois aidé à sortir d'impasses. Grâce à cette thèse, j'ai trouvé une amie rarissime.

Que tous les thésards, stagiaires et permanents du LISE reçoivent l'expression de ma sympathie pour l'ambiance chaleureuse qui y règne et qui me semble-t-il est indispensable au bon déroulement de nos travaux. Une mention spéciale à Anass Lagrini et Ricardo Nogueira, formidables camarades, qui ont su égayer les journées moroses et me soutenir à tout instant. Encore des amis que j'espère garder à vie.

Un grand merci à tous ceux qui ont partagé mon quotidien tout au long de ce travail et notamment à Johan, le lecteur le plus attentionné de ce manuscrit, pour sa compréhension, particulièrement durant les moments de rédaction.

Que tous ceux qui ont contribué et que je n'ai pas cités trouvent ici leurs remerciements.

Préface

Durant les quarante dernières années, les électrodes sélectives aux ions ont été mises en place, étudiées, caractérisées et enfin commercialisées afin de servir plusieurs domaines de l'analyse chimique (clinique, biologique, environnementale).

Nous pourrions penser qu'un tel sujet de recherche ne peut que recycler ce qui est déjà acquis. Cependant, malgré l'énorme et rapide progrès de ces composants, il y a encore plusieurs points non maîtrisés ou mal connus. Leurs nombreuses applications font qu'aujourd'hui nous avons besoin de comprendre plus en profondeur leur mécanisme de fonctionnement pour permettre d'améliorer leurs performances et répondre à une demande de plus en plus pressante.

Dans ce cadre, nous avons mis en œuvre différentes techniques électrochimiques de caractérisation afin de mettre en évidence le comportement de ces composants.

Pour élaborer des électrodes de type sélective nous avons fait appel à différents domaines scientifiques et mis en place une collaboration entre :

- Le laboratoire de Chimie des Polymères qui a pris en charge tout ce qui concerne l'élaboration des membranes polymère, la conception d'autres matériaux.
- Le Laboratoire Interface et Systèmes Electrochimiques où toutes les mesures de caractérisation et de l'étude du comportement de ces composants ont été réalisées.

Nous avons, par ailleurs, développé une série d'électrodes sélectives à structure solide et en avons étudié le comportement par des techniques électrochimiques et gravimétriques. Parallèlement, des polymères de type élastomère ont été testés pour l'élaboration des membranes sélectives.

Ce travail s'articule autour de cinq chapitres. Après avoir fait l'état de l'art sur les capteurs chimiques en présentant les différents éléments constitutifs d'un capteur, nous aborderons les aspects théoriques de méthodes des mesures mises en place. Ensuite, l'élaboration de membranes sélectives à base de différents matériaux polymères ainsi que la fabrication du capteur à partir de celles-ci sont détaillées. Nous avons consacré un chapitre entier aux techniques de mesures où nous présentons non seulement le montage utilisé mais aussi leur conception pas à pas. Enfin, dans le cinquième chapitre nous présentons nos résultats portant essentiellement sur les électrodes à structure solide.

SOMMAIRE

Préface	1
----------------------	----------

CHAPITRE I : Partie bibliographique

1. Introduction	2
1.1 Définition	2
1.2 Classification et utilisation.....	3
2. Les électrodes sélectives aux ions (ISEs)	5
2.1 Généralités	5
2.2 Les membranes.....	6
2.2.1 Le PVC.....	7
2.2.2 Les élastomères (rubbers)	7
2.2.3 Les autres types de membranes	9
2.3 Les ionophores et les espèces détectées	10
2.4 Les autres additifs des membranes	12
2.4.1 Les plastifiants.....	12
2.4.2 Les composés lipophiles (sites ioniques).....	13
3. Configurations d'électrodes sélectives aux ions	14
3.1 Les électrodes sélectives à structure quasi-liquide.....	14
3.2 Les électrodes à structure solide	14
3.2.1 Les électrodes couvertes d'une membrane	15
3.2.2 Les électrodes à structure sandwich	16
3.3.3 Les électrodes réalisées avec un seul matériau	21
4. Conclusion	23
Références du chapitre I	24

CHAPITRE II : partie théorique

1. Introduction	29
------------------------------	-----------

2. La potentiométrie	30
2.1 Notion de sélectivité.....	30
3. Rappels sur l'impédance électrochimique.....	32
3.1 Principe	32
3.2 Représentation graphique	34
4. Résonateur piézoélectrique et microbalance à quartz	37
4.1 La piézoélectricité	37
4.2 La microbalance à quartz.....	38
5. L'électrogravimétrie	40
5.1 Présentation du modèle.....	41
5.2 Calcul de différentes fonctions de transfert	43
5.3 Diagrammes théoriques	46
5.3.1 Cas de la participation d'une seule espèce.....	46
5.3.2 Cas de la participation de plusieurs espèces	49
6. L'impédance électroacoustique	52
6.1 Principe et modèle	52
6.1.2 Modelisation	52
7. Conclusion	57
Liste de symboles du chapitre II.....	58
Références du chapitre II.....	60

CHAPITRE III : partie expérimentale

1. Introduction.....	61
2. Elaboration des membranes indicatrices d'ions	62
2.1. Les membranes à base de PVC	62
2.1.1 Elaboration	62
2.2 Les membranes élastomères	64
2.2.1 Membranes à base de polychloroprène (CR).....	65

2.2.2. Membranes à base d'acrylonitrile-co-butadiène (NBR)	67
3. Elaboration d'électrodes à membrane.....	72
3.1. Electrodes à structure liquide	72
3.2. Electrodes à structure solide	73
3.2.1 Electrodéposition du polypyrrole	74
3.2.3 Electrodéposition du Bleu de Prusse	76
3.2.4 Dépôt de la membrane polymère.....	77
3.2.5 Le conditionnement	81
4. Conclusion	83
Références du chapitre III	84

CHAPITRE IV techniques des mesures

1. Introduction.....	85
2. Potentiométrie	86
2.1 La potentiométrie classique	86
2.2 La chronopotentiométrie.....	88
2.3 Evaluation de la sélectivité	89
3. La voltammétrie cyclique	89
3.1 La microbalance à quartz.....	89
4. L'impédance électrochimique pour les électrodes liquides.....	90
4.1 Principe de la mesure.....	90
5. L'électrogravimétrie	93
5.1 Le principe	93
5.2 Mise en place du dispositif de mesure.....	94
5.3 Montage expérimental	97
5.4 Calibration et correction du système	98
6. Impédance électroacoustique.....	102
6.1 La technique.....	102

7. Conclusion	105
Références du Chapitre IV	106

CHAPITRE V Résultats et discussion

1. Introduction.....	107
2. Electrodes Au/Bleu de Prusse/PVC	108
2.1 Etude potentiométrique.....	108
2.2 Etude de la structure par voltamétrie cyclique.....	110
2.3 Electrogravimétrie	110
2.3.1 Influence du potentiel	111
2.3.2 Influence de la concentration de la solution électrolytique.....	119
3. Electrodes Au/polypyrrole/PVC	122
3.1 Potentiométrie	122
3.1.1 Influence de l'ion dopant	122
3.1.2 Influence du conditionnement	126
3.1.3 Sélectivité.....	128
3.2 Electrogravimétrie	130
3.2.1 Influence du potentiel	130
3.2.2 Influence de la concentration de la solution électrolytique.....	139
3.2.3 Influence du conditionnement	144
3.2.4 Fuite des sites ioniques	153
3.3 Mesures électroacoustiques	156
4. Electrodes à base des membranes élastomères	160
4. 1 Potentiométrie	160
Références du chapitre V.....	161
Conclusion.....	162

CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE	3
1. Introduction	3
1.1 Définition	3
1.2 Classification et utilisation	4
2. Les électrodes sélectives aux ions (ISEs)	6
2.1 Généralités.....	6
2.2 Les membranes	7
2.2.1 Le PVC	8
2.2.2 Les élastomères (rubbers).....	8
2.2.3 Les autres types de membranes	10
2.3 Les ionophores et les espèces détectées.....	11
2.4 Les autres additifs des membranes	13
2.4.1 Les plastifiants	13
2.4.2 Les composés lipophiles (sites ioniques)	14
3. Configurations d'électrodes sélectives aux ions.....	15
3.1 Les électrodes sélectives à structure quasi-liquide	15
3.2 Les électrodes à structure solide.....	15
3.2.1 Les électrodes couvertes d'une membrane.....	16
3.2.2 Les électrodes à structure sandwich.....	17
3.3.3 Les électrodes réalisées avec un seul matériau.....	22
4. Conclusion.....	24
Références du chapitre I.....	25

CHAPITRE I : Partie bibliographique

1. Introduction

L'intérêt scientifique porté aux capteurs chimiques devient de nos jours de plus en plus important car aujourd'hui, plus que jamais, la mise au point de ces éléments devient primordiale pour la société avec des applications visant par exemple, à optimiser un procédé de fabrication, déclencher une alerte... Les exigences de notre temps rendent ce besoin, assez urgent. Malheureusement, les capteurs chimiques ne sont pas encore suffisamment au point comme les autres capteurs utilisés en mécanique ou en électronique. En même temps, de nombreux domaines créent aujourd'hui une demande des technologies pointues et précises qui ne cessent d'évoluer : de l'industrie, de la santé en passant par l'environnement et le contrôle des procédés, nous sommes désormais contraints d'améliorer les performances de ces capteurs chimiques.

1.1 Définition

Les capteurs chimiques font partis du vaste domaine de capteurs qui trouvent de multiples applications tant dans le domaine de la recherche que dans la vie quotidienne. Ces capteurs, peuvent être définis de manière très simplifiée, comme un système contenant une entrée $x(t)$ et une sortie $y(t)$ des signaux. D'une manière plus précise les capteurs chimiques sont des outils qui permettent de convertir une quantité chimique en un signal électrique. La « quantité chimique » peut être une concentration, l'activité d'un ion, d'un atome, d'une molécule ou d'un composé organique ou biologique (biocapteurs) dans des milieux gazeux ou liquides.

En général, les capteurs chimiques sont des entités constituées d'un film sélectif, chargé d'identifier les espèces à détecter, et d'un transducteur qui convertit l'interaction chimique en signal électrique. La figure 1 montre de manière simplifiée les parties essentielles d'un capteur chimique.

Le film sélectif est principalement constitué d'un récepteur qui agit à travers une interaction spécifique au niveau moléculaire, avec l'espèce à détecter. Cette « interaction » doit être si possible réversible (réactions redox, formation de complexes) et doit avoir une influence minimum sur l'échantillon à analyser. Le récepteur doit donc être choisi en fonction de l'échantillon à analyser.

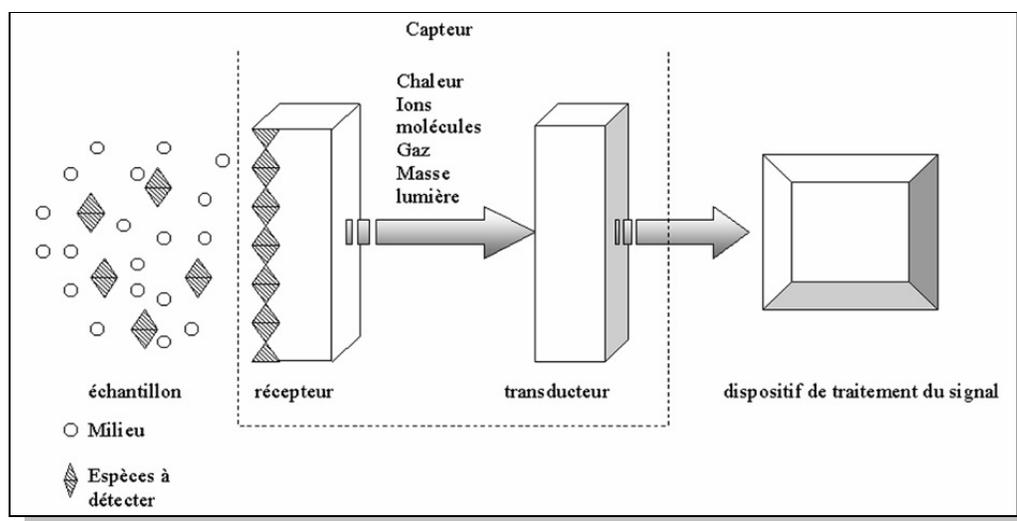


Figure 1 : Schéma simplifié des composants principaux d'un capteur chimique en contact avec l'analyte à détecter.

1.2 Classification et utilisation

Il n'existe pas une classification universelle pour les capteurs. Néanmoins, on peut généralement les classer selon deux critères principaux : leur domaine d'utilisation et leur principe de fonctionnement. Les capteurs chimiques respectent le premier critère de classement des capteurs puisque il s'agit de dispositifs qui détectent des espèces chimiques tel que des ions, atomes ou molécules.

Cependant, le terme « capteurs chimiques » inclut une multitude de capteurs étant donné la diversité des espèces qu'ils peuvent détecter. Pour cela, les capteurs chimiques sont divisés en différents types suivant les mêmes critères. Le tableau I présente les principaux types de capteurs chimiques classés par principe de fonctionnement avec quelques exemples.

Comme nous pouvons le constater, les électrodes sélectives aux ions, (ISE pour Ion-Selective-Electrodes en anglais) qui font l'objet de ce travail, ne sont qu'une partie des multiples types de capteurs, destinés à la détection des ions de manière spécifique et sélective.

Des nos jours les électrodes sélectives aux ions sont commercialisées par un nombre important d'industriels (Metrohm, Radiometer) (fig.2).



Figure 2 : Photographie d'une électrode sélective à membrane PVC commercialement disponible (Radiometer). La membrane se fixe à l'extrémité gauche.

En plus de l'électrode de verre qui est le plus connue parmi ce type d'électrodes, les autres ISEs trouvent également de nombreuses applications. Elles sont utilisées dans le domaine de l'analyse environnementale pour la détection d'ions comme les fluorures, les nitrates, les cyanures ou les espèces sulfurées ou encore elles permettent de titrer l'eau et évaluer ainsi l'efficacité des systèmes de purification. On les trouve également dans le domaine de la métallurgie, de l'analyse alimentaire, ou encore dans l'analyse clinique et pharmaceutique pour la détection d'ions alcalins (Na^+ , K^+), alcalinoterreux (Ca^{2+}) ou des anions (Cl^- , F^-). Le domaine de la recherche emploie aussi fréquemment ce type de capteurs afin de déterminer par exemple des activités ioniques dans les milieux électrolytiques. Enfin, la recherche biologique s'en sert aussi pour mesurer les activités intra- et extracellulaires des ions Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , dans les cellules et les tissus.

Tableau I : Types de capteurs chimiques classés par principe de fonctionnement.

Principe	Grandeur mesurée	Exemple
Potentiométriques	Tension	ISFET, ISE, électrodes pH
Conductimétriques	Résistance	capteurs de gaz SnO_2
Capacitifs	Capacité, charge	capteurs d'humidité
Calorimétriques	Chaleur, température	Pellistor (capteur de gaz)
Gravimétriques	Masse	Microbalance à quartz
Ampérométriques	Intensité	cellule électrochimique
Optiques	Intensité d'absorption	Détecteur IR de gaz MeOH

2. Les électrodes sélectives aux ions (ISEs)

2.1 Généralités

Les électrodes sélectives aux ions sont représentées la majorité de capteurs électrochimiques destinées à la détection par voie potentiométrique et spécifique de l'activité d'un ion en présence d'autres espèces neutres ou chargées¹.

Même si les électrodes sélectives aux ions n'ont connu un développement rapide et important qu'au cours de ces 40 dernières années, leurs origines remontent à plus d'un siècle. En 1906, un botaniste, Cremer² découvre les propriétés sélectives d'une membrane de verre vis-à-vis des ions hydrogène et trois ans plus tard³, la description de la première électrode de verre, telle qu'on la connaît aujourd'hui, fait son apparition dans la littérature (Sorensen détermine le pH d'une solution à l'aide d'une électrode de verre et d'indicateurs colorés). Il a fallu pourtant encore trois décennies pour que l'électrode de verre s'impose comme outil d'indication de pH. En effet, en 1929 la première utilisation d'une électrode à pH est citée⁴ et ensuite quelques articles paraissent portant essentiellement sur la détermination d'un pH.

Dans les années soixante-dix des capteurs chimiques de type électrodes sélectives font leur apparition pour la détection de différents ions. Des électrodes de structure solide, liquide, à base d'une membrane polymère sont référencées dans la même décennie^{5,6,7}, pourtant ce n'est que plusieurs années après que ces capteurs se commercialisent. Depuis les années 80 ils ne cessent d'évoluer suivant les besoins et les domaines d'application et aujourd'hui, il est difficile de parler des électrodes sélectives aux ions de manière globale car leur diversification et différenciation ne cesse d'évoluer.

Afin de parler de manière claire et concrète des ISEs, nous allons les diviser en deux groupes principaux : les électrodes à structure liquide et les électrodes à structure solide. Cette distinction s'appuie sur la configuration de l'électrode et décrit la manière dont une membrane s'intègre dans une chaîne électrochimique.

Dans un premier temps nous allons décrire la composition de l'élément principal d'une électrode sélective, c'est-à-dire la membrane. Ensuite, nous allons expliquer pourquoi et comment nous sommes passés des électrodes sélectives classiques (liquides) à celles à structure solide et enfin, une partie sera consacrée aux électrodes à structure solide en détaillant leurs différents composants. Ces différents aspects des ISEs sont d'ailleurs les axes principaux autour desquels s'articule ce travail.

2.2 Les membranes

La membrane est un des éléments principaux d'une électrode sélective puisque c'est à travers ce composant que la reconnaissance et la détection de l'analyte a lieu, en d'autres termes la membrane constitue la partie réceptrice d'un capteur chimique.

La membrane est élaborée à partir d'un polymère dont le choix s'effectue en tenant compte de plusieurs critères dont deux principaux. Tout d'abord, le matériau doit avoir une température de transition vitreuse, T_v , relativement basse par rapport à la température ambiante pour que les chaînes soient suffisamment mobiles et facilitent la conduction ionique. Le deuxième critère concerne la constante diélectrique du polymère qui doit être élevée. Celle-ci facilite la dissociation des espèces dans la solution et dans le réseau membranaire. Ce sont les deux critères principaux. Mais ils existent d'autres paramètres et des contraintes qu'il faut plus ou moins respecter afin de construire un capteur de fonctionnement optimal. Un support polymère « idéal » doit donc :

- Avoir une T_v basse par rapport à l'ambiante
- Avoir une constante diélectrique élevée
- Etre soluble dans les solvants où les autres additifs sont solubles (ionophore)
- Avoir un faible coût
- Etre résistant et stable dans le temps
- Avoir une faible résistance électrique
- Etre adaptable à toutes les configurations possibles (solide, liquide, micro composants)
- Pouvoir être utilisé dans des milieux aqueux ou organiques

.....

Les contraintes sont nombreuses et bien évidemment il n'existe pas un polymère qui combine autant de « qualités ». Dans ce cadre différents matériaux ont été utilisés⁸ au fil des ans afin de construire un capteur fiable, durable, facile à élaborer et à utiliser.

L'électrode à pH fut la première électrode sélective où le verre constitue par lui-même l'élément sensible aux ions hydrogène. La compréhension du mécanisme de à été l'objet de nombreuses études pendant plusieurs années⁹. Même si celui ci n'est pas clairement établi et expliqué, les propriétés de ce verre ont donné l'idée de créer des capteurs sensibles à d'autres ions en se basant sur les mêmes principes de fonctionnement c'est-à-dire en mettant en contact un élément ionosensible avec l'analyte à détecter.

2.2.1 Le PVC

Le polychlorure de vinyle, dont la formule chimique est montrée sur la figure 3, est le matériau le plus amplement utilisé pour l'élaboration des membranes sélectives^{10,11}. L'écrasante majorité d'électrodes sélectives décrites dans la littérature sont à base d'une membrane PVC qui contient l'ionophore adapté à la détection de l'ion considéré. Les études concernant les ISEs à membrane PVC sont extrêmement nombreuses et par conséquent il est difficile de résumer toute la littérature dans un chapitre.

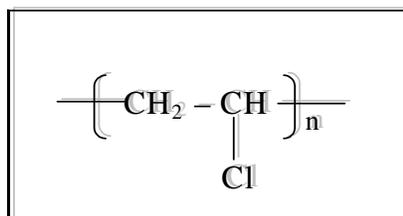


Figure 3 : Formule chimique du polychlorure de vinyle.

Aussi étonnant qu'il soit, le PVC est un polymère qui ne répond pas aux deux critères principaux précédemment cités. Sa température de transition vitreuse de + 81° C est largement supérieure à la température ambiante et son aspect dur, rigide et cassant ne le rend pas facilement manipulable. Ceci est d'ailleurs un des inconvénients de ce polymère car il exige l'incorporation d'additifs, des plastifiants souvent coûteux, pour sa mise en œuvre. De plus, un mauvais vieillissement au cours du temps à cause d'une fragilité relativement importante ou de la perte des éléments ionosensibles (ionophores) fait que le PVC est loin d'être le support polymère idéal pour l'élaboration des membranes sélectives. D'autres matériaux ont été étudiés et mis en place pour remplacer le PVC comme par exemple les élastomères.

2.2.2 Les élastomères (rubbers)

Les élastomères sont des polymères extensibles qui lors de l'application d'une contrainte mécanique s'étirent ou se déforment de manière réversible, c'est-à-dire que dès que la contrainte n'agit plus ils reprennent leur forme initiale. Pour qu'un polymère se comporte de cette manière il doit avoir une masse molaire élevée et une température de transition vitreuse plus basse que la température ambiante. En générale, sa structure doit permettre la réticulation du polymère (vulcanisation) une procédure souvent utilisée afin d'améliorer certaines performances des élastomères.

De nos jours les élastomères répondent à tous les besoins de la technologie puisque leurs propriétés peuvent être facilement modifiées par copolymérisation, par vulcanisation ou par simple incorporation d'additifs. Ils trouvent des applications dans l'industrie du pneumatique et de l'alimentation (emballages) grâce à leur haute résistance aux huiles et aux acides. Vu leurs grandes performances dans ces domaines, quelques chercheurs ont essayé d'introduire ce type de polymères dans la fabrication des membranes sélectives.

Cependant, l'application de ce type de polymère à l'élaboration de membranes sélectives n'est pas très répandue. Néanmoins, le besoin de trouver d'autres matériaux n'ayant pas les inconvénients du PVC a mené certaines recherches à l'utilisation de ce type de polymères. Le premier utilisé fut le silicone¹² (polysiloxanes vulcanisés) pour la détection des ions sulfides et halogénures. Les silicones (vulcanisés est la forme commercialement disponible) ont été essentiellement choisis à cause de leur bonne adhésion sur des substrats solides, comme l'alumine, utilisés pour la microfabrication et la production en chaîne d'électrodes sélectives. Par conséquent les silicones sont principalement liées aux électrodes à configuration solide. Des ions divers ont été détectés avec succès par l'intermédiaire d'un tel support polymère, utilisé avec ou sans additifs^{13,14,15,16}. Toutefois, et malgré l'aboutissement de certaines recherches, les silicones présentent un bon nombre de désavantages comme les très hautes résistances électriques qui entraînent un temps de réponse long et du bruit durant les mesures. La solution proposée¹⁷ pour résoudre ces problèmes est l'incorporation d'un plastifiant. Cela nous conduit au problème précédent pour le PVC, où l'utilisation d'un plastifiant était responsable du mauvais vieillissement du celui-ci.

Une autre suggestion, par Ebdon *et al.*^{18,19} fut l'utilisation des polymères de constante diélectrique élevée tel que le copolymère butadiène-acrylonitrile (NBR) dont la formule figure ci-dessous (fig. 4).

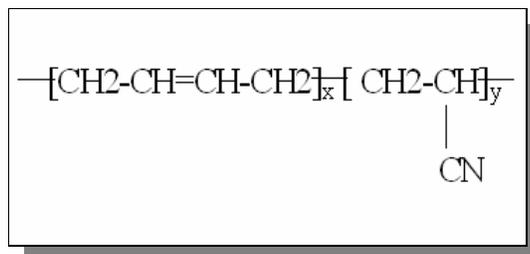


Figure 4 : Formule chimique du NBR.

Ces travaux étaient destinés à la détection des ions nitrates en utilisant le NBR avec différent pourcentages de groupement acrylonitrile. Pour immobiliser l'ionophore dans le réseau membranaire l'ionophore est greffé sur les chaînes macromoléculaires du polymère

lors de l'élaboration de la membrane²⁰. Les électrodes obtenues semblent mieux fonctionner quand un plastifiant est introduit dans le réseau membranaire. Ces capteurs ont été appliqués à la détection de nitrates dans l'eau potable et ont donné des résultats très satisfaisants²¹. Ces résultats, démontrant un meilleur fonctionnement lors de l'utilisation d'un plastifiant, combinés avec ceux obtenus avec les silicones et tout en tenant compte du bon fonctionnement des membranes PVC plastifiées, mènent à des questions fondamentales sur le rôle exact du plastifiant dans le réseau polymère.

Dans ce travail, nous avons essayé de mettre en place une membrane sélective à base de polychloroprène (CR pour chloroprene rubber). C'est un élastomère ayant une structure chimique très proche à celle du PVC mais ayant une température de transition vitreuse très basse (-38°C). A notre connaissance aucun auteur jusqu'à aujourd'hui n'a employé ce matériau pour mettre au point des ISEs.

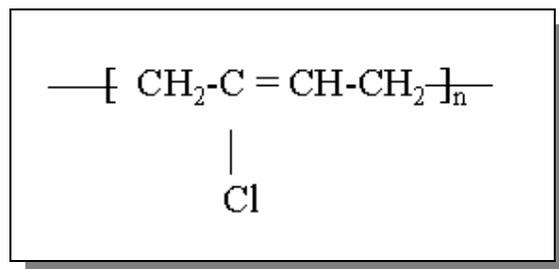


Figure 5 : Formule chimique du CR.

2.2.3 Les autres types de membranes

Une vingtaine matériaux différents ont été utilisés pour l'élaboration d' ISEs⁵.

Les silicones sont des polysiloxanes vulcanisés où de nouveaux groupements sont introduits dans le réseau macromoléculaire afin de les rendre plus stables et résistifs pour des besoins souvent industriels. L'utilisation d'un simple polysiloxane pour l'élaboration des électrodes à membrane n'est pas très fréquente. P.Hemery et *al.*²² ont synthétisé des membranes à base de polysiloxanes en les réticulant par des réactions d' hydrosilylation avec des monomères contenant des groupements polaires (cyanosilanes). En utilisant par la suite, ce type de matériaux pour la fabrication de membranes sélectives, nous aurons des résultats proches de ceux obtenus avec des membranes PVC. Les polyuréthanes ont aussi servi comme support pour l'élaboration de composants ionosensibles et plus précisément pour des capteurs d'ions hydrogène²³ Egalement, des surfactants anioniques ont été détecté partir d'une membrane à base d'un copolymère urethane-acrylate²⁴.

Le PVC et tout les autres supports de type polymère ne constituent qu'une partie des « membranes pour capteurs ». Toutes ces membranes se regroupent sous l'application « membranes liquides » puisque il s'agit de systèmes où les composés reconnaissant les ions, sont totalement mobiles dans le réseau polymère. Il existe donc d'autres membranes caractérisées comme « solides » comme par exemple l'électrode de pH. Dans ce cadre, d'autres membranes ont été élaborées. Tout d'abord la membrane LaF_3 (trifluorure de lanthanum) pour la détection des ions fluorure, décrite pour la première fois dans les années soixante, est probablement la plus amplement utilisée en raison de sa fiabilité. Ces électrodes sont disponibles commercialement et des nos jours elles font l'objet de recherches²⁵ uniquement dans le but d'améliorer leurs performances en termes de durée de vie et de possibilité de miniaturisation. Les composés ressemblant au verre commun, connus aussi sous le nom de « céramiques », ont généralement une structure permettant le transfert ionique. Quand ces composés, non stoechiométriques, contiennent un cation en commun avec l'analyte à détecter, elles peuvent être utilisée comme ISEs²⁶. Les cristaux comme $\text{Na}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ sont par exemple utilisés pour la détection du sodium²⁷.

2.3 Les ionophores et les espèces détectées

Les membranes sélectives sont au départ des matériaux polymères qui ne présentent aucune sélectivité ionique. Afin de les rendre sélectives des composés organiques sont introduits dans leur réseau. Ces composés sont appelés *transporteurs* (*ion carriers* en anglais) et ils sont divisés en deux catégories : les composés chargés et les composés neutres. Le mécanisme de détection est différent dans chacun des ces cas. Un transporteur chargé, agit en se basant sur des échanges ioniques entre le milieu et la membrane ce qui n'est pas le cas de la deuxième catégorie qui est constituée par les *ionophores*.

Les ionophores sont des molécules neutres, majoritairement cycliques, qui facilitent l'insertion d'ions dans la membrane en se complexant avec eux. Ce sont généralement des composés lipophiles et spécifiques à un seul ion ou à un groupe restreint d'ions.

Un des ionophores le plus connu est la valinomycine²⁸, sélective aux ions potassium, qui est un antibiotique produit par le *Streptomyces fulvissimus*. Sa structure chimique figure ci-dessous (fig. 6). Le potassium est le plus adapté par rapport à sa taille pour pouvoir se fixer dans la cavité formée. Evidemment, il est inévitable que la même cavité puisse accueillir d'autres ions de structure et de taille proche de celle du potassium.

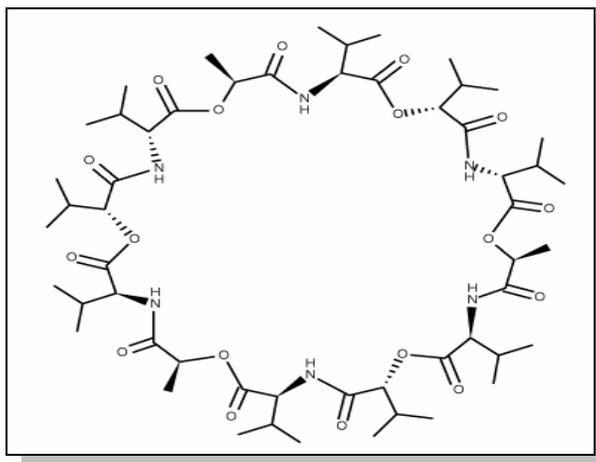


Figure 6 : La molécule de la valinomycine.

A part la valinomycine et quelques antibiotiques de la même famille²⁹, la famille des éthers couronne est aussi utilisée pour la détection des ions alcalins³⁰. Parallèlement d'autres types d'ionophores ont été développés afin de créer des systèmes sensibles à tout type d'ions ; par exemple, de nombreux dérivés d'éthers couronne servent à la détection de différents ions lourds^{31,32,33,34,35}. La détection des ions lourds ainsi que des anions nitrates ou sulfates ou des surfactants est aujourd'hui un besoin dicté par les normes pour la protection de l'environnement³⁶. Dans ce cadre, les types d'ionophore mis en œuvre ne cesse pas d'évoluer. Des acides gras ont été référencés pour la détection du Pb(II)³⁷ ou encore des calixarènes³⁸ pour la détection d'ions argent, des porphyrines pour le mercure³⁹...

La quasi-totalité des cations simples, un bon nombre d'anions ainsi que des composés plus complexes comme les surfactants organiques, peuvent donc aujourd'hui être détectés grâce à la multitude d'ionophores existants.

2.4 Les autres additifs des membranes

2.4.1 Les plastifiants

Comme on l'a vu, le PVC est un polymère ayant une température de transition vitreuse très élevée (+ 81°C), ce qui fait qu'à température ambiante il est très rigide, dur et cassant. Pour la mise en œuvre d'un tel matériau, l'incorporation d'un additif qui le rend plus souple est nécessaire. Cet additif va influencer la température de transition vitreuse du polymère. Au départ, des solvants organiques comme le nitrobenzène, le nitrométhane ou l'hexane ont été utilisés mais ils ont été rapidement abandonnés à cause de leur caractère nocif. Pour remplacer ces solvants une autre famille de matériaux a été employée, *les plastifiants*. Les plastifiants sont des composés organiques, visqueux qui en se mélangeant avec le polymère forment une sorte de gel ou plastisol assez résistant et souple.

Le plastifiant est un composé organique qui s'introduit dans le réseau polymère en jouant un rôle de solvant pour les chaînes macromoléculaires. Par conséquent, son incorporation augmente la mobilité des chaînes et donc la souplesse de la membrane qui résulte d'un mélange des deux. Le choix du plastifiant dépend principalement du polymère utilisé pour l'élaboration de la membrane. Toutefois, un plastifiant doit rassembler quelques caractéristiques comme une masse molaire importante, un caractère lipophile et bien sûr une miscibilité avec le polymère et avec les espèces incorporées dans le réseau membranaire. Les oligoesters de phthalate comme le dinonylphthalate (DNP), dibutylphthalate (DBP), ou le dioctylphthalate (DOP), sont des plastifiants fréquemment utilisés pour la plastification du PVC ou d'autres polymères⁴⁰. D'autres composés sont également employés comme des esters de phosphate ou de sebacate ou encore quelques éthers comme le *o*-nitrophényloctyléther (*o*-NPOE). La figure 7 montre la formule chimique des deux plastifiants provenant de familles différentes.

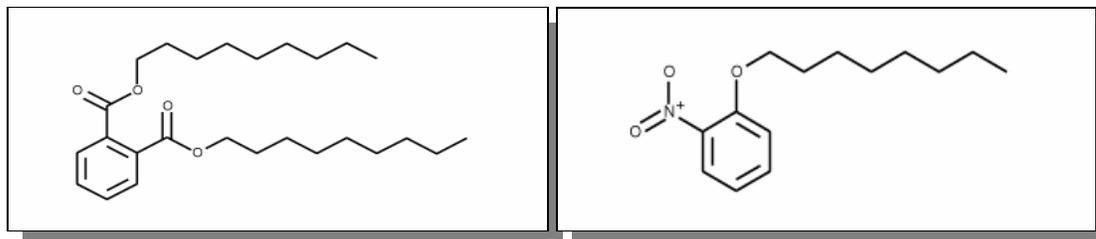


Figure 7 : Formules chimiques des plastifiants utilisés pour l'élaboration de membranes sélectives. A gauche le dinonylphthalate (DNP) et à droite le *o*-nitrophényloctyléther (*o*-NPOE).

Quelque soit le plastifiant utilisé, la membrane qui en résulte présente une bonne réponse potentiométrique et linéaire avec une pente Nernstienne, à condition que celui ci soit incorporé en quantités précises²². Néanmoins, le type de plastifiant peut influencer certains caractéristiques du capteur comme la limite de détection⁴¹ ou encore sa durée de vie⁴² : Il a été trouvé par ailleurs, que le o-NPOE prolonge la durée de vie du capteur et étend la limite de détection à plus basses concentrations par rapport aux autres plastifiants cités ci-dessus. Par contre, aucune corrélation n'a été trouvée entre la constante diélectrique du plastifiant et la sélectivité de l'électrode²⁴.

2.4.2 Les composés lipophiles (sites ioniques)

La plupart des membranes contiennent également un sel lipophile de cation commun avec l'analyte. Son caractère lipophile explique sa solubilité dans la membrane et la faible possibilité de diffuser dans le milieu aqueux de l'échantillon à analyser. Les sels de tétraphénylborate de potassium (fig.8) et ses dérivés chlorés sont utilisés à ce propos.

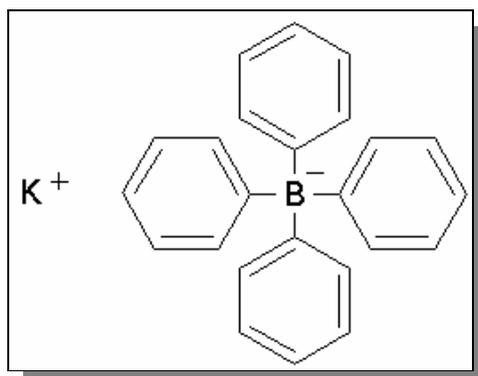


Figure 8 : Formule chimique du sel lipophile tétraphénylborure de potassium.

Les sites ioniques sont incorporés à faible concentration et servent à conserver l'électroneutralité du réseau polymère. Pourtant, le rôle exact de cet additif n'est pas très bien connu. A part son rôle de conserver l'électroneutralité du système, il est apparemment responsable de la conductivité de la membrane. En effet, par mesures d'impédance électrochimique il a été montré⁴³ que la résistance d'une membrane ne contenant pas de sites ioniques est beaucoup plus importante que celle d'une membrane contenant les sites ioniques.

3. Configurations d'électrodes sélectives aux ions

3.1 Les électrodes sélectives à structure quasi-liquide

Sous cette appellation se trouvent toutes les électrodes sélectives contenant des solutions de référence internes. Le composant principal de ce type d'électrode est une membrane sélective qui est située entre deux solutions électrolytiques dont l'une sert de solution de référence. La figure 9 montre de manière simplifiée la structure d'une telle électrode. Une membrane sépare deux solutions électrolytiques et la différence de potentiel établie entre les deux cotés de la membrane est mesurée à l'aide des deux électrodes de référence.

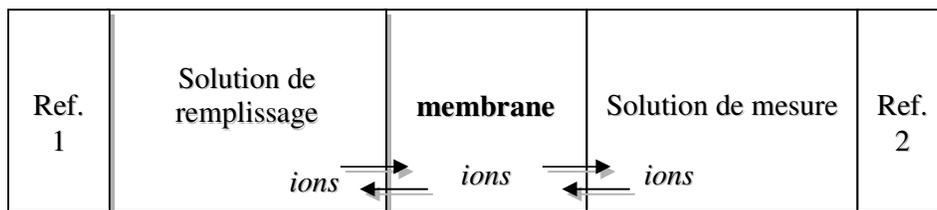


Figure 9 : Schéma simplifié d'une électrode sélective classique en contact avec l'analyte à détecter.

Des systèmes aussi simples comme décrit ci-dessus sont utilisés avec succès depuis plus de trente ans et ont permis de détecter une multitude d'ions

Cependant, les inconvénients de cette configuration sont apparus petit à petit avec le besoin de microfabrication et de la production rapide. La présence d'une solution de remplissage interne empêche la miniaturisation et la fabrication en chaîne d'un tel capteur. En outre, des problèmes liés à l'utilisation comme l'entretien de l'électrode, le stockage, ou encore la fragilité ont mené les recherches vers des solutions permettant d'éliminer au maximum ces inconvénients. Dans ce cadre les électrodes à structure solide sont nées.

3.2 Les électrodes à structure solide

Dans cette catégorie nous classons toutes les électrodes qui ne contiennent pas une solution de remplissage interne. Il faut toutefois rappeler que d'après les recommandations de l'IUPAC⁴⁴, l'appellation « solide » fait référence à la mobilité des sites ioniques. Dans le cas où ces sites sont immobilisés dans un corps membranaire, l'électrode est caractérisée comme étant « solide ». Quand les sites ioniques et les transporteurs sont uniquement

solubilisés dans les corps membranaires, l'électrode (ou plutôt la membrane) est appelée « liquide ». Tout cela reste quand même conventionnel et le terme « solide » est aujourd'hui largement utilisé pour décrire des systèmes qui n'ont pas besoin d'être en contact des deux côtés avec un milieu liquide pour la transduction du signal. Dans cette catégorie nous pouvons distinguer trois types différents de configuration.

3.2.1 Les électrodes couvertes d'une membrane (CWE pour : Coated Wire Electrodes en anglais)

Ce type de capteurs a été un des premiers à être mis en place⁴⁵ afin de palier les problèmes liés à l'utilisation d'une électrode sélective conventionnelle. Il s'agit de substrats conducteurs électroniques (métalliques dans la plupart des cas) où la membrane sélective est directement déposée comme montré sur la figure 10.

Les CWE ont connu un grand succès grâce à leurs multiples avantages par rapport aux ISEs classiques. La facilité de leur préparation, leur faible coût et leur flexibilité mécanique, c'est-à-dire qu'elles peuvent être utilisées horizontalement, verticalement ou encore inversées, ont amplifié leur utilisation dans de nouveaux domaines tels que la médecine, la biologie ou l'environnement. Différents auteurs^{46,47} utilisent ces électrodes pour la détection de diverses espèces grâce à leurs multiples avantages ; par exemple, ces électrodes ont été couplées à un système de chromatographie liquide pour la détection potentiométrique d'anions organiques⁴⁸.

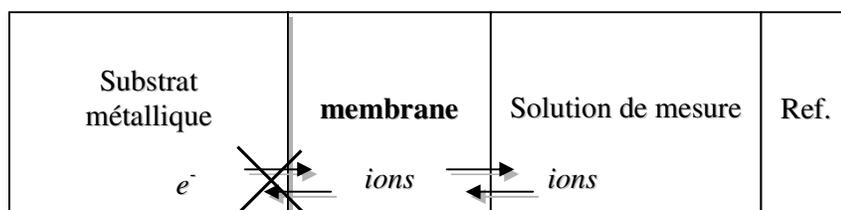


Figure 10 : Schéma simplifié d'une CWE en contact avec l'analyte à détecter.

Dans cette catégorie nous pourrions également classer les ISFET⁴⁹ (ion selective field effect transistors) puisqu'ils se composent d'un substrat où est déposée la membrane sélective.

Cependant et malgré les bonnes réponses obtenues avec ce genre de systèmes, des problèmes de stabilité du potentiel d'équilibre et de bruit sont très fréquents. Buck⁵⁰, a attribué ce comportement à des problèmes de contact à l'interface membrane/métal. Il a

considéré cette interface comme « bloquée » car aucun transfert d'ions ou d'électrons ne peut avoir lieu. La réponse à tous ces problèmes est venue en élaborant une électrode solide à structure « sandwich ».

3.2.2 Les électrodes à structure sandwich

Comme leur nom le révèle, ces électrodes sont constituées par deux films superposés. L'une d'entre elles est la membrane sélective qui est en contact avec l'analyte à détecter. Cette membrane est majoritairement en PVC mais d'autres polymères ont été aussi utilisés⁵¹. Le deuxième film est un film intermédiaire entre la partie ionosensible et la surface métallique qui sert de transducteur. Elle permet de transformer un « signal ionique » d'interaction en un « signal électrique » mesurable. La configuration d'une telle électrode est montrée sur la figure suivante (fig. 11).

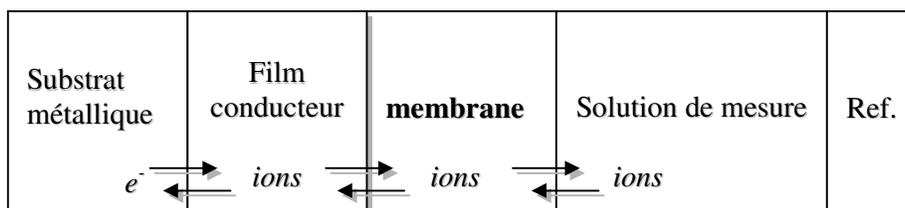


Figure 11 : Schéma simplifié d'une électrode sélective solide à structure « sandwich » en contact avec l'analyte à détecter.

La couche conductrice est le plus souvent un polymère conducteur. Néanmoins, ce type d'électrode a été conçu dans le but de palier les inconvénients d'une CWE et les polymères conducteurs n'ont pas été les premiers à être utilisés dans ce but. Une première approche a été d'imiter les électrodes conventionnelles en immobilisant la phase aqueuse⁵² dans un gel. Une autre tentative⁵³ a été l'utilisation d'une électrode de graphite conditionné dans un mélange de calomel, Hg, Hg₂Cl₂ dans une solution de KCl saturée.

C'est Ivaska⁵⁴ *et al.*, afin de résoudre les problèmes d'instabilité du potentiel, qui ont proposé l'introduction d'un film conducteur ionique–électronique entre la membrane sélective et le substrat métallique. Le polypyrrole a été utilisé à ce propos et les résultats obtenus dans ce travail ont confirmé l'utilité du film intermédiaire. Par la suite, le polypyrrole a été utilisé par de nombreux auteurs étudiant les électrodes solides pour la détection de potassium^{55,56,57,58}, du sodium⁵⁹, ou encore pour d'autres types d'ions plus complexes⁶⁰ ou encore pour des anions⁶¹. D'autres travaux ont porté sur la mise au point d'une électrode à pH à structure « sandwich »⁶² ou encore d'électrodes de même configuration pour la détection des ions organiques ou plus complexes comme les surfactants^{63,64}.

Parmi la multitude des matériaux pour réaliser ces contacts internes solides, nous avons choisi de travailler avec le polypyrrole puisque la littérature est très riche en ce qui concerne ses propriétés et ses mécanismes de fonctionnement. Par ailleurs nous avons aussi testé le bleu de Prusse appartenant à une autre famille de matériaux conducteurs. Les deux paragraphes suivant présentent de manière non exhaustive les principaux caractéristiques des ces deux matériaux.

3.2.2.1 *Le bleu de Prusse*⁶⁵ (BP)

Le bleu de Prusse (BP)(ferro ferrocyanure) est la première couleur créée artificiellement. Elle a été découverte accidentellement par un artiste à Berlin en 1704 (une autre appellation est Bleu de Berlin). Depuis, il a été amplement utilisé par les artistes comme couleur ou par les industriels comme pigment. Ce n'est qu'à partir de 1978 avec les travaux de Neff⁶⁶ que les propriétés électrochimiques du BP ont été mises en évidence, ce qui lui a offert une large gamme d'applications : batteries toutes solides à couche mince⁶⁷, composants photorechargeables⁶⁸, réactions électrocatalytiques⁶⁹. Les films de BP ont été aussi utilisés pour l'élaboration d'électrodes sélectives^{70,71,72} mais cette application reste encore peu répandue. Pourtant, des capteurs chimiques à transduction optique utilisant le BP⁷³ ont donné des résultats.

Après Neff, les études ont été dirigées, dans un premier temps, vers la recherche des méthodes de dépôt du bleu de Prusse sur différents substrats (Pt, Au, ITO). Celui-ci peut s'effectuer par voie galvanostatique⁷⁴, par voie potentiostatique ou par voltamétrie cyclique. Cela donne des propriétés bien distinctes et caractéristiques de la méthode de préparation utilisée^{75,76}.

Les films de BP fraîchement déposés se présentent sous une forme qui ne contient pas d'ions K⁺ appelée forme insoluble. A l'aide des rayons X, il a été trouvé⁷⁷ que cette forme insoluble, est un cristal de structure cubique ayant une arête égale à 10 Å (fig.12).

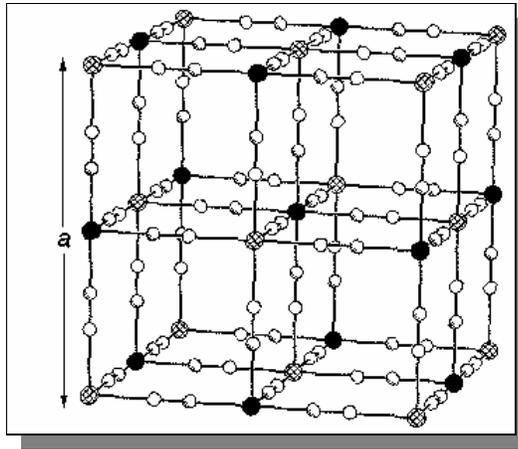
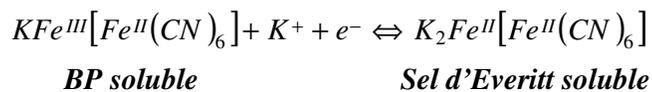
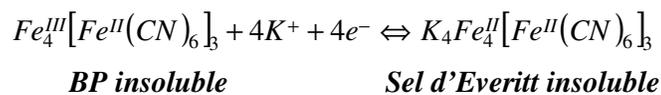


Figure 12 : Maille unitaire représentant la structure cubique du Bleu de Prusse insoluble avec a l'arrête.

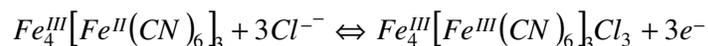
Cette structure se transforme en forme « soluble » lors d'un simple balayage de potentiel dans une solution contenant du potassium. D'après Mortimer et Roseinsky⁴⁰ ces changements sont dus au remplacement partiel (1/4) du fer de haut spin, Fe^{III} , par des ions potassium qui s'insèrent dans le réseau. En effet, le 1/4 des places restent vacants et donc libres d'accès pour les ions potassium.

Les films de BP (soluble ou insoluble) se transforment par réduction en un composé incolore appelé «sel d'Everitt» et par oxydation en un composé jaune, le jaune de Prusse⁷⁸ d'après les équations suivantes :

pour la réduction

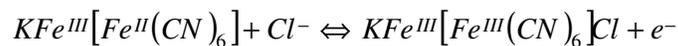


pour l'oxydation



BP insoluble

Jaune de Prusse insoluble



BP soluble

Jaune de Prusse soluble

Comme nous le voyons d'après ces réactions, la transition de la forme insoluble en forme soluble s'effectue en présence des ions K^+ . D'autres ions de structure proche (tels que le Cs^+ , NH_4^+) peuvent également intervenir en changeant complètement les propriétés électrochimiques du film⁷⁹. En d'autres mots, l'historique du film est un facteur important dont il faut tenir compte lors d'une étude de ce type de systèmes. Un autre facteur influençant le comportement du bleu de Prusse est son hydratation. Sous forme insoluble le film contient normalement un taux important d'humidité qui peut être perdu à haute température et ensuite récupéré lors d'un balayage voltampérométrique.

3.2.2.2 Le polypyrrole

Parmi les polymères conducteurs, le polypyrrole (pPy)(fig.13) est un des plus utilisés pour l'élaboration de capteurs chimiques et plus particulièrement pour l'élaboration de capteurs ioniques⁸⁰. Pourtant, en parlant de polymères « conducteurs » nous pourrions penser qu'il s'agit de matériaux uniquement conducteurs électroniques. Ceci est relatif puisque la plupart des polymères de ce type, et notamment le polypyrrole, sont en même temps conducteurs ioniques et électroniques⁸¹ c'est-à-dire qu'il peuvent transporter des ions ou des électrons en fonction de certains paramètres. Par conséquent, le polypyrrole ou tout autre film ayant ces propriétés, peuvent être de bons candidats pour l'élaboration des composants sensibles aux ions. Ce comportement peut s'expliquer en observant sa structure chimique.

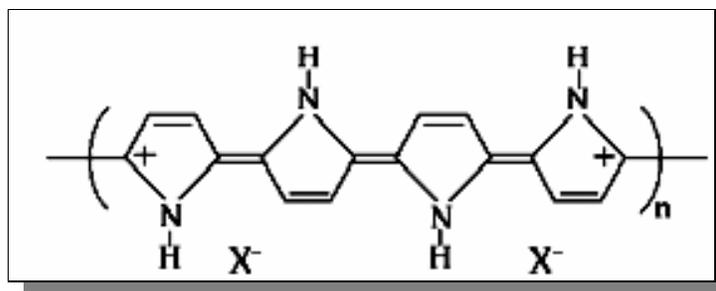


Figure 13 : Formule chimique du polypyrrole. X^- est le contre ion (dopant) utilisé au cours de la polymérisation.

Le polypyrrole à l'état oxydé contient des sites positivement chargés (polarons). La compensation de charge peut s'effectuer par des anions de la solution électrolytique en contact avec le pPy. Parfois, quand le polymère est dopé par des anions organiques, complexes tel que les tensioactifs anioniques, des cations (ou des espèces positivement chargées) peuvent aussi interférer dans le processus de la compensation de charge⁸². Par conséquent, un film de polypyrrole peut servir comme partie ionosensible d'une électrode sélective quand il se trouve en contact avec l'analyte à détecter. Il faut pourtant prendre en compte le caractère redox du pPy surtout lorsque il est en contact avec d'autres systèmes redox. Dans ce cas, il se comporte comme une électrode idéalement^{83,84} polarisable ou comme un métal, c'est à dire qu'il constitue la « source » d'électrons pour que la réaction redox puisse avoir lieu. Pour résumer, le comportement du polypyrrole est fort dépendant de l'anion dopant utilisé lors de sa synthèse. Pour cela, la méthode de polymérisation choisie, ainsi que le milieu où il sera utilisé doivent être bien maîtrisés.

Pour la synthèse, il existe des méthodes de synthèse purement chimiques^{85,86} mais celles-ci sont rarement utilisées à cause de la faible adhésion du polymère qui en résulte sur des différents substrats.

Le polypyrrole et ses propriétés ont fait l'objet de nombreuses études^{87,88,89,90,91} jusqu'à aujourd'hui. Sur la base de cette littérature riche en informations, nous avons choisi de travailler dans un premier temps avec le polypyrrole comme contact interne.

3.2.2.3 Les autres couches conductrices utilisées

A part le polypyrrole, qui fut le plus amplement utilisé, d'autres polymères conducteurs ont été étudiés à ce propos. La famille des polythiophènes, par exemple, a fait l'objet de plusieurs travaux^{92,93,94,95,96} menant à des résultats satisfaisants pour les ISEs. La polyaniline^{97,98} a été aussi employée comme contact interne avec le PVC ou bien avec d'autres polymères sensibles tels que les silicones⁴⁰. Le polyindole a été également

envisagé⁹⁹ pour l'élaboration d'une électrode sélective aux ions potassium. Les mêmes auteurs ont élargi leur recherche vers l'utilisation d'autres couches conductrices comme le polycarbazole¹⁰⁰ tout en conservant la même membrane PVC obtenant ainsi des résultats convenables. Un autre type de contact interne est basé sur les polymères à caractère purement redox comme par exemple le polyvinyl-ferrocène¹⁰¹ qui a été employé dans le cadre de la détection d'ions potassium en donnant des résultats également satisfaisants.

3.3.3 Les électrodes réalisées avec un seul matériau

Les électrodes à un seul composant ont une configuration qui se situe entre les électrodes couvertes d'une membrane et les électrodes à structure sandwich. La partie ionosensible dans ce cas peut être

- une membrane sélective contenant dans son réseau un polymère conducteur
- un polymère conducteur dopé par des particules ionosensibles (ionophores).

Dans cette configuration, la transduction du signal ionique en signal électronique s'effectue dans le même film. Elle a été conçue afin de simplifier la structure à deux couches vues précédemment. La figure 14 montre de manière simplifiée la configuration d'une telle électrode.

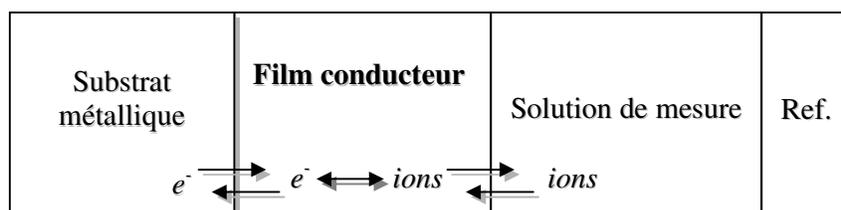


Figure 14 : Structure d'une électrode contenant un film conducteur ionique et électronique. Le film peut être soit une membrane contenant dans son réseau un polymère conducteur ou bien un film conducteur dopé avec un ionophore.

Comme déjà mentionné, la plupart des films conducteurs sont en même temps des conducteurs ioniques et électroniques. Cependant, le manque de sélectivité fait que ces polymères ne peuvent pas être directement utilisés pour la détection d'un ion donné. De l'autre côté, les CWE sont des systèmes très instables et peu reproductibles. Pour ces raisons les électrodes à seule couche ont été mises en place.

T. Lindfors *et al.*^{102,103} ont étudié de tels systèmes en élaborant une membrane PVC contenant les sites ioniques, l'ionophore et de la polyaniline à une concentration relativement faible. Ces électrodes ont montré un comportement amélioré par rapport à celles ne contenant pas de composés conducteurs dans leurs réseaux (CWE) sans dépasser pour autant les performances des électrodes conventionnelles ou celle à structure sandwich. Le même principe a été utilisé avec d'autres polymères comme par exemple le NBR¹⁰⁴ (polyacrylonitrile-co-polybutadiène). Ici, la polyaniline se greffe au polymère en donnant naissance à un copolymère électroactif tout en conservant toutes les propriétés mécaniques et la résistance aux agressions chimiques (acides) de l'élastomère. Des membranes acryliques¹⁰⁵ ont été aussi proposées pour la détection des ions alcalins puisque l'ionophore peut être incorporé dans le polymère durant la polymérisation.

Dans le but d'éliminer la membrane, des polymères conducteurs ont été dopés directement avec un ionophore. Des électrodes modifiées par la polyaniline dopée à la fois avec un ionophore¹⁰⁶ et un transporteur¹⁰⁷ pour la détection des ions Ca^{2+} sont des exemples de ce type de système. Les polythiophènes ont aussi fait partie de ce type de configuration en les dopant avec un ionophore convenable et un sel lipophile¹⁰⁸. Ce type d'électrodes solides a donné des résultats satisfaisants mais leur durée de vie est limitée. De plus, leur haute résistance au transfert de charge ainsi que leur sensibilité au pH impose une étude plus approfondie.

4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons passé en revue, de façon non exhaustive, les différents types d'électrodes sélectives aux ions. Que ce soit une structure classique ou solide, l'électrode contient un élément essentiel, la membrane sélective. Ce composant est élaboré à base d'un polymère dans le réseau duquel les éléments le rendant ionosensible sont incorporés. Le choix du polymère fait toujours l'objet de diverses recherches afin de trouver le matériau le mieux adapté à l'élaboration des électrodes à membrane. Bien évidemment ceci est fonction du type d'ion à détecter et des conditions d'utilisation.

Les électrodes sélectives se présentent sous diverses configurations. La structure conventionnelle (électrolyte/membrane/électrolyte) ne pouvant pas être miniaturisée fut remplacée par des structures solides. Ces structures nécessitent le dépôt de la membrane sur la surface d'une électrode nue ou modifiée par une couche conductrice. En effet, ce type de capteurs ioniques semble bien fonctionner mais ils restent toujours moins performants par rapport à ceux utilisant une structure classique.

Même si ces systèmes ont été largement étudiés, le mécanisme de fonctionnement n'est pas encore clairement établi. Dans ce but, nous avons essayé de comprendre les phénomènes ayant lieu dans la membrane et à l'interface membrane/solution électrolytique. Pour cela, nous avons mis en place une électrode solide à structure « sandwich » et nous l'avons caractérisée avec différentes techniques électrochimiques. Parallèlement, nous avons essayé de proposer un nouveau matériau comme possible remplaçant du PVC. Les techniques d'élaboration et de caractérisation sont détaillées dans les chapitres suivants.

Références du chapitre I

1. W. Göpel, J. Hesse, J. N. Zemel, *Sensors, a comprehensive study Part I*, Philadelphia: 1991
2. M. Cremer, *Z. Biol.*, **47** (1906) 562
3. S. Sorensen, *Biochem. Z.*, **21** (1909) 131
4. D. A. MacInnes, M. Dolge, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **1** (1929) 57
5. M. Semler, H. Adametzova, *J. Electroanal. Chem.*, **56**(1) (1974) 155
6. K. Hiironen, G. J. Moody, J. D. R. Thomas, *Talanta*, **22** (1975) 918
7. H. Jørgen Nielsen, - E. H. Hansen, *Anal. Chim. Acta*, **85** (1976) 1
8. G. J. Moody, B. Saad, J. D. R. Thomas, *Sel. Electrodes Rev.*, **10** (1988) 71
9. E. Pungor, *Talanta*, **44** (1997) 1505
10. G. Horvai, E. Graf, K. Toth, E. Pungor, R. P. Buck, *Anal. Chem.*, **58** (1986) 2735
11. R.D. Armstrong, G. Horvai, *Electrochim. Acta*, **35** (1190) 1
12. E. Pungor, *Anal. Chem.*, **39** (1967) 13 A28
13. G. Ekmekci, G. Somer, *Talanta*, **49** (1999) 83
14. E. Malinowska, V. Oklejas, R. W. Hower, R. B. Brown, M. E. Meyerhoff, *Sens. Actuators B*, **33** (1996) 161
15. B. K. Oh, C. Yong. Kim, H. J. Lee, K. L. Rho, G. S. Cha, H. Nam, *Anal. Chem.*, **68** (1996) 503
16. S.H. Wang, T.C.Chou, C.C. Liu, *Sens. Actuators B*, **96** (2003) 709
17. M. E. Poplawski, R. B. Brown, K. L. Rho, S.Y. Yun, H. J. Lee, G. S. Cha, K. J. Paeng, *Anal. Chim. Acta*, **355** (1997) 249
18. L. Ebdon, J. Braven, N. C. Frampton, *Analyst*, **115** (1990) 189
19. J. Braven, L. Ebdon, N. C. Frampton, T. Le Golf, D. Scholefield, P. G. Sutton, *Analyst*, **128** (2003) 1067
20. L. Ebdon, J. Braven, N. C. Frampton, *Analyst*, **116** (1991) 1005
21. P. G. Sutton, J. Braven, L. Ebdon, D. Scholefield, *Analyst*, **124** (1999) 877
22. C. Soulié, J. C. Favier, P. Hemery, J. Simon, *J. Mater. Chem.*, **2** (1992) 1271
23. V. V. Cosofet, M. Erdosy, J. S. Raleigh, T. A. Johnson, M. R. Neuman, R. P. Buck, *Talanta*, **43** (1996) 143
24. J. Sanchez, M. del Valle, *Electroanalysis*, **13** (2001) 471
25. M. Bralic, N. Radic, S. Brinic, E. Generalic, *Talanta*, **55** (2001) 581
26. M. Cretin, P. Fabry, *Anal. Chim. Acta*, **354** (1997) 291
27. G. Kakali, K. V Ramanujachary, M. Greenblatt, *Sens. Actuators B*, **79** (2001) 58
28. M. Semler, H. Adametzova, *J. Electroanal. Chem.*, **56** (1974) 15
29. S. S. M. Hassan, W. H. Mahmoud, A. H. M. Othman, *Talanta*, **44** (1997) 1087
30. P. C. Pandey, R. Prakash, *Sens. Actuators B* **46** (1998) 61
31. M. F. Mousavi, S. Sahari, N. Alizadeh, M. Shamsipur, *Anal. Chim. Acta*, **414** (2000) 189

32. M. Shamsipur, M. H. Mashhadizadeh, *Talanta* **53** (2001) 1065
33. M. F. Mousavi, N. Alizadeh, M. Shamsipur, N. Zohari, *Sens. Actuators B*, **66** (2000) 98
34. V. K. Gupta, P. Kumar, *Anal. Chim. Acta*, **389**, (1999) 205
35. C. C. Su, M. C. Chang, L. K. Liu, *Anal. Chim. Acta*, **432**, (2001) 261
36. A. Ceresa, E. Bakker, B. Hattendorf, D. Gunther, E. Pretsch, *Anal. Chem.* **73** (2001) 343
37. M. F. Mousavi, M. B. Barzegar, S. Sahari, *Sens. Actuators B*, **73** (2001) 199
38. M. Kumar, R. K. Mahajan, V. Sharma, H. Singh, N. Sharma, I. Kaur, *Tetrahedron Lett.* **42** (2001) 5315
39. D. Delmarre, R. Méallet, C. Bied-Charreton, R. B. Pansu, *J. PhotoChem. Photobiol. A* **124** (1999) 23
40. K. C. Gupta, M. Jeanne d'Arc, *Talanta*, **52** (2000) 1087
41. I. Bedlechowicz, M. Maj-Zurawska, T. Sokalski, A. Hulanicki, *J. Electroanal. Chem.*, **537** (2002) 111
42. M. de los A. Arada Perez, L. Perez Marin, J. C. Quintana, M. Yazdani-Pedram, *Sens. Actuators B* **89** (2003) 262
43. M. I. Rahmi, thèse de doctorat de l'université Paris 6, France (2000)
44. IUPAC, Commission on Analytical Nomenclature, *Ion selective electrodes Rev.*, 1979,1, 139 G. G. Guibault
45. R. W. Cattral, H. Freiser, *Anal. Chem.* **43**, (1971) 1905
46. M. Aghamohammadi, N. Alizadeh, *Anal. Chim. Acta*, **480**, 2 (2003) 299
47. J. Bobocka, M. Maj-Zurawska, A. Lewenstam, *Biosens. Bioelec.*, **18** (2003) 245
48. S. Piciorneau, I. Poels, J. Frank, J. C. Van Dam, G. W. K. Van Dedem, L. J. Nagels, *Anal. Chem.*, **72** (2000) 2029
49. J. Sanchez, A. Beltran, J. Alonso, M. del Valle, *Anal. Chim. Acta*, **382** (1999) 157
50. R. Buck, *Ion selective electrodes in Analytical Chemistry*, H. Freiser, Ed. Plenum : New York, 1980, Vol.
51. F. Song, J. Ha, B. Park, T. h. Kwak, I. T. Kim, H. Nam, G. S. Cha, *Talanta*, **57** (2002) 263
52. F. Kiepling, R. Glatz, A. Jachinowicz, G. Urban, F. Kohl, F. Olcaytug, O. J. Prohaska, *Sens. Actuators B*, **1** (1990) 1782
53. U. Fiedler, J. Ruzicka, *Anal. Chem.*, **67** (1973) 179
54. A. Cadogan, Z. Gao, A. Lewenstam, D. Diamond, A. Ivaska, *Anal. Chem.*, **64** (1992) 2496
55. R. E. Gyurcsanyi, A. S. Nyback, K. Toth, G. Nagy, A. Ivaska, *Analyst*, **123** (1998) 1339
56. T. Momma, M. Yamamoto, S. Komaba, T. Osaka, *J. Electroanal. Chem.*, **407** (1996) 91
57. T. Momma, S. Komaba, M. Yamamoto, T. Osaka, S. Yamauchi, *Sens. Actuators B*, **24-25** (1995) 724

58. S. Komaba, J. Arakawa, M. Seyama, T. Osaka, I. Satoh, S. Nakamura, *Talanta*, **46** (1998) 1293
59. A. Michalska, A. Hulanicki, A. Lewenstam, *Microchem. J.*, **57** (1997) 59
60. J. Bobacka, T. Alaviuhkola, V. Hietapelto, H. Koskinen, A. Lewenstam, M. Lamsa, J. Pursiainen, A. Ivaska, *Talanta*, **58** (2002) 341
61. R. Zielinska, E. Mulik, A. Michalska, S. Achmatowicz, M. Maj-Zurawska, *Anal. Chim. Acta*, **451** (2002) 243
62. H. Jahn, M. Berthold, H. Kaden, *Macromol. Symp.*, **164** (2001) 181
63. N. Alizadeh, H. Khodaei-Tazekendi, *Sens. Actuators B*, **75** (2001) 5
64. B. Kovacs, B. Csoka, G. Nagy, A. Ivaska, *Anal. Chim. Acta*, **437** (2001) 67
65. J. J. Garcia-Jareno, Thèse de doctorat de l'université de Valence, Espagne (1997)
66. V. D. Neff, *J. Electrochem. Soc.*, **125** (1978) 886
67. M. Kaneko, T. Okada, *J. Electroanal. Chem.*, **255** (1988) 45
68. M. Kaneko, K. Takahashi, E. Tsuchida, *J. Electroanal. Chem.*, **227** (1987) 255
69. K. Ogura, I. Yoshida, *Electrochim. Acta*, **32** (1987) 1197
70. K. C. Ho, C. L. Lin, *Sens. Actuators B*, **76** (2001) 512
71. V. Krishnan, A. L. Xidis, V. D. Neff, *Anal. Chim. Acta*, **239** (1990) 7
72. A. Noll, V. Rudolf, E. W. Grabner, *Electrochim. Acta*, **44** (1998) 415
73. R. Koncki, O. S. Wolfbeis, *Sens. Actuators B*, **51** (1998) 355
74. K. Itaya, H. Akahoshi, S. Toshima, *J. Electrochem. Soc.*, **129** (1982) 1498
75. R. J. Mortimer, D.R. Rosseinsky, *J. Electroanal. Chem.*, **151** (1983) 133
76. R. J. Mortimer, D.R. Rosseinsky, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1984) 2059
77. F. Herren, P. Fischer, A. Ludi, W. Halg, *Inorg. Chem.*, **19** (1980) 956
78. K. Itaya, T. Ataka, S. Toshima, *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1982) 4797
79. J. J. Garcia-Jareno, A. Sanmatias, D. Benito, J. Navarro-Laboulais, F. Vicente, *Inter. J. Inorg. Mater.* **23** (2001) 101
80. C. Weidlich, K. M. Mangold, K. Juttner, *Electrochim. Acta*, **47** (2001) 741
81. K. Maksymiuk, A. S. Nyback, J. Bobacka, A. Ivaska, A. Lewenstam, *J. Electroanal. Chem.*, **430** (1997) 243
82. L. T. Lindfors, J. Bobacka, A. Lewenstam, A. Ivaska, *Electrochim. Acta*, **43** 23 (1998) 3503
83. A. Lewenstam, J. Bobacka, A. Ivaska, *J. Electroanal. Chem.*, **368** (1994) 23
84. A. Lewenstam, J. Bobacka, A. Ivaska, *J. Electroanal. Chem.*, **368** (1994) 33
85. U. Sree, Y. Yamamoto, B. Deore, H. Shiigi, T. Nagaoka, *Synth. Metals*, **131** (2002) 161
86. H. S. Lee, J. Hong, *Synth. Metals*, **113** (2000) 115
87. Y. J. Yuan, S. B. Adeloju, G. C. Wallace, *Europ. Polym. J.*, **35** (1999) 1761
88. A. Alumaa, A. Hallik, U. Maeorg, V. Sammelselg, J. Tamm, *Electrochim. Acta*, **49** (2004) 1767
89. A. Michalska, A. Lewenstam, *Anal. Chim. Acta*, **406** (2000) 159
90. T. Lindfors, J. Bobacka, A. Ivaska, *Anal. Chim. Acta*, **355** (1997) 217

91. M. A. Vorotynev, E. Vieil, J. Heinz, *Electrochim. Acta*, **41** 11 (1996) 1913
92. J. Bobacka, M. McCarrick, A. Lewenstam, A. Ivaska, *Analyst*, **119** (1994) 1985
93. J. Bobacka, *Anal. Chem.*, **71** (1999) 71
94. J. Bobacka, A. Lewenstam, A. Ivaska, *J. Electroanal. Chem.*, **489** (2000) 17
95. M. Vazquez, J. Bobacka, A. Ivaska, A. Lewenstam, *Sens. Actuators B*, **82** (2002) 7
96. J. Bobacka, M. Grzeszczuk, A. Ivaska, *J. Electroanal. Chem.*, **427** (1997) 63
97. W. S. Han, M. Y. Park, K. C. Chung, D. H. Cho, T. K. Hong, *Electroanalysis*, **13** 11 (2001) 955
98. T. Lindfors, A. Ivaska, *Anal. Chem.*, **76** (2004) 4387
99. P. C. Pandey, R. Prakash, *Sens. Actuators B*, **46** (1998) 61
100. P. C. Pandey, R. Prakash, G. Singh, I. Tiwari, V. S. Tripathi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **75** (2000) 1749
101. P. C. hauser, D. W. L. Chiang, G. A. Wright, *Anal. Chim. Acta*, **302** (1995) 241
102. T. Lindfors, S. Ervela, A. Ivaska, *J. Electroanal. Chem.*, **560** (2003) 69
103. T. Lindfors, P. Sjoberg, J. Bobacka, A. Lewenstam, A. Ivaska, *Anal. Chim. Acta*, **385** (1999) 163
104. E. L. Tassi, M. A. De Paoli, *Polymer*, **33** 11 (1992) 2427
105. L. Y. Heng, E. A.; H. Hall, *Anal. Chim. Acta*, **443** (2001) 25
106. T. Lindfors, A. Ivaska, *Anal. Chim. Acta*, **404** (2000) 101
107. T. Lindfors, A. Ivaska, *Anal. Chim. Acta*, **404** (2000) 111
108. J. Bobacka, A. Ivaska, A.; Lewenstam, *Anal. Chim. Acta*, **358** (1999) 195

CHAPITRE II : partie théorique

1. Introduction

Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique, les électrodes sélectives aux ions font partie des capteurs chimiques et plus précisément des capteurs à transduction potentiométrique puisque la grandeur mesurée est une différence de potentiel. Nous avons vu également les différentes configurations qu'une telle électrode peut avoir.

Pour l'étude et la caractérisation de tels systèmes électrochimiques deux approches ont été utilisées : l'une de type thermodynamique, la potentiométrie et l'autre de type cinétique, l'impédance électrochimique. La potentiométrie est une technique relativement universelle qui repose sur la vérification de la loi de Nernst et qui permet de déterminer les principales caractéristiques des capteurs tels que la stabilité, le temps de réponse ou la sélectivité. De manière tout à fait complémentaire, l'impédance électrochimique a été employée et elle constitue un outil puissant pour une meilleure compréhension des phénomènes qui se déroulent à l'interface membrane/solution. Dans ce chapitre nous allons présenter, de manière brève, les aspects théoriques de ces deux techniques.

Par ailleurs, nous avons employé l'électrogravimétrie, technique complexe mais puissante qui peut nous fournir une large gamme d'informations sur le fonctionnement des électrodes sélectives. Ce chapitre a pour but de donner les bases théoriques et expérimentales de cette technique d'analyse dynamique. Inévitablement une partie sera aussi consacrée aux principes de base des capteurs piézoélectriques et de la microbalance à quartz, utilisée dans les mesures d'électrogravimétrie.

Enfin, une caractérisation mécanique de nos couches a été réalisée par mesures d'impédance électroacoustique sur un résonateur à quartz. Les aspects théoriques de l'impédance électroacoustique seront aussi développés.

2. La potentiométrie

La potentiométrie consiste à la mesure du potentiel d'équilibre entre une électrode de travail et une électrode de référence. Le principal composant de l'électrode de travail est une membrane sélective qui est en contact avec l'analyte à détecter. Selon la configuration de l'électrode l'autre surface de la membrane se trouve en contact soit avec une autre phase liquide contenant l'analyte à détecter soit avec la surface d'une électrode métallique modifiée.

L'équation principale appliquée aux deux configurations de l'électrode est la loi de Nernst.

$$E = \text{cste} + \frac{2,3RT}{F} \log \alpha_{M^+} \quad (1)$$

où E le potentiel d'équilibre (mV) mesuré expérimentalement

R la constante des gaz parfaits $0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

T la température absolue (K)

F la constante de Faraday 96500 Cmol^{-1}

α_M l'activité de l'ion considéré M

Selon celle-ci, le potentiel d'équilibre E, est proportionnel à l'activité de l'ion considéré. A 298 K (25°C) nous avons $\frac{2,3RT}{F} = 59 \text{ mV}$, ce qui correspond à la pente de réponse de l'électrode que nous appelons pente de Nernst. Dans le cas des électrodes à configuration symétrique, liquide/membrane/liquide, l'équation n'est valide que si la concentration d'une des phases liquides reste constante.

La littérature portant sur la théorie des électrodes sélectives à membrane est abondante et c'est pour cela que nous n'allons pas détailler cette partie.

2.1 Notion de sélectivité

Lors de l'utilisation des électrodes sélectives aux ions dans des milieux complexes, la réponse de l'électrode vis à vis de l'ion primaire (analyte à détecter) peut être influencée par d'autres ions de charge identique, présents dans la solution à analyser. Afin d'avoir des mesures précises, une correction de valeurs mesurées est exigée. C'est le rôle d'un coefficient de sélectivité, $K_{i,j}$ qui représente une expression quantitative de la capacité d'une électrode à répondre à l'ion primaire en présence d'autres ions interférents de la

même charge. Le coefficient de sélectivité est défini par l'équation semiempirique de Nikolsky-Eisenman :

$$E = E^0 + S \log \left\{ \alpha_i + K_{i,j}^{\text{pot}} \alpha_j^{z_i/z_j} \right\}^{1/z_i} \quad (2)$$

où la différence du potentiel E mesurée expérimentalement est exprimée en fonction de E^0 le potentiel standard, S la valeur de la pente lors d'un dosage à l'ion primaire, et α_i et α_j les activités de l'ion primaire et de l'interférant, respectivement. La charge des ions i et j sont respectivement z_i et z_j . L'équation a été établie pour tout type d'ion indépendamment de leur charge. Cependant, les valeurs des coefficients obtenues dans ce cas ne correspondent pas à la réalité¹ et ne décrivent guère le comportement de l'électrode vis-à-vis de l'ion primaire ou de l'interférant. Pour cela, en 1995 IUPAC a adopté le model de Gadzekpo *et al*² proposant la détermination de cette sélectivité en présence d'ions de charges différentes.

Dans notre travail nous avons voulu étudier la sélectivité de nos électrodes vis-à-vis des ions de même charge que le potassium (Na^+ , Li^+ , Cs^+ , NH^+) puis la comparer avec les valeurs proposées dans la littérature. Pour cela, l'équation de Nikolsky-Eisenman semble être suffisante.

Il y a deux principales méthodes pour la détermination des coefficients de sélectivité³. La méthode des solutions séparées (SS) et la méthode de l'interférant fixe. La méthode des solutions séparées a été recommandée par l'IUPAC dans les cas où l'électrode donne une réponse Nernstienne pour l'ion primaire. Elle consiste à mesurer le potentiel dans une solution contenant l'ion que nous cherchons à détecter puis dans une autre solution ne contenant que l'interférant à la même concentration. En revanche, la méthode de l'interférant à concentration fixe mesure la réponse de l'électrode dans une solution contenant l'ion primaire à concentration variable en présence de l'ion secondaire à concentration fixe. Nous avons choisie de travailler avec cette dernière méthode parce que les conditions des mesures s'approchent plus des cas réels auxquelles un échantillon contient plusieurs ions.

Néanmoins, en utilisant cette méthode nous sommes contraints de faire des estimations et des approximations ce qui introduit un taux important d'incertitude et de subjectivité. En effet, l'exploitation des résultats consiste à trouver la meilleure droite qui relie les points expérimentaux et qui va donner le point d'intersection (E^0) dans le graphe potentiel/logarithme de l'activité (ou concentration). Kane⁴ et Diamond⁵ ont proposé de comparer les données obtenues expérimentalement à une courbe théorique extraite de l'équation de Nikolsky-Eisenman. Il s'agit donc d'un ajustement, qui s'effectue en utilisant la méthode des moindres carrés. Les détails et le processus des mesures sont décrits dans le chapitre suivant.

3. Rappels sur l'impédance électrochimique

Les impédances électrochimiques constituent une technique d'étude, de type cinétique, pour les systèmes électrochimiques où des phénomènes complexes se déroulent en plusieurs étapes élémentaires. Dans ces cas, les méthodes stationnaires telles que la potentiométrie ou la voltamétrie cyclique ne peuvent pas donner des informations satisfaisantes pour décrire le comportement du système. Les techniques non stationnaires comme l'impédance électrochimique, sont alors employées : le système électrochimique est soumis à une perturbation qui déplace les réactions de leur état stationnaire. Comme les divers processus élémentaires évoluent à des vitesses différentes, la réponse du système à une gamme de fréquences de perturbation peut donner des informations sur les différentes étapes élémentaires.

3.1 Principe

Le but de la mesure est d'obtenir la réponse du système en tension ou en courant lors de l'application d'une perturbation en courant ΔI ou en tension ΔE respectivement. La perturbation est sinusoïdale et de faible amplitude. Le rapport des deux grandeurs donne l'impédance électrochimique de l'interface étudiée, $\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega)$ qui est mesurée pour une large gamme de fréquence de perturbation.

Les courbes courant-tension des systèmes électrochimiques sont généralement non linéaires. Par contre, nous pouvons supposer qu'au point $[I_0, E_0]$ de cette courbe le système y est linéaire (fig. 1). L'impédance électrochimique est déterminée dans le voisinage de ce point et cela s'effectue en imposant une polarisation de l'électrode de travail autour de laquelle le signal de la perturbation est superposé. Si l'amplitude de la perturbation est faible, le système électrochimique peut être considéré comme linéaire.

Dans ce travail, pour les mesures d'impédance nous superposons une tension alternative, sinusoïdale $|\Delta E| \sin(\omega t)$, de faible amplitude à un potentiel de polarisation E_0 . En réponse à cette perturbation, un courant sinusoïdal est récupéré $|\Delta I| \sin(\omega t + \varphi)$ (superposé également à une valeur stationnaire I_0). La figure 1 illustre le principe de la mesure.

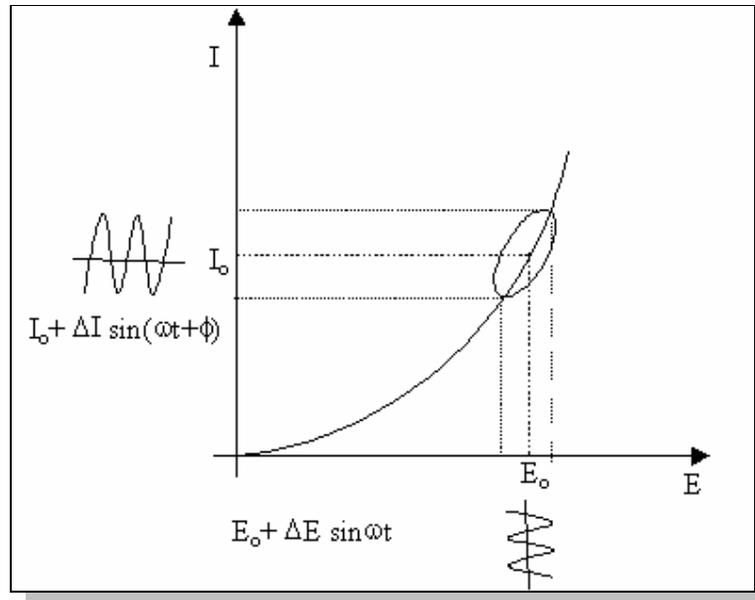


Figure 1: Principe de la perturbation en potentiel.

La perturbation appliquée est égale à $|\Delta E| \sin(\omega t)$ où ω la pulsation en rad est égale à $2\pi f$, f étant la fréquence du signal. La réponse du système à la perturbation est un courant ΔI avec une phase ϕ . L'impédance électrochimique Z , est le rapport des deux signaux :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad (3)$$

Ou bien

$$Z(\omega) = |Z| e^{-j\phi} \quad (4)$$

$|Z|$ est le rapport des amplitudes de chaque signal et j le nombre complexe pour lequel nous avons $j^2 = -1$

L'expression de l'impédance est donnée donc sous forme d'un nombre complexe avec une partie réelle et une partie imaginaire :

$$Z = \text{Re}(Z) + j\text{Im}(Z) \quad (5)$$

Nous définissons comme admittance électrochimique Y , l'inverse de l'impédance Z .

$$Y = \frac{1}{Z}$$

3.2 Représentation graphique

Pour représenter graphiquement l'impédance électrochimique ou une autre fonction de transfert du même type, nous pouvons utiliser soit les coordonnées polaires soit les coordonnées cartésiennes.

Coordonnées polaires

La représentation en coordonnées polaires donne le diagramme dit de Bode. Le diagramme montre séparément l'évolution de la partie réelle et imaginaire de l'impédance Z en fonction de la fréquence ou du logarithme décimal de la fréquence f . La figure 2 montre qualitativement l'allure de ce type de graphique.

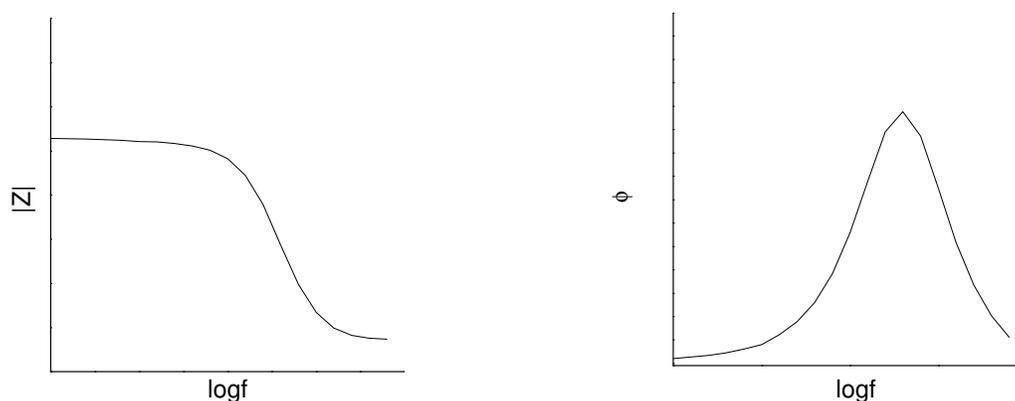


Figure 2 : Allure d'une impédance sur le diagramme de Bode.

Coordonnées cartésiennes

La représentation en coordonnées cartésiennes dite de Nyquist est celle que nous utiliserons dans ce travail. Le diagramme d'un nombre complexe $Z = x+jy$ est un point de coordonnées (x,y)

La figure 3 montre un diagramme de Nyquist pour un système élémentaire avec une capacité C_d en parallèle avec une résistance R , R_{el} étant la résistance de l'électrolyte en série.

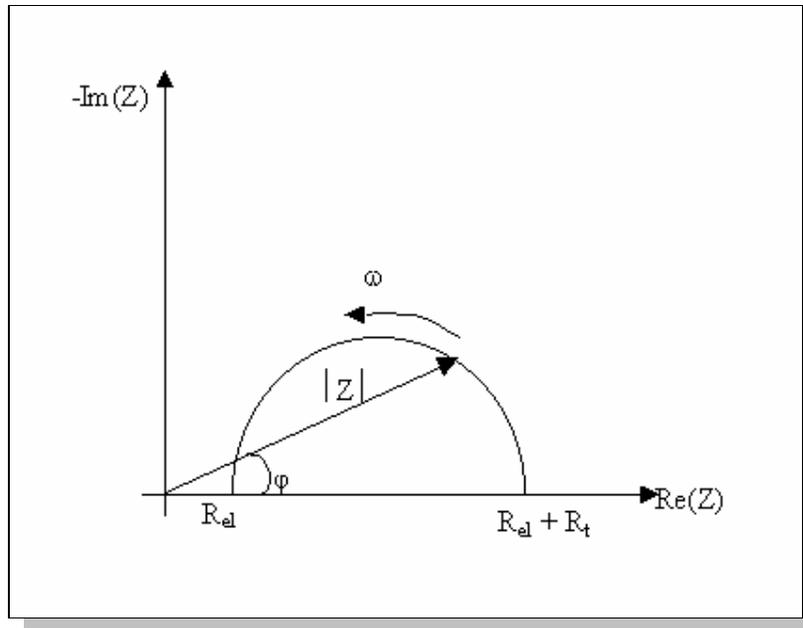


Figure 3 : Représentation sur le plan de Nyquist.

Les impédances mesurées ou calculées sont souvent représentées sous forme d'un circuit électrique équivalent. Pour calculer les impédances d'un circuit électrique il suffit de connaître ces composants. L'impédance globale est égale à la somme des impédances de chaque composant lorsque ceux-ci sont liés en série. Quand les composants sont liés en parallèle, l'admittance globale est égale à la somme des admittances de chaque composant. Les équations ci dessous donnent l'impédance de différents composants d'un circuit électrique.

$$\text{Résistance } R, Z_R = R \quad (6)$$

$$\text{Capacité } C, Z_c = \frac{1}{j\omega C} \quad (7)$$

$$\text{Inductance } L, Z_L = j\omega L \quad (8)$$

Examinons à titre d'exemple un circuit électrique simple comme celui de la figure 4.

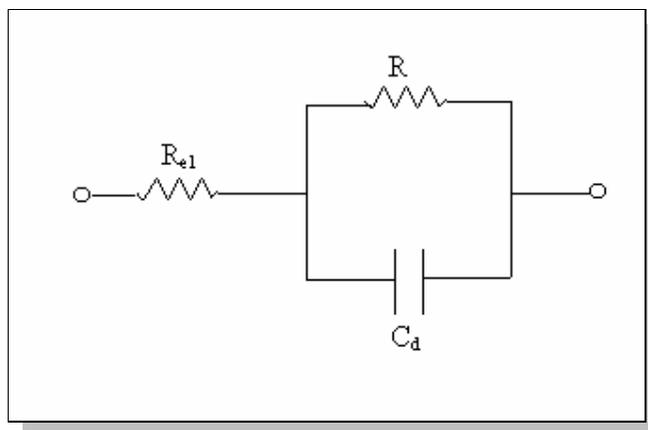


Figure 4 : Circuit électrique équivalent d'une cellule électrochimique.

Calculons son impédance :

$$Z(\omega) = R_{el} + \frac{1}{\frac{1}{R} + j\omega C_d} \quad (9)$$

D'après cette expression, la limite hautes fréquences ($\omega \rightarrow \infty$) donne une impédance R_{el} tandis que la limite basses fréquences ($\omega \rightarrow 0$) donne une impédance $R_{el} + R$.

Cependant, les composants de ce circuit n'ont pas une signification physique en relation directe avec le comportement du système électrochimique. Pour cela, afin d'expliquer de manière claire les phénomènes ayant lieu nous nous servons de modèles théoriques développés pour chaque système. Pour les électrodes à membrane PVC de structure liquide un modèle a été développé dans le cadre d'un travail antérieur⁶. Une partie de notre travail a été réalisé avec d'autres types de membranes afin de vérifier si le modèle développé pour le PVC peut être validé avec d'autres matériaux. Pour tous les détails le concernant nous faisons appel aux résultats de ce travail antérieur.

4. Résonateur piézoélectrique et microbalance à quartz

4.1 La piézoélectricité

La piézoélectricité est une propriété caractéristique de certains cristaux qui n'ont pas de centres de symétrie. Ce phénomène se manifeste par l'apparition d'une polarisation des faces du cristal lors de l'application d'une contrainte mécanique. Le cristal est par conséquent le siège d'un champ électrique. En tout analogie, l'effet piézoélectrique inverse, désigne le phénomène d'apparition d'une contrainte mécanique dans un cristal lors qu'une différence de potentiel est appliquée entre les faces de celui-ci. L'application d'une tension alternative sur un matériau piézoélectrique provoque sa vibration.

Le cristal de quartz (SiO_2) est le matériau piézoélectrique le plus connu et le plus largement utilisé. Le quartz naturel est un cristal de structure hexagonale acentrique qui est chimiquement inerte. La coupe du cristal par rapport à ses axes cristallographiques détermine le mode de propagation de l'onde ultrasonore et le domaine des fréquences de vibration. La coupe AT $35^\circ/z$ selon l'axe z est celui utilisé pour ce travail puisque il s'agit du mode associé à la majorité de microbalances. Dans ce cas le mode de propagation correspond à un cisaillement en épaisseur.

Le cristal de quartz se présente sous forme d'un disque fin (voir aussi chapitre III) d'un diamètre de 14 mm. Sur chacune des surfaces une électrode d'or circulaire (5 mm de diamètre ou $0,2 \text{ cm}^2$ de surface, prolongé par une bande pour faciliter la connexion) à été déposée par évaporation sous vide. Compte tenu de la faible adhésion de l'or sur le cristal une couche de chrome s'interpose. L'effet piézoélectrique ne peut avoir lieu que dans la zone définie par les deux électrodes d'or en vis-à-vis, appelée zone active. La figure 5 montre un disque de quartz portant les électrodes Au.

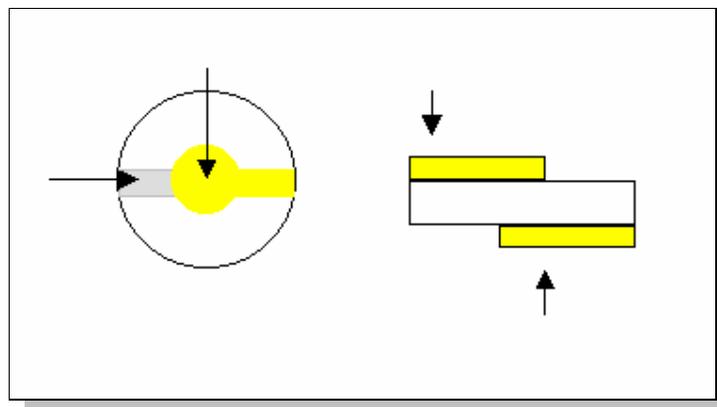


Figure 5 : Disque de quartz en face et en coupe portant les électrodes d'or, indiquées par les flèches.

4.2 La microbalance à quartz.

D'après la définition de la piézoélectricité, le quartz ainsi que d'autres cristaux piézoélectriques, peuvent servir comme transducteurs pour certains capteurs puisqu'ils ont la capacité de convertir une contrainte mécanique en un signal électrique. Un transducteur est une entité capable de transformer une interaction se produisant à l'interface électrode modifiée/liquide en un signal électrique facilement mesurable. Les transducteurs piézoélectriques, plus communément appelés microbalance à quartz, sont des sondes interfaciales dont les applications, notamment en électrochimie, paraissent évidentes.

La microbalance à quartz est un transducteur piézo-électrique de plus en plus utilisé notamment dans le domaine de l'électrochimie. Elle permet de transformer une variation de masse en une variation de fréquence facilement mesurable. Le grand intérêt de ce dispositif repose sur sa grande sensibilité pour étudier in situ et en temps réel un processus électrochimique.

Le principe de mesure fait appel à des techniques de type chronométrie : un résonateur, en général un cristal de quartz, est inséré dans un circuit électronique qui délivre alors un signal très stable dans le temps en se calant sur la fréquence de résonance du quartz, l'ensemble formant un oscillateur. Toute perturbation à la surface du cristal se répercute immédiatement sur la fréquence d'oscillation, grandeur mesurée. Il est possible d'établir une relation dite de Sauerbrey⁷ valable pour une simple rotation (coupe AT), entre la variation de masse et celle de cette fréquence :

$$\Delta f_m = -k_{th}^S \times \Delta m = -\left(\frac{2 \times f_0^2}{S \times n \times \sqrt{\mu \times \rho}} \right) \times \Delta m \quad (10)$$

où Δf_m est la variation de fréquence de la microbalance (Hz), S est la surface donnée par les électrodes métalliques déposées sur le quartz (cm^2), ρ est la densité du quartz ($2,648 \text{ g cm}^{-3}$), μ est le module de cisaillement du quartz ($2,947 \cdot 10^{11} \text{ g s}^{-2} \text{ cm}^{-1}$), n est le numéro de l'harmonique et f_0 est la fréquence de la microbalance dans l'air. Avec une microbalance opérant à 9 MHz, k_{th}^S vaut $18,3 \cdot 10^{+7} \text{ Hz g}^{-1} \text{ cm}^{+2}$; soit pour une variation de 1 Hz une variation de masse de 1 ng pour $0,2 \text{ cm}^2$ de surface active ce qui représente une fraction de monocouche d'oxygène adsorbée. La surface dite active, où l'essentiel de la vibration acoustique est concentrée, est délimitée par l'ensemble des deux électrodes métalliques déposées en vis-à-vis de part et d'autre du cristal de quartz.

Ces dispositifs gravimétriques utilisés jusqu'à maintenant présentent quelques inconvénients. Le principal concerne la réponse obtenue qui reste une information globale et ne correspond pas toujours à une réponse purement massique. En d'autres termes, le changement de fréquence mesuré à l'aide de la microbalance, faisant suite à un processus électrochimique, peut dépendre d'autres paramètres comme le produit viscosité×densité de la solution ou la viscoélasticité du film. Plusieurs études relativement récentes ont montré des résultats surprenants pour certains films^{8,9}.

5. L'électrogravimétrie

Cette technique repose sur l'utilisation de la microbalance à quartz en régime dynamique. Elle consiste à la mesure d'une fonction de transfert masse/potentiel, $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$ dite fonction de transfert électrogravimétrique. Elle a été utilisée pour l'étude de certains oxydes comme WO_3 ¹⁰, pour l'étude du fer dans les milieux acides, pour l'étude de polymères conducteurs tel que le polypyrrole¹¹ ou la polyaniline¹² et encore pour le Bleu de Prusse¹³.

Pour notre système métal/film conducteur/membrane sélective, nous allons adapter un modèle développé pour les films de polypyrrole ou de bleu de Prusse nus. Celui-ci est brièvement présenté dans les paragraphes suivants.

5.1 Présentation du modèle

Dans notre cas, le système est composé d'un métal (Au), modifié par un film conducteur (polypyrrole ou Bleu de Prusse) et par un film sensible aux ions (fig.6) Cette configuration crée une interface membrane/solution, située à $x = d$, ne permettant pas de transfert électronique mais ionique. En revanche, entre le film conducteur et le métal ($x = 0$), une autre interface est créée, bloquée au transfert ionique. L'interface intermédiaire film/membrane est considérée comme celle de la membrane/solution, c'est-à-dire qu'elle est bloquée au transfert électronique mais par contre, elle permet le transfert ionique.

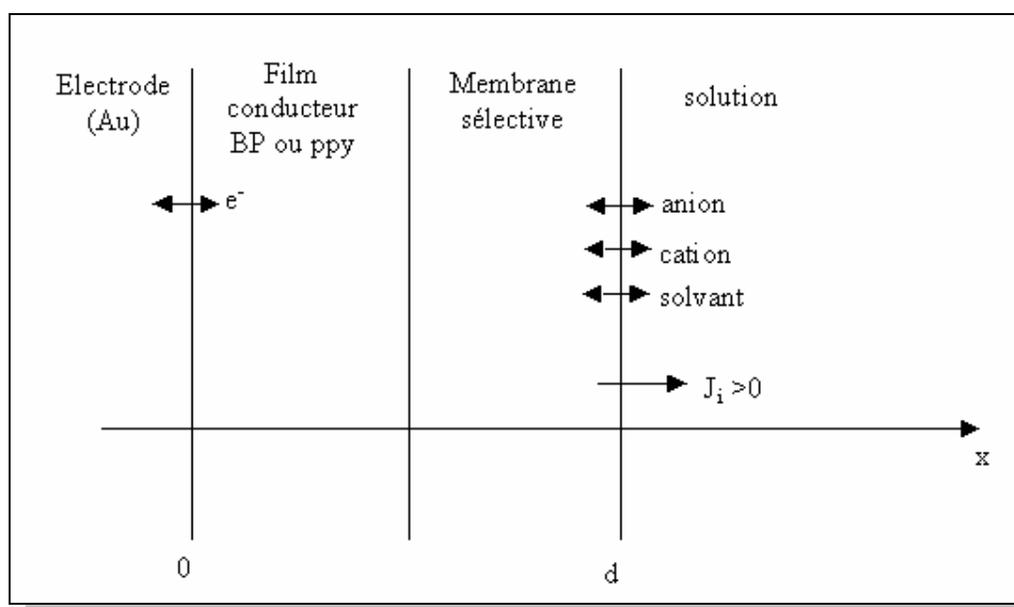
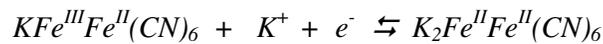


Figure 6 : Géométrie d'une électrode à structure sandwich en contact avec l'électrolyte.

A l'interface membrane/solution les interactions entre la membrane et les ions sont décrites par la réaction suivante :



où $\langle val \rangle$ est l'ionophore, K_{sol}^+ est l'ion potassium dans la solution et k_c , k'_c sont les constantes de vitesse de l'échange ionique entre la membrane et la solution. Les ions, complexés par l'ionophore, peuvent ensuite se transporter à travers la membrane. A l'interface membrane/film un deuxième échange ionique a lieu et peut générer un transfert électronique à l'interface film/métal. Ce phénomène dans le cas du Bleu de Prusse peut être décrit par la réaction¹⁴ :



Dans le cas du polypyrrole le phénomène est plus complexe puisque il dépend de l'ion dopant. En tout cas, quelque soit la nature du film intermédiaire un transfert électronique engendre un transfert ionique.

Nous considérons que toutes les espèces présentes dans la solution électrolytique, cations, anions, solvants, sont susceptibles d'entrer (ou de sortir) dans la membrane. Dans le cas des anions ou du solvant, ce n'est pas l'ionophore qui agit mais il s'agit plutôt d'une interaction entre le support membranaire et ces espèces.

Le courant peut être transporté soit par les ions soit par les électrons. Pour des raisons d'électroneutralité, à l'interface membrane/solution, les flux des ions entrant dans la membrane contre-balance les électrons qui arrivent à l'interface métal/film réaction. Donc d'après la loi de Faraday, nous pouvons écrire

$$\text{pour } x = d \quad -J_a + J_c = \frac{j_F}{F} \quad (12)$$

où j_F est la densité du courant, F la constante de Faraday et J_a , J_c , les flux des anions et des cations respectivement.

Par contre, à l'interface film/métal ces flux sont nuls car le transfert ionique y est nul. Donc :

$$\text{pour } x=0 \quad J_a = J_d = J_s = 0 \quad (13)$$

Pour chaque espèce i , i étant à la fois cation c , anion a ou solvant s , et d'après les lois de la cinétique hétérogène, le flux sera :

$$J_i = k_i(C_i - C_{i\min}) - k'_i(C_{i\max} - C_i)C_{is} \quad (14)$$

où C_i est la concentration de l'espèce i dans la membrane et C_{is} sa concentration en solution. $C_{i\max} - C_i$ représente la concentration de sites libres dans la membrane pour accepter l'espèce i de la solution tandis que $C_i - C_{i\min}$ est la concentration de l'espèce i dans la membrane qui peut être expulsée. Les constantes cinétiques dépendent du potentiel, E (voir annexe) et sont données par les équations suivantes :

$$k'_i = k'_{i_0} \exp[b'_i(E - E_i^0)] \quad (15)$$

$$k_i = k_{i_0} \exp[b_i(E - E_i^0)] \quad (16)$$

L'état stationnaire

A l'état stationnaire le flux d'une espèce J_i sera constant et nul. En combinant les équations (14), (15) et (16) nous obtenons la loi d'insertion à l'état stationnaire.

$$C_i(E) = \frac{C_{i\max} \exp[(b'_i - b_i)(E - E_i^0 - E_i)] + C_{i\min}}{1 + \exp[(b'_i - b_i)(E - E_i^0 - E_i)]} \quad (17)$$

La dérivée de la loi d'insertion sera

$$\frac{dC_i(E)}{dE} = \frac{b_i - b'_i}{4} \frac{C_{i\max} - C_{i\min}}{\cosh^2\left[\frac{(b_i - b'_i)(E - E_i^0 - E_i)}{2}\right]} \quad (18)$$

Comportement en régime dynamique

Lorsque une perturbation de faible amplitude, ΔE , intervient nous ne sommes plus dans les conditions stationnaires. La perturbation, ΔE entraîne un flux des espèces, ΔJ , ainsi que des variations de concentrations, ΔC_i , de manière sinusoïdale. Pour obtenir l'expression mathématique de la loi d'insertion sous les conditions dynamiques, il suffit de tenir compte du flux des ions sous l'influence de ΔE .

Pour la vitesse de l'insertion/expulsion globale, par différentiation de l'équation (14) nous aurons :

$$\Delta J_i = \left[b_i k_i (C_i - C_{i\min}) - b'_i k'_i (C_{i\max} - C_i) C_{isol} \right] \Delta E + (k_i + k'_i C_{isol}) \Delta C_i \quad (19)$$

Pour simplifier l'équation nous considérons

$$K_i = k_i + k'_i C_{i_{\text{sol}}} \text{ et } G_i = \left[b_i k_i (C_i - C_{i_{\text{min}}}) - b'_i k'_i (C_{i_{\text{max}}} - C_i) C_{i_{\text{sol}}} \right]$$

$$\boxed{\Delta J_i = -j\omega d_{\text{film}} \Delta C_i = K_i \Delta C_i d_{\text{film}} + G_i \Delta E} \quad (20)$$

Cette équation représente la loi d'insertion sous régime dynamique.

5.2 Calcul de différentes fonctions de transfert

Par les mesures électrogravimétriques nous obtenons expérimentalement une fonction de transfert masse/potentiel $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$. A partir de la loi d'insertion (éq. 20) nous pouvons trouver une expression analytique pour cette fonction $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$ et ainsi nous pouvons la comparer aux valeurs expérimentales. La loi d'insertion peut aussi s'écrire d'après (20) :

$$\frac{\Delta C_i}{\Delta E}(\omega) = \frac{-G_i}{j\omega d_{\text{film}} + K_i} \quad (21)$$

Pour calculer théoriquement $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$, il faut une relation reliant la concentration, ΔC_i avec la masse Δm et avec le courant ΔI . Nous avons déjà vu que lors de l'application de la perturbation, des espèces entrent ou sortent de la membrane ce qui équivaut à une variation de la masse du film. Cette variation peut s'exprimer comme :

$$\Delta m = m_c \Delta \xi_c + m_a \Delta \xi_a + m_s \Delta \xi_s \quad (22)$$

En termes de variation de la charge, nous aurons

$$\Delta q = F \Delta \xi_a - F \Delta \xi_c = \frac{\Delta I F}{j\omega} \quad (23)$$

où $\Delta \xi_i$ est le nombre de moles de l'espèce i échangé par unité de surface et F est la constante de Faraday. La relation liant $\Delta \xi_i$ avec la variation de la concentration, ΔC_i , est

$$\Delta C_i = \frac{\Delta \xi_i}{d_{\text{film}}} \quad (24)$$

En divisant les équations (22) et (23) par ΔE et en utilisant les expressions (21) et (24) nous obtenons les expressions théoriques des différentes fonctions de transfert. L'impédance électrochimique théorique est obtenue :

$$\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega) = \frac{1}{j\omega C_{\text{interface}} + j\omega d_{\text{film}} F \left[-\frac{\Delta C_c}{\Delta E} + \frac{\Delta C_a}{\Delta E} \right]} \quad (25)$$

où l'interface prend en compte la capacité de l'interface film/solution, $C_{\text{interface}}$ étant sa valeur. Pour la fonction de transfert électrogravimétrique nous aurons :

$$\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega) = d_{\text{film}} \left[m_c \frac{\Delta C_c}{\Delta E} + m_a \frac{\Delta C_a}{\Delta E} + m_s \frac{\Delta C_s}{\Delta E} \right] \quad (26)$$

Puis, en combinant les équations (25) et (26) avec l'équation (21) nous aurons pour l'impédance électrochimique $\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega)$:

$$\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega) = \frac{1}{j\omega C_{\text{interface}} + j\omega d_{\text{film}} F \left[\frac{G_c}{j\omega d_{\text{film}} + K_c} - \frac{G_a}{j\omega d_{\text{film}} + K_a} \right]} \quad (27)$$

et pour la fonction de transfert électrogravimétrique $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$:

$$\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega) = -d_{\text{film}} \left(m_c \frac{G_c}{j\omega d_{\text{film}} + K_c} + m_a \frac{G_a}{j\omega d_{\text{film}} + K_a} + m_s \frac{G_s}{j\omega d_{\text{film}} + K_s} \right) \quad (28)$$

En outre, d'autres fonctions de transfert contenant des informations importantes peuvent être calculées. La fonction de transfert charge/potentiel par exemple, aide à distinguer la contribution de chaque espèce chargée à partir de la seule mesure de l'impédance électrochimique :

$$\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega) = \frac{1}{j\omega} \frac{\Delta I_F}{F} = d_{\text{film}} F \left[\frac{G_c}{j\omega d_{\text{film}} + K_c} - \frac{G_a}{j\omega d_{\text{film}} + K_a} \right] \quad (29)$$

La fonction de transfert masse/charge, $\frac{\Delta m}{\Delta q}(\omega)$ peut aussi être utile :

$$\frac{\Delta m}{\Delta q}(\omega) = j\omega \frac{\Delta E}{\Delta I_F} \frac{\Delta m}{\Delta E} = - \frac{\left(m_c \frac{G_c}{j\omega d_{\text{film}} + K_c} + m_a \frac{G_a}{j\omega d_{\text{film}} + K_a} + m_s \frac{G_s}{j\omega d_{\text{film}} + K_s} \right)}{F \left[\frac{G_c}{j\omega d_{\text{film}} + K_c} - \frac{G_a}{j\omega d_{\text{film}} + K_a} \right]} \quad (30)$$

Dans le cas de la participation d'une seule espèce cette fonction de transfert est indépendante de la fréquence et sa valeur est égale à la masse molaire de l'espèce insérée. Il est évident que dans ce cas la technique constitue un outil analytique pour l'identification de l'espèce insérée.

Cependant, nous pouvons supposer que toutes les espèces sont susceptibles d'entrer (ou de sortir) dans le film. Dans ce cas nous devons tenir compte des réponses à la perturbation ΔE , de trois espèces, l'anion, le cation et le solvant. Cependant, nous ne mesurons que deux quantités : $\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega)$ et le $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$ ce qui veut dire que nous avons trois inconnus pour deux quantités mesurées et par conséquent, nous ne pouvons pas calculer la réponse (fonction de transfert) de chaque espèce séparément. En revanche, nous pouvons éliminer la réponse de l'une d'entre elles et obtenir ainsi la fonction de transfert partielle, $\frac{\Delta m_{cs}}{\Delta E}(\omega)$ ou $\frac{\Delta m_{as}}{\Delta E}(\omega)$.

Tout d'abord, la contribution de l'anion peut être éliminée en considérant¹⁵ :

$$\frac{\Delta m_{cs}}{\Delta E}(\omega) = \frac{\Delta m}{\Delta E} - \frac{m_a}{F} \frac{\Delta q}{\Delta E} \quad (31)$$

et en remplaçant :

$$\frac{\Delta m_{cs}}{\Delta E}(\omega) = -d_{\text{film}} \left[(m_c + m_a) \frac{G_c}{j\omega d_{\text{film}} + K_c} + m_s \frac{G_s}{j\omega d_{\text{film}} + K_s} \right] \quad (32)$$

De la même façon, nous pouvons éliminer la contribution du cation et obtenir la fonction de transfert électrogravimétrique partielle, anion/solvant, $\frac{\Delta m_{as}}{\Delta E}(\omega)$:

$$\frac{\Delta m_{as}}{\Delta E}(\omega) = \frac{\Delta m}{\Delta E} + \frac{m_c}{F} \frac{\Delta q}{\Delta E} \quad (33)$$

et en remplaçant :

$$\frac{\Delta m_{as}}{\Delta E}(\omega) = -d_{\text{film}} \left[(m_c + m_a) \frac{G_a}{j\omega d_{\text{film}} + K_a} + m_s \frac{G_s}{j\omega d_{\text{film}} + K_s} \right] \quad (34)$$

Le diagramme de ces fonctions de transfert partielles peut nous donner des informations sur l'origine des espèces impliquées dans les processus électrochimiques et ainsi attribuer chaque demi cercle à une espèce donnée.

5.3 Diagrammes théoriques

Ce paragraphe a comme but de présenter quelques exemples de fonctions de transferts obtenues en combinant les fonctions de transfert électrogravimétriques et l'impédance électrochimique. Nous examinerons deux cas : le plus simple avec la participation d'une seule espèce et le plus complexe, pour lequel la participation de trois espèces est envisagée.

5.3.1 Cas de la participation d'une seule espèce

Examinons tout d'abord le plus simple des cas¹¹, c'est-à-dire quand une seule espèce intervient lors du phénomène d'insertion/expulsion des espèces accompagnant les phénomènes électrochimiques. En utilisant les équations (27), (28), (29) et (30) nous pouvons calculer les quatre fonctions de transfert $\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega)$, $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$, $\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega)$, $\frac{\Delta q}{\Delta m}(\omega)$, respectivement. Les valeurs de K_i et G_i ont été choisies de manière à obtenir des résultats logiques. La solution électrolytique ne contient que du KCl. L'allure des courbes obtenues lors de la participation d'un cation ou d'un anion, figurent respectivement dans les deux tableaux I et II qui suivent.

Tableau I : Représentation graphique des différentes fonctions de transfert lors de la participation d'un cation.

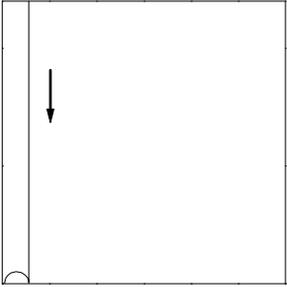
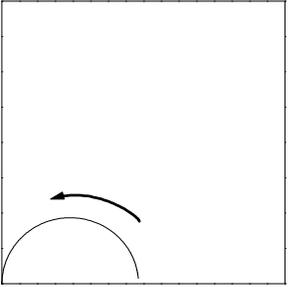
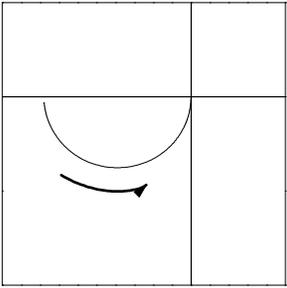
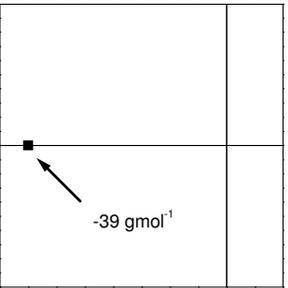
Cation	$\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega) / \Omega \text{ cm}^2 \text{ (a)}$	$\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega) / C \text{ cm}^{-2} \text{ V}^{-1} \text{ (b)}$
Fréquences croissantes : → Paramètres : $d_{\text{film}} = 0,1 \mu\text{m}$ $K_c = 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$		
$m_c = 39 \text{ g mol}^{-1}$	$\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega) / \text{g cm}^{-2} \text{ V}^{-1} \text{ (c)}$	$\frac{\Delta m}{\Delta q}(\omega) \cdot F / \text{g mol}^{-1} \text{ (d)}$
$G_c = 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ $C_{\text{interface}} = 10 \mu\text{F cm}^{-2}$		

Tableau II : Représentation graphique des différentes fonction de transfert lors de la participation d'un anion.

Anion Fréquences croissantes : → Paramètres : $d_{\text{film}} = 0,1 \mu\text{m}$ $K_a = 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$ $m_a = 35 \text{ g mol}^{-1}$ $G_a = -2 \cdot 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ $C_{\text{interface}} = 10 \mu\text{F cm}^{-2}$	$\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega) / \Omega \text{ cm}^2 \text{ (e)}$	$\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega) / C \text{ cm}^{-2} \text{ V}^{-1} \text{ (f)}$
	$\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega) / \text{g cm}^{-2} \text{ V}^{-1} \text{ (g)}$	$\frac{\Delta m}{\Delta q}(\omega) \cdot F / \text{g mol}^{-1} \text{ (h)}$

Lors de la participation d'une seule espèce les diagrammes obtenus sont simples et l'interprétation des résultats plus facile. Dans les deux cas examinés (tableaux I et II), les graphes de l'impédance électrochimique et ceux de la fonction de transfert charge/potentiel sont identiques. Nous ne pouvons pas, à cette étape, identifier les espèces participant au phénomène. Les informations obtenues par le diagramme d'impédance concerne plutôt le type de procédure c'est à dire qu'il révèle le transfert de charge ou une diffusion etc. De plus, le $\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega)$ indique le nombre des espèces chargées participant au phénomène: une seule boucle correspond à un ion, soit le cation soit l'anion. Ces deux diagrammes nous permettent également de calculer les paramètres K_i et G_i pour l'anion et le cation.

C'est la fonction de transfert électrogravimétrique qui permet l'identification des espèces. Puisque dans l'exemple une seule espèce intervient, la seule boucle de la fonction

électrogravimétrie correspond également à cette espèce, c'est-à-dire l'ion. Le quadrant où elle apparaît indique s'il s'agit d'un cation ou d'un anion. La localisation de la boucle au troisième quadrant montre que l'espèce est un cation tandis que son apparition au premier quadrant montre qu'il s'agit d'un anion. Cela peut s'expliquer théoriquement selon l'équation (24) : La limite basses fréquences de $\frac{\Delta m}{\Delta E}$ est égale à

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega) = -d_{\text{film}} m_i \frac{G_i}{K_i} \quad (35)$$

Cette valeur est positive quand il s'agit d'un anion puisque $G_i < 0$ et par conséquent la boucle apparaît dans le premier quadrant. En revanche, lorsqu'il s'agit d'un cation la valeur est négative car dans ce cas $G_i > 0$. Nous pouvons aussi l'expliquer plus physiquement : si $\Delta E > 0$, cela signifie que le polymère est oxydé donc, il perd des électrons en son sein. Afin de compenser cette variation de charge résultante, des cations du film doivent être expulsés d'où une perte de masse. Par conséquent $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega \rightarrow 0) < 0$ et la boucle se situe dans le 3^{ème} quadrant. Pour les anions c'est le phénomène inverse qui se produit et dans ce cas la masse du film croît ce qui conduit à $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega \rightarrow 0) > 0$.

Comme nous pouvons également le constater par l'équation (30), la boucle $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$ dépend de la masse de l'espèce correspondante. Donc, cette fonction de transfert non seulement indique si il s'agit d'un cation ou d'un anion mais aussi elle nous fournit la valeur de la masse molaire de l'espèce concernée. La technique s'avère ainsi une technique analytique. En plus, la fonction $\frac{\Delta m}{\Delta q}(\omega)$, dans le cas de la participation d'une seule espèce est indépendante de la fréquence et égale au rapport $\frac{m_i}{F}$. Le diagramme ne donne qu'un seul point indiquant la masse molaire de l'espèce (valeur positive pour les anions, valeur négative pour les cations).

5.3.2 Cas de la participation de plusieurs espèces

L'insertion d'une seule espèce est le phénomène le plus simple à interpréter puisque nous n'observons qu'une seule boucle au diagramme de la fonction de transfert électrogravimétrie. Cependant, la plupart de systèmes se comportent de façon plus complexe, comprenant l'insertion de plusieurs espèces à un potentiel donné. Examinons alors le cas de la participation de toutes les espèces présentes dans la solution électrolytique : le cation, l'anion et le solvant. Pour démontrer l'allure de courbes

théoriques nous considérons une solution électrolytique de KCl et des valeurs de K_i et G_i pour chacune des espèces arbitrairement choisies afin d'obtenir des résultats significatifs afin de distinguer toutes les espèces. Les tableaux IIIa et IIIb montrent l'allure des courbes théoriques obtenues lors de l'expulsion d'un cation et de l'insertion du solvant et de l'anion.

Tableau IIIa : Représentation de différentes fonctions de transfert obtenues théoriquement pour un cation expulsé et anion et solvant insérés.

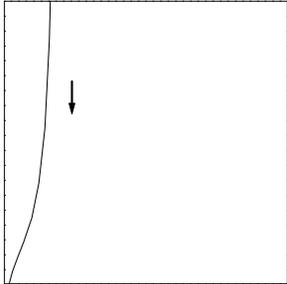
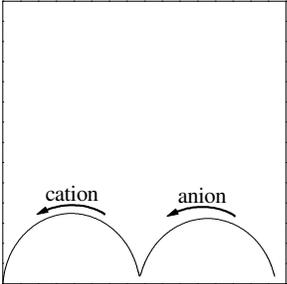
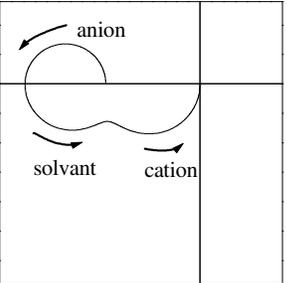
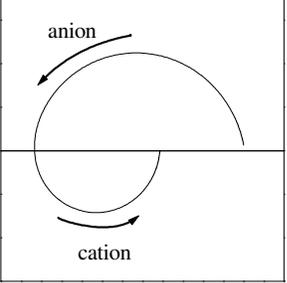
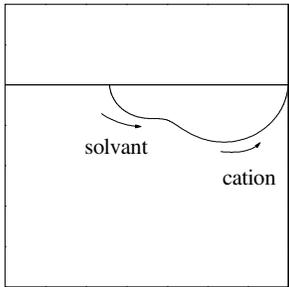
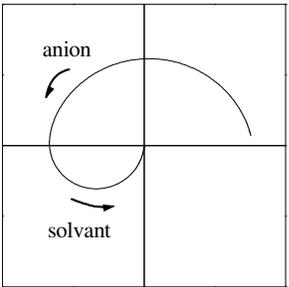
<p>Fréquences croissantes : →</p> <p>Paramètres :</p> <p>$d_{\text{film}} = 0,1 \mu\text{m}$</p> <p>$K_c = 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$</p> <p>$m_c = 39 \text{ g mol}^{-1}$</p> <p>$G_c = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$</p> <p>$K_a = 5 \cdot 10^{-7} \text{ cm s}^{-1}$</p> <p>$m_a = 35 \text{ g mol}^{-1}$</p> <p>$G_a = -1 \cdot 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$</p> <p>$K_s = 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$</p> <p>$m_s = 18 \text{ g mol}^{-1}$</p> <p>$G_s = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$</p> <p>$C_{\text{interface}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ F cm}^{-2}$</p>	$\frac{\Delta E}{\Delta I} / \Omega \text{ cm}^2 \text{ (a)}$	$\frac{\Delta q}{\Delta E} / \text{C cm}^{-2} \text{ V}^{-1} \text{ (b)}$
		
	$\frac{\Delta m}{\Delta E} / \text{g cm}^{-2} \text{ V}^{-1} \text{ (c)}$	$\frac{\Delta m}{\Delta q} \cdot F / \text{g mol}^{-1} \text{ (d)}$
		

Tableau IIIb : Représentation des fonctions de transfert partielles théoriques pour un cation expulsé et anion et solvant insérés.

Fréquences croissantes : → Même paramètres que le tableau IIIa	$\frac{\Delta m_{cs}}{\Delta E} / \text{g cm}^{-2} \text{V}^{-1} \text{(e)}$	$\frac{\Delta m_{as}}{\Delta E} / \text{g cm}^{-2} \text{V}^{-1} \text{(f)}$
		

Dans cet exemple, le diagramme d'impédance électrochimique montre une limite haute fréquence correspondant à un transfert ionique. La droite qui monte verticalement aux moyennes et basses fréquences est caractéristique de l'interface film/métal où le transfert ionique est bloqué. Le graphe de la fonction de transfert $\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega)$ nous donne des informations sur le nombre d'espèces chargées participant aux phénomènes à l'interface film/solution. L'apparition de deux boucles indique que deux espèces interviennent lors du processus de la compensation de charge, c'est-à-dire un cation et un anion. La fonction de transfert électrogravimétrique, $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$ prend en compte les trois espèces ce qui explique l'apparition de trois boucles sur le graphique correspondant. Chaque boucle correspond à une des espèces considérées, le cation, le solvant ou l'anion. Enfin, étant donnée que les trois espèces participent, les fonctions de transfert partielles, $\frac{\Delta m_{as}}{\Delta E}(\omega)$ et $\frac{\Delta m_{cs}}{\Delta E}(\omega)$, nous aident à attribuer chaque boucle à son espèce correspondante. La boucle commune aux deux diagrammes correspond au solvant et la deuxième est attribuée à l'ion, cation ou anion, selon le graphique.

Afin d'interpréter nos résultats à l'aide de ce modèle, nous avons comparé les boucles obtenues expérimentalement avec celles obtenues théoriquement. Les courbes théoriques sont tracées pour des valeurs des paramètres K_i , G_i choisies de manière à obtenir un bon accord avec les courbes expérimentales tant en termes de forme qu'en termes de fréquences. Cet ajustement s'effectue à l'aide du logiciel « Mathcad ». Le programme permet en même temps un prétraitement de nos mesures lié à la calibration du système. Cette partie technique est détaillée dans le chapitre IV.

6. L'impédance électroacoustique

Les mesures de l'impédance électroacoustique (souvent exprimée comme admittance $Y = 1/Z$) sont liées aux résonateurs à quartz et non aux capteurs réalisés à base de ces résonateurs. La technique aide à caractériser le résonateur et sert à prouver qu'aucun changement fondamental n'est survenu lors de la modification de la surface métallique par un polymère conducteur et une membrane sélective. Cela est prouvé en assurant que le quartz fonctionne dans les limites de la loi de Sauerbrey.

6.1 Principe et modèle

Comme toutes les mesures d'impédance, l'impédance électroacoustique se sert d'une perturbation en courant ou en potentiel afin d'obtenir la réponse du résonateur en courant ou en tension respectivement. La différence de l'impédance électrochimique repose sur la gamme de fréquences d'excitation utilisée qui dans ce cas se situe au tour de la fréquence de résonance du quartz étudié. La représentation de l'impédance acoustique reste identique soit dans le plan de Nyquist soit dans le plan de Bode. Étant donné la haute gamme de fréquences, nous pouvons réaliser des mesures pour un grand nombre de fréquences.

Quand nous avons parlé des impédances électrochimiques nous avons affirmé que l'utilisation des circuits équivalents n'est pas toujours convenable car ils ne décrivent pas de manière claire le comportement du système électrochimique. Cependant, dans le cas de l'admittance acoustique les circuits équivalents sont très courants, puisque nous n'avons plus à faire à un système électrochimique mais à un pur résonateur dont le comportement ne doit pas être influencé par les phénomènes aux interfaces.

6.1.2 Modélisation et caractérisation d'un résonateur à quartz chargé

Le but est double : d'une part, accéder aux caractéristiques microrhéologiques des films déposés sur le résonateur en contact avec la solution en terme d'épaisseur, de densité, de coefficient de cisaillement et d'autre part, valider les mesures gravimétriques réalisées avec notre microbalance sur nos films.

i) Modélisation de type Butterworth-Van-Dyke (BVD)

Afin de manipuler plus aisément les mesures d'admittance électroacoustique, la première approche a consisté à déterminer le circuit électrique équivalent du résonateur à quartz

grâce à un ajustement des valeurs du circuit équivalent sur la mesure expérimentale, $Y_e(\omega)^{16}$. Le circuit électrique utilisé est présenté figure 7 :

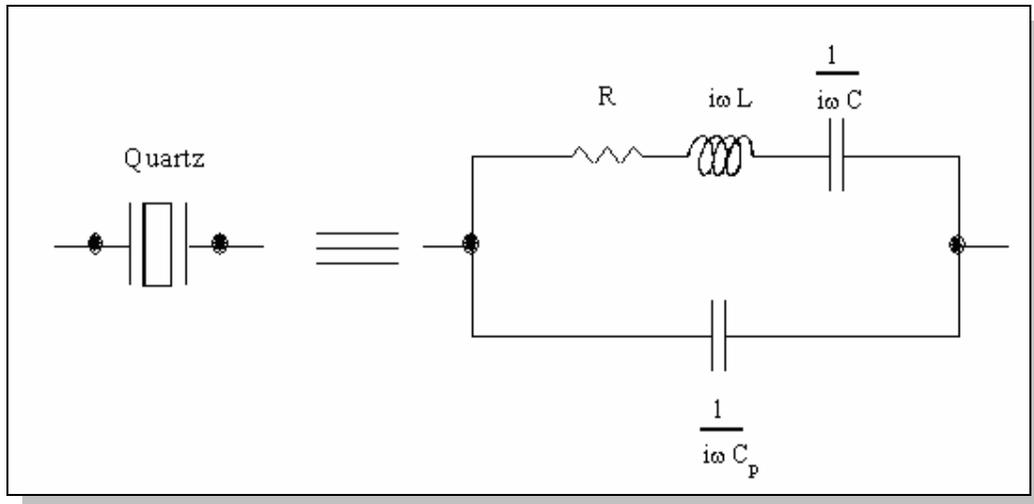


Figure 7 : circuit électrique équivalent d'un quartz non chargé où les composants sont donnés en terme d'impédance.

Deux parties peuvent être distinguées dans ce schéma : une branche dite dynamique, caractéristique des phénomènes électroacoustiques et sensible aux modifications de l'interface résonateur/solution, et une branche dite statique, caractéristique des propriétés diélectriques du cristal disposé entre les deux électrodes métalliques. Alors, l'admittance électroacoustique théorique calculée à l'aide du modèle BVD, $Y_{th}^{BVD}(\omega)$, est donnée par la relation suivante :

$$Y_{th}^{BVD}(\omega) = i \times \omega \times C_p + \frac{1}{R + i \times \omega \times L + \frac{1}{i \times \omega \times C}} = i \times \omega \times C_p + \frac{1}{Z_{th}^{BVD}(\omega)} \quad (36)$$

où la branche dynamique est caractérisée par son impédance électrique, $Z_d^{BVD}(\omega)$. Il est aussi possible de définir une fréquence de résonance série, f_s , proche de la fréquence microbalance, par la relation :

$$f_s = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \quad (37)$$

Pour notre type d'oscillateur, la fréquence de la microbalance, f_m^{BVD} , est donnée par la relation suivante^{17, 18} :

$$f_m^{\text{BVD}} = f_s^{\text{BVD}} \times \left(1 + \frac{C}{2 \times C_p} - \frac{R^2}{2 \times (L \times 2 \times \pi \times f_s^{\text{BVD}})^2}\right) \quad (38)$$

ii) Modélisation de type viscoélastique

Une modélisation physico-chimique complète du résonateur chargé en milieu liquide permet une autre approche des mesures d'admittances électroacoustiques^{19, 20}. Cela est nécessaire pour valider les mesures réalisées avec la microbalance par une caractérisation précise des couches minces formées en terme de densité, d'épaisseur et de propriétés mécaniques. Cette approche sera surtout utilisée dans le cas où les films minces déposés sur la microbalance, et étudiés grâce à elle, ne présentent pas un caractère idéalement élastique. Dans ces conditions, la microbalance peut donner des informations massiques erronées si elle est utilisée comme un capteur purement massique.

Dans ce cas, l'impédance de la branche dynamique, $Z_{\text{th}}^V(\omega)$, se calcule alors de la manière suivante :

$$Z_{\text{th}}^V(\omega) = \frac{h_q^2}{4 \times e_q^2 \times A} \times Z_f \times \frac{Z_s + Z_f \times \tanh(\theta_f \times h_f)}{Z_f + Z_s \times \tanh(\theta_f \times h_f)} \quad (39)$$

où h_q est l'épaisseur du quartz, e_q est la constante piézo-électrique du quartz, A est la surface active, Z_f est l'impédance acoustique du film, Z_s est l'impédance acoustique du liquide, θ_f est la constante de propagation complexe de l'onde ultrasonore dans un film d'épaisseur h_f . Plus précisément, nous avons

$$Z_f = \sqrt{\rho_f \times G_f} \quad \text{et} \quad \theta_f = \sqrt{\frac{\rho_f}{G_f}} \quad (40)$$

où ρ_f est la densité du film et G_f est le coefficient de cisaillement du film qui peut s'écrire $G_f = G_1 + i \times G_2$ où G_1 est le terme élastique et G_2 le terme de perte.

Il vient alors pour l'expression de l'admittance électroacoustique théorique correspondant à ce modèle :

$$Y_{th}^V(\omega) = i \times \omega \times C_p + \frac{1}{Z_{th}^V(\omega)} \quad (41)$$

(iii) Estimation de l'erreur sur la mesure d'un changement de masse pour un film viscoélastique

Après cette étape de modélisation, l'erreur qui peut être faite sur l'estimation, à l'aide d'une microbalance, des changements de la masse au sein d'un film de type viscoélastique a été calculée. En effet, si un film purement élastique est déposé sur le résonateur, la relation de Sauerbrey est valide : la variation de fréquence de la microbalance peut être entièrement attribuée à celle du changement de masse occasionné par le dépôt. Par contre, si le film présente des caractéristiques viscoélastiques, alors l'équation de Sauerbrey (équ. (10)) doit être utilisée avec précaution. Il est possible de calculer l'erreur sur l'estimation de la masse en fonction des propriétés mécaniques du film par la relation suivante :

$$\text{Erreur sur la masse} = \frac{\Delta m^V - \Delta m^S}{\Delta m^V} \quad (42)$$

où Δm^V est la masse calculée par le modèle viscoélastique et Δm^S calculée par l'équation de Sauerbrey pour une même variation de fréquence. La figure 2 montre cette erreur en fonction des propriétés mécaniques du film et de son épaisseur. Pour un film de l'ordre d'une centaine de nanomètres et si celui-ci présente des caractéristiques mécaniques purement élastiques, c'est-à-dire $G_1 > 10^{+8} \text{ N m}^{-2}$ et $G_2 = 0$, alors l'erreur est nulle; la relation de Sauerbrey est alors validée. Par contre, si le film présente des caractéristiques viscoélastiques raisonnables, par exemple G_1 et G_2 du même ordre de grandeur vers 10^{+6} N m^{-2} , alors cette erreur peut atteindre quelques dizaines de pour-cent (figure 8a). A contrario, si le film a une épaisseur de l'ordre de la centaine d'Å, alors cette erreur devient relativement faible, y compris pour des variations des propriétés mécaniques larges (figure 8b avec G_2 nulle).

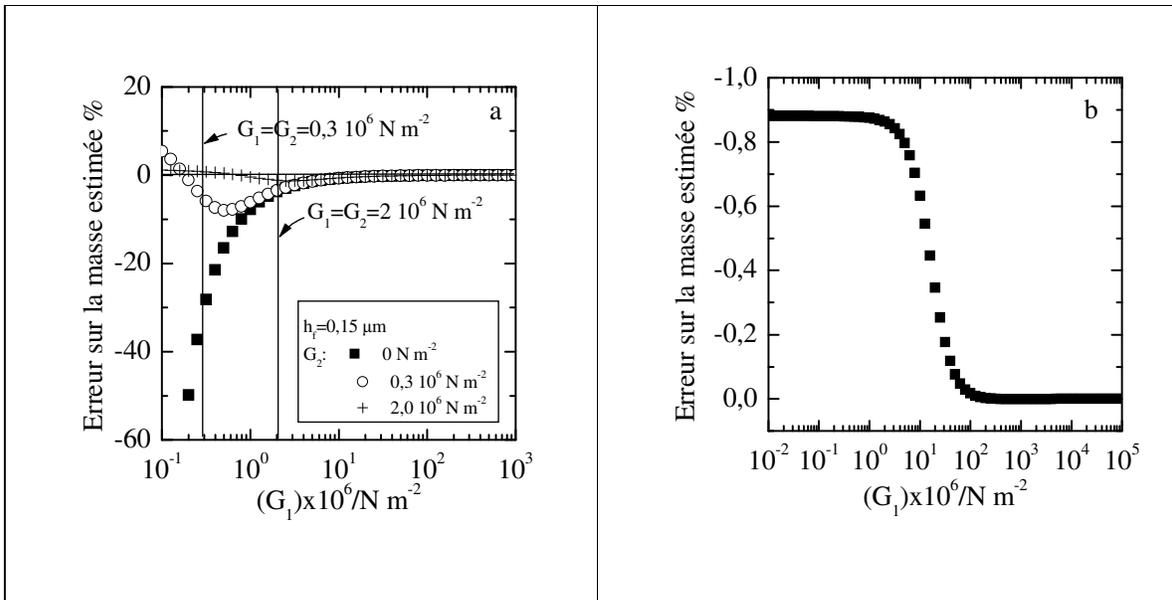


Figure 2 : a) erreur sur la masse estimée en tenant compte des propriétés mécaniques du film et directement par Sauerbrey ; $h_f = 0,15 \text{ } \mu\text{m}$, densité du film variant entre $\rho_f^{\text{max}} = 2,31 \text{ g cm}^{-3}$ et $\rho_f^{\text{min}} = 2,99 \text{ g cm}^{-3}$; b) calcul identique mais pour $h_f = 100 \text{ } \text{Å}$ et G_2 nulle.

7. Conclusion

Nous avons fait appel à diverses techniques de caractérisation qui nécessitent toutes une étude approfondie des aspects théoriques. Dans ce chapitre nous avons approfondi les aspects théoriques d'une technique pas très connue, l'électrogravimétrie.

Plusieurs efforts ont eu lieu afin de mettre en évidence les phénomènes ayant lieu à l'interface membrane/solution. L'impédance électrochimique est la technique-clé utilisée par un nombre considérable d'équipes. Nous proposons ici d'utiliser une technique basée sur le même principe que l'impédance électrochimique, l'électrogravimétrie. Cette technique a la possibilité de nous fournir des informations concernant :

Les processus aux interfaces en les combinant avec l'impédance

Le nombre d'espèces différemment chargées participant au phénomène (anion, cation)

Le rôle et le degré de participation du solvant

L'ordre d'insertion/expulsion de chaque espèce y compris le solvant

La masse molaire des espèces y compris le solvant

Le nombre de molécules de solvant qui solvatent le cation (cation hydraté ou pas)

Il s'agit d'une technique prometteuse que nous espérons employée avec succès afin de clarifier dans la mesure du possible les processus liés aux électrodes sélectives aux ions à structure solide.

Liste de symboles du chapitre II

E	: potentiel
R	: constante de gaz parfaits
T	: température absolue
F	: constante de Faraday
α_M	: activité de l'ion M
S	: pente du graphique E/loga
$K_{i,j}^{\text{pot}}$: coefficient de sélectivité envers l'ion i en présence de l'ion j
z_i	: charge de l'ion i
I	: courant
f	: fréquence
ω	: vitesse angulaire $\omega = 2\pi f$
φ	: phase, déphasage
j	: nombre pour le quel $j^2 = -1$
Z	: impédance
Y	: admittance
R_{el}	: résistance de l'électrolyte
R	: résistance
C	: capacité
L	: inductance
J_i	: flux d'un ion i
m_i	: masse molaire d'une espèce i
k_{th}^S	: sensibilité du quartz
S ou A	: surface d'une électrode
μ_q	: module de cisaillement d'un cristal de quartz
ρ_q	: masse volumique d'un cristal de quartz
d_{film}	: épaisseur du film déposé sur la surface de l'électrode
k_i, k'_i	: constante de vitesse d'une réaction de l'espèce i et de sa réaction inverse
K_i	: constante de vitesse de la réaction globale
G_i	: paramètre caractérisant
j_F	: densité du courant
C_i	: concentration de l'espèce i
E°	: potentiel standard du système électrochimique
$\Delta\xi_i$: nombre de moles échangés par unité de surface
q	: charge
b_i	: paramètre égal à $-\alpha nF/RT$ où n nombre de moles et α facteur de transfert de charge
h_q	: épaisseur du cristal de quartz

C_o	: capacité statique
e_q	: constante piézoélectrique du quartz
η	: viscosité du quartz
G_f	: coefficient de cisaillement
ρ_f	: densité du film
f_s	: fréquence en série
f_p	: fréquence en parallèle

Fonctions de transfert :

$\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega)$: Impédance
$\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$: Fonction de transfert électrogravimétrique
$\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega)$: Fonction de transfert charge/potentiel
$\frac{\Delta q}{\Delta m}(\omega)$: Fonction de transfert charge/masse
$\frac{\Delta m_{as}}{\Delta E}(\omega)$: Fonction de transfert partielle anion/solvant
$\frac{\Delta m_{cs}}{\Delta E}(\omega)$: Fonction de transfert partielle cation/solvant

Références du chapitre II

1. C. Macca, *Anal. Chim. Acta*, **321** (1996) 1
2. V. P. Y. Gadzekpo, G. D. Christian, *Anal. Chim. Acta*, **164** (1984) 279
3. F. Deyhimi, *Talanta*, **50** (1999) 1129
4. P. Kane, D. Diamond, *Talanta*, **44** (1997) 1847
5. S. Walsh, D. Diamond, *Talanta*, **42** (1995) 561
6. M. I. Rahmi, thèse de doctorat, Université Paris VI 2000
7. G. Sauerbrey, *Z. Phys*, **155** (1959) 206.
8. R.A. Etchenique et E. J. Calvo, *Electrochemistry communications*, **1**(1999)167.
9. R. Lucklum, C. Behling et P. Hauptmann, *Electrochem. communications* **71**(1999)2488.
10. C. Gabrielli, M. Keddam, H. Perrot, R. Torresi, *J. Electroanal. Chem.*, **378** (1994) 85
11. C. Gabrielli, J. J. Garcia-Jareno, M.Keddam, H. Perrot, *J. Phys. Chem. B*, **106** (2002) 3192
12. C. Gabrielli, M. Keddam, N. Nadi, H. Perrot, *J. Electroanal. Chem.*, **485** (2000) 101
13. C. Gabrielli, J. J. Garcia-Jareno, M.Keddam, H. Perrot, *J. Phys. Chem. B*, **106** (2002) 3182
14. K. Itaya, T. Ataka, S. Toshima, *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1982) 4767
15. C. Gabrielli, M. Keddam, N. Nadi, H. Perrot, *Electrochim. Acta*, **44** (1999) 101
16. Parzen B, Design of crystal et other harmonic oscillators, John Wiley and Sons, New York, 1983.
17. H. Ehahoun C. Gabrielli, M. Keddam, H. Perrot et P. Rousseau, *Anal. Chem.*, **74** (2002) 1119
18. Filiâtre C., thèse de doctorat, Université Franche-Comté.(1994)
19. V. E. Granstaff et S. J. Martin, *J. Appl. Phys.*, **75** (1994) 1319.
20. M. Valentin et C. Filiâtre, *J. Phys. III France*, **4** (1994) 1305.

CHAPITRE III : partie expérimentale

1. Introduction

Le chapitre expérimental de ce travail s'articule autour de deux parties principales. La première concerne l'élaboration des membranes sélectives à base de différents matériaux et la deuxième détaille les méthodes expérimentales mises en place pour la caractérisation des électrodes sélectives à base des ces membranes.

Comme il a été déjà mentionné dans le chapitre bibliographique, nous avons utilisé dans un premier temps le PVC (polychlorure de vinyle) pour l'élaboration d'électrodes sélectives à structure solide. D'autres polymères, comme le polychloroprène (CR) ont été aussi mis en œuvre afin de trouver un remplaçant possible du PVC. En même temps, un autre élastomère a été utilisé, le NBR, avec différents pourcentages de groupes nitrile puis abandonné car il a été classé depuis peu dans la liste de produits suspectés d'être cancérogènes. Néanmoins, les résultats obtenus avec ce genre de matériaux peut nous permettre de comprendre les phénomènes ayant lieu avec des membranes de type élastomères.

Quant aux techniques expérimentales, nous avons utilisé essentiellement des techniques électrochimiques et gravimétriques. De la potentiométrie, qui est une des techniques clé de l'étude des ISEs, à la microbalance à quartz en passant par la voltammétrie cyclique ou encore par l'électroacoustique, nous avons essayé de mettre en évidence le mécanisme de fonctionnement des nouvelles électrodes sélectives aux ions.

2. Elaboration des membranes indicatrices d'ions

2.1. Les membranes à base de PVC

2.1.1 Elaboration

La méthode de synthèse de ces membranes est largement décrite dans la littérature. Que ce soit pour l'élaboration des électrodes à structure solide ou liquide la préparation reste identique. Comme nous l'avons déjà expliqué, les problèmes liés à la température de transition vitreuse du PVC imposent l'utilisation d'un plastifiant rendant la membrane plus souple est facilement manipulable.

Le PVC, fourni par Fluka, est de haute masse molaire ($1.500.000 \text{ g mol}^{-1}$) et il se présente commercialement sous la forme d'une poudre fine. Sans l'incorporation d'un agent plastifiant le polymère est très dur et cassant. Nous avons choisi le dinonyphthalate (DNP) fourni par Acros. Son taux doit être entre 50 et 90% par rapport à la masse du polymère. Au delà de 90% la membrane se présente sous la forme d'un gel, donc très molle et liquide. En dessous de 50% le matériau reste encore dur et sa mise en œuvre devient assez délicate. Nous avons choisi de travailler avec un taux de plastifiant égal à 80% par rapport au polymère. Précédemment, une étude sur l'influence du taux de plastifiant a été réalisée en démontrant l'utilité de celui-ci. Un taux de 80% donne des membranes satisfaisantes au niveau de la réponse potentiométrique (avec une pente quasi nernstienne de 56 à 58 mV/décade de concentration) et leur comportement cinétique a été mis en évidence par mesures d'impédance électrochimique¹. Dans la littérature la préparation d'une telle membrane s'effectue en respectant un rapport de 1/3 de PVC pour 2/3 de plastifiant quelque soit le plastifiant utilisé. Les réponses sont aussi linéaires et Nernstiennes. La température de transition vitreuse de la membrane plastifiée à 80% est environ -60°C^2 .

Afin de rendre la membrane conductrice ionique et sélective à l'ion de potassium nous incorporons dans son réseau un ionophore. Puisqu'il s'agit du potassium nous allons nous servir des propriétés de la valinomycine (Acros) (voir aussi Ch I. §2.3), un antibiotique sélectif vis-à-vis de cet ion. En outre, un sel lipophile doit être également rajouté, le tétraphénylborure de potassium, $\text{KB}\Phi_4$. Ce sel lipophile sert d'un côté à conserver l'électroneutralité du système et de l'autre, il contribue à la conductivité ionique de la membrane polymère. Le rapport ionophore/sel, toujours comme décrit dans la même étude¹, est de 3:1 en masse. La quantité de l'ionophore ajouté dépend du système étudié. Dans notre cas la valinomycine est ajoutée en raison de 1% en poids par rapport au polymère (le PVC). Tous les réactifs sont dissous dans le THF (prolabo). Une fois que les réactifs sont bien solubilisés, 3 ml de ce mélange sont versés dans un cristalliseur de 60 mm de diamètre. L'évaporation du solvant donne ensuite une membrane d'environ 100 μm

d'épaisseur. La méthode d'élaboration d'une membrane destinée à des électrodes à configuration liquide est résumée ci-dessous (fig.1).

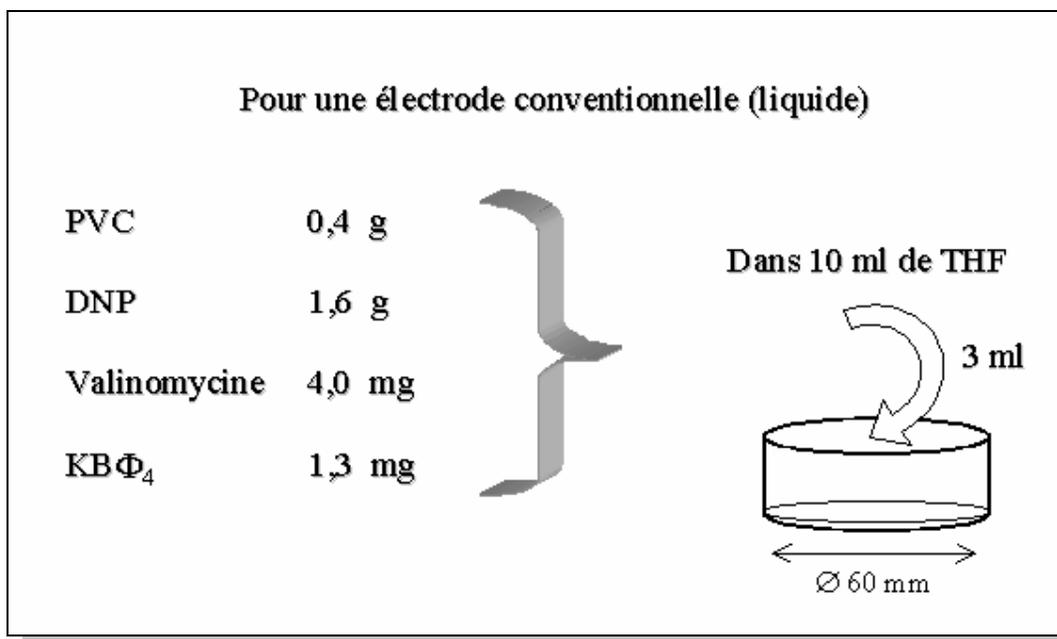


Figure 1 : Mode opératoire pour l'élaboration d'une membrane sélective au K^+ à base de PVC plastifié.

Quant aux membranes de PVC, destinées à l'élaboration des électrodes à configuration solide, le protocole reste le même excepté le rapport polymère/solvant. La figure suivante résume le mode opératoire (fig.2).

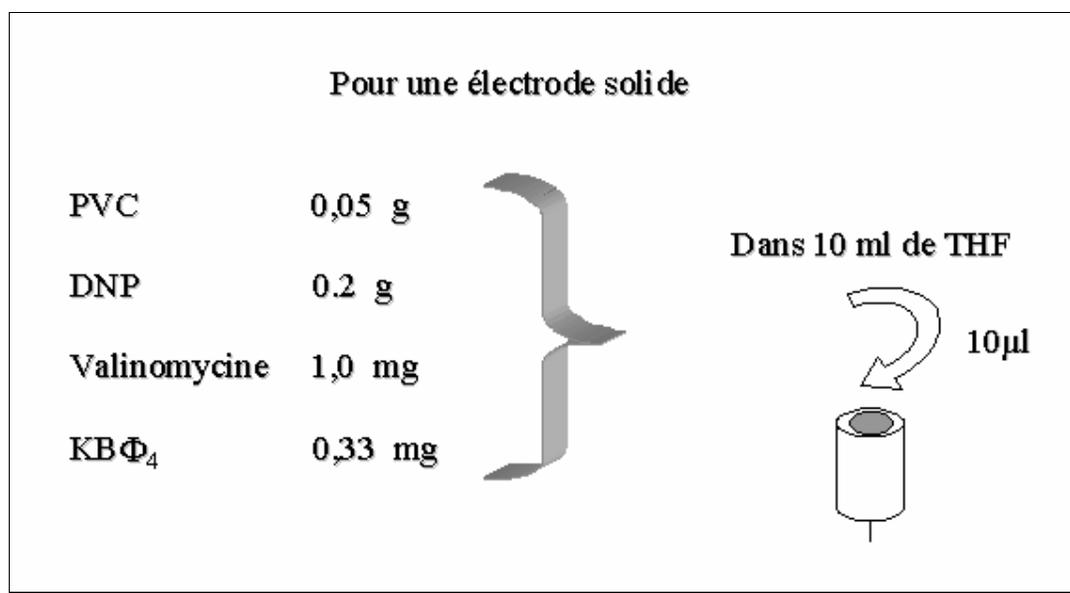
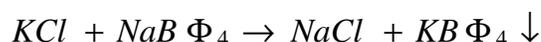


Figure 2 : Mode opératoire pour l'élaboration d'une membrane sélective au K^+ à base de PVC plastifié, destinée à la fabrication d'une électrode solide.

synthèse du sel lipophile

Au début de ce travail le $\text{KB}\Phi_4$ n'était pas disponible commercialement. Ce n'est qu'au cours de cette dernière année que Sigma a commercialisé le produit. Au départ nous étions obligés de synthétiser le sel par une simple réaction de substitution.



Pour cela, une solution de KCl 0,1M est mélangée avec une solution de $\text{NaB}\Phi_4$ (Acros) 0,01 M. Le potassium remplace le sodium en formant un produit moins soluble qui précipite et que nous récupérons par filtrage sous vide. Le produit est bien lavé avec de l'eau distillée afin d'éliminer les traces de NaCl et de KCl qui sont possiblement passés dans le précipité.

2.2 Les membranes élastomères

L'utilisation des élastomères comme membranes pour l'élaboration des électrodes sélectives n'est pas très répandue. En effet, les inconvénients liés à l'utilisation exclusive du PVC ont amorcé quelques recherches vers ces nouveaux matériaux. Nous avons vu dans le premier chapitre qu'un des élastomères assez présent dans la littérature est le silicone (ch. I § 2.2).

2.2.1 Membranes à base de polychloroprène (CR)

Le polychloroprène est l'un des premiers élastomères synthétiques disponible dans le commerce depuis 1931. Il est essentiellement utilisé pour des applications nécessitant de matériaux résistants notamment aux attaques acides ou alcalines, à l'oxydation ou aux phénomènes climatiques.

Ce polymère n'a jamais été employé comme matériau pour des membranes sélectives. Nous avons choisi de travailler avec ce polymère grâce à sa structure très proche de celle du PVC (voir ch.I §2.2.2) et à sa température de transition vitreuse très basse (-38°C). Le polychloroprène se présente sous forme de petits blocs poudrés (fig.3). Pour cela nous sommes contraints de le purifier avant l'élaboration de la membrane.

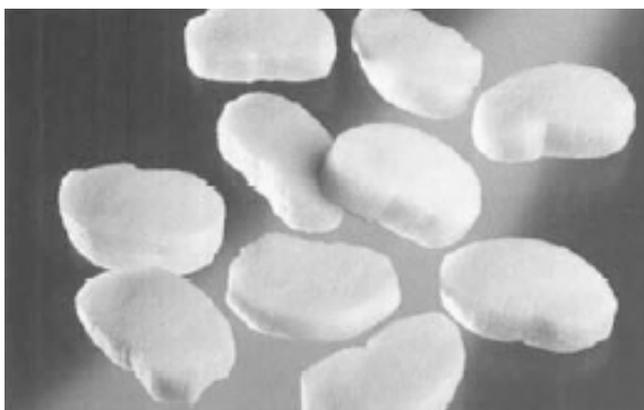


Figure 3 : Blocs de polychloroprène commercialement disponibles.

Le polychloroprène que nous avons utilisé était fourni par Dupont et contient 85% de liaisons trans et 10% de cis. Une étude par DCS (calorimétrie différentielle) donne une température de transition vitreuse égale à -32°C une valeur proche à celle de la valeur donnée dans la littérature (fig.4).

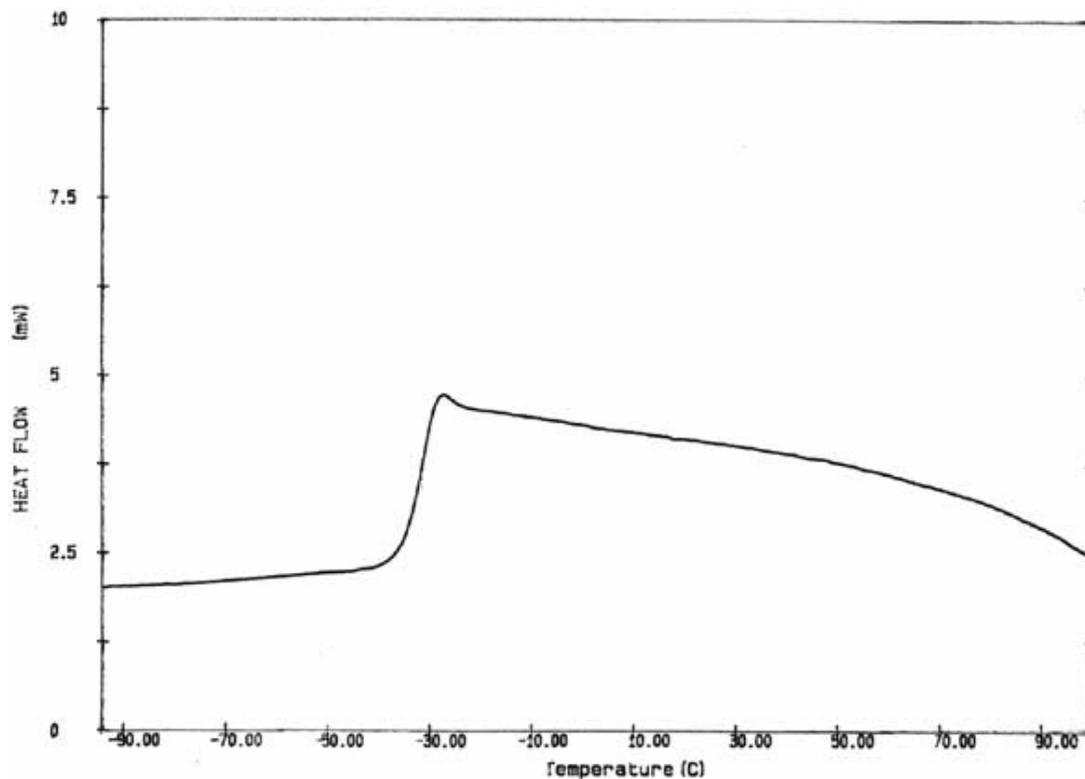


Figure 4 : Courbe DSC pour le polychloroprène.

L'élaboration de la membrane a lieu en deux étapes :

Purification de la membrane

Une quantité importante de CR (~5 g, 1 bloc) est solubilisée dans 50 ml de chlorobenzène (Prolabo). Une fois le polymère solubilisé, la solution ajoutée est dans une quantité de méthanol entraînant la précipitation du CR. Le polymère est ensuite séché dans un premier temps à l'étuve, afin d'éliminer la plus grosse quantité de solvant, et dans un deuxième temps dans l'air, jusqu'à l'évaporation complète du/des solvant(s). A l'aide de plusieurs pesées successives, nous avons pu déterminer la fin de l'évaporation des solvants. Cette étape de purification peut avoir lieu une deuxième fois.

Elaboration de la membrane

Pour l'élaboration d'une membrane à base de CR, une fois que le polymère a été purifié, le protocole est le même que celui pour les membranes à base de PVC sauf que le solvant utilisé est différent et que les proportions des sites ioniques varient.

Ainsi, 1,5g de CR purifié (et sec) sont introduits dans 22,5 ml de chlorobenzène, C_6H_5Cl .

Les sites ioniques, $\text{KB}\Phi_4$, ainsi que l'ionophore (valinomycine) sont ajoutés à raison de 1% pour l'ionophore (15 mg) et 3 mg pour le sel lipophile. Le mélange reste sous vive agitation pendant plusieurs jours afin que tous les réactifs soient bien solubilisés et que la solution devienne transparente. Ensuite, 8 ml de ce mélange sont versés dans une capsule en Téflon de 60 mm de diamètre. Nous évitons d'utiliser un cristallisoir en verre classique à cause de la forte adhésion du polymère sur le verre. Les capsules sont laissées sous la hotte pour l'évaporation du solvant. Environ trois jours après les membranes sont prêtes à être utilisées. L'épaisseur des membranes obtenues de cette manière est environ de 70 μm selon une mesure effectuée à l'aide du microscope électronique à balayage (MEB). Le protocole d'élaboration est résumé ci dessous.

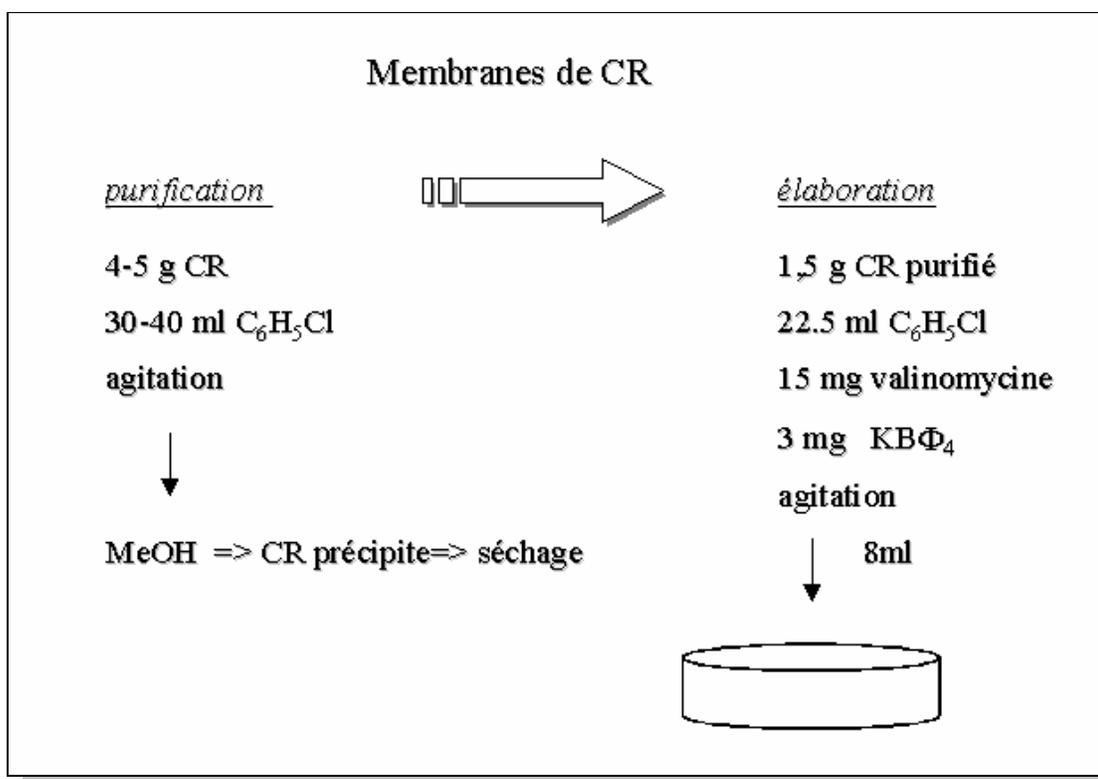


Figure 5 : Mode opératoire pour l'élaboration des membranes à base de polychloroprène.

2.2.2. Membranes à base d'acrylonitrile-co-butadiène (NBR)

Nous avons choisi de travailler avec ce type de polymère car il répond aux deux critères principaux du choix d'un matériau pour membrane; une constante diélectrique élevée et une température de transition vitreuse basse (5°C). L'utilisation de ce polymère pour la fabrication de capteurs ioniques est très restreinte. Néanmoins, le peu de travaux le

concernant ont donné des résultats satisfaisants³. Les applications de ce polymère sont essentiellement centrées sur l'équipement industriel (tuyaux pour l'huile, revêtement de sols, tuyaux pour les automobiles).

Le NBR est fourni par Bayer (Krynac) et il se présente sous forme de briques. Nous avons utilisé dans un premier temps trois différents types de polymère contenant différents taux de groupe acrylonitrile, 50%, 34% et 26%. Il est évident que plus le taux de groupes cyano- diminue plus la constante diélectrique du polymère baisse et influence éventuellement la réponse potentiométrique. Comme avec les membranes de polychloroprène celles-ci doivent également être purifiées avant l'élaboration. Pour des raisons pratiques, avec ce polymère nous avons choisi de travailler dans un premier temps avec un éther couronne comme ionophore, le benzo-15-couronne-5 (B15C5) dont la formule figure ci dessous (fig.6).

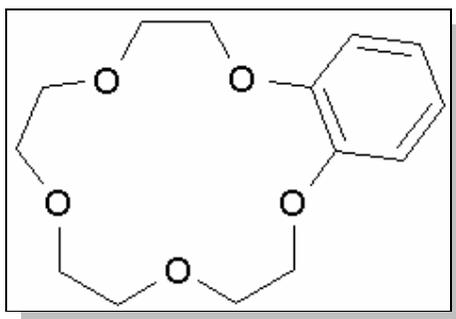


Figure 6 : Formule chimique de l'éther couronne B15C5 employé comme ionophore.

La DSC nous indique une T_v proche de celle donnée dans la littérature (fig.6), $+1^\circ\text{C}$. Pour une caractérisation plus approfondie, les fournisseurs des matériaux donnent les détails.

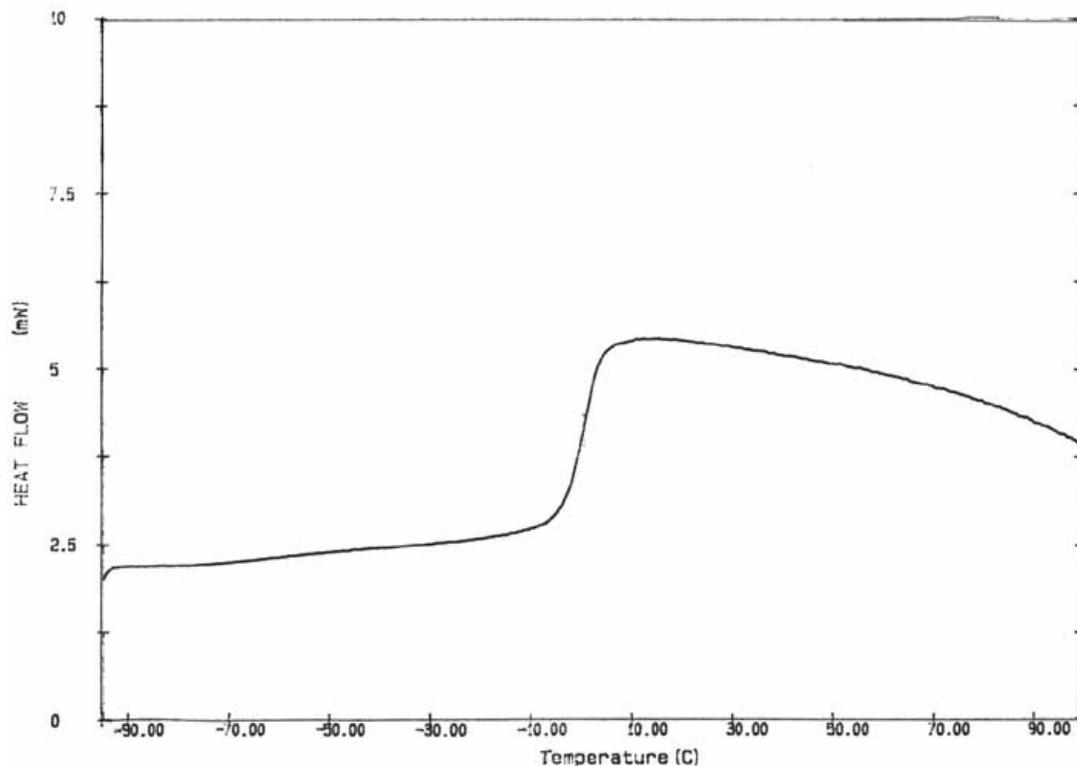


Figure 7 : Courbe DSC pour le NBR 50% en acrylonitrile.

Purification du NBR 50% et 34%

Une quantité d'environ 3 g sont dissous dans 30 ml de THF. Après solubilisation, le polymère précipite dans une quantité importante de méthanol. Le précipité est récupéré et séché dans un premier temps à l'air, puis à l'étuve (70°C), puis encore à l'air jusqu'à l'évaporation complète du solvant. L'élimination du solvant est suivie par des pesées successives jusqu'à ce qu'aucun changement de masse n'ait lieu.

Purification du NBR 26%

Ce polymère est moins soluble dans le THF que les deux autres car il est moins polaire. Pour cela, nous utilisons à la place du THF du toluène. Le reste du protocole reste identique.

Elaboration de la membrane NBR

1g du polymère purifié est solubilisé dans 20 ml de THF. L'ionophore est ajouté en raison de 7% par rapport au polymère (70 mg) et les sites ioniques représentent le tiers de la quantité en masse de l'ionophore (20 mg). Le mélange est laissé sous vive agitation pendant 2 jours pour que tous les réactifs soient bien solubilisés. Ensuite, 5 ml de cette

solution sont versés dans un cristalliseur de 60 mm de diamètre qui est ensuite laissé à l'air pour l'évaporation du solvant. Les membranes sont prêtes au bout de 24 heures. Elles sont très claires, transparentes et plus résistantes à l'étirement par rapport aux membranes à base de PVC plastifié. L'épaisseur des membranes ainsi obtenues est environ 90 μm selon une mesure effectuée à l'aide du MEB (fig. 8).

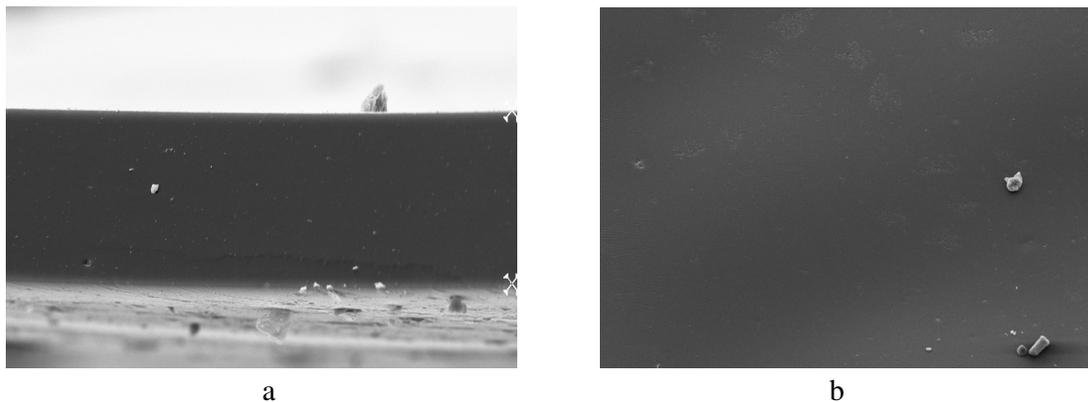


Figure 8 : Photos MEB de la membrane NBR 50% vue a) en coupe et b) en surface.

Dans le cas où la valinomycine est utilisée, elle est ajoutée en raison de 2% par rapport au polymère. Le rapport 1:3 pour sel lipophile est toujours respecté.

La figure 9 résume le mode opératoire pour la préparation de ces membranes

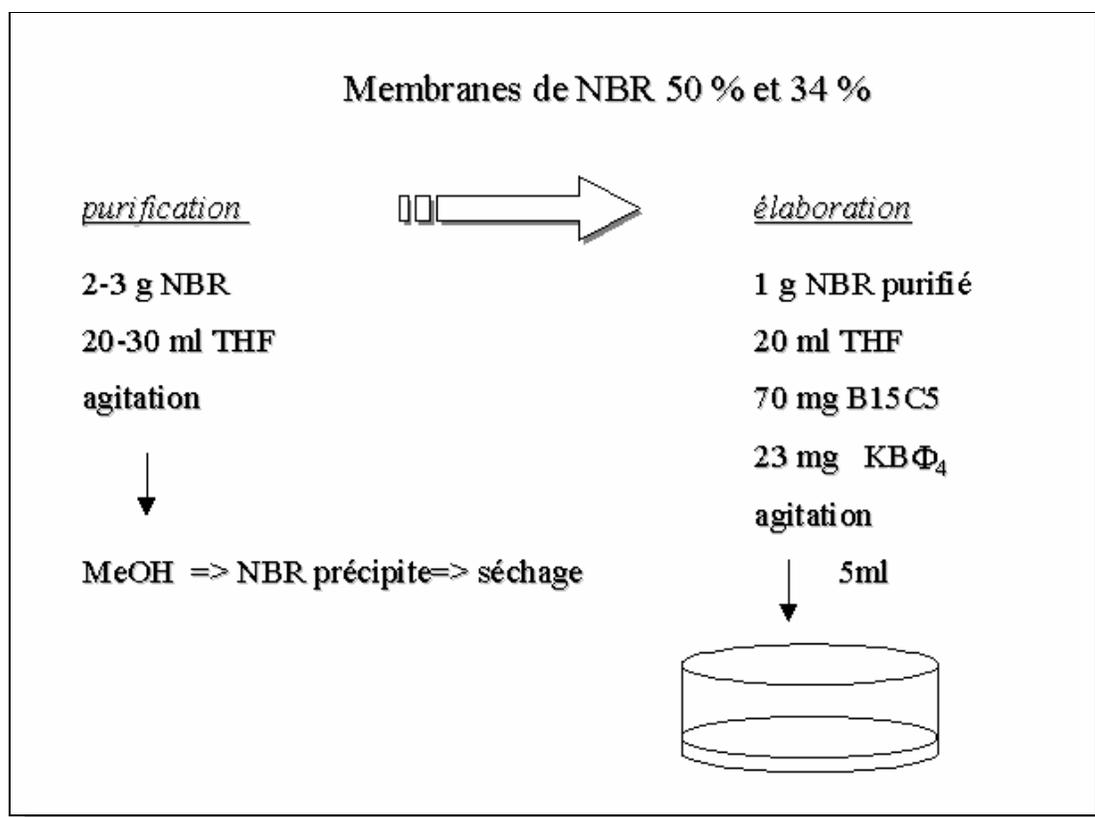


Figure 9 : Mode opératoire pour l'élaboration d'une membrane à base de NBR 50 ou 34 % en acrylonitrile.

3. Elaboration d'électrodes à membrane

Une fois les membranes préparées, l'incorporation de celles-ci dans une chaîne électrochimique constitue la deuxième étape de la construction de nos capteurs. Deux configurations d'électrodes ont été mises en place où la membrane constitue la partie ionosensible du capteur. Il s'agit de la structure liquide et solide.

3.1. Electrodes à structure liquide

J. Bobacka⁴ a décrit ces systèmes comme symétriques puisque les deux côtés de la membrane se trouvent en contact avec une solution de l'analyte à détecter. Afin de mesurer la différence de potentiel établie entre les deux côtés de la membrane, deux électrodes de référence sont plongées dans chacune des solutions électrolytiques (voir ch.I § 3.1). La fabrication d'une telle électrode est très simple. D'ailleurs cette simplicité de mise en œuvre et son coût relativement bas, est un des arguments forts pour une plus large utilisation de ce type de systèmes. Quelque soit la membrane utilisée, le protocole est identique :

Un tube en verre percé au fond et ouvert en haut est utilisé. La membrane est collée sur le tube de manière à couvrir totalement l'orifice du fond. Ensuite, le tube est rempli avec une solution de KCl à concentration fixe, 10^{-3} M et une électrode au calomel saturée (ECS) est immergée dans cette solution électrolytique. Le capteur est maintenant prêt à être utilisé pour la détection d'ions potassium en immergeant l'ensemble dans l'échantillon à analyser. La figure 10 illustre la manière dont l'électrode est élaborée.

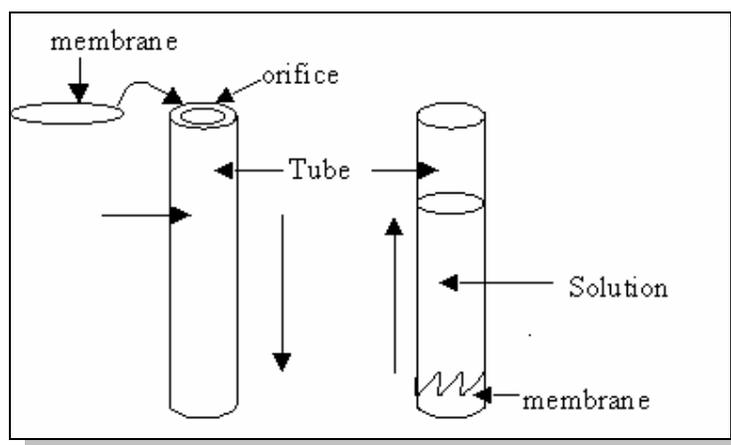


Figure 10 : Montage d'une membrane sur un tube de verre afin de construire une électrode liquide.

3.2. Electrodes à structure solide

Contrairement aux électrodes à structure liquide, les électrodes solides sont caractérisées par une asymétrie puisque la membrane est en contact d'un côté avec une surface métallique modifiée et de l'autre, avec un milieu liquide, contenant l'analyte à détecter.

La réalisation du capteur s'effectue à partir de la solution pour la membrane (solvant non évaporé) et non par la membrane elle-même. Cela veut dire que l'évaporation du solvant a lieu sur l'électrode métallique modifiée de manière à obtenir une meilleure adhésion sur celle-ci. Nous avons utilisé pour les mesures potentiométriques une électrode d'or, enrobée d'une résine de façon à isoler ses bornes (figure 11). Toutefois, la membrane PVC adhère moins bien sur le substrat métallique et la résine que sur un substrat en verre.

Pour les mesures électrogravimétriques nous avons utilisé un cristal de quartz de coupe AT avec une fréquence de résonance fondamentale de 9 MHz. Le cristal se présente sous forme d'un disque fin d'une épaisseur de 180 μm (fig.11). Afin de pouvoir incorporer un tel matériau dans un système électrochimique les deux surfaces de ce disque portent une électrode d'or circulaire d'une épaisseur de 1 à 2 milliers d'angströms, déposée par évaporation sous vide. L'une de ces deux électrode sert d'électrode de travail (voir aussi ch.II §4.1).

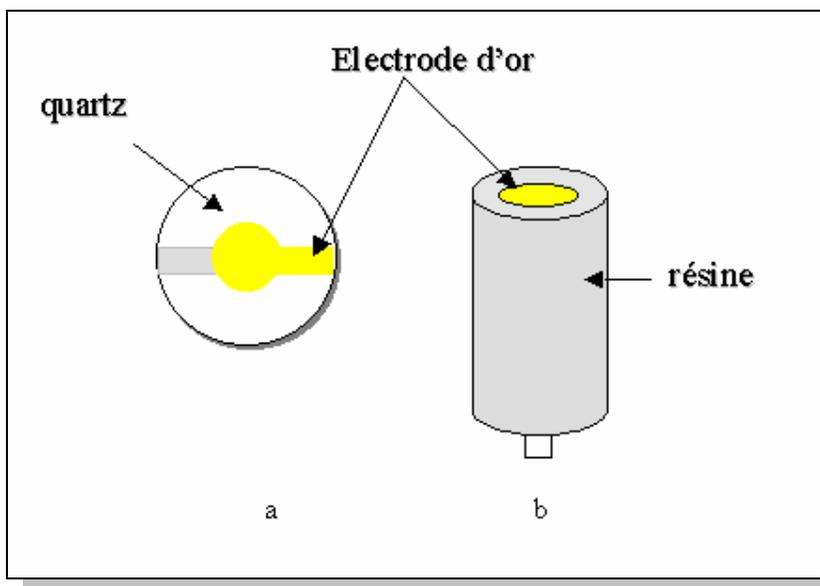


Figure 11 : Types d'électrodes utilisés : a) disque de quartz, b) électrode d'or massive.

L'élaboration d'une électrode à configuration solide s'effectue en deux étapes. La première consiste à la modification de la surface d'or par un film conducteur ionique et électronique. Le polypyrrole et le bleu de Prusse sont les deux matériaux utilisés, de caractéristiques différentes ; un polymère conducteur et un couple redox générant un produit de structure cubique ne permettant l'insertion que de certains ions d'une taille définie (voir ch.I§3.2.2).

3.2.1 Electrodéposition du polypyrrole

Pour le dépôt de polypyrrole sur l'or la littérature est très vaste. Il peut avoir lieu de manière galvanostatique, potentiostatique ou par voltammétrie cyclique. La méthode de dépôt choisie pour notre travail est la voie galvanostatique qui consiste à appliquer un courant stationnaire pendant un temps donné.

Le pyrrole (Merck) est toutefois un réactif qui se polymérise en formant des oligomères par simple influence de la lumière. L'élimination de ces oligomères par distillation est une étape préliminaire inévitable afin d'obtenir un dépôt homogène.

Nous avons déjà mentionné comment le comportement du polypyrrole peut être influencé par le contre ion incorporé dans son réseau lors de l'électropolymérisation. Deux types d'électrolytes support ont été utilisés à ce propos. Le KCl et le dodécylsulfate de sodium (SDS) un tensioactif dont la formule figure ci-dessous.

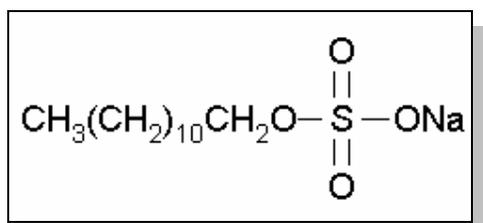


Figure 12 : Formule chimique du tensioactif dodécylsulfate de sodium (SDS).

Par conséquent, le polypyrrole est dopé soit avec des ions chlorure (Cl⁻) soit avec des anions dodécylsulfate (DS⁻). La solution utilisée pour le dépôt contient 0,3 M de pyrrole et 0,1 M KCl ou 10⁻² M SDS.

Le dépôt a lieu à l'aide d'un galvanostat (SOTELEM) qui applique un courant de 200 µA entre l'électrode de travail (électrode d'or massive ou résonateur à quartz) et une grille de platine qui sert de contre électrode. Le temps nécessaire pour un dépôt homogène est de

60s dans le cas du dopage avec les ions chlorure, Cl^- et de 180 s avec les anions dodecylsulfate, DS^- . Avant le dépôt, le galvanostat est calibré afin de générer une chute de potentiel de 200 mV aux bornes d'une résistance de 1 k Ω . La figure suivante (fig. 13) montre le montage pour le dépôt galvanostatique du polypyrrole.

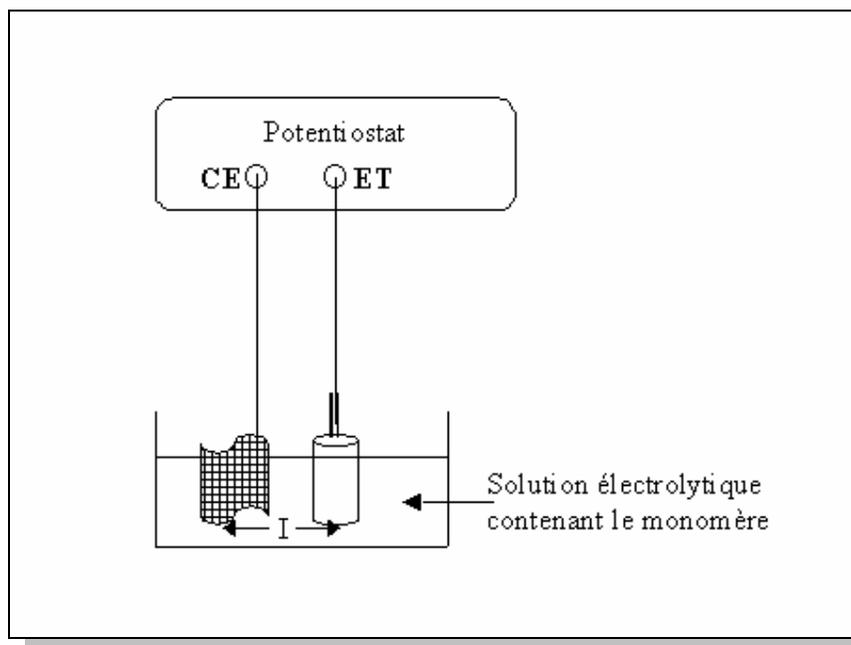
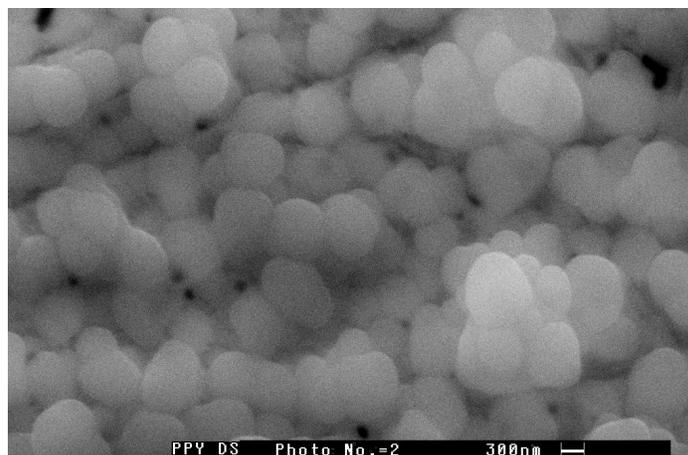
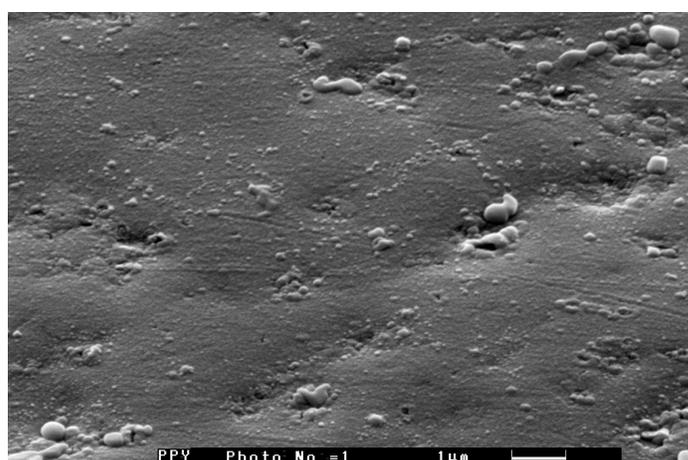


Figure 13 : Dispositif expérimentale pour effectuer un dépôt en régime galvanostatique.

Le film de polypyrrole qui se dépose a une épaisseur de 0,2 μm déterminée à l'aide du MEB. La figure 14 montre les deux aspects de la surface de l'électrode lorsque l'ion dopant est le DS^- ou le Cl^- . L'aspect « chou fleur », obtenu avec l'ion DS^- , à la surface de l'électrode entraîne divers problèmes lors du dépôt de la couche de la membrane polymère surtout quand il s'agit d'un disque de quartz. En revanche, lorsque le dépôt s'effectue en présence des ions chlorures le film de polypyrrole est moins désordonné et l'application d'une couche membranaire par la suite devient plus simple. Pour cela dans notre étude nous avons choisie de travailler avec le film de polypyrrole dopé aux ions Cl^- .



a



b

Figure 14 : Photos MEB d'un dépôt sur l'or de polypyrrole dopé a) avec un tensioactif, le SDS b) avec l'ion chlorures.

3.2.3 Electrodeposition du Bleu de Prusse

Le bleu de Prusse peut également se déposer en régime potentiostatique, galvanostatique ou par voltammétrie cyclique. Dans ce travail, la méthode galvanostatique a été aussi utilisée. Le montage est identique à celui décrit précédemment pour le dépôt du polypyrrole à l'exception que le courant imposé est différent au niveau de son intensité et de la durée de son application. Le protocole est le même quelque soit l'électrode de travail (électrode massive ou disque de quartz).

Une solution aqueuse contenant 0,02 M de $K_3Fe(CN)_6$, 0,02 M de $FeCl_3$ et 0,01 M HCl est utilisée à ce propos. Le courant appliqué est un courant cathodique d'une intensité de

11 μA . Le temps nécessaire pour un dépôt efficace est de 210 s. Le film de bleu de Prusse est d'une épaisseur de 0,14 μm . Cette valeur a été déterminée par l'équation suivante⁵ :

$$d_{\text{film}} = \frac{Q}{4FA} (l_0)^3 N_A$$

où Q représente la charge de l'électrodéposition ($Q = It = 2,31 \text{ mC}$), A la surface de l'électrode, F la constante de Faraday, l_0 la longueur de l'arrêt du cristal de bleu de Prusse et N_A le nombre d'Avogadro. Le chiffre 4 apparaît parce qu'il y a quatre atomes de fer par unité de bleu de Prusse.

3.2.4 Dépôt de la membrane polymère

Après la modification de la surface de l'électrode avec la couche conductrice la partie ionosensible et sélective, c'est-à-dire la membrane, doit être déposée. Les techniques de déposition sont très simples et faciles à mettre en œuvre. Toutefois, chaque type d'électrode nécessite une manipulation particulière en fonction de la technique de mesure employée par la suite.

Deux types distincts d'électrode de travail ont été utilisés au cours de cette étude. Une électrode d'or massive qui sert pour les mesures potentiométriques et la voltammétrie cyclique et un disque de quartz oscillant à 9 MHz qui est utilisé pour les mesures électrogravimétriques et de microbalance à quartz.

Dépôt de la membrane sur l'électrode massive

L'élaboration d'une électrode sélective sur l'électrode d'or massive modifiée avec le polypyrrole ou le bleu Prusse, se réalise en versant une goutte de la solution de préparation de la membrane. Dans le cas d'une membrane à base de PVC, 20 μL de la solution sont déposés sur la surface d'or (modifiée). Ensuite, l'électrode reste à l'air jusqu'à l'évaporation du solvant. Elle est prête à utiliser dans environ une heure. La figure 15 montre la constitution d'une telle électrode.

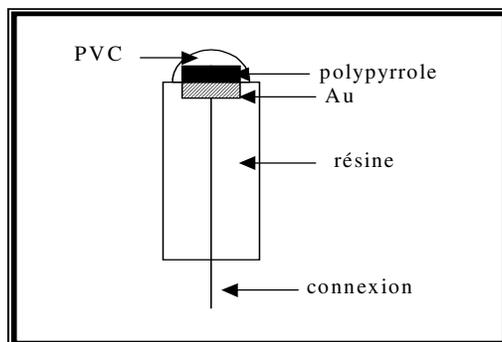


Figure 15 : Configuration d'une électrode d'or à structure sandwich.

La technique est la même quand les deux élastomères sont employés; 10 μL de leur solution de départ sont versés sur l'électrode qui est ensuite maintenu dans l'air pendant l'évaporation du solvant. Celle-ci peut durer entre 1 et 2 heures. L'épaisseur du dépôt peut atteindre 1 μm pour les membranes de PVC et 2 μm pour les membranes à base des deux élastomères.

Quand l'électrode de polypyrrole dopé avec le tensioactif est utilisée, un dépôt plus important doit être fait (30 μL) car sa surface est très désordonnée et ne permet pas la formation d'une couche sensible lisse et homogène.

Dépôt de la membrane sur une des électrodes du résonateur à quartz

Dans le cas du capteur piézoélectrique, il est impératif que les oscillations ne soient pas atténuées au sein du cristal à cause d'un film trop épais. Pour cela, celui-ci a été délicatement déposé à l'aide de la technique de « spin-coating » qui permet de déposer une couche de polymère, très fine et homogène. Le principe de fonctionnement est simple : une goutte du film en solution organique est placée sur l'électrode du quartz et par une rotation très rapide un film fin se dépose sur toute la surface non marquée d'une manière très homogène. Cette technique est le seul moyen de contrôler l'épaisseur et d'avoir des épaisseurs inférieures au μm .

Le disque de quartz se place dans un support qui ferme à l'aide d'un couvercle. Ce couvercle porte au centre un orifice du même diamètre que l'électrode d'or sur le disque de quartz. De cette façon la membrane sera déposée uniquement sur la surface métallique et pas sur le cristal. L'ensemble est fixé sur un axe qui peut tourner à des vitesses atteignant les 15000 t/min. Le dispositif, Headway Research Inc, est constitué d'un moteur qui assure la rotation du montage, d'une pompe à vide et d'un appareil contrôlant la vitesse et la durée de rotation. La figure 16a montre le dispositif de montage du quartz et 16b l'ensemble du système.

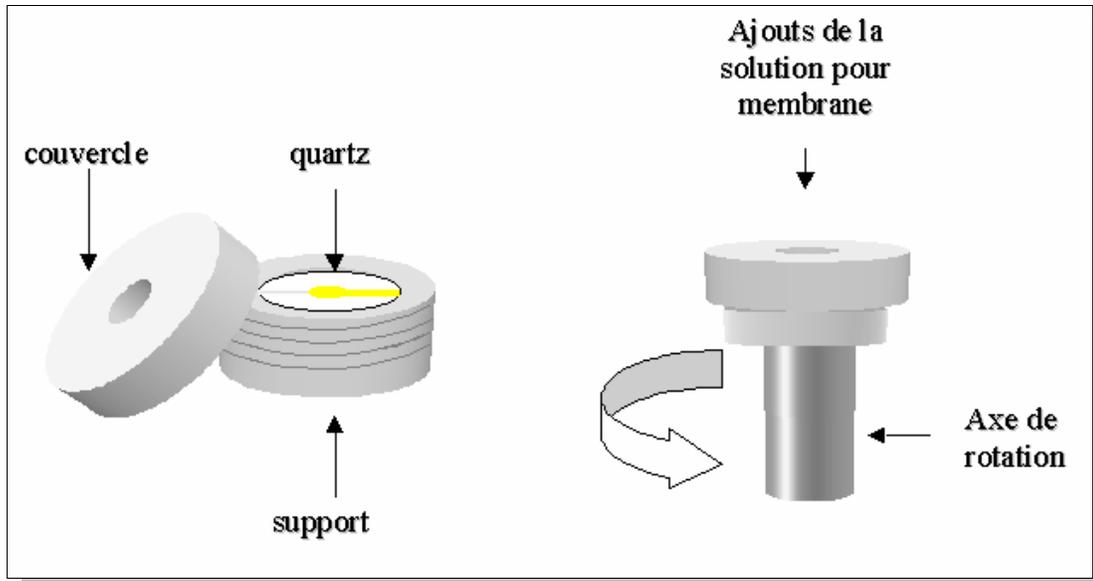


Figure 16a : Dispositif pour le dépôt d'une membrane sur un quartz par spin-coating.

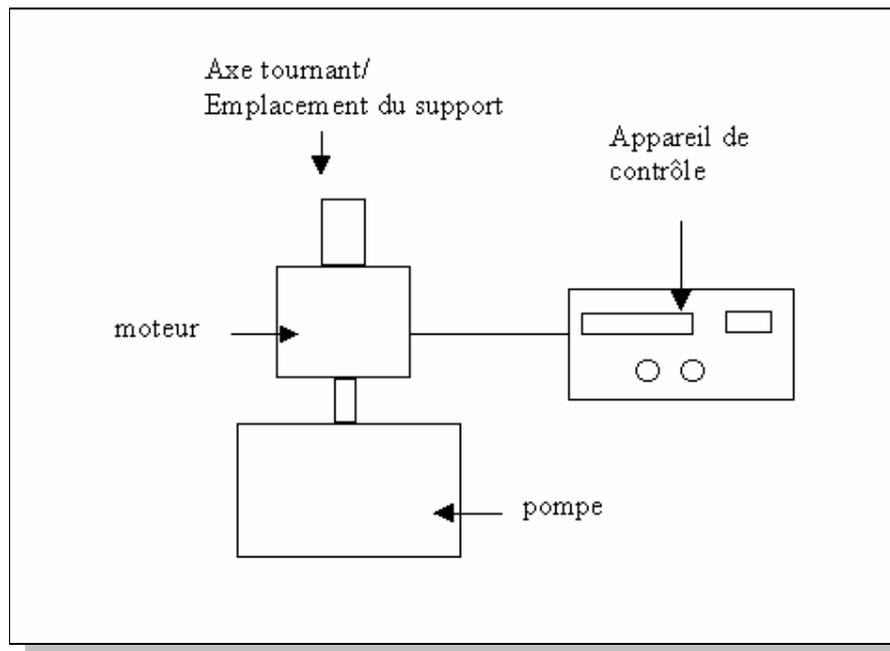


Figure 16b : Dispositif de la technique du spin coating.

Pour l'élaboration de l'électrode à membrane PVC, 15 μL de la solution pour électrodes solides est déposé sur le quartz qui est ensuite soumis à une rotation de 10.000 tours par minute pendant 10 s. L'épaisseur de la membrane ainsi obtenue est de 0,2 μm d'après les mesures MEB. La figure 17 montre l'aspect des ces électrodes. Il est intéressant de

comparer cette image avec celle de l'électrode n'ayant que le polypyrrole de la figure 14b. La surface est devenue plus lisse après l'ajout de la couche de PVC.

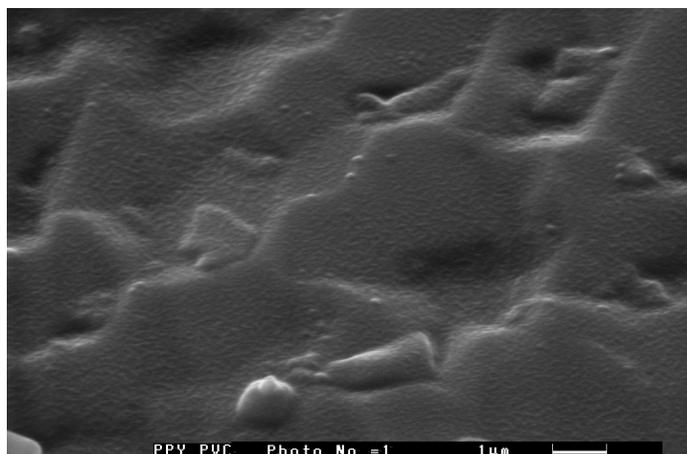


Figure 17 : Photo prise au MEB de la surface d'une électrode Au/ppy/PVC.

Pour récapituler, à partir d'un disque de quartz portant un fin film d'or sur chacune de ses faces nous avons modifié tout d'abord la surface d'or avec un film conducteur (pPy ou PB). Ensuite ce film est couvert d'une membrane sélective. Le rapport des épaisseurs des deux couches est égal à 1. Enfin, le disque de quartz est monté sur un support en résine époxy recouvert de pistes de cuivre afin de pouvoir le connecter à un circuit électronique d'oscillation. Le résonateur à quartz est collé sur ce support à l'aide d'une laque d'argent assurant les connections électriques entre les pistes et les électrodes d'or sur le quartz. Puis, afin d'isoler les contacts de la solution, dans laquelle plonge ce montage, un encapsulant à base de silicone est déposé autour du quartz. La figure 18 montre un tel support.

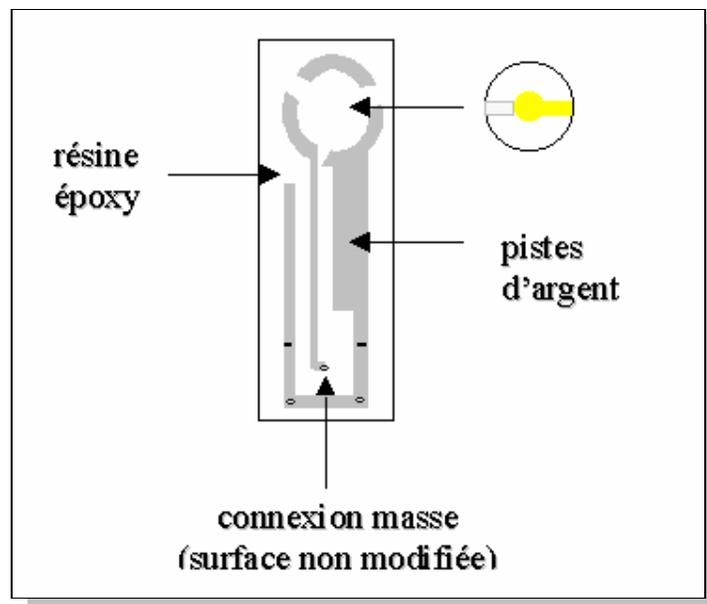


Figure 18 : Support pour un quartz afin de le connecter à un oscillateur.

3.2.5 Le conditionnement

Toutes les membranes destinées à l'élaboration des électrodes sélectives subissent un prétraitement avant toute utilisation comme capteurs ioniques. Cette étape semble être nécessaire pour le bon fonctionnement de l'électrode au moins au niveau de la réponse potentiométrique. Ce prétraitement consiste en un conditionnement de la membrane dans une solution de l'ion à détecter, à concentration relativement élevée, d'une durée qui peut varier de 2 à 48 h. Toutefois, un conditionnement trop long influence négativement la réponse de l'électrode. Ce phénomène est probablement dû à une fuite des espèces électroactives (sel et ionophore) vers la solution^{6,7}.

A notre connaissance tous les auteurs ayant utilisé des membranes PVC, ont suivi cette procédure de prétraitement. Le rôle exact de cette étape n'est pas très connu. D'après Issa *et al*⁸ il sert à activer la surface de la membrane. Durant le conditionnement, des échanges ioniques ont lieu à l'interface membrane/solution, un processus qui aide l'électrode à atteindre son potentiel d'équilibre plus rapidement et de manière stable.

Cependant, il n'y a pas que l'ion qui interfère au cours de cette étape de conditionnement. Le solvant peut aussi agir de façon déterminante. Michot *et al*⁹ ont étudié l'effet du solvant sur une membrane de poly(vinylidène fluorure) et ils ont trouvé que l'absorption du solvant par la membrane est plus importante lorsque celle-ci contient un plastifiant !

Dans notre étude, les électrodes ont été conditionnées dans une solution de KCl 0,1 M

pendant 24 h. Par ailleurs, nous avons voulu étudier l'influence du conditionnement sur les électrodes à membrane de configuration solide. Pour cela nous avons fait varier le temps de conditionnement de 0 à 72 h et nous avons appliqué les diverses techniques de caractérisation. Celles-ci vont être détaillées dans le chapitre suivant.

4. Conclusion

Le PVC plastifié bien que très largement utilisé a été encore une fois employé pour l'élaboration des membranes sélectives aux ions potassium. Ces membranes sont destinées à la réalisation des électrodes à configuration solide en étant simplement déposée sur une électrode modifiée au préalable par un film conducteur. Avec le polymère PVC, deux électrodes différentes ont été élaborées. L'une, utilise une couche intermédiaire formée d'un polymère conducteur comme contact interne, le polypyrrole et l'autre, du bleu de Prusse comme contact intermédiaire. En faisant varier la nature de ce contact nous espérons mieux comprendre le mécanisme de fonctionnement des électrodes à structure « sandwich » et évaluer à quel niveau cette couche interne peut influencer la réponse de l'électrode.

Parallèlement, deux élastomères, le polychloroprène (CR) et le poly(butadiène-co-acrylonitrile) (NBR), ont été choisis pour l'élaboration des membranes sélectives. Les électrodes ainsi construites peuvent être de configuration solide ou liquide. Toutefois, nous avons privilégié la configuration symétrique, c'est-à-dire liquide, afin de pouvoir comparer nos résultats avec ceux du PVC, obtenus lors d'une étude antérieure¹.

Toutes les électrodes réalisées à partir de ces membranes sélectives ont été ensuite caractérisées et étudiées par diverses techniques électrochimiques et gravimétriques qui sont détaillées dans le chapitre suivant.

Références du Chapitre III

1. M. I. Rahmi, thèse de doctorat, Université Paris 6, (2000)
2. G. J. Moody, B. Saad, J. D. R. Thomas, *Analyst*, **112** (1987) 1143
3. L. Ebdon, J. Braven, N. C. Frampton, *Analyst*, **115** (1990) 189
4. J. Bobacka, A. Ivaska, A. Lewenstam, *Anal. Chim. Acta*, **385** (1999) 195
5. L. M. Spireko, T. Kuwana, *J. Electrochem. Soc.*, **130** (1983) 396
6. S. Khali, M. A. El-Ries, *Talanta*, **59** (2003) 1259
7. S. Khali, M. M. Elrabiehi, *Microchem. J.*, **62** (1999) 237
8. Y. M. Issa, M. M. Hassouna, F. M. Abdel-Gawad, E. M. Hussein, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **23** (2000) 493
9. T. Michot, A. Nishimoto, M. Watanabe, *Electrochim. Acta*, **45** (2000) 1347

CHAPITRE IV techniques des mesures

1. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons vu en détail l'élaboration des membranes à base de différents matériaux polymères. Les électrodes qui en résultent sont de deux structures différentes : liquide et solide.

Afin d'étudier ces deux types de capteurs, différentes techniques électrochimiques ont été mises en place. : la potentiométrie, l'impédance électrochimique, l'électrogravimétrie, la voltammétrie cyclique et l'impédance électroacoustique.

La potentiométrie permet d'étudier la réponse des deux types d'électrodes. Elle est la méthode principale et universelle de caractérisation de ces systèmes pour démontrer le caractère Nernstien ou non. Il s'agit d'une caractérisation de type thermodynamique qui ne permet pas une analyse fine des processus aux interfaces solide/liquide.

Nous avons voulu combiner les résultats potentiométriques avec ceux obtenus par mesures d'impédance électrochimique pour les nouvelles membranes élaborées. Cela, a déjà fait l'objet d'une étude antérieure concernant les électrodes liquides à membrane PVC¹. Cette approche permet d'accéder à des informations cinétiques sur les phénomènes de transport et d'insertion de charges.

Pour l'étude des électrodes à structure solide, une technique puissante a été mise en place, l'électrogravimétrie. Dans ce cas, à part les informations cinétiques, liées au transport et à l'insertion des espèces, un moyen inédit d'identification des espèces impliquées dans les réactions est accessible. Dans ce chapitre, nous allons expliquer le principe de cette technique, le dispositif expérimental et les problèmes à résoudre avec celui-ci. Des mesures complémentaires d'admittance électroacoustique et de voltammétrie cyclique nous ont permis d'avoir une image globale sur les caractéristiques et le comportement des ces électrodes.

Les détails de chaque dispositif ainsi que les conditions expérimentales sont également expliqués dans ce chapitre.

2. Potentiométrie

2.1 La potentiométrie classique

La potentiométrie consiste à mesurer la différence de potentiel établie des deux côtés de la membrane lorsque celle-ci se trouve en contact avec l'analyte à détecter. Elle est la technique clé pour caractériser des électrodes sélectives et évaluer les performances réalisées. Elle est utilisée par tous les auteurs étudiant ce type de capteurs.

Les mesures potentiométriques, comme cela a été déjà expliqué dans la partie théorique, consistent à mesurer la variation de potentiel entre les deux électrodes de références placées de part et de l'autre de la membrane, suite à une variation de la concentration de l'espèce détectée. Pour cela avant toute chose, il faut calibrer cette ISE par dosage de l'analyte à détecter dans une large gamme de concentrations. Cette calibration sert dans un premier temps, à vérifier si le système répond en suivant la loi de Nernst. En effet, une courbe de calibration ayant une pente de 59 mV par décade de concentration indique une réponse Nernstienne. Celle-ci peut être utilisée dans un deuxième temps pour déterminer la concentration de l'ion considéré dans un échantillon à analyser.

Nous avons effectué la calibration (étalonnage) de nos électrodes dans des solutions aqueuses pour une gamme de concentrations entre 10^{-6} et 10^{-1} M en KCl. Pour les électrodes à structure liquide une cellule à deux électrodes est utilisée. L'électrode de travail est constituée de la membrane, collée au bout d'un tube en verre rempli d'une solution de KCl à concentration fixe et égale à 10^{-3} M. L'électrode de référence, qui plonge dans cette solution, est une électrode de calomel saturé (ECS). Tous les potentiels sont donnés par rapport à une deuxième électrode de référence au calomel saturée qui est immergée dans la solution à analyser. La chaîne électrochimique ainsi constituée est la suivante :

ECS / solution KCl 10^{-3} M / Membrane / solution KCl (à calibrer ou à analyser) / ECS

Un millivoltmètre (pH/mV-mètre) Radiometer-Analytical est connecté au deux électrodes de référence et indique la différence de potentiel entre les deux côtés de la membrane. Le dosage du potassium s'effectue sous une légère agitation. Les valeurs de potentiel sont prises dès que l'électrode a atteint son état d'équilibre. Pour obtenir des mesures fiables nous prenons chaque valeur de potentiel en suivant la même procédure :

1. Ajout en KCl sous une légère agitation pendant 5 s.
2. Attendre la stabilisation et effectuer la prise de la mesure 2 minutes après l'arrêt de l'agitation.

Il faut savoir que l'électrode atteint son état d'équilibre beaucoup plus rapidement qu'en 2 minutes. Nous laissons pourtant une large marge de temps afin de pouvoir déterminer le temps de réponse de l'électrode. C'est le temps nécessaire pour que l'électrode atteigne 90 % de son potentiel d'équilibre (réponse finale). D'ailleurs, le temps de la réponse est un paramètre déterminant la qualité du capteur.

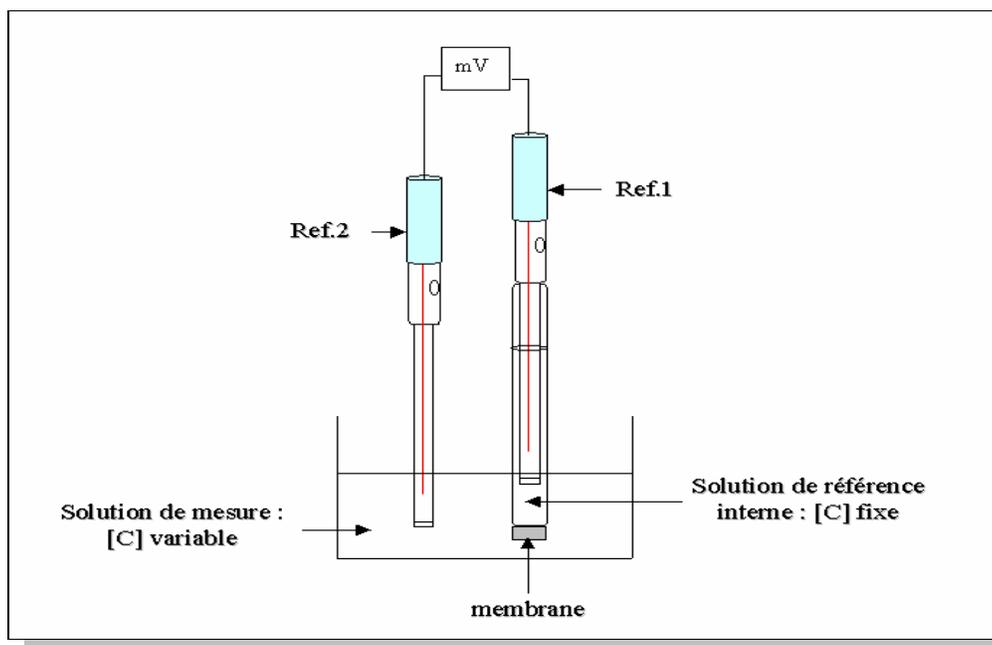


Figure 1 : Dispositif expérimental pour les mesures potentiométriques avec une électrode de structure liquide.

Pour les électrodes à l'état solide, la cellule électrochimique est constituée d'une électrode de référence (ESC) plongée dans la solution à analyser. A la place de l'électrode de travail nous utilisons l'électrode d'or massive ayant sa surface modifiée comme décrit auparavant (ch. III§3.2). La chaîne électrochimique ainsi constituée est alors la suivante :



La figure 2 montre de manière simplifiée le montage utilisé.

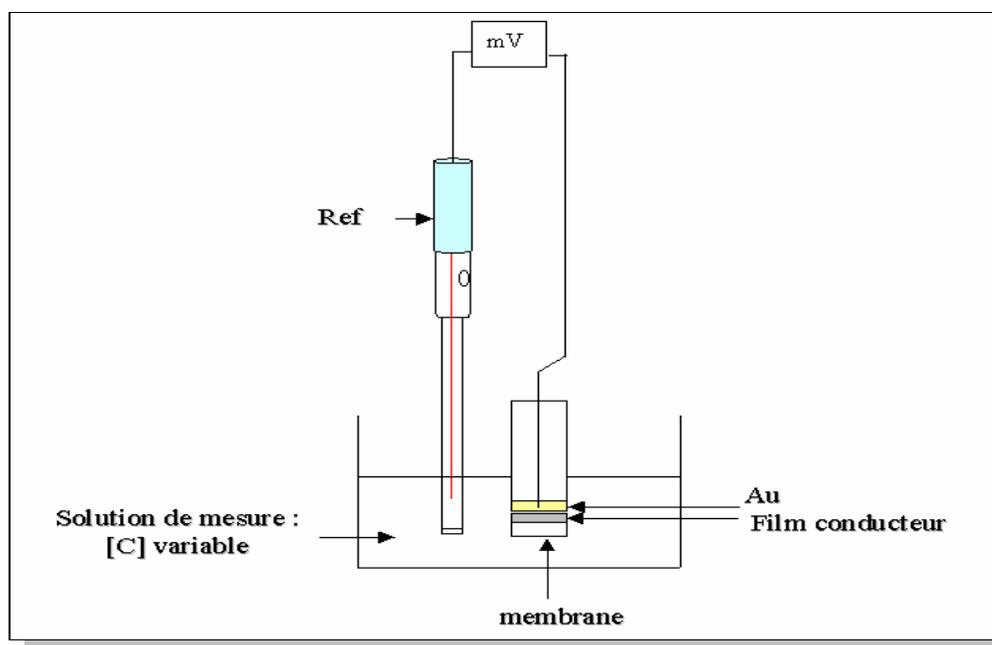


Figure 2 : Dispositif expérimentale pour les mesures potentiométriques avec une électrode à configuration solide.

2.2 La chronopotentiométrie

Le principe de fonctionnement de cette technique repose sur la mesure du potentiel en fonction du temps. Le dosage s'effectue comme pour la potentiométrie classique sauf que la différence de potentiel est enregistrée en fonction du temps. Par conséquent, cette technique nous permet d'évaluer le temps de réponse de l'électrode ainsi que la stabilité du potentiel d'équilibre. En connaissant le dosage exact effectué à tout instant, nous pouvons également calculer la pente de la courbe (Nernst) du potentiel en fonction du logarithme de la concentration. Néanmoins, cette technique reste plutôt complémentaire de la potentiométrie classique

Pour ce genre de mesures nous avons utilisé la même cellule électrochimique que celle pour la potentiométrie. Les deux électrodes sont liées cette fois-ci à un PG-STAT100 Autolab qui sert à mesurer le potentiel en fonction du temps. L'appareil est piloté par un ordinateur équipé d'un logiciel adapté. Il a été configuré de manière à mesurer le potentiel toutes les secondes. Un certain volume d'une solution de KCl à une concentration donnée est ajouté toutes les 2 minutes sous une légère agitation. Les graphiques représentent la variation du potentiel en fonction du temps.

2.3 Evaluation de la sélectivité

Pour évaluer la sélectivité de l'électrode la méthode de l'interférent fixe a été utilisée (voir ch.II§2.1). Selon celle-ci, cette évaluation a lieu en présence de l'ion interférent à concentration fixe. Nous avons étudié l'interférence des ions lithium (Li^+) et sodium (Na^+), les deux ions les plus susceptibles d'interférer avec une membrane contenant la valinomycine. La concentration de l'interférent est égale à 10^{-1} M. Le dosage de potassium est réalisé de manière à conserver la concentration de l'interférent¹ stable. La variation du potentiel est ensuite représenté en fonction du logarithme de la concentration en potassium d'où nous pouvons calculer la pente.

3. La voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique fait partie des techniques stationnaires pour caractériser les électrodes à structure solide. Elle constitue le moyen de vérifier que nos structures solides restent électroactives après le dépôt de la couche membranaire qui est par principe un matériau isolant. Cette technique peut être aussi couplée avec la microbalance à quartz (QCM) permettant en même temps de suivre la variation des fréquences du quartz en fonction du potentiel et ainsi d'évaluer les variations de la masse sur la surface de l'électrode.

Un 100PG-STAT Autolab, est l'appareil permettant ce genre de mesures. L'Autolab est connecté à la cellule électrochimique à trois électrodes : une électrode de référence au calomel saturé (ECS), une grille de platine comme contre électrode et l'électrode de travail (soit l'électrode d'or massive ou bien le résonateur à quartz). L'ensemble est piloté par un ordinateur équipé d'un logiciel (GPES). L'Autolab délivre un signal en tension et mesure automatiquement la réponse en courant. De cette façon, un balayage en potentiel peut s'effectuer et ainsi une courbe courant-potentiel est obtenue, le voltammogramme. Les limites en potentiel ainsi que la vitesse de balayage dépendent du système étudié et sont ajustables.

3.1 La microbalance à quartz

Les propriétés piézoélectriques du résonateur à quartz sont à la base de ces mesures. Les changements du potentiel imposé à la structure entraîne, pour des phénomènes de compensation de charge, des insertions ou des expulsions des espèces dans ou de la membrane. Ces mouvements des espèces font varier la masse du film à la surface du cristal et ainsi la fréquence de la microbalance. Ces variations sont converties à l'aide d'un fréquencemètre Yokogawa en un signal de tension mesurable par l'autolab et d'enregistrer en fonction du potentiel de polarisation en même temps que le courant. Le montage utilisé pour ces mesures est le suivant (fig.3) :

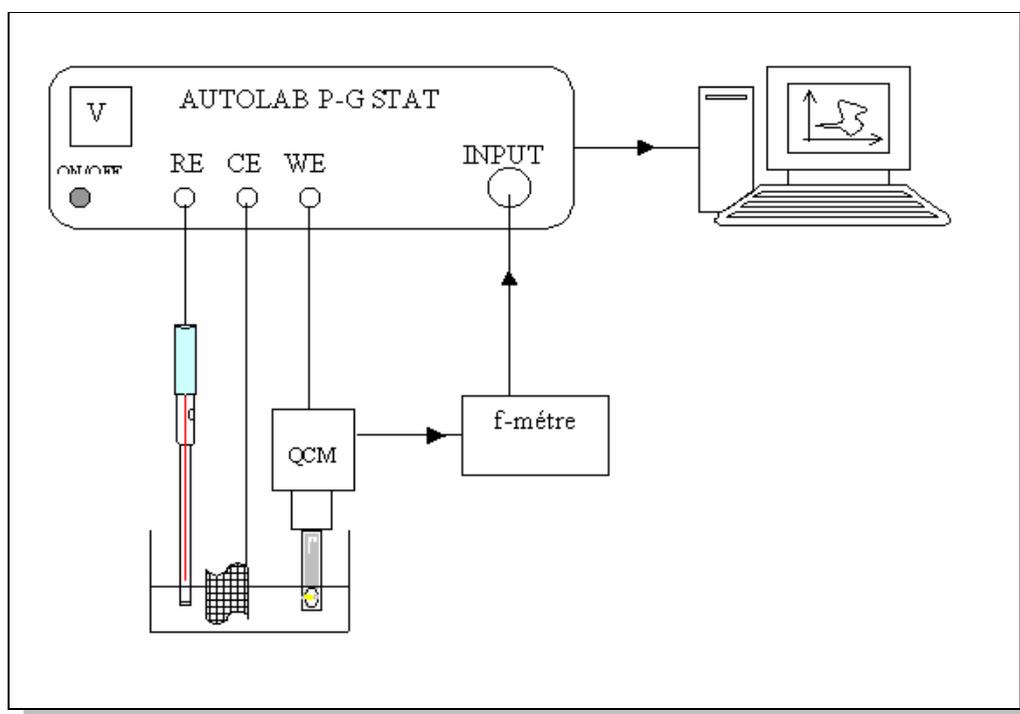


Figure 3 : Dispositif expérimental pour les mesures de la voltammétrie cycliques couplées avec une microbalance à quartz.

Puis, l'autolab reçoit ce signal en tension qui doit être reconvertie en fréquence. Pour cela, la sensibilité du convertisseur fréquence/tension du fréquencemètre doit être connue. Le diagramme de la figure 4 est donné par le constructeur et représente cette sensibilité. Celle-ci peut être réglé avant la mesure selon les souhaits de l'utilisateur.

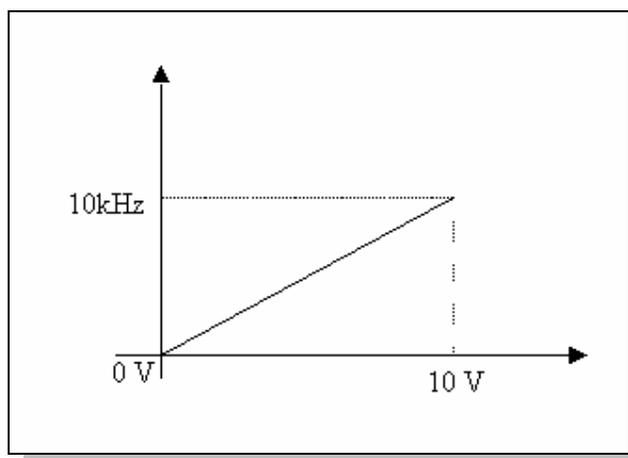


Figure 4 : Sensibilité du convertisseur fréquence/tension du fréquencemètre Yokogawa.

4. L'impédance électrochimique pour les électrodes liquides

Dans un travail précédent², les mesures d'impédance électrochimique avec des systèmes de configuration symétrique ont été longuement étudiées et un dispositif expérimental a été développé à ce propos. Par conséquent, dans cette partie, nous allons voir de manière brève le principe de mesure ainsi que le dispositif expérimental pour ce type d'électrodes.

4.1 Principe de la mesure

Les mesures d'impédance électrochimique permettent d'étudier la cinétique de systèmes électrochimiques. En effet, une réaction globale peut se décomposer en plusieurs étapes élémentaires de vitesses différentes. Une sollicitation du système électrochimique à l'aide d'un signal en tension sinusoïdal, de faible amplitude et à une fréquence donnée est alors réalisée. Cela permet d'un part, d'étudier celui-ci autour d'un point de vue stationnaire sans perturber grandement les équilibres et en restant en régime linéaire. D'autre part, la fréquence de modulation varie dans une gamme de 10 kHz à 1 mHz ce qui permet de discriminer les processus lents de ceux qui sont plus rapides. Cette approche est plus puissante comparée à des techniques plus classiques comme la potentiométrie ou la voltammétrie cyclique.

D'un point de vue mesure, l'impédance électrochimique est une fonction de transfert qui correspond au rapport entre une perturbation en potentiel et la réponse en courant, $\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega)$ où $\omega = 2\pi f$ à une fréquence f , de modulation donnée. La technique repose sur la mesure de la réponse de l'interface membrane/solution suite à une perturbation de faible amplitude. La perturbation est un signal alternatif qui peut être soit un courant soit un potentiel, le système étant maintenu à un état stationnaire en régime galvanostatique ou potentiostatique. L'impédance électrochimique, $\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega)$, est mesurée pour différentes fréquences de perturbation et est représentée dans un plan complexe en coordonnées cartésiennes ou polaires donnant les diagrammes de Nyquist et de Bode respectivement.

Pour notre étude, la perturbation est une tension alternative superposée à la valeur du potentiel de polarisation si régime potentiostatique. La gamme des fréquences étudiée varie entre 60 kHz et 10 mHz voire 1 mHz. Les mesures ont été réalisées à température ambiante pour une gamme de concentrations qui varient entre 10^{-5} et 10^{-1} M en KCl. Le montage expérimental pour les mesures figure ci-dessous (fig. 5). Il a été conçu de manière à avoir un courant nul aux bornes de la cellule électrochimique, en d'autres mots d'avoir les mêmes conditions de mesures que celles utilisées pour la potentiométrie afin de pouvoir corréler les résultats des deux techniques.

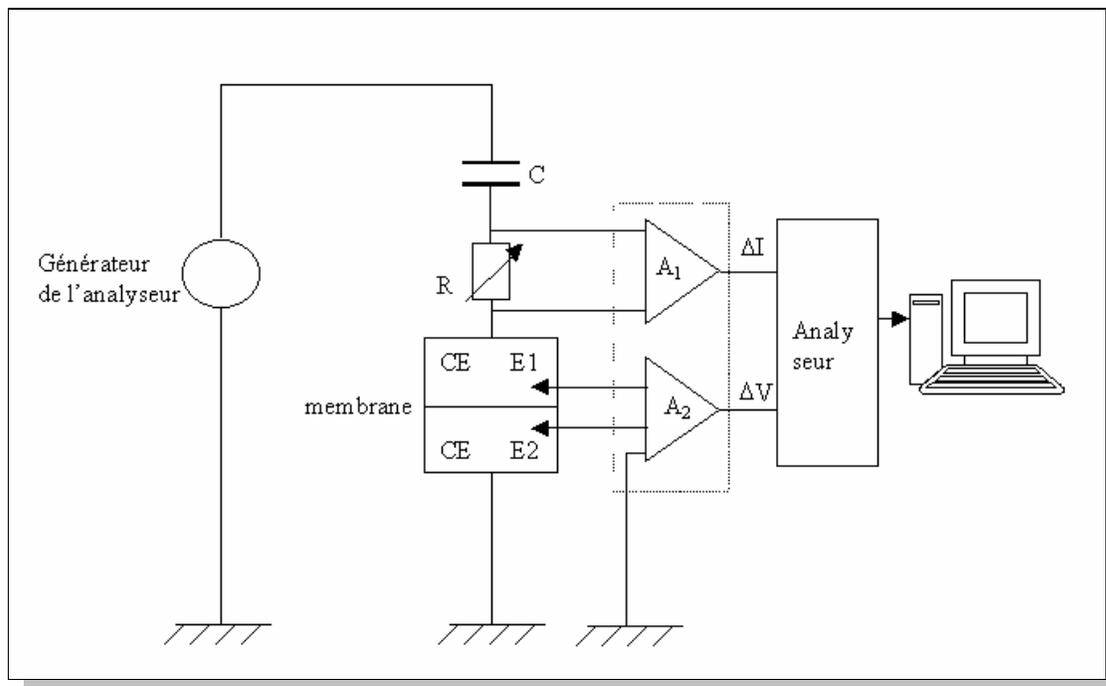


Figure 5 : Dispositif expérimentale pour réaliser des mesures d'impédance à courant nul.

Les composants du montage sont :

- un générateur incorporé à l'analyseur (SOLARTRON 1255) qui délivre un signal de perturbation de faible amplitude.
- une capacité, C, placée avant la cellule électrochimique de manière à avoir un courant nul aux bornes de celle-ci. Sa valeur est variable pour pouvoir la régler en fonction de la fréquence et ainsi d'imposer aux bornes de la cellule une modulation de niveau constant.
- Une résistance étalon, R, qui sert à mesurer le courant (ΔI).
- La cellule à quatre électrodes. Celle-ci est divisée en deux compartiment séparés par la membrane. Chaque compartiment contient la solution électrolytique (KCl), une électrode de référence et une contre électrode. Un fil de platine à été utilisé comme référence et une feuille de graphite comme contre électrode.
- Deux amplificateurs différentiels recueillent le courant, ΔI et la tension, ΔV .
- Un analyseur de fonction de transfert (SOLARTRON 1255) qui permet de mesurer le $\frac{\Delta V}{\Delta I}(\omega)$.
- Un ordinateur équipé d'un logiciel (FRACOM) qui permet l'acquisition et le traitement des données. Les résultats sont donnés selon le diagramme de Nyquist ou de Bode.

5. L'électrogravimétrie

L'électrogravimétrie est une technique analogue à l'impédance électrochimique. En effet, un signal de perturbation ΔE , appliqué au système électrochimique peut entraîner des changements de la masse du film déposé sur la microbalance, Δm . Ceux-ci sont déterminés avec une grande précision grâce à un dispositif rapide.

5.1 Le principe

Un des avantages est que nous pouvons réaliser simultanément deux types de mesures bien distinctes : une de l'impédance électrochimique, $\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega)$ et une de la fonction de transfert électrogravimétrique qui est une fonction de transfert masse/potentiel $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$. Le principe de fonctionnement est le même que celui de l'impédance électrochimique à l'exception de l'électrode de travail qui est l'électrode en or de la microbalance à quartz. Le cristal porte à sa surface la structure d'une électrode solide (Au/film conducteur/membrane) comme sur la figure 6 :

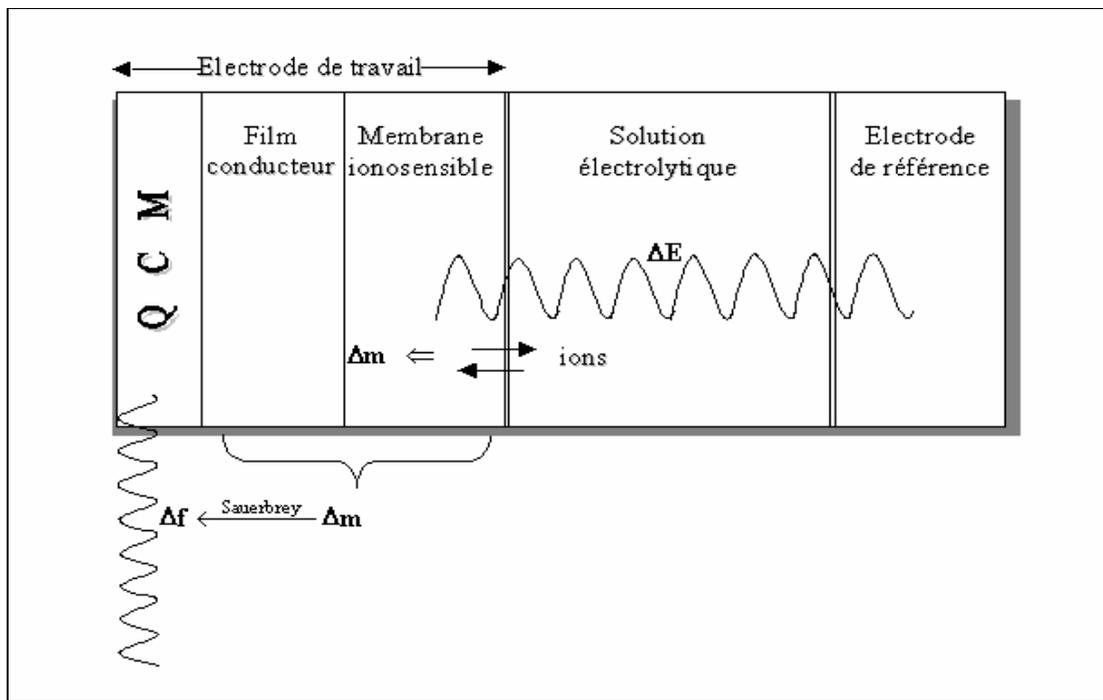


Figure 6 : Géométrie d'une partie de la cellule électrochimique utilisée pour les mesures électrogravimétriques.

Tout comme pour les mesures d'impédances électrochimiques, la cellule électrochimique contient une électrode de référence, une contre électrode (ne figure pas sur le schéma) et une électrode de travail qui est constituée par une des électrodes en or déposée sur le quartz. Un signal de perturbation sinusoïdale, ΔE , de faible amplitude est superposé au potentiel de polarisation. Cette perturbation entraîne des insertions ou des expulsions des espèces au sein de la membrane, en d'autres mots des variations de masse, Δm , à la surface du quartz. Ces variations sont caractérisées par des variations de la fréquence de la microbalance Δf . D'après la loi de Sauerbrey, la variation de la fréquence est directement proportionnelle à la variation de la masse, Δm qui à son tour, suit le signal sinusoïdal de la perturbation, ΔE . Nous avons donc à la sortie de la microbalance un signal de fréquence sinusoïdal généré par les phénomènes ayant lieu à l'interface/membrane solution et fortement lié aux espèces y participant. Parallèlement, sous ce régime dynamique, nous pouvons mesurer l'impédance électrochimique, $\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega)$. Pour cela, il suffit de récupérer la réponse du système en courant, ΔI , à la sortie du potentiostat afin d'obtenir en même temps, la fonction de transfert correspondant à l'impédance électrochimique, $\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega)$.

Un des avantages du dispositif que nous avons utilisé est de coupler ces deux méthodes dynamiques d'analyse. Cela est rendu possible par l'utilisation d'un analyseur multicanaux (Solartron 1254). La réalisation d'un montage expérimental n'est pas évidente. En effet, la variation de la fréquence du quartz est de l'ordre de quelques centaines de Hertz, une valeur très faible par rapport à sa fréquence de résonance fondamentale (9 MHz). Il nous faut donc des microbalances extrêmement stables avec de faible niveau de bruit pour extraire aussi faible. Par ailleurs, l'analyseur ne peut que reconnaître des signaux en tension et pas de fréquences. Toutefois, il faut souligner que mêmes si les mesures d'impédance électrochimique s'effectuent simultanément ce ne sont que les signaux liés à la microbalance qui ont besoin d'un traitement spécial, ceux de l'impédance électrochimique sont totalement indépendants.

5.2 Mise en place du dispositif de mesure

Afin de résoudre les problèmes cités ci-dessus, un dispositif électronique a été mis en place permettant un traitement du signal de la microbalance. A la fin du traitement, le signal peut être envoyé directement à l'analyseur de fonction de transfert (AFT).

Le composant principal de la partie électronique est un convertisseur fréquence/tension. Cet appareil convertit le signal de fréquence, délivré par la microbalance, à une tension, ΔV_f , qui peut être ensuite reçu par l'analyseur (AFT). Cependant, il s'agit d'extraire quelques Hz de modulation sur un signal porteur à 9 MHz. Pour effectuer efficacement cette démodulation en fréquence, la porteuse est ramenée à quelques kHz afin de gagner en

sensibilité. Pour ce faire, un synthétiseur de fréquence et un module électronique de différenciation permet de ramener cette porteuse dans la gamme de quelques centaines de Hz. Le convertisseur f/V peut ainsi traiter le signal et nous donner un voltage, ΔV_f , qui ne correspond qu'aux variations de la masse, Δm , à la surface de l'électrode. C'est ce signal ΔV_f qui est envoyé à l'analyseur pour obtenir au final la fonction de transfert $\frac{\Delta V_f}{\Delta E}(\omega)$. Pourtant, cette fonction de transfert serait plus utile à utiliser et à interpréter si elle était directement exprimée en termes de variation de masse Δm . Il est possible d'extrapoler Δm à partir du signal ΔV_f si toutes les caractéristiques de la configuration et de la mesure de la partie électronique sont connues. Cela peut se réaliser en calibrant le système avant la mesure.

La figure 7 montre la méthode mis en place pour réaliser des mesures électrogravimétriques. Les mesures simultanées de l'impédance électrochimique sont totalement indépendantes de tout traitement électronique de signal de la microbalance.

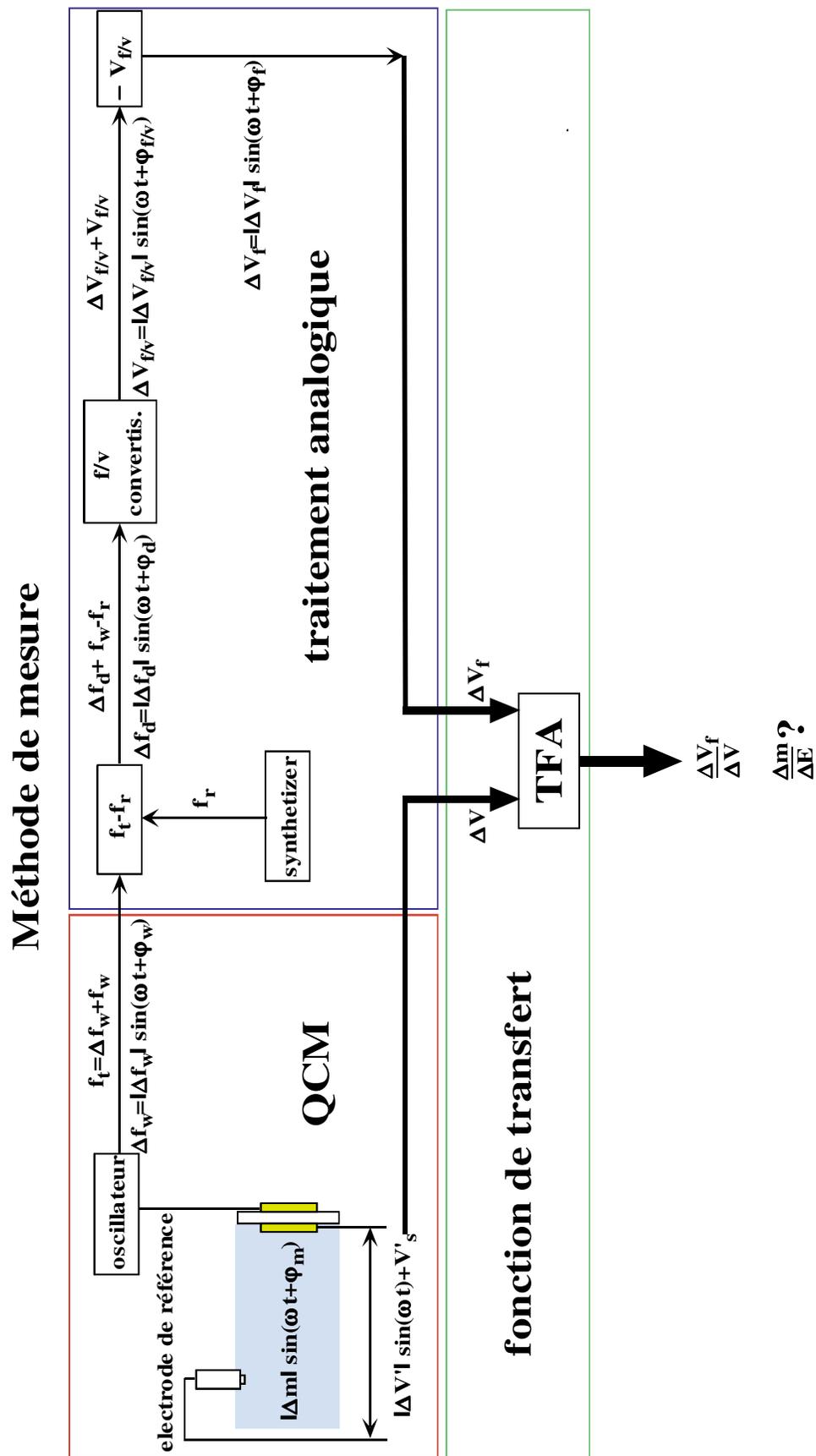


Figure 7 : Conception des mesures électrogravimétriques.

5.3 Montage expérimental

La figure 8 montre les détails du montage qui a été réalisé pour les mesures électrogravimétriques et de l'impédance électrochimique.

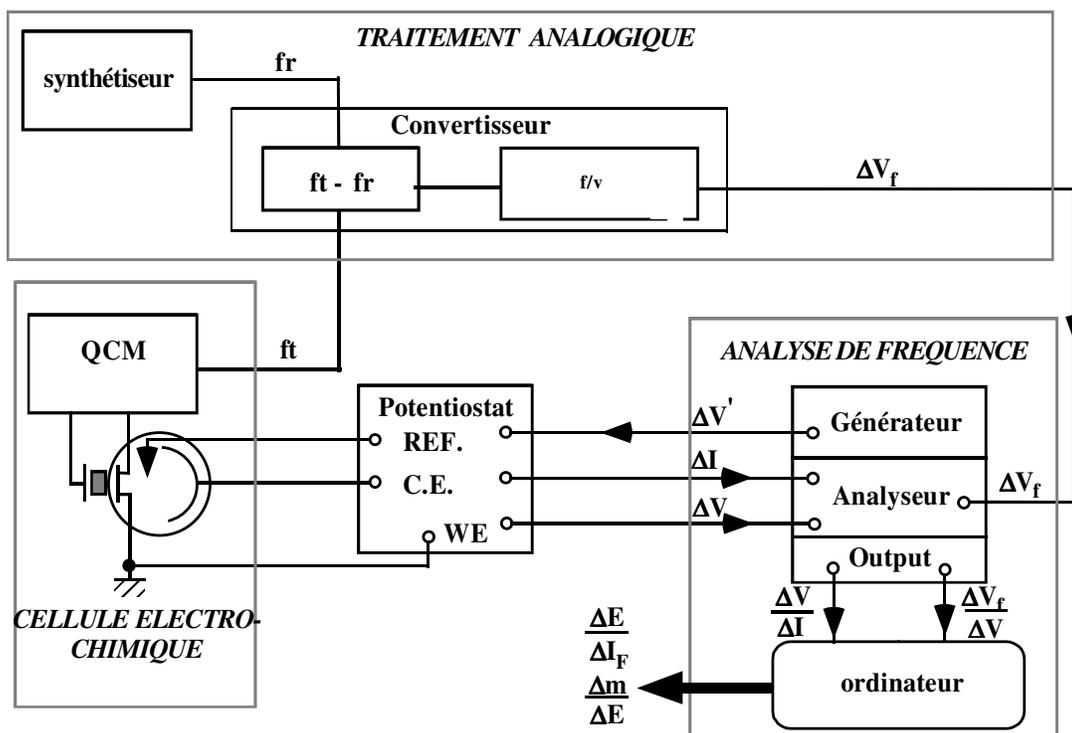


Figure 8 : Montage expérimental pour des mesures électrogravimétriques et de l'impédance électrochimique.

La cellule électrochimique est composée d'une électrode de référence au calomel saturé, une grille de platine comme contre électrode et une électrode d'or d'un quartz relié à une microbalance comme électrode de travail. La solution électrolytique contient du KCl à différentes concentrations. A l'aide d'un potentiostat (SOTELEM) un potentiel de polarisation est imposé, sa valeur dépendant du système étudié. Le générateur de l'analyseur (SOLARTRON 1254) délivre un signal de perturbation sinusoïdal, de faible amplitude (50 mV). Ce signal est superposé au potentiel de polarisation. Les insertions et expulsions d'espèces dans le film membranaire, provoquées par la perturbation, sont détectées par la microbalance par l'intermédiaire de la variation de la fréquence du résonateur à quartz. Le signal de la microbalance est ensuite envoyé au convertisseur fréquence/tension qui convertit le signal de fréquence en signal de tension, ΔV_f . En même temps une fréquence de référence, proche de celle de la microbalance est aussi envoyée au

convertisseur à l'aide d'un synthétiseur (HP). Enfin, le signal de sortie du convertisseur, ΔV_f , est directement envoyé à l'analyseur de fonction de transfert (SOLARTRON 1254). Parallèlement, la réponse en courant, ΔI , est récupérée et envoyée au même analyseur de manière à obtenir en même temps l'impédance électrochimique. L'analyseur est piloté par un ordinateur équipé du logiciel FRACOM qui nous fournit deux fonctions de transfert expérimentales: $\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega)$, $\frac{\Delta V_f}{\Delta E}(\omega)$.

5.4 Calibration et correction du système

L'objectif de la calibration est de mesurer la fonction de transfert de la partie électronique afin de la distinguer de la fonction de transfert due aux phénomènes purement électrochimiques. En d'autres mots la calibration nous donnera une caractérisation du montage électronique utilisé qui servira à corriger les fichiers expérimentaux $\frac{\Delta V_f}{\Delta E}(\omega)$.

Nous voulons exprimer nos résultats en termes de variation de masse, Δm . La fonction de transfert $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$ doit être obtenue au final.

Pourtant, durant la mesure, la résistance de l'électrolyte, R_{el} , est également prise en compte et le ΔE que l'analyseur détecte n'est pas exactement le même que le signal d'entrée, ΔV . Donc une première correction va donner pour la fonction de transfert :

$$\frac{\Delta m}{\Delta E} = \frac{\Delta m}{\Delta V} \frac{Z_{exp}}{Z_{exp} - R_{el}} \quad (1)$$

où Z_{exp} est l'impédance électrochimique mesurée et R_{el} , la résistance de l'électrolyte. Il nous faut maintenant une expression reliant la fonction de transfert obtenue par un cycle des mesures, $\frac{\Delta V_f}{\Delta V}(\omega)$, et la fonction que nous cherchons à calculer, $\frac{\Delta m}{\Delta V}(\omega)$. Cette dernière peut être exprimée de la façon suivante:

$$\frac{\Delta m}{\Delta V} = \frac{\Delta m}{\Delta f} \times \frac{\Delta f}{\Delta V_f} \times \frac{\Delta V_f}{\Delta V} \quad (2)$$

Dans cette équation la dernière fonction, $\frac{\Delta V_f}{\Delta V}$, est celle obtenue expérimentalement. Le $\frac{\Delta f}{\Delta m}$ est caractéristique du quartz et il est donné par l'équation de Sauerbrey (voir ch. II). Pour un quartz résonant à 9 MHz cette la valeur est égale à $-183 \text{ Hz } \mu\text{g}^{-1} \text{ cm}^2$.

L'expression $\frac{\Delta f}{\Delta V_f}$ n'est que l'inverse de la fonction de transfert caractéristique de la partie électronique. Donc, l'expression peut être aussi écrite:

$$\frac{\Delta m}{\Delta V} = \frac{\Delta m}{\Delta f} \times \frac{\Delta V_f}{\Delta V} \times \frac{1}{\frac{\Delta V_f}{\Delta e} \times \frac{\Delta e}{\Delta f}} \quad (3)$$

où $\frac{\Delta V_f}{\Delta e}$ peut être obtenue en réalisant une mesure dite de calibration, c'est à dire qu'à la place de la cellule électrochimique contenant la microbalance, nous allons placer un deuxième synthétiseur. Le rôle de ce synthétiseur est d'envoyer un signal de fréquence comme si il s'agissait d'une microbalance à quartz. Le reste du montage est identique avec celui de mesures à l'exception du signal du générateur qui est directement envoyé au synthétiseur Marconi simulant la microbalance (fig. 9).

En fin, le $\frac{\Delta e}{\Delta f}$ est caractéristique du synthétiseur utilisé pour simuler la microbalance et sa valeur peut être aussi obtenue par une précalibration. La figure 10 montre la méthodologie de la calibration :

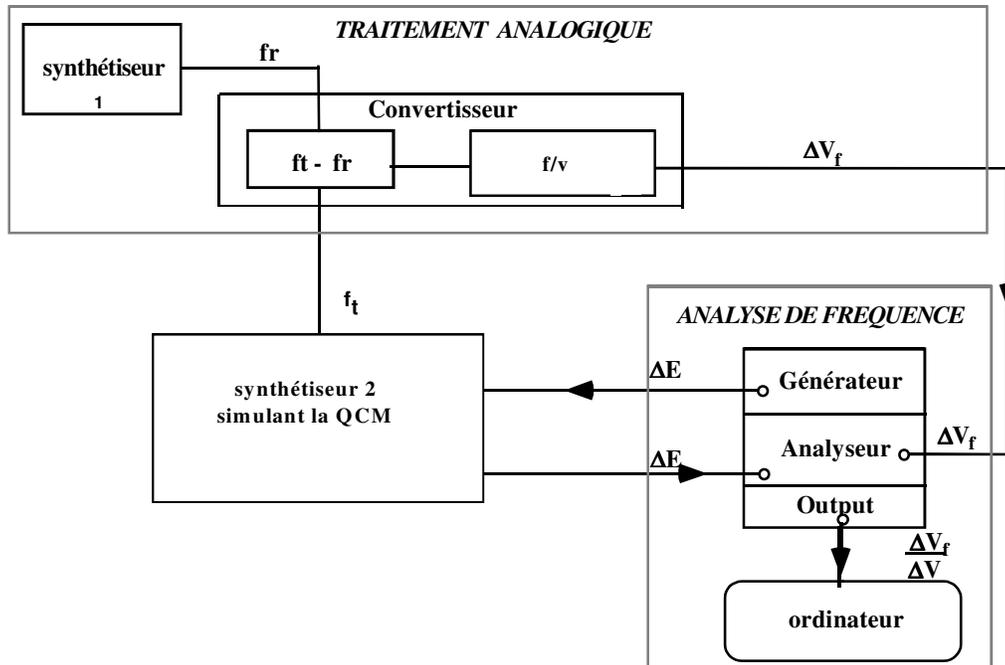


Figure 9 : Montage utilisé pour la calibration de la partie électronique.

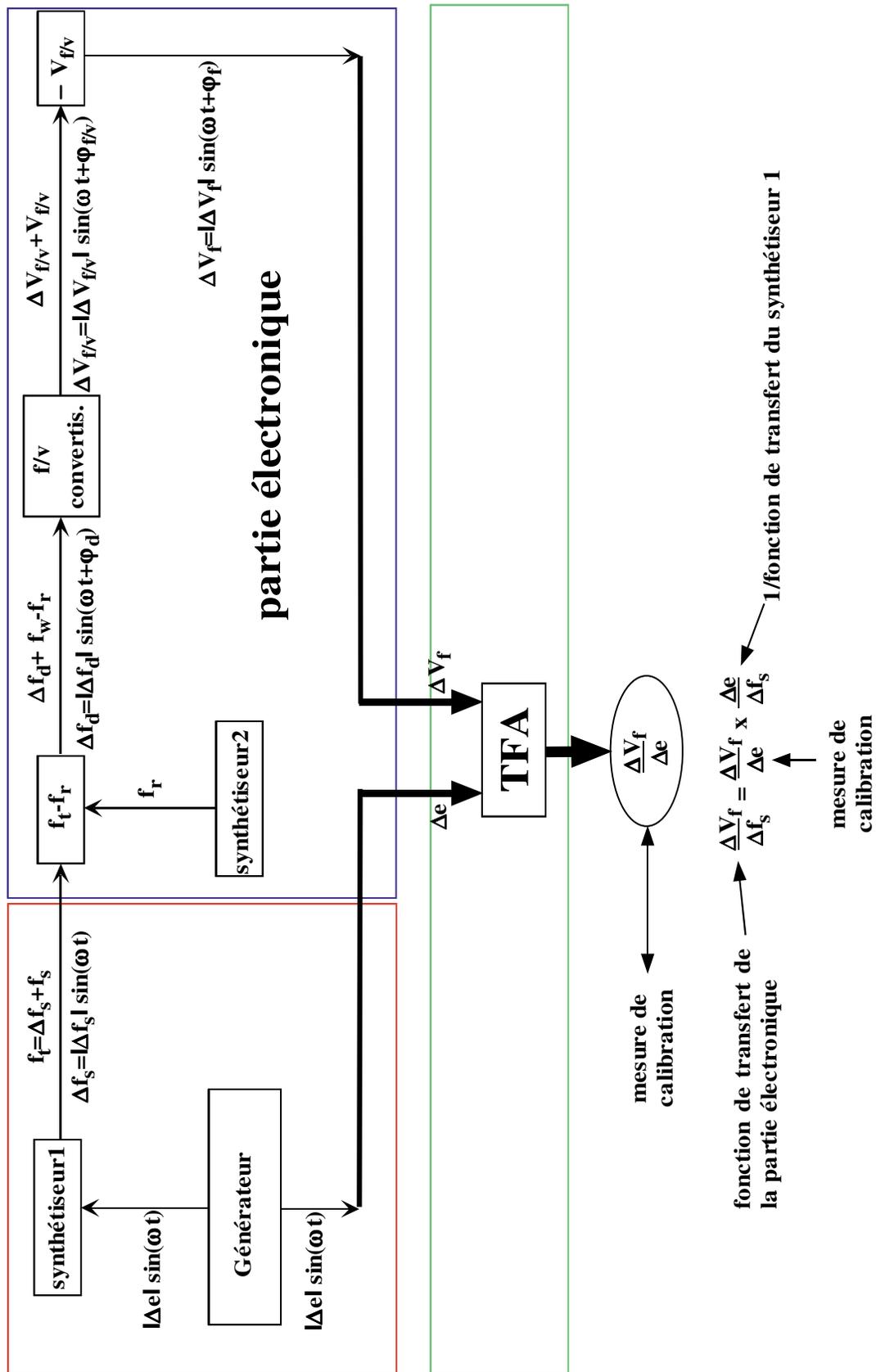


Figure 10 : Mesures électrogravimétriques

La fonction de transfert de la partie électronique, $\frac{\Delta V_f}{\Delta e}$, est obtenue à l'aide du même logiciel (FRACOM). La courbe d'étalonnage est représentée sur le diagramme de Bode (fig. 11). Comme nous pouvons le constater aux basses fréquences la valeur de la phase est nulle tandis que celle du module reste constante avec une valeur moyenne aux basses fréquences qui est égale à 0.73.

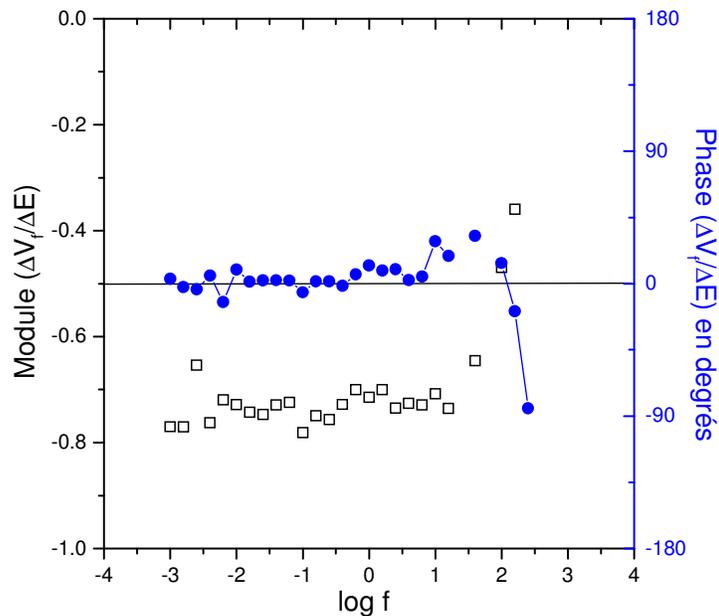


Figure 11 : mesure du module gravimétrique lors d'une calibration.

La valeur de la fonction de transfert du synthétiseur HP, $\frac{\Delta e}{\Delta f}$ est déterminée avec une précalibration qui nous donne la sensibilité de cet appareil. Pour la calibration de notre système, le synthétiseur simulant la microbalance qui a été utilisée a une sensibilité de 71,06 Hz V⁻¹. Donc, pour la correction des nos mesures nous devons tenir compte du tableau suivant pour utiliser l'équation 3.

Tableau 1 : Valeurs de différents paramètres caractérisant le montage et permettant la correction de mesures.

$\frac{\Delta m}{\Delta f}$ (pour 9 MHz)	$\frac{\Delta V_f}{\Delta e}$	$\frac{\Delta e}{\Delta f}$
$-\frac{1}{183} \mu\text{g Hz}^{-1} \text{cm}^{-2}$	0,73	71,06 V Hz ⁻¹

6. Impédance électroacoustique

L'impédance électroacoustique, ou plus précisément les mesures d'admittance électroacoustique, s'intéressent au résonateur à quartz et pas au phénomènes ayant lieu à l'interface électrode/solution. Nous avons utilisé cette technique afin de suivre le comportement d'un résonateur sur lequel une électrode sensible aux ions a été déposée. Un des objectifs est de montrer que le quartz fonctionne suivant la loi de Sauerbrey. En effet, dans le cas de films polymères avec des épaisseurs dans la gamme du micromètre les propriétés mécaniques de ceux-ci peuvent modifier la réponse gravimétrique de notre microbalance. En second lieu, il s'agira de corréliser ces propriétés avec des effets de vieillissement ou de conditionnement.

6.1 La technique

Puisqu'il s'agit de mesures d'impédance le principe de fonctionnement reste toujours le même ; un signal de perturbation, ΔE , est envoyé aux bornes des électrodes du quartz et la réponse en courant résultante, ΔI , est mesurée. La différence avec les mesures d'impédance électrochimique se situe dans l'ordre de grandeur de la perturbation qui dans ce cas est proche de la fréquence fondamentale de résonance du quartz.

Pour réaliser ces mesures la cellule électrochimique est composée d'une électrode de référence au calomel saturé, d'une grille de platine comme contre électrode et d'un résonateur à quartz, monté sur son support et dont une des électrodes d'or joue le rôle de l'électrode de travail. Le résonateur est connecté à une sonde, liée à un analyseur. La figure 12 montre le montage utilisé.

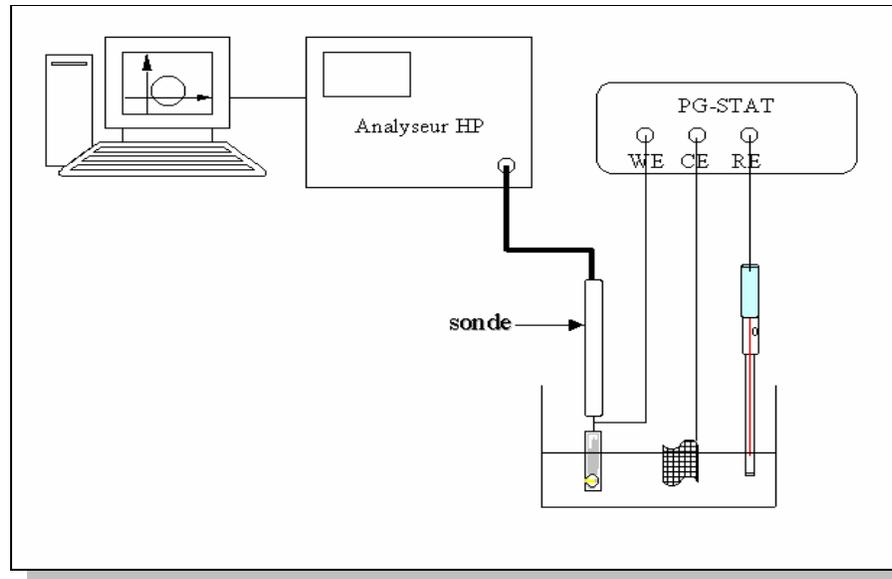


Figure 12 : Montage expérimentale pour les mesures d'impédance électroacoustique.

(i) Mesure de l'admittance électroacoustique expérimentale et détermination des paramètres du circuit équivalent

La mesure d'admittance électrique autour de la fréquence de résonance est faite à l'aide d'un analyseur de réseau HP 4194A. Les mesures sont réalisées de manière quasi automatique à l'aide d'un logiciel développé au laboratoire sous HP-VEE®. L'admittance électrique est déterminée sous une modulation d'amplitude 10 mV efficace pour 201 fréquences de mesure placées autour de la fréquence de résonance. Une minute de stabilisation est nécessaire entre chaque changement de potentiel de l'électrode de travail.

Une procédure d'ajustement permet d'obtenir les valeurs des éléments du circuit équivalent (ch.II§4.2). L'admittance électrique expérimentale et l'admittance électrique

théorique sont comparées : la minimisation de la fonction $\sum_{\omega(1)}^{\omega(201)} (Y_{th}^{BVD}(\omega) - Y_{exp}(\omega))^2$

donne les meilleures valeurs de R, L, C et C_p où $Y_{th}^{BVD}(\omega) = \frac{1}{Z_{th}^{BVD}(\omega)}$ est

l'admittance théorique et $Y_{exp}(\omega) = \frac{1}{Z_{exp}(\omega)}$ l'expérimentale. L'intérêt est ainsi de

pouvoir montrer l'évolution de l'admittance électrique plus facilement en fonction des conditions expérimentales et de déterminer facilement la valeur de la capacité C_p , cette valeur étant utilisée dans la partie suivante.

(ii) Estimation des paramètres physiques du film (h_f , ρ_f , G_1 et G_2)

La même procédure d'ajustement permet d'obtenir les valeurs caractéristiques du film que sont h_f , ρ_f , G_1 et G_2 . L'admittance électrique expérimentale et l'admittance électrique théorique sont comparées : la minimisation de la fonction $\sum_{\omega(1)}^{\omega(201)} (Y_{th}^V(\omega) - Y_{exp}(\omega))^2$ donne les meilleures valeurs de h_f , ρ_f , G_1 et G_2 où

$$Y_{th}^V(\omega) = \frac{1}{Z_{th}^V(\omega)} \text{ est l'admittance théorique et } Y_{exp}(\omega) = \frac{1}{Z_{exp}(\omega)} \text{ l'expérimentale (ch. II}$$

§6). Pour des raisons d'unicité des valeurs obtenues, h_f et ρ_f seront maintenues constantes et égales à $0,3 \mu\text{m}$ et $1,3 \text{ g cm}^{-3}$ respectivement. Seules les valeurs de G_1 et G_2 seront estimées pour chaque potentiel et selon les conditions de mesure.

En complément, autour des valeurs de G_1 et G_2 , une sensibilité différentielle, k_d , peut être calculée. Pour h_f constant, il vient :

$$k_d^{h_f} = \frac{f_s^V(\rho_f^{\max}, h_f, G_1, G_2) - f_s^V(\rho_f^{\min}, h_f, G_1, G_2)}{(\rho_f^{\max} - \rho_f^{\min}) \times h_f} \quad (8)$$

A chaque potentiel et pour un film donné, cette sensibilité a été calculée et comparée à celle donnée par l'équation de Sauerbrey, k_{th}^S (ch. II§ 4.2)

Remarque sur les conditions expérimentales :

Le polypyrrole est un polymère sensible à l'oxygène. Pour cela, toutes les mesures électrogravimétriques, de voltammétrie cyclique ou d'impédance électroacoustique sur une électrode de structure Au/polypyrrole/membrane ont été réalisées sous atmosphère inerte. Un faible flux d'azote ou d'argon dans la cellule électrochimique sert à éliminer l'oxygène. La potentiométrie ne semble pas souffrir de ce problème.

7. Conclusion

Dans ce chapitre, l'ensemble des techniques expérimentales utilisées dans notre travail a été présenté. Nous sommes essentiellement intéressés aux électrodes à configuration solide pour lesquelles plusieurs méthodes analytiques ont été mises en place. Parmi elles, l'électrogravimétrie, va occuper une grande partie de ce mémoire.

L'électrogravimétrie est une technique développée au sein du laboratoire LISE qui s'est révélée être un outil d'investigation précieux. Sa mise en place est assez complexe car différents types de calibration doivent avoir lieu. Cependant, dès que le montage est fonctionnel les mesures peuvent s'effectuer de façon simple et précise. D'ailleurs, un des principaux avantages de la technique est que par un seul cycle de mesures, elle peut fournir deux sources d'informations bien distinctes, l'impédance électrochimique et la fonction de transfert électrogravimétrique, sur les phénomènes ayant lieu à l'interface membrane-solution.

Les autres techniques ont été utilisées de façon complémentaire. Comme nous allons le voir dans le chapitre qui suit, nous avons essayé de combiner une bonne ou mauvaise réponse potentiométrique avec les résultats obtenus par l'électrogravimétrie. En plus, les mesures d'admittance électroacoustique nous ont aidé à suivre le comportement du résonateur sous l'influence de la structure solide de l'électrode. Enfin, la voltammétrie cyclique était un outil de vérification de l'électroactivité de nos systèmes avant toute mesure électrogravimétrique.

Références du Chapitre IV

1. M. I. Rahmi, thèse de doctorat de l'université Paris 6 (2000)
2. P.Kane, D.Diamond, *Talanta*, **44** (1997) 1847

CHAPITRE V Résultats et discussion

1. Introduction

Nous avons vu l'état de l'art des électrodes sélectives à membranes, les techniques que nous allons utiliser pour leur caractérisation ainsi que les aspects théoriques de chacune de méthodes mises en place afin de pouvoir interpréter nos résultats. Nous arrivons au dernier chapitre de ce travail où nous allons présenter nos résultats tout en donnant une interprétation basée sur les modèles proposés dans le chapitre II.

Nous allons essayer de combiner les réponses potentiométriques avec celles de l'impédance électrochimique et de la fonction de transfert électrogravimétriques. En plus, des mesures complémentaires telles que la voltammétrie cyclique couplée avec la microbalance à quartz aident à donner une image plus claire et plus globale du comportement de la membrane sélective lors du contact avec l'analyte à détecter. Le résonateur à quartz sera également examiner par mesures de l'impédance électroacoustique qui accompagnent les diverses techniques mise en place.

Le PVC contenant 80 % de plastifiant DNP (PVC80DNP) est une membrane dont le comportement est Nernstien dans une large gamme de concentrations¹. La même membrane utilisée pour réaliser une structure solide donne des résultats satisfaisants mais ceux-ci sont fort dépendants de la nature du film électroactif intermédiaire. Ainsi, nous distinguons deux types d'électrodes : celles avec le polypyrrole (pPy) et celles avec le bleu de Prusse comme contact interne. Les deux paragraphes suivants présentent les résultats obtenus avec ces types d'électrodes.

Nous avons enfin effectué des mesures potentiométriques pour les électrodes à base d'un élastomère, en structure solide et liquide. Les résultats sont présentés dans le paragraphe 4.

2. Électrodes Au/Bleu de Prusse/PVC

2.1 Etude potentiométrique

Les mesures potentiométriques ont été effectuées à l'aide du montage décrit précédemment (ch. IV §2.1). La membrane PVC a été déposée à la surface modifiée de l'électrode d'or suivant le protocole décrit dans le chapitre III (§2.1). L'épaisseur de la membrane ainsi obtenue est de 1 μm . Un simple étalonnage de cette électrode, qui n'a subi aucun conditionnement, dans une gamme de concentrations entre 10^{-6} et 1 M en KCl, donne une réponse non-Nernstienne de 36,5 mV/décade. Dans le but d'optimiser la réponse de l'électrode nous avons étudié dans un premier temps l'influence de conditionnement.

Les courbes d'étalonnage d'une électrode de configuration
Au/BP/PVC

pour différentes durées de conditionnement dans KCl 0,1M sont montrées dans la figure 1 :

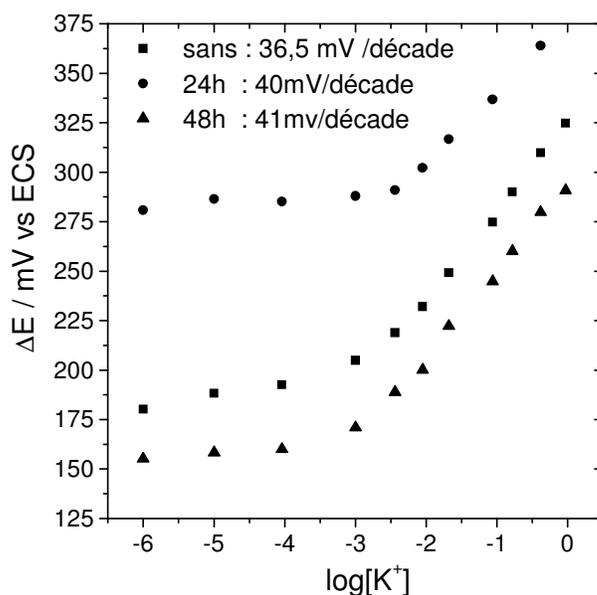


Figure 1 : Courbes d'étalonnage d'une électrode Au/BP/PVC. Épaisseur de la membrane PVC 1 μm .

Une électrode non conditionnée a une faible sensibilité vis-à-vis l'ion potassium. Un temps de prétraitement est donc nécessaire afin d'améliorer sa réponse. En effet, après 24 heures de conditionnement nous constatons une amélioration de la réponse de 3,5 mV/décade. Cependant, ce changement n'est pas suffisant pour atteindre une réponse Nernstienne et le conditionnement au delà de 24 h ne contribue plus à l'amélioration de la

pente comme nous pouvons le constater par la courbe d'étalonnage mesurée après 48 h de conditionnement. Il faut pourtant mentionner que le prétraitement contribue également à la limite de la détection de l'électrode. Dans le cas de l'électrode non conditionnée la pente est définie à partir de $5 \cdot 10^{-3}$ M tandis que dans le cas de l'électrode conditionnée pendant 24 h la droite est définie à partir de $5 \cdot 10^{-4}$ M, c'est-à-dire qu'elle est un ordre de grandeur plus sensible. Par conséquent, un conditionnement de 24 h est le temps optimal afin d'obtenir la meilleure réponse potentiométrique possible en termes de sensibilité et de limite de détection.

Une autre tentative pour améliorer la sensibilité était l'augmentation de l'épaisseur de la membrane PVC. Une membrane ayant le double d'épaisseur que la précédente a été utilisée ($2 \mu\text{m}$ déterminée au MEB). Dans ce cas, la pente s'améliore mais seulement de 2 mV/décade pour une électrode conditionnée pendant 24 h. L'influence du conditionnement sur ces électrodes peut éventuellement améliorer la valeur de la pente mais celle-ci reste encore sous Nernstienne. Par contre, nous constatons, comme précédemment, que la limite de la détection s'améliore avec le conditionnement.

D'après la figure 2, nous pouvons conclure que l'épaisseur affecte peu la sensibilité de l'électrode. Le conditionnement, comme dans les cas précédents, affecte la pente et de la limite de la détection. En triplant l'épaisseur de la membrane ($3 \mu\text{m}$) nous n'obtenons plus de réponses car la structure n'est plus électroactive.

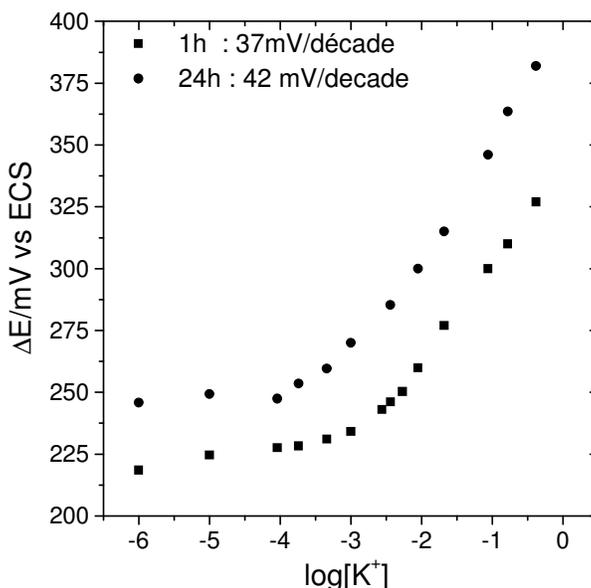


Figure 2 : Courbes d'étalonnage potentiométrique d'une électrode Au/BP/PVC pour différentes durées de conditionnement ; Epaisseur de la membrane PVC : $2 \mu\text{m}$.

2.2 Etude de la structure par voltamétrie cyclique.

Le voltamogramme de l'électrode de structure Au/BP/PVC a été enregistré entre -0,2 V et +0,6 V vs ECS à une vitesse de balayage de 20 mV/s afin de vérifier que la structure reste électroactive même après le dépôt de la membrane PVC, un matériau isolant. La figure 3 présente le voltamogramme obtenu.

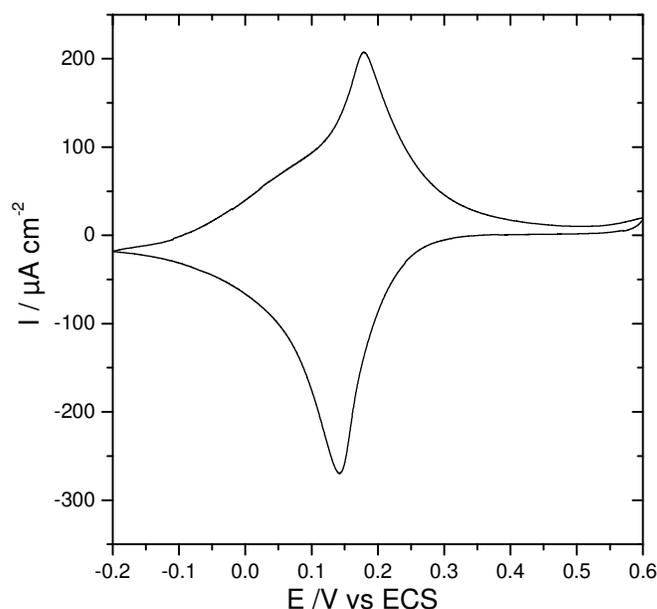


Figure 3 : Voltamogramme d'une électrode de structure Au/BP/PVC.

D'après le figure3, nous pouvons conclure que la structure est en effet électroactive car nous obtenons le voltamogramme classique d'un film de bleu de Prusse nu². La seule différence est que l'intensité est plus faible ce qui est dû à la présence de la membrane PVC, de caractère isolant.

2.3 Electrogravimétrie

Les résultats obtenus par cette technique, qui combine des mesures d'impédance électrochimique et de fonction de transfert électrogravimétrique, sont présentés dans ce paragraphe. Les réponses de chacune des électrode testées vont être comparées au modèle théorique proposé dans le chapitre II afin de pouvoir interpréter les résultats et mettre en évidence le comportement des cette structure en contact avec une solution électrolytique.

2.3.1 Influence du potentiel

Le potentiel est un des paramètres qui influence la réponse de l'électrode de manière déterminante. La gamme de potentiels appliqués au cours de l'étude de nos électrodes dépend de la nature de la couche intermédiaire. Pour le bleu de Prusse nous avons étudié plusieurs potentiels dans une gamme de -0,30 V à +0,35 V vs ECS. Pour les potentiels les plus cathodiques la réponse de l'électrode est très faible, quasi inexistante, ce qui rend les mesures difficiles. Par contre, pour les potentiels anodiques les réponses sont plus claires et les mesures peuvent s'effectuer sans problème. Il faut en tout cas éviter l'application des potentiels très cathodiques pour ne pas dégrader ou décoller le film de bleu de Prusse.

Les figures 4 et 5 montrent les principales fonctions de transfert obtenues à +0,30 V et +0,05 V vs ECS respectivement. Le tableau I contient les valeurs des paramètres utilisées pour l'ajustement de courbes théoriques à celles de l'expérience. Les courbes théoriques sont superposées aux données dans les mêmes graphiques.

Tableau I : Valeurs de différents paramètres obtenues par ajustement des courbes théoriques aux données expérimentales. Electrode Au/BP/PVC dans KCl 0,1 M et pour $d_{\text{film}} = 0,34 \mu\text{m}$ (BP+PVC)

Paramètre	Valeurs utilisées pour l'ajustement dans KCl 0,1 M	
	+0,30 V vs ECS	+0,05 V vs ECS
$K_c / \text{cm s}^{-1}$	$6,943 \cdot 10^{-5}$	$2,083 \cdot 10^{-4}$
$G_c / \text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2} \text{V}^{-1}$	$1,645 \cdot 10^{-7}$	$9,581 \cdot 10^{-7}$
$K_s / \text{cm s}^{-1}$	$7,037 \cdot 10^{-5}$	$8,011 \cdot 10^{-5}$
$G_s / \text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2} \text{V}^{-1}$	$3,519 \cdot 10^{-8}$	$1,122 \cdot 10^{-7}$
$m_c / \text{g mol}^{-1}$	39	
$m_s / \text{g mol}^{-1}$	18	

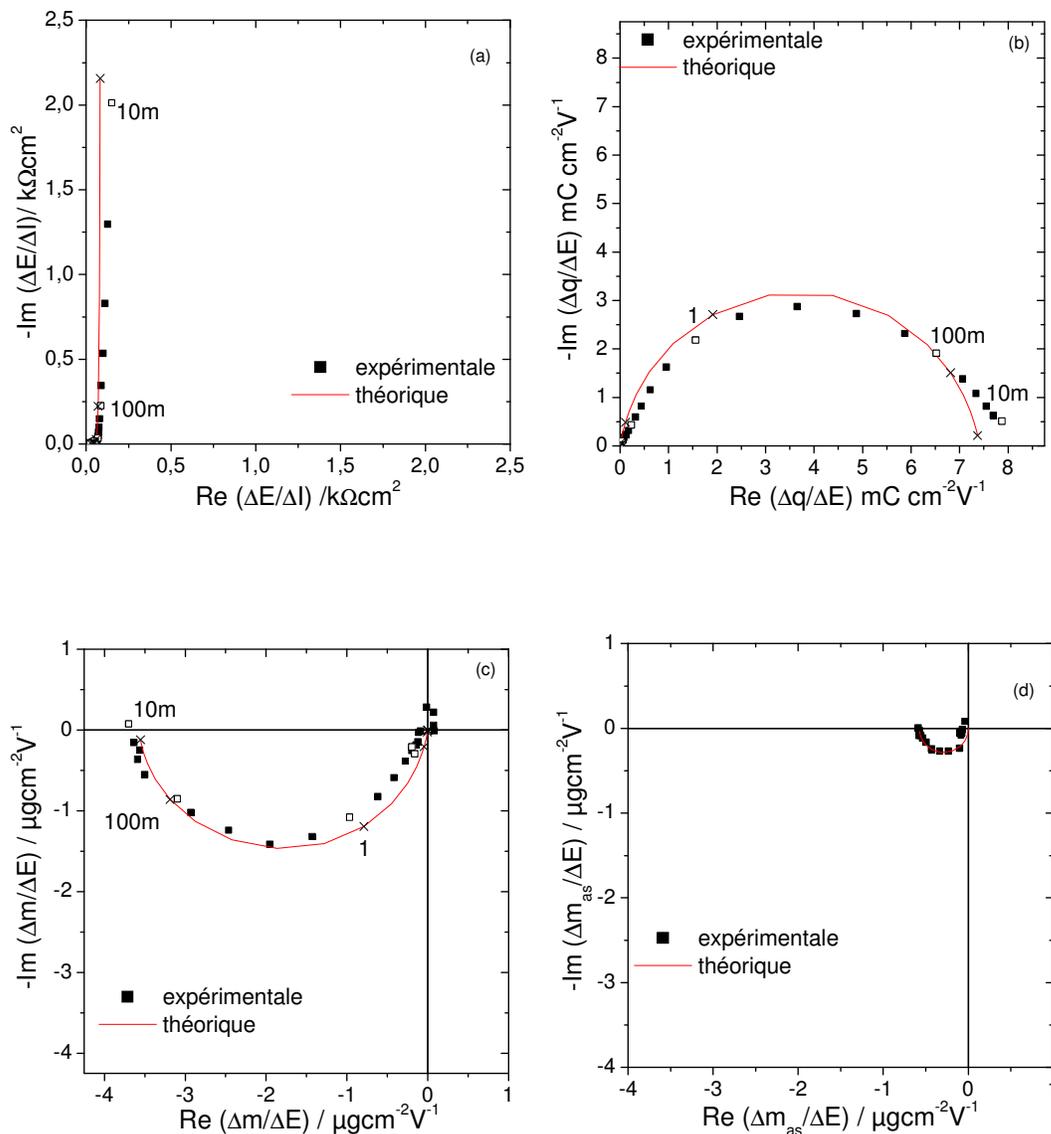


Figure 4 : Différentes fonctions de transfert obtenues à +0,30 V avec une électrode Au/BP/PVC a) impédance électrochimique, $\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega)$, b) fonction de transfert charge/potential, $\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega)$, (c) fonction de transfert électrogravimétrique, $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$ et (d) fonction de transfert électrogravimétrique partielle anion/solvant $\frac{\Delta m_{\text{as}}}{\Delta E}(\omega)$. Les fréquences sont aussi indiquées dans chaque graphique.

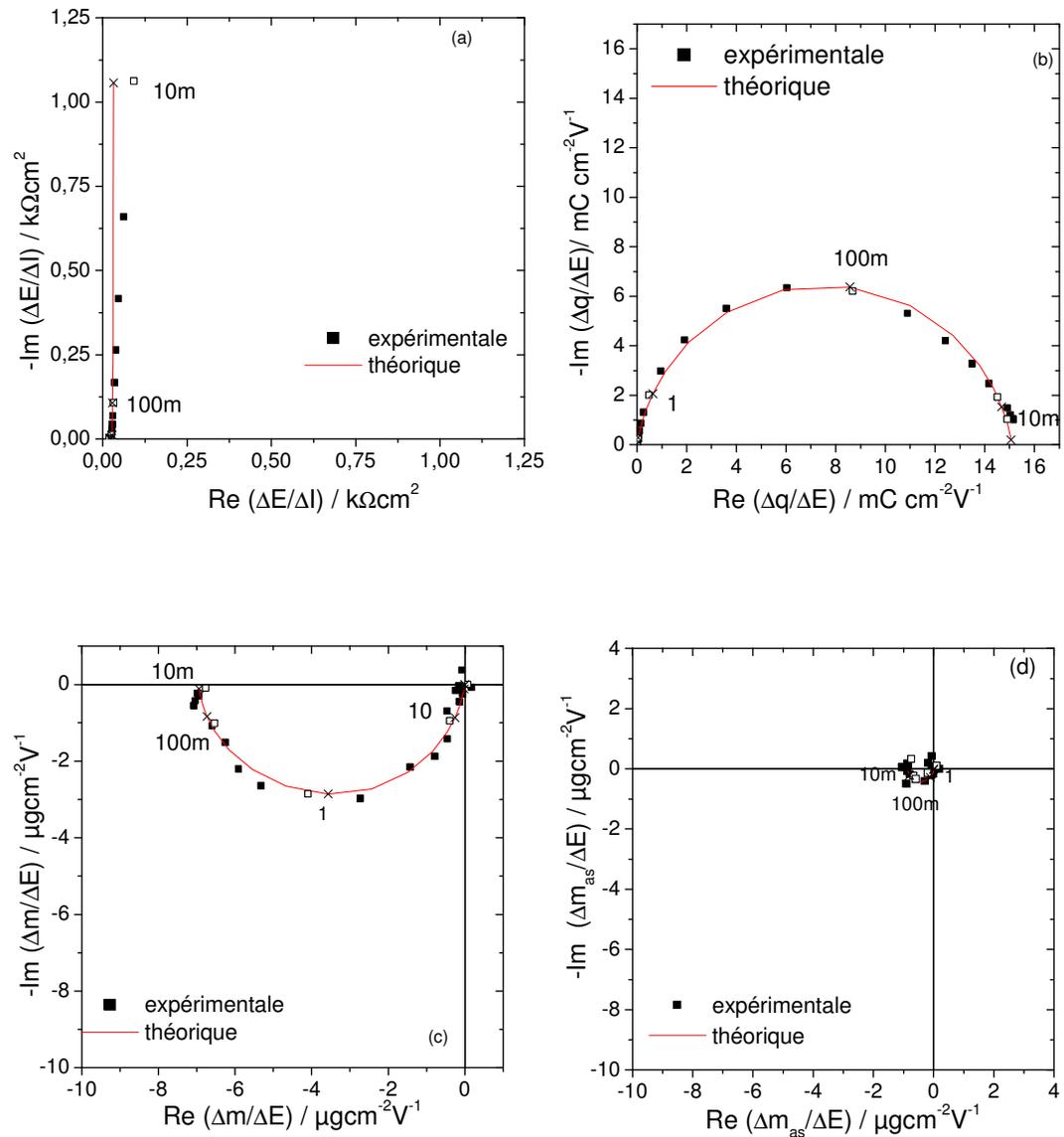


Figure 5 : Les différentes fonctions de transfert obtenues pour une électrode Au/BP/PVC à +0,05 V vs ECS dans KCl 0,1 M. a) impédance électrochimique, $\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega)$, b) fonction de transfert charge/potential $\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega)$, c) fonction de transfert électrogravimétrique $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$ et d) fonction de transfert électrogravimétrique partielle, $\frac{\Delta m_{\text{as}}}{\Delta E}(\omega)$. Les fréquences sont indiquées dans chaque graphique.

Comme nous pouvons le constater, pour toutes les fonctions de transfert, nous avons un bon accord entre les courbes théoriques et les données expérimentales non seulement en terme de forme mais aussi en terme de fréquences.

Les informations que nous pouvons obtenir seul par le diagramme d'impédance électrochimique ne concernent que le type de processus cinétique qui a lieu à l'interface membrane/solution. Ainsi, dans le diagramme 4a de l'impédance électrochimique, $\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega)$, nous observons aux hautes fréquences une boucle capacitive qui correspond à la résistance de la membrane au transfert ionique. Aux basses fréquences, nous constatons une droite qui monte verticalement correspondant au transfert ionique entre la membrane PVC et la solution. Il est à noter qu'aucune partie du graphique ne présente une droite inclinée de 45° ce qui affirme qu'il n'y a pas de phénomènes limitant tel que la diffusion ce qui était l'hypothèse du départ pour le développement du modèle. Par ce graphique, nous ne pouvons pas tirer plus de conclusions concernant la nature des espèces impliquées aux phénomènes.

Calculée à l'impédance électrochimique, la fonction de transfert charge/potentiel, $\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega)$, ne peut que nous fournir des informations sur le nombre des espèces chargées participant aux phénomènes ayant lieu à l'interface membrane/solution. L'apparition d'une seule boucle dans le diagramme de la figure 4b indique qu'il n'y a qu'une seule espèce chargée, c'est-à-dire un ion, qui s'insère dans la membrane. A cette étape, nous ne pouvons pas savoir s'il s'agit d'un anion ou d'un cation ou avoir plus d'informations sur la participation du solvant. En revanche, la fonction de transfert électrogravimétrique peut nous apprendre sur la nature de chacune des espèces s'insérant ou s'expulsant dans/de la membrane PVC. Il faut néanmoins souligner que les deux premières fonctions de transfert nous permettent de calculer les paramètres K_i et G_i pour chacune des espèces participant (ici il s'agit d'une seule espèce). Ces deux paramètres permettent par la suite et à l'aide de la fonction de transfert $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$, de calculer la masse molaire des espèces participant, en d'autres mots ils permettent l'identification des ions par leur masse molaire. Cela est un avantage important de cette technique car elle se transforme en un puissant outil analytique.

La fonction de transfert électrogravimétrique, $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$, contient des informations d'une part, concernant la nature de l'ion impliqué lors des phénomènes d'insertion (ou d'expulsion) dans la membrane PVC et d'autre part, elle nous indique si le solvant joue un rôle actif. Nous pouvons déterminer la nature de l'ion d'après la localisation de la boucle sur le plan complexe. Le diagramme de la figure 4c montre une boucle située dans le troisième quadrant ce qui signifie que l'espèce considérée est un cation (voir ch II§5.3). Pour cette espèce nous avons calculé une masse molaire de 39 g mol⁻¹ ce qui correspond

exactement au potassium, K^+ . Généralement, une seule boucle indique qu'il y a qu'une seule espèce qui s'insère dans la membrane. Néanmoins, parfois il est possible que deux demi-cercles ne soient pas bien distincts. Par exemple, quand la participation du solvant est minimale, la boucle correspondant à son insertion/expulsion dans/de la membrane est petite comparée à celle de l'ion. Dans ces cas, lors de l'ajustement de la courbe théorique $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$ à celle de l'expérience, nous constatons que seule l'implication d'un ion n'est pas suffisante pour obtenir un bon accord entre la théorie et les données expérimentales. Il faut donc prendre en compte la contribution du solvant libre. Parallèlement, nous avons calculé les fonctions de transfert électrogravimétriques partielles $\frac{\Delta m_{as}}{\Delta E}(\omega)$ et $\frac{\Delta m_{cs}}{\Delta E}(\omega)$, d'où la contribution du cation ou de l'anion est éliminée respectivement. Nous ne pouvons pas calculer des fonctions de transfert partielles pour chaque espèce séparément. Pourtant, ces graphiques permettent de conclure quant à la participation du solvant même si celle-ci est faible et pas bien distincte dans le diagramme de la fonction de transfert électrogravimétrique globale, $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$. D'après le diagramme de la figure 4d, en éliminant la contribution du cation, un seul demi-cercle est obtenu et correspond au solvant. Il est évident, par le diamètre de la boucle, que la contribution du solvant est beaucoup plus faible par rapport à celle du cation. De plus, le fait que aucune boucle n'apparaît dans le quatrième quadrant indique l'absence de la participation d'un anion comme indiqué également par la fonction de transfert charge/potentiel $\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega)$.

Examinons maintenant la réponse de l'électrode au potentiel de +0,05 V vs ECS (fig. 5). A première vue, les diagrammes sont semblables à ceux présentés précédemment et le comportement de l'électrode ne change pas radicalement. En effet, le diagramme de l'impédance électrochimique, $\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega)$, (fig. 4a) est constitué par la boucle capacitive hautes fréquences, correspondant à la résistance de la membrane au transfert de charge et par une droite verticale caractérisant le transfert ionique. Tout comme dans le cas précédent, le diagramme de la fonction de transfert charge/potentiel, $\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega)$, (fig.4c) contient une seule boucle correspondant à un seul ion qui ne peut pas être identifiée à ce stade.

En comparant les graphiques de la figure 4c à ceux de la figure 5c nous constatons à nouveau l'insertion prioritaire du cation avec une masse molaire de 39 g mol^{-1} . Donc, l'électrode répond aux ions potassium aux deux potentiels examinés ici et aussi à tous les potentiels étudiés dans une gamme de +0,35 à -0,05 V vs ECS. Pour des potentiels plus cathodiques la réponse devient faible et les mesures sont difficiles aux très basses

fréquences (1 mHz). Pour des potentiels au delà de -0,10 V vs ESC aucune réponse électrogravimétrique n'a été obtenue.

Quant au solvant, d'après la figure 5c, un bon accord entre la courbe théorique et les données expérimentales est obtenu lorsque la contribution du solvant est prise en compte. Nous sommes donc dans le même cas que celui étudié auparavant au potentiel +0,30 V vs ESC.

Enfin, la fonction de transfert électrogravimétrique partielle anion/solvant, $\frac{\Delta m_{as}}{\Delta E}(\omega)$ confirme la participation du solvant au processus à l'interface membrane/solution. Sa participation comparée à celle du cation est faible mais toujours existante.

Nous constatons que le solvant joue, en effet, un rôle important et peut influencer la réponse d'une électrode sélective. Un tel comportement, impliquant le solvant, n'a pas été observé lors des mesures avec une électrode ne contenant que le film de bleu de Prusse nu³ (sans la membrane PVC). Ce résultat confirme que la membrane PVC n'est pas tout à fait hydrophobe et que le solvant intègre sa structure participant ainsi à la réponse de l'électrode vis-à-vis des ions potassium. En outre, il a été trouvé³ par la même technique, qu'un film de bleu de Prusse nu est aussi sensible aux ions H₃O⁺ qui pénètrent sa structure comme les ions potassium. Le paramètre déterminant le quel de ces ions entre dans le film est le potentiel. Dans notre cas, où une membrane PVC couvre le film de bleu de Prusse, aucune sensibilité vis-à-vis de l'ion H₃O⁺ n'a été constatée. Cela signifie que la membrane protège le bleu de Prusse vis-à-vis de cet ion et donc elle le rend moins sensible aux variations du pH de la solution électrolytique.

Puisque les diagrammes des fonctions de transferts montrent un comportement assez uniforme dans la gamme de potentiel étudiée, la manière dont le potentiel influence la réponse et le comportement de notre électrode peut être mis en évidence par les diagrammes des figures 6,7 et 8. Afin de représenter de manière globale le comportement de l'électrode sur toute cette gamme des potentiels, nous construisons le graphique de la figure 6 qui représente la variation du paramètre cinétique K_c de la réaction d'insertion de l'ion potassium dans la membrane PVC en fonction du potentiel. Dans le même graphe le même paramètre K_s pour le solvant est aussi représenté. Nous rappelons que ce paramètre ont été calculé à l'aide de l'impédance électrochimique, $\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega)$, de la fonction de transfert charge/potentiel, $\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega)$ et par ajustement des courbes théoriques sur le diagramme de la fonction de transfert électrogravimétrique, $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$.

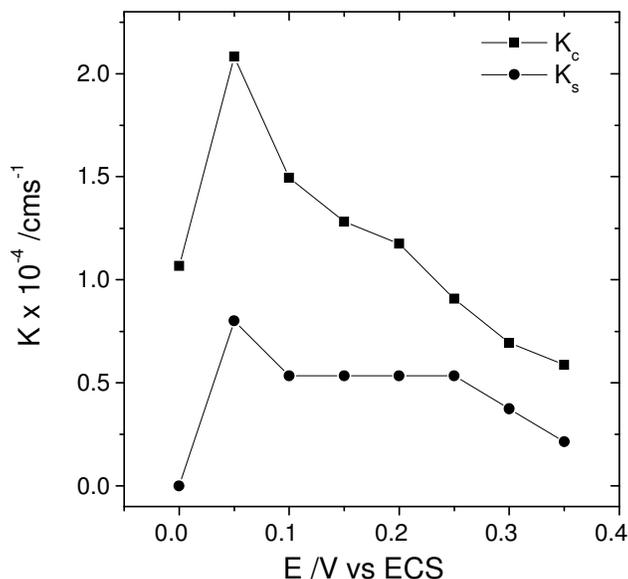


Figure 6: Variation du paramètre cinétique K pour le cation et le solvant, en fonction du potentiel.

D'après la figure 6, nous pouvons conclure quant à l'influence du potentiel sur la cinétique d'insertion du cation et du solvant dans la membrane. Dans un premier temps nous constatons que la cinétique d'insertion du cation est supérieure à celle du solvant pour tous les potentiels étudiés. Ceci est aussi visible directement sur les graphiques de la fonction de transfert électrogravimétrique, $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$ (fig. 4c et 5c) car la boucle correspondant au solvant est à plus basse fréquences que celle du cation. Dans un deuxième temps, nous remarquons une augmentation de la vitesse d'insertion lors que le potentiel diminue. A +0,05 V vs ECS il atteint son maximum. En dessous de cette valeur la participation du solvant est nulle ainsi que les réponses vis-à-vis du potassium plus faibles. Nous n'avons pas pu obtenir des réponses en dessous -0,05 V vs ECS.

La figure 7 montre la variation du rapport $\frac{G_i}{K_i}$ en fonction du potentiel. Ce rapport, correspond à la dérivé de la loi d'insertion (voir ch.II §5.1), $\frac{dC_i}{dE}$.

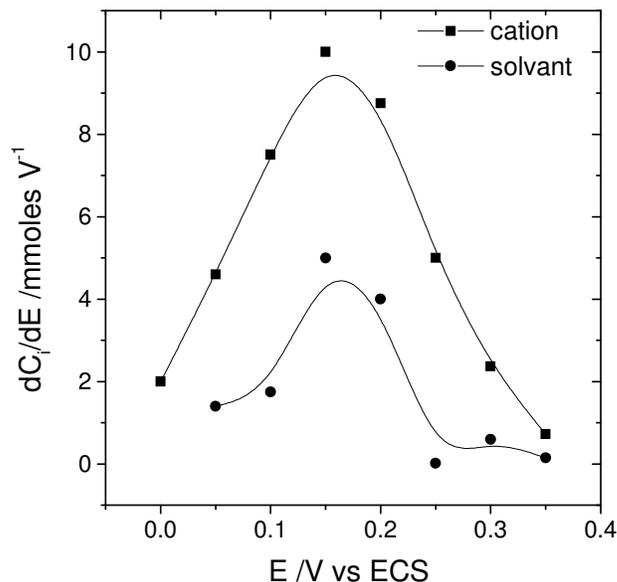


Figure 7 : Variation de la dérivé de la loi d’insertion en fonction du potentiel pour le cation et le solvant.

Un maximum de sensibilité a été obtenu pour un potentiel de $+0,15 \text{ V vs ECS}$. Cela correspond au potentiel d’équilibre dans $\text{KCl } 0,1 \text{ M}$ et vs ECS .

Afin de mieux exploiter ces résultats nous pouvons intégrer le $\frac{dC_i}{dE}$ pour obtenir directement la variation de la concentration en fonction du potentiel. La figure 8 montre la variation de la concentration ΔC_i , en fonction du potentiel pour chacune de deux espèces: cation, solvant. Ces courbes sont obtenues par intégration de la loi d’insertion et nous informent sur les quantités mises en joue des espèces participantes. Les quantités de solvant participant sont inférieures à celles du cation. Les courbes (isothermes) approchent une valeur constante qui correspond à la quantité $C_{i\text{max}}$. Comme nous l’avons vu dans le chapitre II le $C_{i\text{max}}$ correspond au maximum de sites libres dans la membrane capables d’accepter l’espèce i . Par conséquent la quantité de solvant pouvant s’insérer dans la membrane peut être déterminé à l’aide du graphique et elle est égale à $0,40 \text{ mM}$.

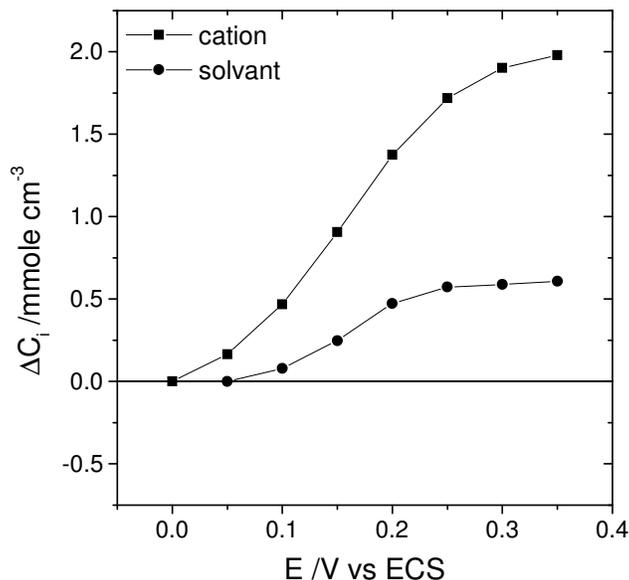


Figure 8 : Variation de la concentration des espèces insérées dans la membrane en fonction du potentiel.

2.3.2 Influence de la concentration de la solution électrolytique

Comme nous l'avons vu, l'électrode de structure Au/BP/PVC ne donne pas une réponse potentiométrique Nernstienne. Pour cela une étude aux concentrations plus faibles pourrait être utile afin de mieux comprendre son mécanisme de fonctionnement.

La figure 9 montre les quatre fonctions de transfert $\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega)$, $\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega)$, $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$ et $\frac{\Delta m_{as}}{\Delta E}(\omega)$ dans deux concentrations différentes en KCl à +0,20 V vs ECS. Dans les mêmes graphiques nous avons également superposés les courbes théoriques qui restent en bon accord avec les résultats expérimentaux dans les deux concentrations étudiées tant en terme de forme qu'en terme de fréquences. Le tableau II donne la valeur de paramètres utilisés pour ajuster les courbes théoriques sur les données expérimentales.

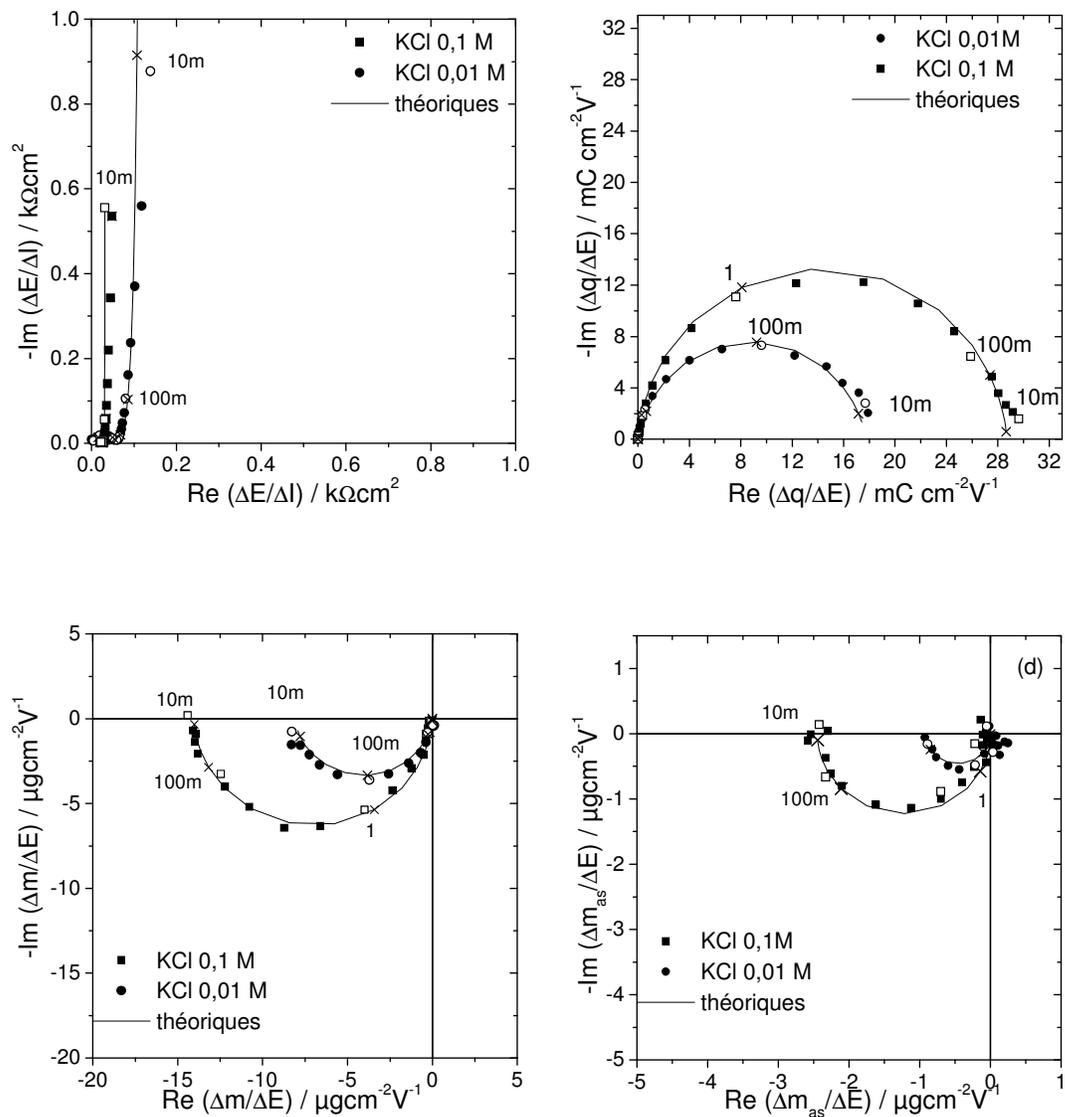


Figure 9 : Les différentes fonctions de transfert obtenues pour une électrode Au/BP/PVC à +0,20 V vs ECS dans KCl 0,1 M et dans KCl 0,01M. a) impédance électrochimique, $\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega)$, b) fonction de transfert charge/potentiel $\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega)$, c) fonction de transfert électrogravimétrique $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$ et d) fonction de transfert électrogravimétrique partielle, $\frac{\Delta m_{\text{as}}}{\Delta E}(\omega)$. Les fréquences sont indiquées dans chaque graphique.

Tableau II : Valeurs de différents paramètres obtenues par ajustement des courbes théoriques aux données expérimentales. Electrode Au/BP/PVC à +0,20 V vs ECS et pour $d_{\text{film}}=0,34\mu\text{m}$.

paramètre	Valeurs utilisées pour l'ajustement à +0,20 V vs ECS	
	KCl 0,1 M	KCl 0,01 M
$K_c / \text{cm s}^{-1}$	$1,175 \cdot 10^{-4}$	$2,35 \cdot 10^{-5}$
$G_c / \text{mol s}^{-1}\text{cm}^{-2} \text{V}$	$1,028 \cdot 10^{-6}$	$1,269 \cdot 10^{-7}$
$K_s / \text{cm s}^{-1}$	$5,341 \cdot 10^{-5}$	$7,477 \cdot 10^{-6}$
$G_s / \text{mol s}^{-1}\text{cm}^{-2} \text{V}^{-1}$	$2,136 \cdot 10^{-7}$	$1,122 \cdot 10^{-8}$
$m_c / \text{g mol}^{-1}$	39	
$m_s / \text{g mol}^{-1}$	18	

Le diagramme 9a de l'impédance électrochimique, $\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega)$, est composé dans les deux concentrations de la boucle capacitive et de la ligne verticale aux basses fréquences. Le diamètre de la première boucle haute fréquence, est plus important dans KCl 0,01M ce qui signifie que la résistance de la membrane au transfert de charge est plus élevée. La droite verticale caractérise le transfert ionique à l'interface membrane/solution. Dans aucun des cas étudiés nous n'avons observé aux moyennes et basses fréquences une droite inclinée à 45° ce qui signifie qu'il n'y a pas de phénomènes limitant comme la diffusion.

La fonction de transfert charge/potentiel, montré sur la figure 9b, $\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega)$, indique à nouveau qu'il n'y a qu'une seule espèce chargée qui s'insère dans la membrane quelque soit la concentration de la solution électrolytique étudiée. Cette espèce est un cation comme nous indique le diagramme 9c de la fonction de transfert électrogravimétrique, $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$. Ces diagrammes montrent également que dans la solution de KCl 0,1 M la masse impliquée aux phénomènes est beaucoup plus importante que celle obtenue dans une solution KCl 0,01 M. Nous pourrions donc, penser que cette différence est due uniquement au cation puisque sa concentration est plus élevée. Pourtant, la contribution de solvant n'est dans aucun cas négligeable. Le graphique de la figure 9d, de la fonction de transfert électrogravimétrique partielle, $\frac{\Delta m_{\text{as}}}{\Delta E}(\omega)$, met en évidence la participation du solvant. Nous pouvons y constater que sa contribution est beaucoup plus importante dans la solution de plus forte concentration.

En utilisant les graphiques suivants (figures 10,11), nous pouvons également obtenir des informations concernant le comportement de l'électrode sur toute la gamme de potentiels

étudiés. Les courbes de la figure 10 par exemple nous indiquent que la vitesse d'insertion du cation ou encore du solvant atteint une valeur maximale lorsque le potentiel est autour du potentiel d'équilibre. La figure 11, qui regroupe la variation de la concentration dans la membrane du cation et du solvant, montre clairement que la participation du solvant est fortement influencé par la concentration externe de la solution ce qui n'est pas le cas pour le cation puisque les deux isothermes correspondant au cation sont très proches pour les deux concentrations.

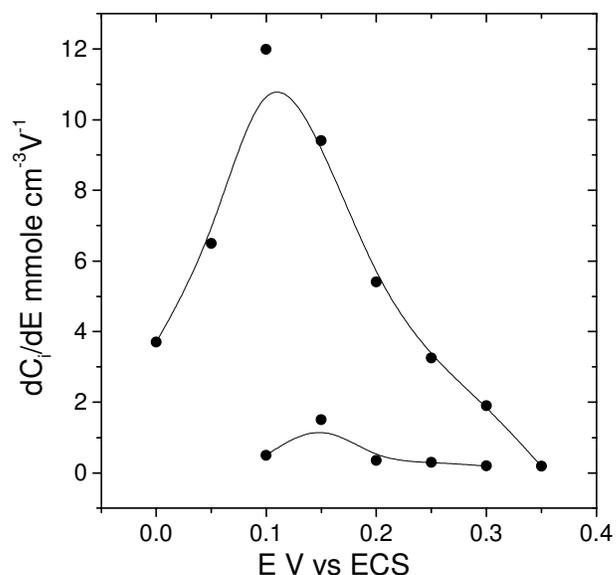


Figure 10 : Dérivé de la loi d'insertion du cation et du solvant.

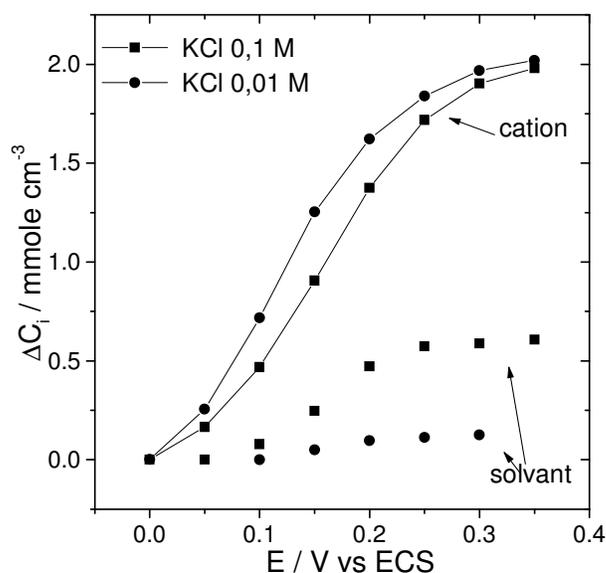


Figure 11 : Variation de la concentration des espèces (cation et solvant) dans la membrane en fonction du potentiel.

3. Electrodes Au/polypyrrole/PVC

3.1 Potentiométrie

3.1.1 Influence de l'ion dopant

Nous avons vu dans le chapitre I que le comportement du polypyrrole peut varier en fonction de l'ion dopant. Il est intéressant donc de voir si ces changements du comportement du pPy peuvent aussi influencer la réponse potentiométrique d'une électrode sélective ayant un film de polypyrrole comme contact interne.

Dopage aux ions Cl⁻

Examinons tout d'abord les réponses obtenues par une électrode de structure :



où le polypyrrole est dopé avec l'ion chlorure (Cl⁻) et qui a été conditionnée pendant 24 h dans une solution de KCl 0,1 M. La figure 12 montre la courbe d'étalonnage.

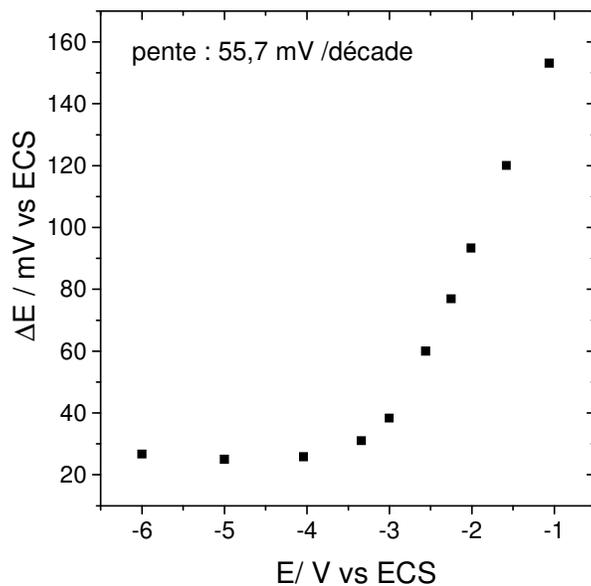


Figure 12 : Courbe d'étalonnage potentiométrique d'une électrode de structure Au/pPy-Cl/PVC conditionnée 24 h.

La pente de la droite est égale à 55,7mV/décade, ce qui indique un comportement quasi Nernstien. La limite de la détection est le point d'intersection de cette droite avec l'axe des x ce qui nous donne une valeur de $5 \cdot 10^{-4}$ M. La limite est plus faible par rapport aux valeurs d'une électrode sélective classique contenant la même membrane mais en structure liquide. Ceci est en accord avec la majorité de travaux paru dans la littérature.

Des mesures chronopotentiométriques sur la même électrode aident à évaluer la stabilité de la réponse de l'électrode dans le temps ainsi que le temps de réponse. La figure 14 montre l'étalonnage :

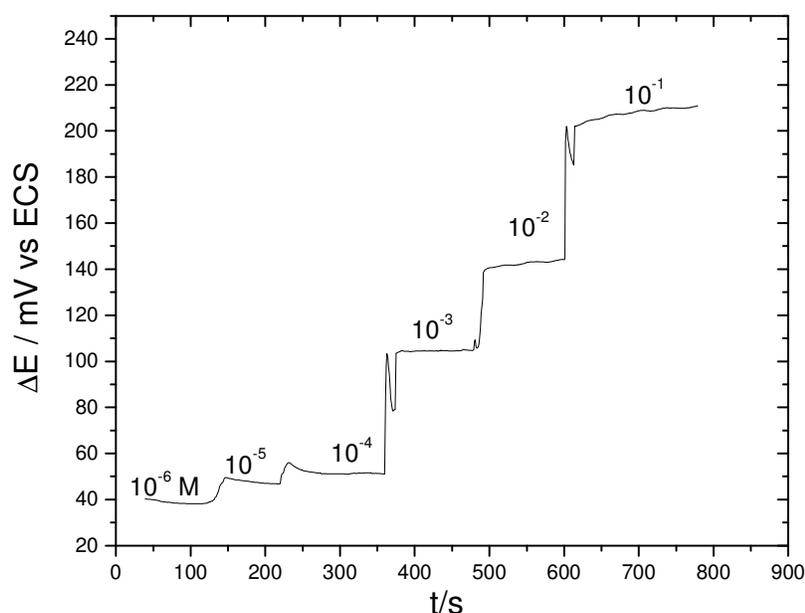


Figure 13 : Evolution du potentiel d'équilibre avec le temps lors d'un dosage aux ions K⁺.

D'après le graphique de la figure 13 nous remarquons une bonne stabilité de potentiel d'équilibre ainsi qu'un temps de réponse court. En calculant la pente correspondante nous trouvons une valeur de 56 mV/ décade très proche à celle donné par la potentiométrie classique.

Dopage au ion DS⁻

Dans la littérature, la plupart des travaux sur ces systèmes utilisent du polypyrrole dopé avec un anion de taille beaucoup plus importante⁴ que le du chlore, comme des tensioactifs. Nous avons ainsi utilisé un tel anion, le dodecylsulfate, DS⁻. La courbe

d'étalonnage dans ce cas est représentée sur la figure 14 pour une électrode conditionnée pendant 1h dans une solution de KCl 0,1M.

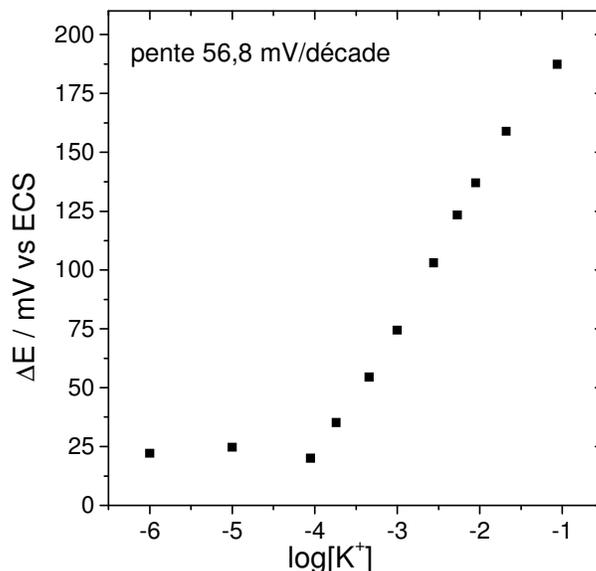


Figure 14 : Courbes potentiométriques d'une électrode de structure Au/ppy-DS/PVC

La pente de la droite est égale à 56,8mV/décade ce qui correspond à une réponse quasi-Nernstienne. Dans le même temps la réponse est améliorée par rapport à celle obtenue avec l'électrode dopée aux ions Cl^- . Un autre avantage de cette électrode est sa limite de détection qui descend à une valeur rapprochant celle des électrodes à structure liquide et égale à $8 \cdot 10^{-5}$ M KCl. Cette différence est probablement liée au fait que le polypyrrole nu dopé avec un anion de petite taille tel que le Cl^- , est principalement sensible aux anions. En revanche, lorsque le polypyrrole est dopé avec un anion de taille importante (DS^-) sa structure peut également acceptée de cations (voir aussi chapitre I). D'ailleurs, il a été prouvé qu'une membrane ne contenant ni ionophore ni sites ioniques présente une pente proche de 50 mV/décade dans le KCl ce qui indique qu'elle détecte probablement des anions⁵. Cela renforce l'hypothèse que des anions chlorures s'insèrent dans la membrane afin de compenser la charge du polypyrrole, provoquant une diminution de la pente et remontant la limite de détection aux plus fortes concentrations.

Une autre différence assez importante qui ne résulte pas de ces digrammes est le temps de prétraitement de la membrane avant que celle-ci ne donne les réponses souhaitées. Dans le cas d'une électrode contenant les ions chlorure, l'électrode a été conditionnée pendant plus de 24h tandis que celle avec les DS^- n'a exigé que une seule heure de prétraitement. Cela

est un avantage très important dont nous allons parler de manière plus exhaustive dans le paragraphe suivant.

Les autres paramètres caractérisant l'électrode ne diffèrent pas. Une stabilité du potentiel d'équilibre et un temps de réponse court caractérisent ce capteur.

Tableau III : Récapitulatif des paramètres caractérisant une électrode de configuration Au/ppy/PVC

Ion dopant le pPY	Pente	Limite de détection	Temps de réponse	Temps de cond.	Stabilité
Cl ⁻	55 mV	$4 \cdot 10^{-4}$	50 s	+24 h	bonne
DS ⁻	57 mV	$8 \cdot 10^{-5}$	35 s	1-2 h	Très bonne

En résumé, quelque soit l'anion dopant l'électrode répond de façon quasi Nernstienne. L'avantage du dopage avec l'anion de type tensioactif est que l'électrode ne nécessite pas un très long conditionnement ce qui simplifie son élaboration et son utilisation.

3.1.2 Influence du conditionnement

Dans le chapitre III, nous avons parlé de l'influence du conditionnement sur les réponses potentiométriques d'une électrode sélective à membrane. En effet, cette étape peut influencer de manière très importante la réponse de l'électrode. Examinons donc le cas d'une électrode de polypyrrole dopé aux ions chlorure.

La figure 15 montre les courbes d'étalonnage d'une électrode de configuration Au/ppy-Cl/PVC pour différents temps de conditionnement dans un solution de KCl 0,1 M.

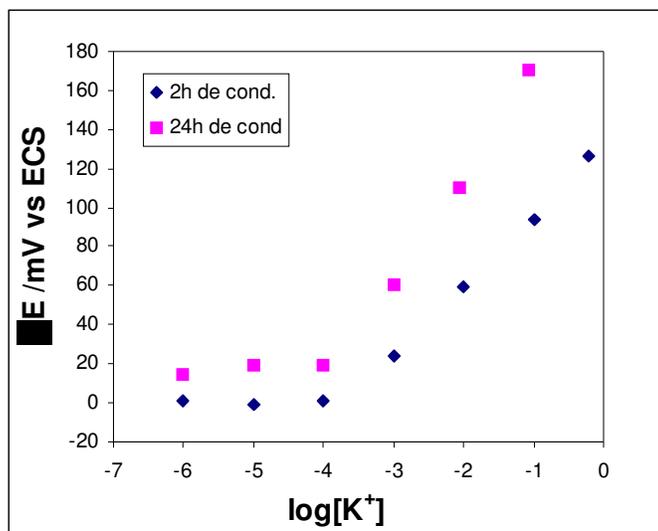


Figure 15 : Courbes d'étalonnage d'une électrode Au/ppy-Cl/PVC pour un temps de conditionnement de (♦) 2 heures et (■) 24 heures.

La pente de chacune de courbes est de 31,4 mV/décade pour l'électrode conditionnée 2h et 51,6 mV/décade pour celle conditionnée 24 h. Il est donc évident que le prétraitement de l'électrode est indispensable afin obtenir une réponse quasi Nernstienne. Il faut noter qu'une électrode fraîchement préparée qui n'a pas du tout été conditionnée donne des réponses très instables et par conséquent aucune mesure potentiométrique n'a pu être obtenue.

Contrairement à cette électrode, celle dopée avec les DS^- n'est pas influencée autant par le conditionnement. Une durée de 1 à 2 heures semble être suffisante pour obtenir une réponse satisfaisante.

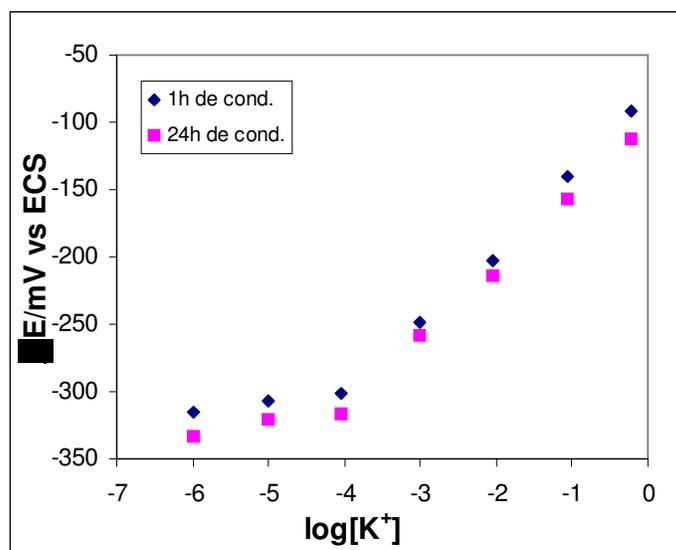


Figure 16 : Courbes d'étalonnage d'une électrode Au/ppy-DS/PVC pour un temps de conditionnement de (♦) 1 heure et (■) 24 heures.

Le tableau II résume les valeurs de la pente pour chacune des électrodes étudiées.

Tableau IV : Valeur de la pente de chaque courbe d'étalonnage de la figure 15 et de la figure 16

Cl ⁻		DS ⁻	
2h	31,4 mV	1h	56 mV
24h	1,6 mV	24h	57 mV

Ces résultats montrent l'importance du prétraitement de la membrane et la durée de celui-ci. La question qui se pose est pourquoi dans l'un des cas le conditionnement est indispensable et pas au deuxième. La réponse se trouve probablement dans le fait que le polypyrrole dopé aux ions Cl⁻ est sensible aux anions⁶ initialement et pas aux cations. Il est possible que durant le conditionnement le polypyrrole accumule un taux important d'anions pour compenser les centres positivement chargés créés lors de l'électropolymérisation. En revanche, la présence des anions DS⁻ fait que le polypyrrole est capable d'accepter des cations, ce qui n'est pas contradictoire avec le besoin d'échange des ions potassium avec le film PVC.

D'après ces résultats, il est évident que le rôle du contact interne n'est pas passif. Il ne sert pas uniquement de transducteur du signal ionique en signal électronique. Il participe

activement au processus et il peut influencer la réponse de l'électrode de manière significative.

3.1.3 Sélectivité

La sélectivité des capteurs ioniques est un paramètre déterminant de leur qualité ainsi que de leur domaine d'utilisation. Nous avons testé la sélectivité vis-à-vis les ions sodium et lithium les deux ions les plus susceptibles d'interférer avec la membrane contenant la valinomycine comme ionophore.

En utilisant la méthode de l'interférant fixe nous avons étalonné nos électrodes Au/ppy/PVC dans une gamme concentration 10^{-6} et 10^{-1} M en KCl tout en conservant la concentration de l'ion interférant fixée à 0,1 M. Nous avons utilisé les sels chlorés (LiCl et NaCl). Les réponses sont Nernstiennes et par conséquent nous pouvons utiliser l'équation de Nikolsky-Eisenmann pour évaluer les coefficients de sélectivité. Le tableau suivant inclut les valeurs de ces coefficients ainsi que la pente obtenue expérimentalement lors de la calibration en présence de l'interférant.

Tableau V : Coefficients de sélectivité de l'électrode Au/ppy-Cl/PVC et la pente obtenue expérimentalement.

Ion interférant	$\log K_{ij}$	pente mV/décade
Li ⁺	-3,07	54,6
Na ⁺	-2,69	49,8

La forme logarithmique de coefficients est souvent employée dans la littérature. L'ion Na⁺ interfère plus que le Li⁺ ce qui est plutôt attendu étant donné la plus petite taille du lithium, inadapté pour s'insérer dans la cavité de la valinomycine et de se complexera celle-ci. Nous pouvons donc établir un ordre de sélectivité pour notre électrode de $K^+ > Na^+ > Li^+$.

3.2 Electrogravimétrie

Avant toute mesure, nous étudions la structure Au/ppy/PVC par voltammétrie cyclique afin de vérifier que la structure reste électroactive même sous la couche de PVC. La figure 17 montre le voltammogramme obtenu lors d'un balayage entre -1,4 et +0,6 V vs ECS à une vitesse de balayage de 100 mV/s dans KCl 0,1 M.

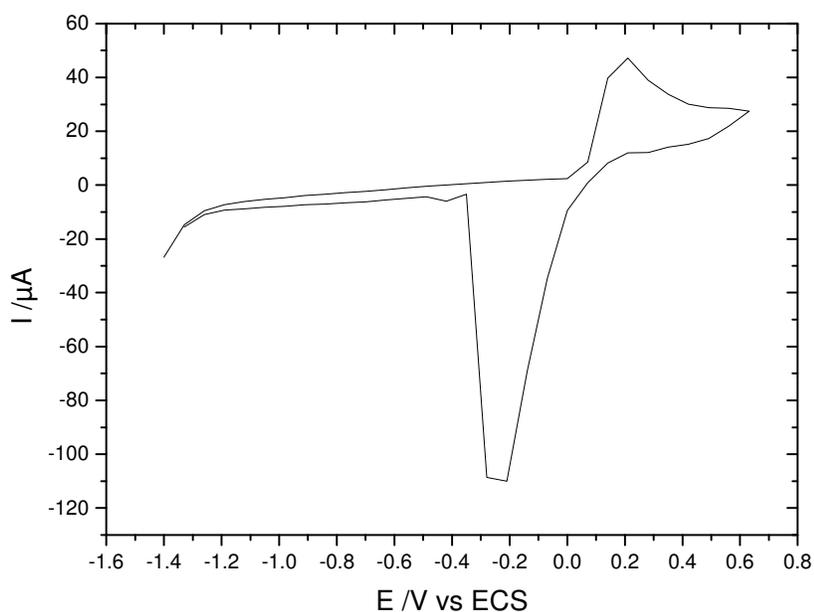


Figure 17 : Voltammogramme d'une électrode de structure Au/ppy/PVC.

En effet, nous obtenons un voltammogramme décrivant le comportement du polypyrrole sous influence du potentiel ce qui confirme l'électroactivité de la structure.

3.2.1 Influence du potentiel

Afin d'étudier le comportement de l'électrode et l'influence du potentiel nous utilisons une électrode qui a été conditionnée pendant 48 h dans une solution de KCl 0,1 M. La gamme de potentiels étudiés s'étend de -0,45 V à 0 V vs ECS. Pour les potentiels anodiques les phénomènes sont très lents et nous ne pouvons pas obtenir des mesures fiables à très basse fréquence. Les figures 18 et 19 montrent respectivement les fonctions de transfert obtenues à -0,45 V vs ECS et à -0,10 V vs ECS. Les paramètres utilisés pour l'ajustement des courbes théoriques sont donnés dans le tableau V.

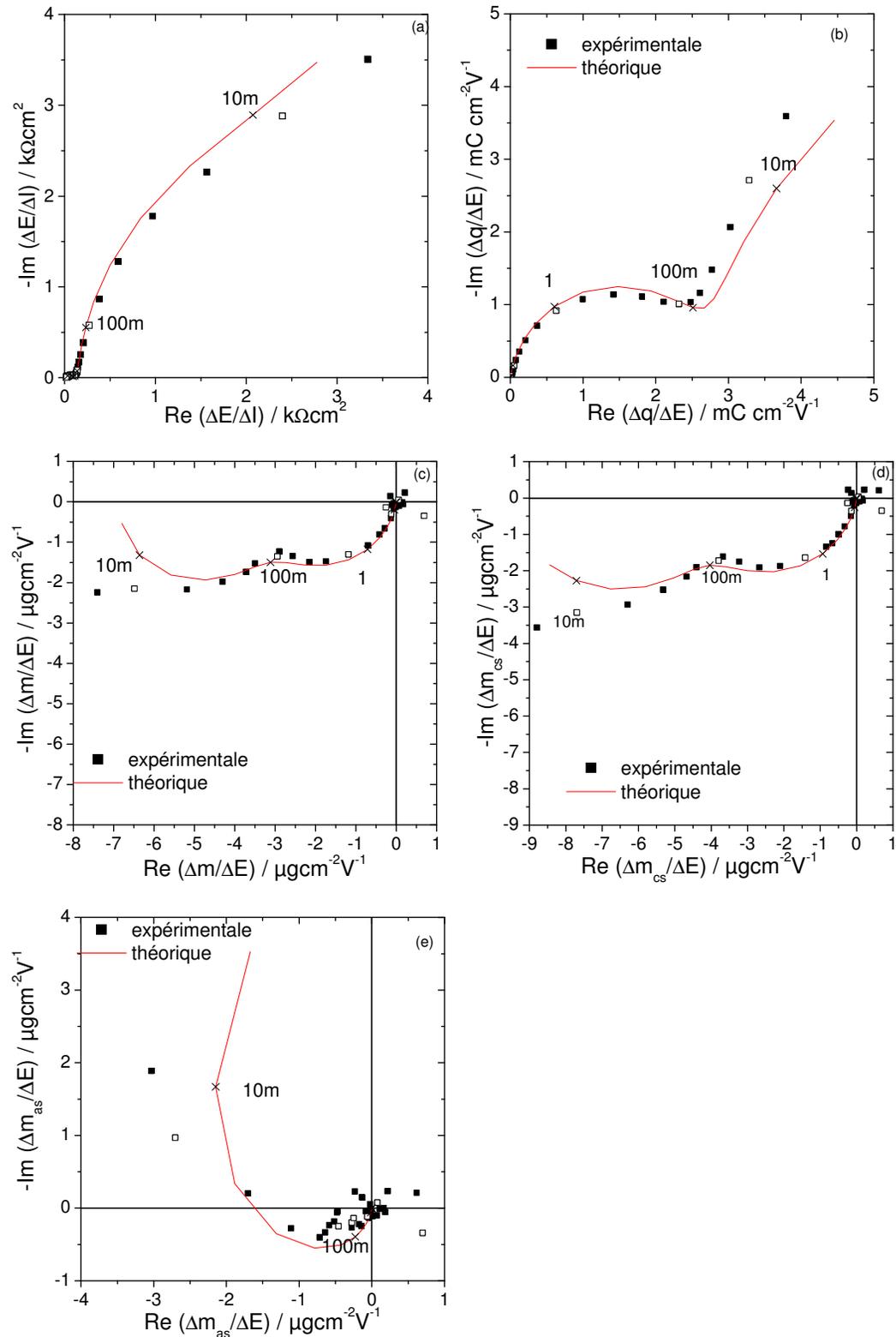


Figure 18 : Fonctions de transfert d'une électrode Au/ppy/PVC à -0,45V vs ESC dans KCl 0,1M : a) impédance électrochimique, b) fonction de transfert charge/potentiel c) fonction de transfert électrogravimétrique, d) et e) fonctions de transfert électrogravimétriques partielles .

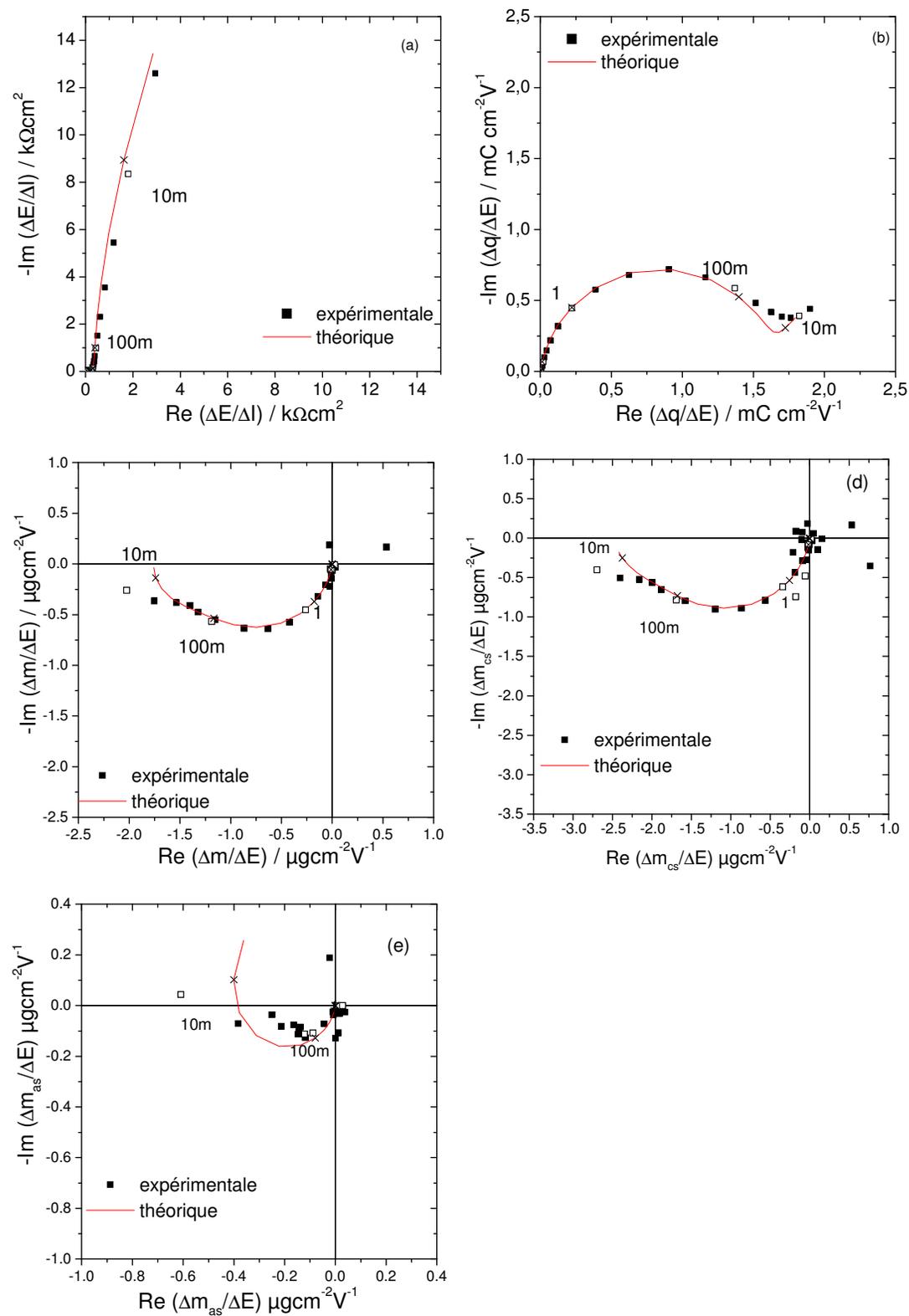


Figure 19 : Fonctions de transfert d'une électrode Au/ppy/PVC à -0,10V vs ESC dans KCl 0,1M : a) impédance électrochimique, b) fonction de transfert charge/potential c) fonction de transfert électrogravimétrique, d) et e) fonctions de transfert électrogravimétriques partielles .

Tableau VI : Valeurs de différentes paramètres utilisées pour l'ajustement. Electrode Au/ppy/PVC. $d_{\text{film}}=0,4\mu\text{m}$.

Paramètre	Valeurs utilisées pour l'ajustement dans KCl 0,1 M	
	-0,45 V vs ESC	-0,10 V vs ECS
$K_c / \text{cm s}^{-1}$	$9,425 \cdot 10^{-5}$	$6,912 \cdot 10^{-5}$
$G_c / \text{mol s}^{-1}\text{cm}^{-2} \text{V}^{-1}$	$5,325 \cdot 10^{-8}$	$2,972 \cdot 10^{-8}$
$K_a / \text{cm s}^{-1}$	$1,257 \cdot 10^{-6}$	$6,283 \cdot 10^{-7}$
$G_a / \text{mol s}^{-1}\text{cm}^{-2} \text{V}^{-1}$	$-1,131 \cdot 10^{-9}$	$-2,199 \cdot 10^{-10}$
$K_s / \text{cm s}^{-1}$	$5,027 \cdot 10^{-5}$	$9,425 \cdot 10^{-6}$
$G_s / \text{mol s}^{-1}\text{cm}^{-2} \text{V}^{-1}$	$3,267 \cdot 10^{-8}$	$7,540 \cdot 10^{-9}$
$m_c / \text{g mol}^{-1}$	$39 + 18 n / n=3$	$39 + 18 n / n=2$
$m_a / \text{g mol}^{-1}$	35,5	
$m_s / \text{g mol}^{-1}$	18	

La différence de comportement avec l'électrode à base de le bleu de Prusse comme contact interne peut être remarquée dès la première vue de ces graphiques. Il est donc évident que le contact interne influence de manière déterminante la réponse et le comportement de l'électrode en contact avec la solution électrolytique.

Examinons tout d'abord les graphiques de la figure 18. Dans chaque diagramme un bon accord entre les courbes théorique et les résultats expérimentaux a été obtenu au niveau de la forme de différentes fonctions de transfert et des fréquences. L'impédance électrochimique, $\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega)$, montré sur la figure 18a est composée de la boucle capacitive haute fréquence caractérisant la résistance de la membrane au transfert de charge. Aux basses fréquences une partie quasi verticale indique un transfert ionique à l'interface membrane/solution. Nous ne pouvons pas extraire d'autres informations de ce graphique à part le fait que aucune droite de 45° n'a été observée aux moyennes et basses fréquences. Cela indique qu'il n'y pas de phénomènes de diffusion couplées au transfert ionique.

La fonction de transfert charge/potentiel, $\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega)$, représentée sur la figure 18b, est composée de deux boucles ce qui signifie qu'il y a deux espèces chargées qui participent aux phénomènes à l'interface, donc deux ions, , sont impliqués. A l'aide de ces deux premières fonctions de transfert nous avons pu calculer les paramètres K_i et G_i pour chacun des ions.

La figure 18c montre la fonction de transfert électrogravimétrique, $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$. C'est avec ce diagramme que nous pouvons identifier le quel les deux ion et évaluer la contribution du solvant. La localisation de la boucle haute fréquence dans le troisième quadrant indique que l'ion qui s'insère le plus rapidement dans la membrane est le cation. La masse molaire de ce cation peut être calculée à cette étape et ainsi l'espèce considérée est identifiée. En ajustant la boucle théorique à la réponse expérimentale, nous obtenons un bon accord pour une masse molaire égale à 93 g mol^{-1} . Cependant, aucune espèce présente dans la solution électrolytique ne correspond à cette valeur. Nous devons donc considérer que le cation donc qui s'insère dans la membrane est hydraté. En effet, en considèrent que la masse molaire du cation égale à $39 + 18n$, où n le nombre de molécules d'eau attachées au potassium, nous trouvons pour 39 g mol^{-1} une valeur de n égale à 3.

Dans le même graphe, une deuxième boucle apparaît aux fréquences intermédiaires et elle correspond à la contribution du solvant. Celle-ci est d'ailleurs confirmée par le diagramme de la fonction de transfert électrogravimétrique partielle, cation-solvant, $\frac{\Delta m_{cs}}{\Delta E}(\omega)$, qui laissent apparaître deux boucles. Dans le cas des électrodes à base de polypyrrole la contribution du solvant est assez importante par rapport aux électrodes à base de bleu de Prusse car la boucle dans ce dernier cas est plus petite.

D'après le diagramme 18b, nous avons parlé de la participation d'un autre ion qui d'après la théorie se caractérise par une boucle qui apparaît au quatrième quadrant de la fonction de transfert électrogravimétrique $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$. Dans notre exemple, à ce potentiel, aucune boucle n'apparaît dans ce quadrant ce qui est probablement dû à un phénomène très lent. Par contre, nous pouvons recueillir des informations sur l'anion en calculant la fonction de transfert partielle $\frac{\Delta m_{as}}{\Delta E}(\omega)$, où la contribution du cation est éliminée est celle de l'anion est amplifiée d'un facteur $(m_c + m_a)$ (voir ch.II). Dans ce graphique nous pouvons observer une boucle correspondant à l'anion qui apparaît aux très basses fréquences dans le quatrième quadrant.

Pour résumer, l'électrode contenant le polypyrrole comme contacte interne détecte dans un premier temps des cations ce qui est logique car la membrane PVC, déposée sur la couche de polypyrrole, est sélective au potassium. Ce résultat est très intéressant étant donné que le polypyrrole nu est plutôt sensible aux anions. Dans un deuxième temps, nous constatons que la participation des autres espèces aux phénomènes ayant lieu à l'interface membrane/solution n'est pas interdite. Des molécules de solvant ainsi que des anions peuvent s'insérer ou être expulsé de la membrane. Leur contribution ainsi que celle du cation dépend tout d'abord du potentiel appliqué.

Examinons donc, la même électrode mais à un autre potentiel, -0,10 V vs ECS. La figure 19 montre les cinq fonctions de transfert obtenues dans KCl 0,1 M. Tout d'abord, par le graphique de l'impédance électrochimique 19a, nous observons que le type de processus à l'interface est le même que celui à -0,45 V vs ECS. Nous avons donc la boucle hautes fréquences, caractéristique de la résistance de la membrane au transfert de charge, puis un ligne vertical correspondant au transfert ionique. Aucun phénomène limitant n'a été observé. Le diagramme de la figure 19b est constitué par une boucle hautes et moyennes fréquences et une deuxième infinie basses fréquences. Nous avons donc à nouveau deux ions qui participent au transfert de charge. Les paramètres K_i et G_i calculés à l'aide de ces graphiques pour les deux ions peuvent nous donner d'informations sur la vitesse d'insertion. Le diagramme de la figure 20 montre l'évolution du paramètre K_i pour chacun des ions en fonction du potentiel. Nous avons élargi la contribution de l'anion.

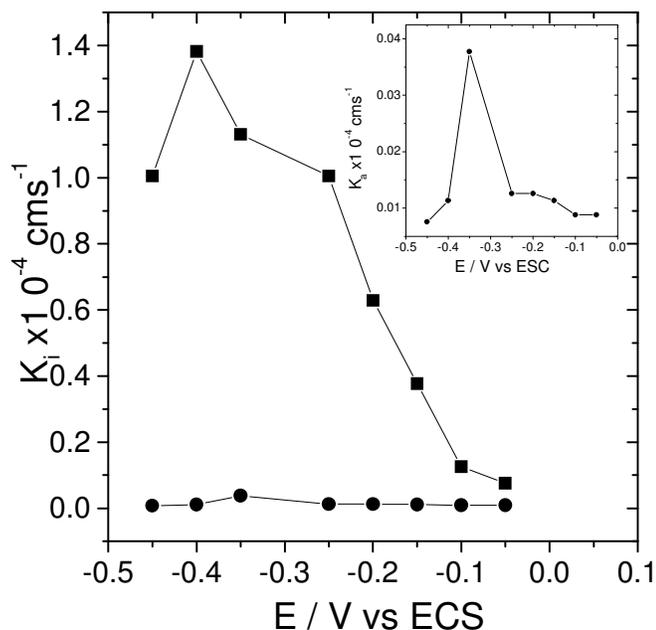


Figure 20 : Evolution du paramètre K_i en fonction du potentiel dans KCl 0,1 M pour le cation (■) et pour l'anion (●).

Dans ce cas nous observons que l'insertion du cation est beaucoup plus rapide par rapport à celle de l'anion à tous les potentiels étudiés. La constante K_c est au moins un ordre de grandeur plus élevée ce qui explique pourquoi l'apparition de la dernière boucle correspondant à l'anion n'est bien définie. Le phénomène lié à l'anion est très lent, ce qui exige des mesures à très basse fréquence (1 mHz).

Afin d'obtenir des informations sur les paramètres K_s et G_s du solvant ainsi que sur la nature des ions participants, la fonction de transfert électrogravimétrique expérimental est utilisée. Par ajustement de la courbe théorique sur le celle du graphique $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$, nous pouvons calculer le K_s et G_s ainsi que la masse molaire des espèces impliquées dans le phénomène de transfert. Nous observons deux boucles situées au troisième quadrant, chacune correspondant à une espèce, le cation et le solvant. En comparant ce diagramme avec le diagramme de la figure 18c, nous constatons que la contribution du solvant s'affaiblit avec le potentiel. En traçant l'évolution du paramètre K_s en fonction du potentiel (fig. 21) nous observons que l'insertion du solvant s'accélère lors que le potentiel augmente pour atteindre un maximum à $-0,25$ V vs ECS. Cette valeur de potentiel correspond également au potentiel d'équilibre de notre structure dans KCl 0,1 M pour un système non perturbé.

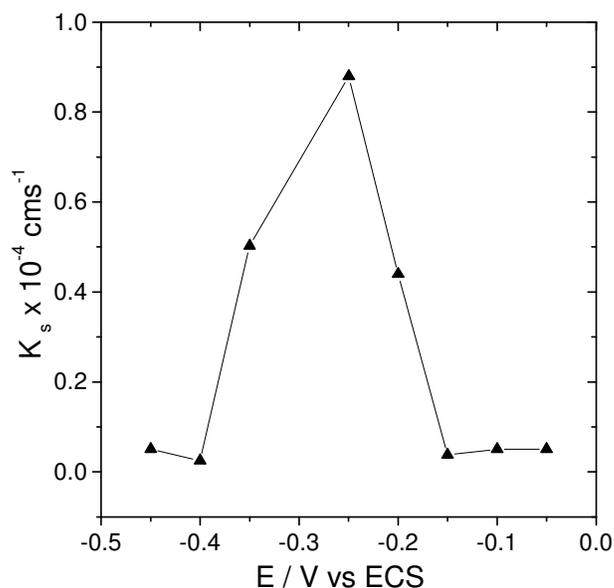


Figure 21 : Evolution de la constante de vitesse d'insertion du solvant dans la membrane en fonction du potentiel

En ce qui concerne l'anion, sa participation, encore une fois, n'est pas évidente dans le diagramme de la $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$ de la figure 19c. Le phénomène de son transfert apparaît très lent par rapport à celui du cation ou du solvant comme l'indiquent les graphiques (fig. 20). C'est le diagramme de la fonction de transfert partielle anion/solvant, $\frac{\Delta m_{as}}{\Delta E}(\omega)$, qui confirme la présence de l'anion par l'apparition d'un boucle basse fréquences située dans le quatrième quadrant.

Cependant, afin d'obtenir un bon accord entre les courbes théoriques et expérimentales, nous avons trouvé pour la cation une masse molaire de 57 g mol^{-1} ($39 + 18 n$) c'est à dire que le cation est hydraté avec une seule molécule d'eau ($n=1$) contrairement au cas précédent ou nous avons trouvé un nombre égale à 3. En traçant la variation de nombre de molécules d'eau attachées au cation en fonction du potentiel nous obtenons le diagramme de la figure 22.

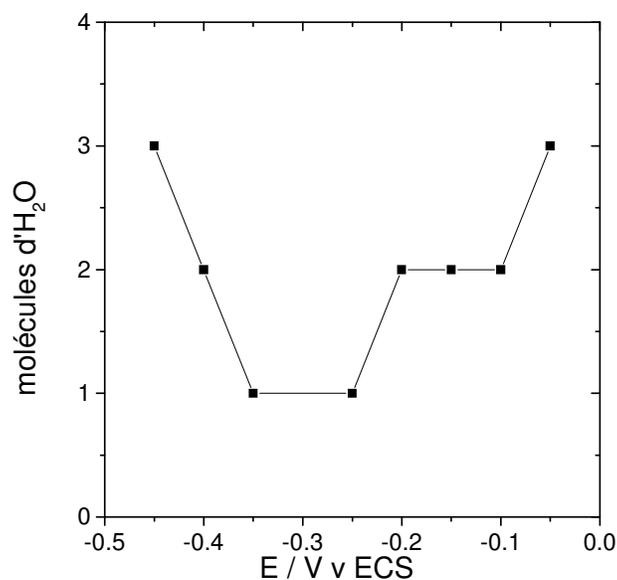


Figure 22 : Nombre de molécules d'eau attaché au cation lors de son insertion dans la membrane.

Il est donc évident que le potentiel influence non seulement la vitesse d'insertion des différentes espèces mais aussi il détermine l'hydratation du cation s'insérant dans la membrane. Nous avons donc à notre disposition, à travers cette technique puissante un moyen de savoir si l'espèce considérée est solvatée et aussi de déterminer le nombre de molécules de solvant attachées à cette espèce. Ce nombre est également dépendant du potentiel : entre $-0,35 \text{ V}$ et $-0,25 \text{ V}$ vs ESC il a sa valeur minimum et égale à 1. A ces potentiels, la vitesse d'insertion du cation est élevée, proche à sa valeur maximale. Ce résultat est assez logique car plus le cation est hydraté moins il est à priori mobile, ce la peut expliquer pourquoi sa vitesse d'insertion diminue.

La figure 23 présente la variation de la concentration des ions dans la membrane en fonction du potentiel et la figure 24 la même variation pour le solvant. Cette variation relative, ΔC est calculée à l'aide des paramètres $\frac{G_i}{K_i}$, pour chacune des espèces (cation, anion, solvant). Ce dernier paramètre est la dérivé de la loi d'insertion qui correspond donc

à $\frac{dC_i}{dE}$. Ensuite, par intégration nous pouvons calculer la variation de la concentration de l'espèce i en fonction du potentiel. La figure 24 représente la variation de la concentration du solvant dans la membrane.

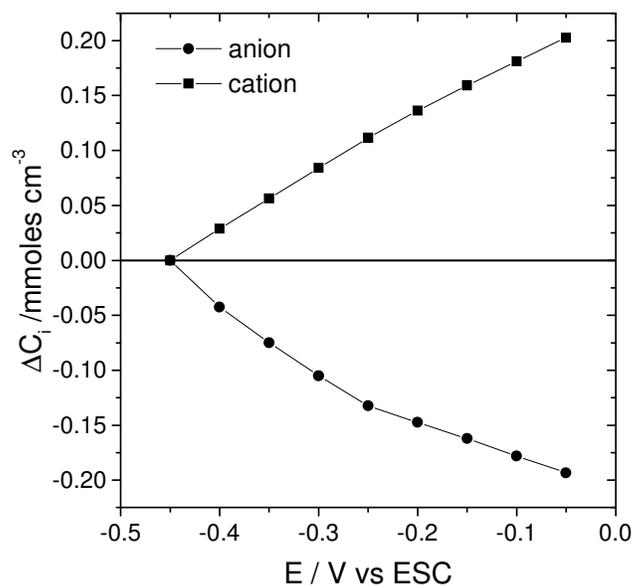


Figure 23 : Variation relative de la concentration du cation et de l'anion en fonction du potentiel

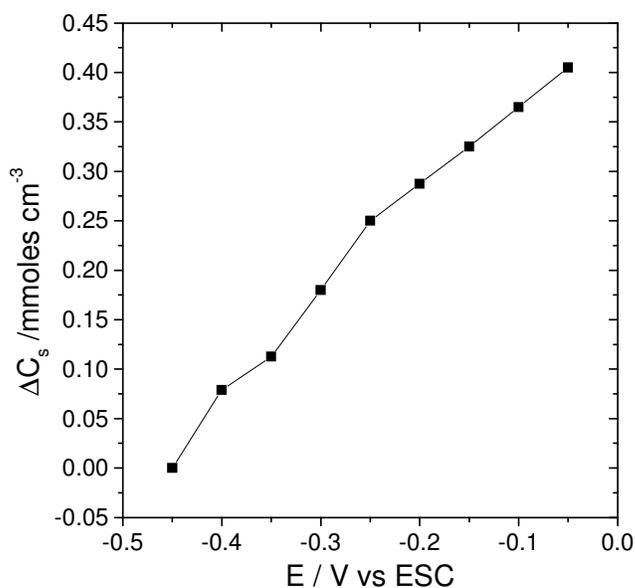


Figure 24 : Variation relative de la concentration du solvant en fonction du potentiel.

En comparant ce graphique (fig.24) avec celui correspondant à l'électrode à base de bleu de Prusse, nous pouvons voir que la valeur $C_{i_{max}}$ pour le solvant est quasiment la même ($0,4 \text{ mmol cm}^{-3}$) ce qui veut dire que la quantité du solvant incorporée dans la membrane n'est peut pas dépassé une valeur fixe.

Pour résumer, le comportement de l'électrode Au/pPy/PVC comprend la participation de toutes les espèces présentes dans la solution électrolytique. Dans tous les cas étudiés, le cation s'insère prioritairement dans la membrane ce qui indique que c'est membrane ionosensible qui gouverne le phénomène à l'interface car un film de polypyrrole nu est sensible aux anions. Cette propriété du polypyrrole semble être responsable du comportement de l'électrode vis-à-vis de l'anion. Dans le cas des électrodes contenant le bleu de Prusse nous n'avons pas observé un tel phénomène. Le polypyrrole « exige » l'insertion des anions tandis la membrane sélective détecte des cations. Toutefois, nous voyons que les anions s'insèrent mais à des vitesses faibles et en quantités restreintes. Avec le bleu de Prusse aucune participation de l'anion n'a été constatée car dans ce cas le « vouloir » de la membrane est en accord avec la « demande » du contact interne. D'après ces constatations nous pouvons affirmer que le contact interne solide n'a pas un rôle complètement passif. Au contraire, même si c'est la membrane sélective qui détermine l'ion prioritaire, le contact interne influe sur les phénomènes qui ont lieu à l'interface membrane/solution.

3.2.2 Influence de la concentration de la solution électrolytique

La figure 25 montre comparativement les diagrammes de cinq fonctions de transfert obtenues à $-0,15 \text{ V}$ vs ESC dans deux concentrations électrolytiques différentes KCl $0,1 \text{ M}$ et KCl $0,01 \text{ M}$. Le tableau VII qui suit regroupe les valeurs des paramètres utilisés pour l'ajustement des courbes théoriques sur les courbes expérimentales. Les électrodes utilisées pour ces mesures ont été conditionnées pendant 24 h.

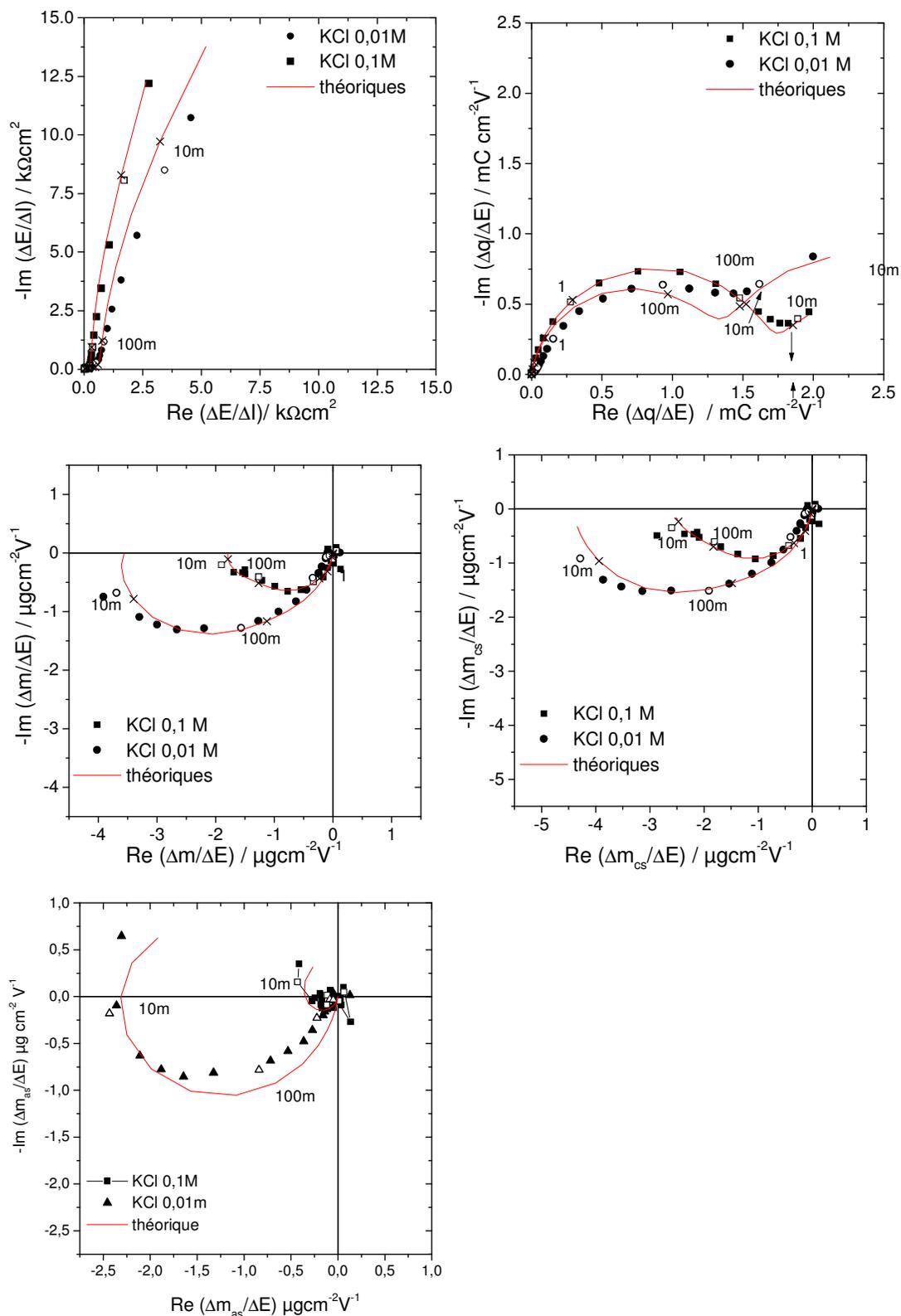


Figure 25 : Différentes fonctions de transfert obtenues à -0,15 V vs ECS a) impédance électrochimique, b) fonction de transfert charge/potential c) fonction de transfert électrogravimétrique, d) et e) fonctions de transfert électrogravimétriques partielles.

Tableau VII : Valeurs de différentes paramètres utilisées pour l'ajustement à -0,15 V VS ECS. Electrode Au/ppy/PVC. $d_{film}=0,4\mu m$.

paramètre	Valeurs utilisées pour l'ajustement à -0,15 V vs ESC	
	KCl 0,1 M	KCl 0,01 M
$K_c / cm s^{-1}$	$8,168 \cdot 10^{-5}$	$4,398 \cdot 10^{-5}$
$G_c / mol s^{-1} cm^{-2} V^{-1}$	$3,676 \cdot 10^{-8}$	$1,539 \cdot 10^{-8}$
$K_a / cm s^{-1}$	$1,005 \cdot 10^{-6}$	$7,540 \cdot 10^{-7}$
$G_a / mol s^{-1} cm^{-2} V^{-1}$	$-2,915 \cdot 10^{-10}$	$-3,770 \cdot 10^{-10}$
$K_s / cm s^{-1}$	$1,005 \cdot 10^{-5}$	$8,796 \cdot 10^{-6}$
$G_s / mol s^{-1} cm^{-2} V^{-1}$	$8,042 \cdot 10^{-9}$	$3,519 \cdot 10^{-8}$
$m_c / g mol^{-1}$	$39 + 18n$ (n=2)	$39 + 18n$ (n=2)
$m_a / g mol^{-1}$	35,5	
$m_s / g mol^{-1}$	18	

Les résultats obtenus démontrent un comportement différent dans KCl 0,01 M par rapport à l'électrode contenant le bleu de Prusse concernant la participation du solvant. Les conclusions tirées par chaque fonction de transfert sont les suivants:

- Diagramme d'impédance électrochimique, $\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega)$: la boucle hautes fréquences est plus importante dans KCl 0,01 M que à 0,1 M ce qui montre une plus haute résistance de la membrane au transfert de charge. La droite quasi verticale aux basses fréquences correspond au transfert ionique à l'interface membrane/solution. Dans aucun des deux cas nous n'avons observé un phénomène limitant.

- Diagramme de la fonction de transfert charge/potentiel, $\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega)$: nous pouvons estimer le nombre des espèces chargées qui participent aux différents processus. Deux boucles correspondent à deux ions, à priori le cation et l'anion. En plus, à l'aide de ce graphique et de l'impédance électrochimique, les paramètres K_c , G_c , K_a et G_a , ont été estimés. Le diagramme de la figure 26 montre la variation du paramètre K_c en fonction du potentiel pour chacune des concentrations. La vitesse d'insertion est quasi indépendante de la concentration !

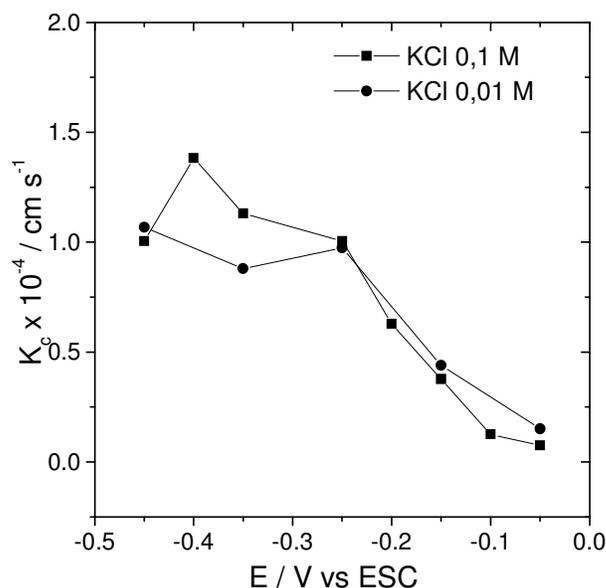


Figure 26 : variation du paramètre K_c en fonction du potentiel dans KCl 0,1 M et KCl 0,01 M.

- Fonction de transfert électrogravimétrique, $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$: tout d'abord, la localisation de la boucle haute fréquence dans le troisième quadrant montre que le cation s'insère prioritairement. Une deuxième boucle, à des fréquences intermédiaires, indique une participation du solvant qui semble être plus importante dans la solution de KCl 0,01 M. Par ajustement des courbes théoriques à celles de l'expérience, nous avons également trouvé que la masse molaire du cation égale à $39+2 \times 18$ pour les deux concentrations étudiées. Ce résultat indique que l'hydratation du cation ne dépend pas de la concentration du sel mais uniquement du potentiel appliqué et du film jouant le rôle du contact interne. Par conséquent, si l'hydratation du cation est gouvernée par l'état de la couche intermédiaire, cela peut expliquer pourquoi dans le cas du bleu de Prusse nous n'avons pas trouvé de cations solvatés.

- Fonction de transfert électrogravimétrique partielle, $\frac{\Delta m_{\text{as}}}{\Delta E}(\omega)$: la participation de l'anions est faible et lente ce qui explique l'absence d'une boucle basses fréquences bien distincte dans le diagramme de la fonction de transfert, $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$. La fonction de transfert électrogravimétrique partielle nous aide, d'un côté de confirmer la participation de l'anion et de l'autre à comparer la contribution du solvant dans les deux solutions. D'après le graphique 25d, il est évident que la contribution du solvant est beaucoup plus importante dans la solution KCl 0,01 M. Ce résultat est confirmé par le graphique des figures 27 et 28.

Nous pouvons observer que la contribution du solvant est moins important dans KCl 0,1 M à tous les potentiels étudiés ce qui n'est pas le cas pour le cation dont la variation de la concentration reste quasi identique dans les deux solution électrolytiques.

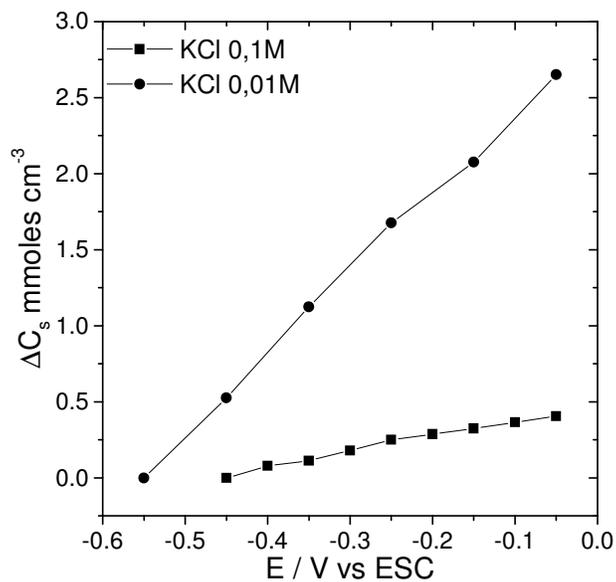


Figure 27 Variation de la concentration du solvant inséré dans la membrane en fonction du potentiel.

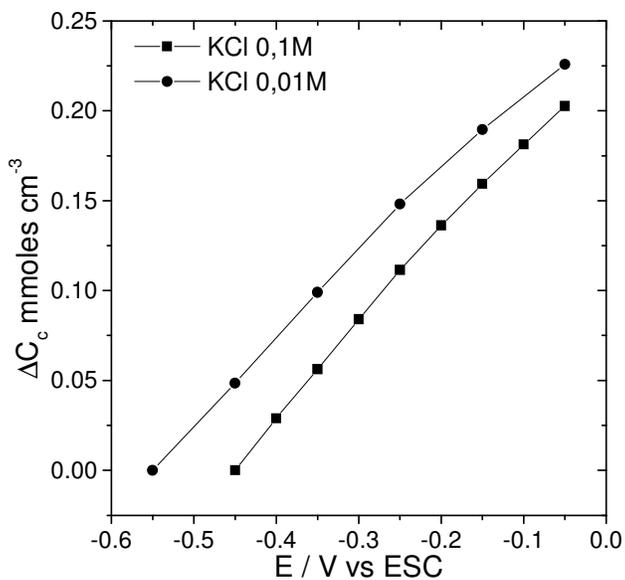


Figure 28 . Variation de la concentration du cation dans la membrane en fonction du potentiel.

3.2.3 Influence du conditionnement

En réalisant différentes mesures nous nous sommes aperçu que la reproductibilité d'un jour à l'autre était relativement mauvaise. Ceci combiné au fait que la meilleure réponse potentiométrique est obtenue pour une électrode conditionnée pour plus de 24 heures nous avons étudié par mesures électrogravimétriques l'influence de ce temps de conditionnement.

Les figures 29 à 32 représentent les diagrammes des cinq fonctions de transfert expérimentales et théoriques à $-0,45$ V vs ESC dans KCl 0,1 M pour différentes durées de conditionnement. Les valeurs des paramètres utilisées pour l'ajustement sont données dans le tableau VII.

Tableau VIII : Valeurs des paramètres variables utilisées pour l'ajustement.

Paramètre	Valeurs pour l'ajustement à $-0,45$ V vs ESC dans KCl 0,1 M			
	0h	24h	48h	72h
$K_c / \text{cm s}^{-1}$	$1,257 \cdot 10^{-5}$	$1,508 \cdot 10^{-5}$	$8,796 \cdot 10^{-4}$	$1,260 \cdot 10^{-3}$
$G_c / \text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2} \text{V}^{-1}$	$8,796 \cdot 10^{-9}$	$7,570 \cdot 10^{-9}$	$4,398 \cdot 10^{-7}$	$6,032 \cdot 10^{-7}$
$K_a / \text{cm s}^{-1}$	$1,131 \cdot 10^{-6}$	$1,257 \cdot 10^{-6}$	$2,513 \cdot 10^{-6}$	$2,513 \cdot 10^{-6}$
$G_a / \text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2} \text{V}^{-1}$	$-9,613 \cdot 10^{-10}$	$-5,027 \cdot 10^{-10}$	$-1,005 \cdot 10^{-9}$	$-8,796 \cdot 10^{-10}$
$K_s / \text{cm s}^{-1}$	$6,283 \cdot 10^{-6}$	$1,131 \cdot 10^{-5}$	$1,382 \cdot 10^{-5}$	$1,257 \cdot 10^{-5}$
$G_s / \text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2} \text{V}^{-1}$	$7,854 \cdot 10^{-8}$	$5,429 \cdot 10^{-8}$	$7,603 \cdot 10^{-8}$	$1,257 \cdot 10^{-8}$
$m_c / \text{g mol}^{-1}$	39 + 18 3	39	39 + 18 2	39 + 18 3
$m_a / \text{g mol}^{-1}$	35,5			
$m_s / \text{g mol}^{-1}$	18			

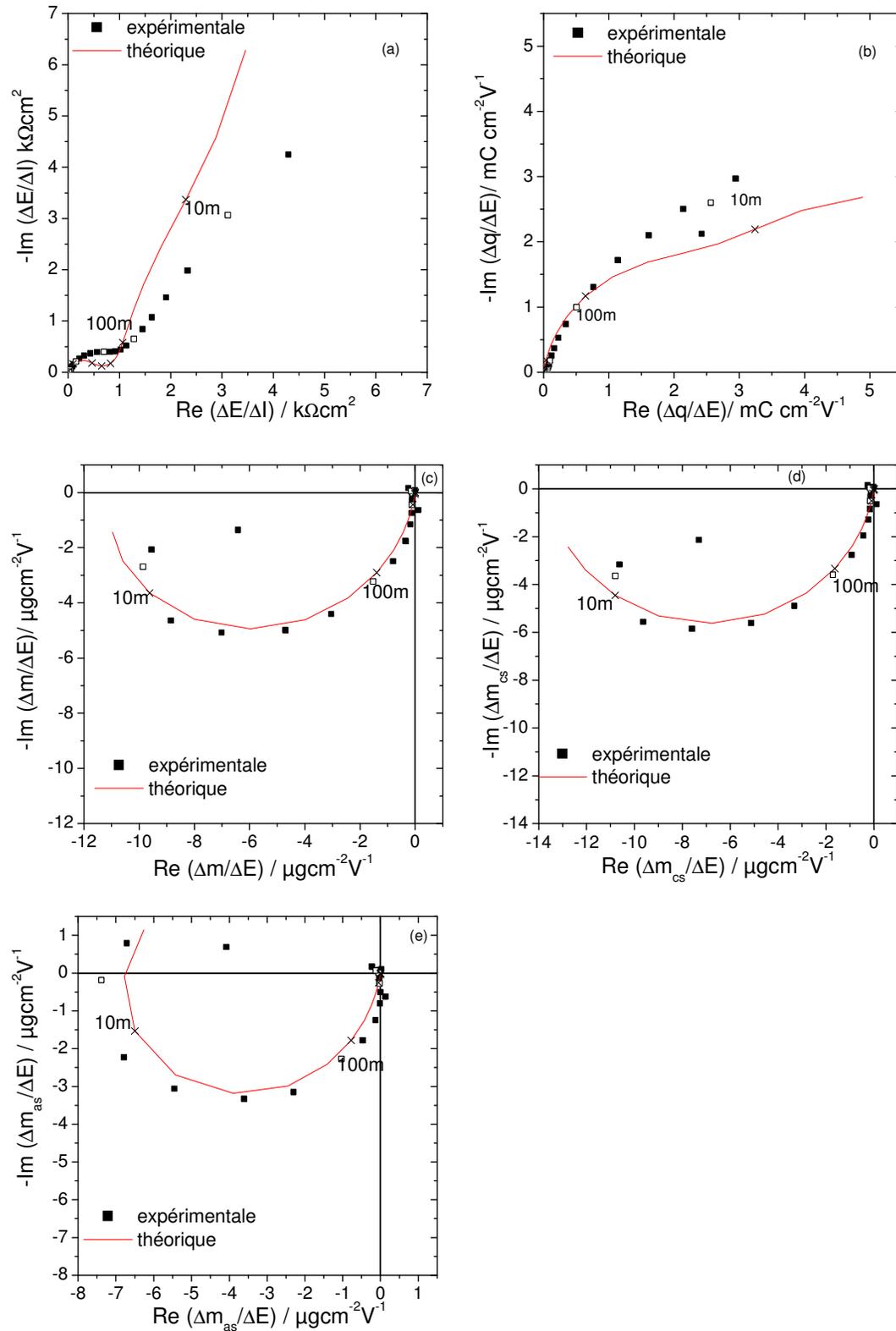


Figure 29: Différentes fonctions de transfert théoriques et expérimentales pour une électrode Au/ppy/PVc conditionné 0 h à $-0,45\text{V}$ vs ESC.

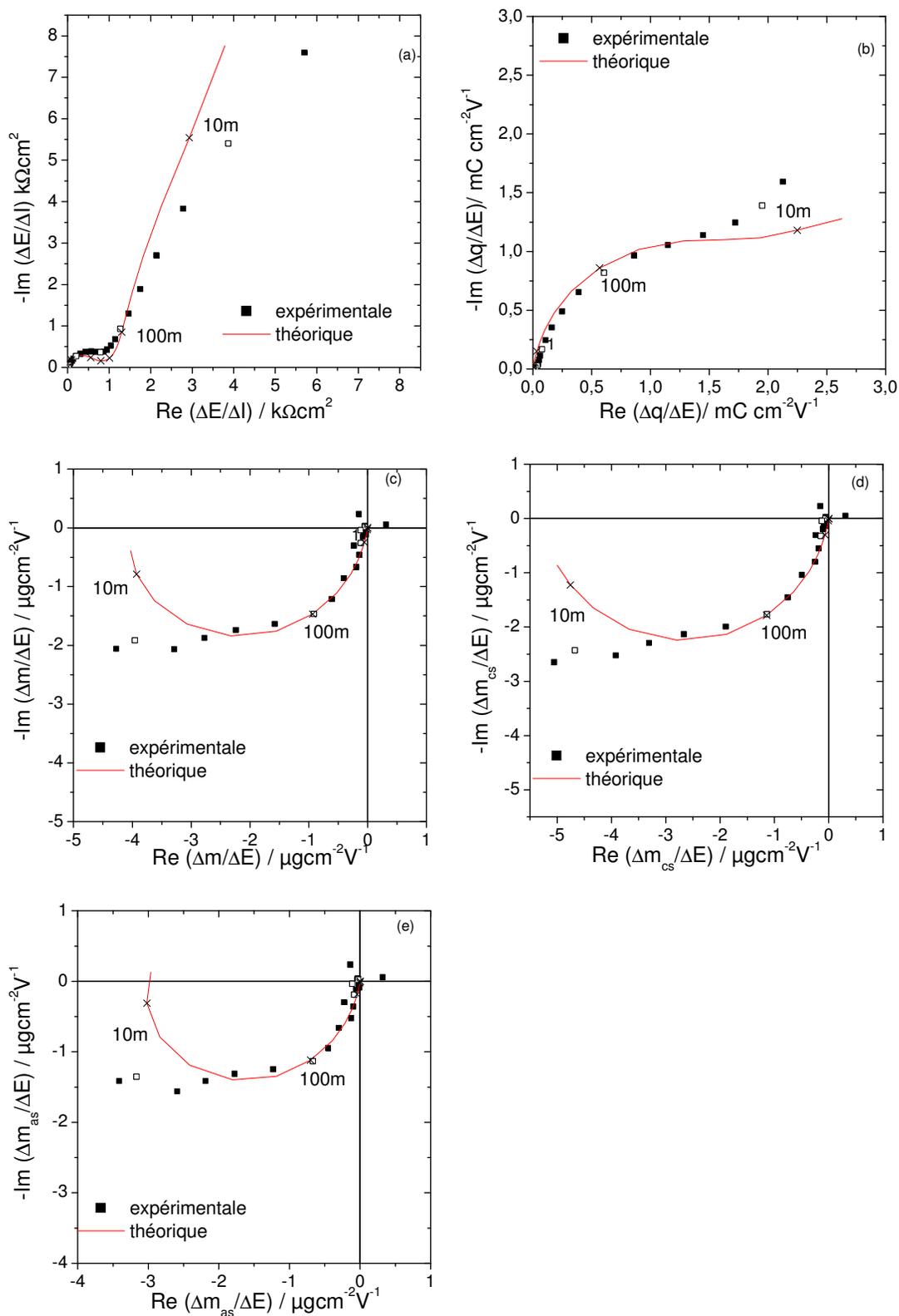


Figure 30 : Différentes fonctions de transfert théoriques et expérimentales pour une électrode Au/ppy/PVc conditionné 24h à $-0,45\text{V}$ vs ESC.

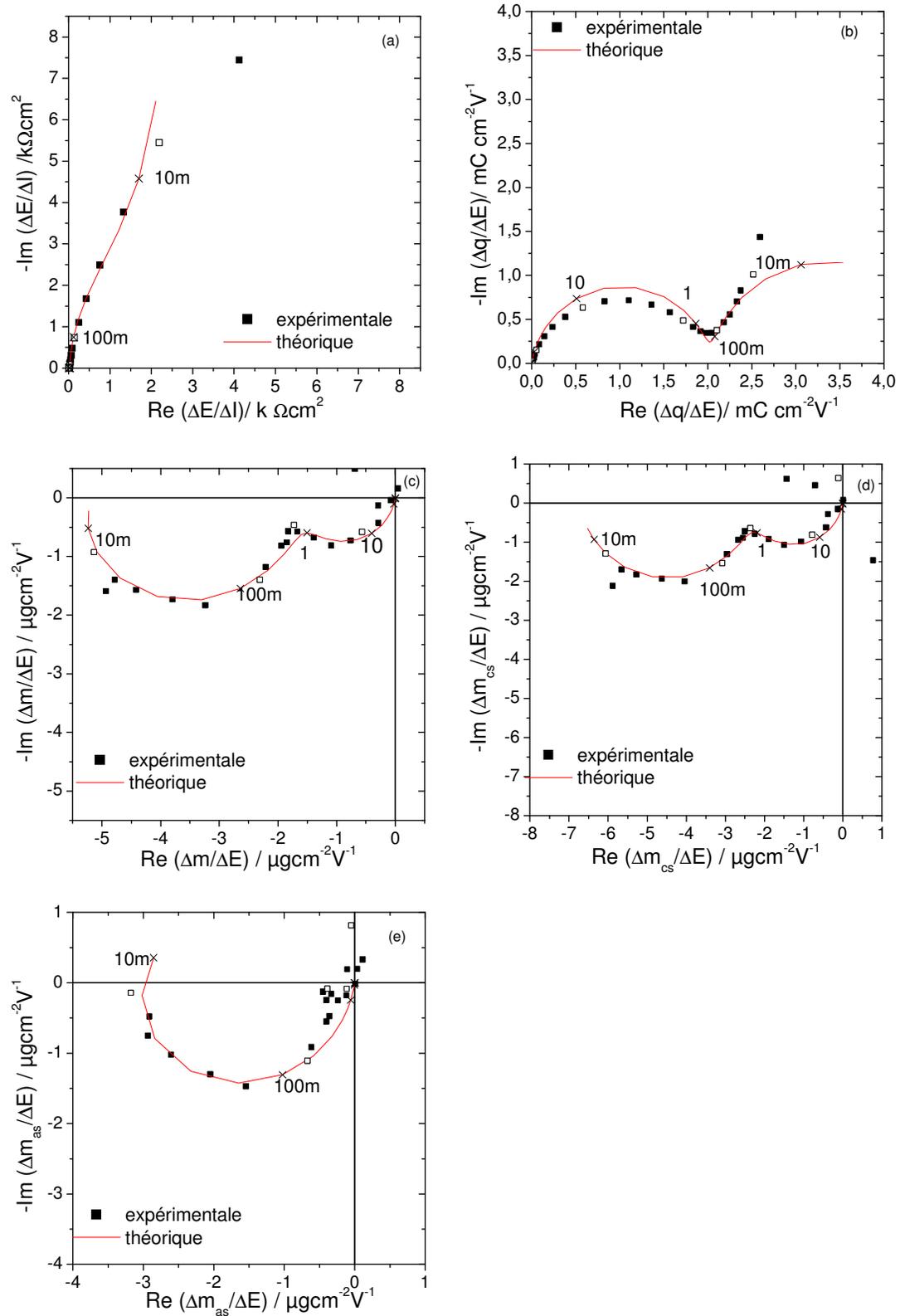


Figure 31: Différentes fonctions de transfert théoriques et expérimentales pour une électrode Au/ppy/PVc conditionnée 48 h à $-0,45\text{V}$ vs ESC.

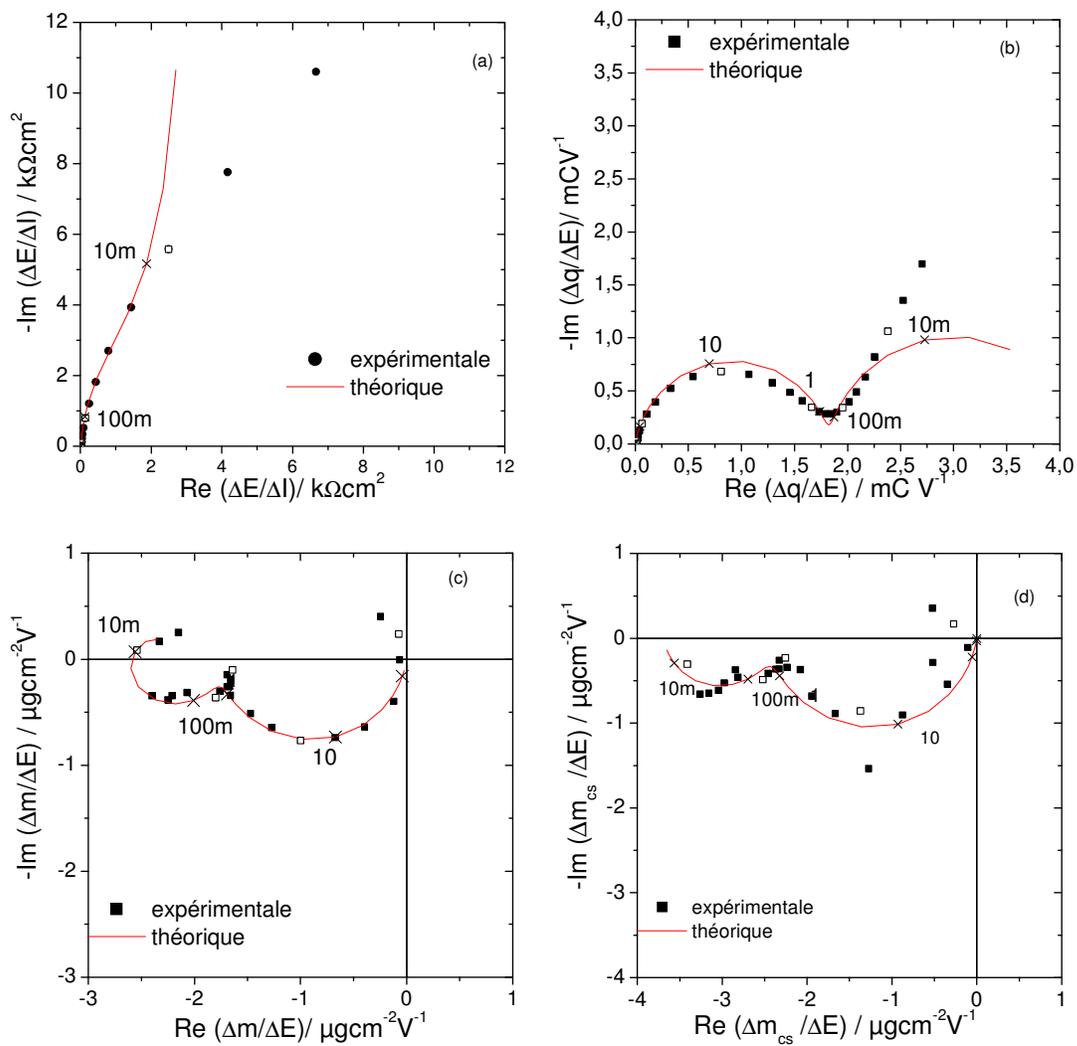


Figure 32 : Différentes fonctions de transfert théoriques et expérimentales pour une électrode Au/ppy/PVc conditionnée 72 h à $-0,45\text{V}$ vs ESC.

Il est aussi intéressant d'examiner comparativement quelques-uns de ces diagrammes. La figure 33 montre comparativement les diagrammes de l'impédance électrochimique d'une électrode conditionnée 0, 24, 48 et 72h.

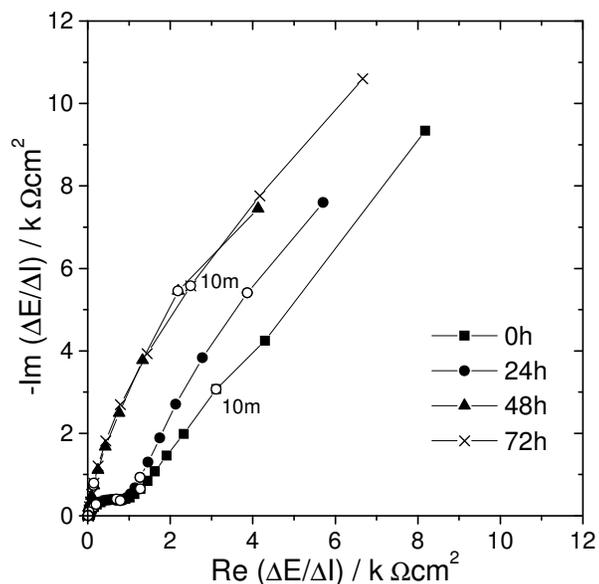


Figure 33 : Diagrammes de l'impédance électrochimique, $\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega)$, pour une électrode conditionnée à des temps de 0, 24, 48, et 72 h dans KCl 0,1 M.

Les courbes théoriques sont en bon accord avec les résultats expérimentaux mais le meilleur accord tant en termes de formes qu'en termes de fréquences a été obtenu pour les électrodes ayant été conditionnées pour plus de 48h. La boucle hautes fréquences diminue avec le temps de conditionnement. Cela veut dire que la résistance de la membrane au transfert de charge diminue avec le conditionnement. Vraisemblablement, l'insertion du solvant réduit la résistance de la membrane et ainsi facilite la conduction ionique. Le processus à l'interface membrane/solution semble moins influencé par le conditionnement sans pour autant ignorer le fait que le meilleur accord théorie-expérience est obtenu pour les électrodes les plus conditionnées.

La figure 34 regroupe les diagrammes de la fonction de transfert charge/potentiel. La participation de deux espèces différentes devient de plus en plus claire et distincte lorsque l'électrode est conditionnée. Dans tous les cas, deux espèces sont impliquées, le cation et l'anion. Enfin, les paramètres K_i et G_i pour chacun des ions ont été calculés à ce niveau

permettant d'un côté de recueillir des informations sur la vitesse de processus et de l'autre de pouvoir calculer par la suite la masse molaire des espèces considérées.

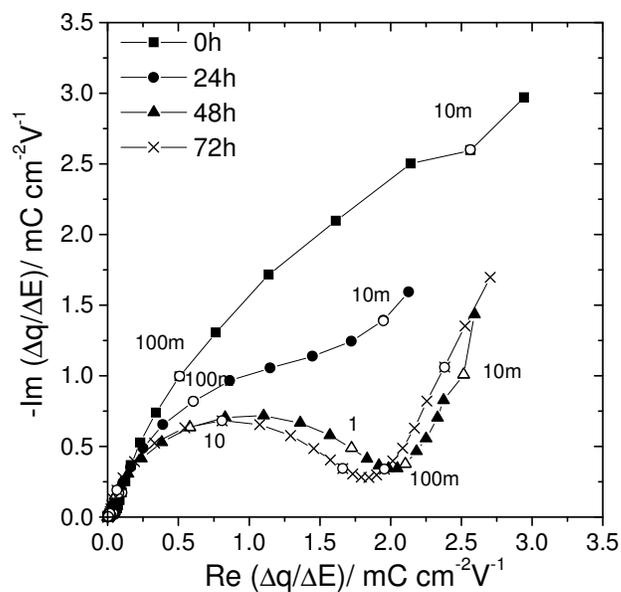


Figure 34 : Diagrammes de la fonction de transfert $\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega)$ qui a été conditionnée à des temps de 0, 24, 48, et 72 h.

La figure 35, regroupe les diagrammes de la fonction de transfert électrogravimétrique.

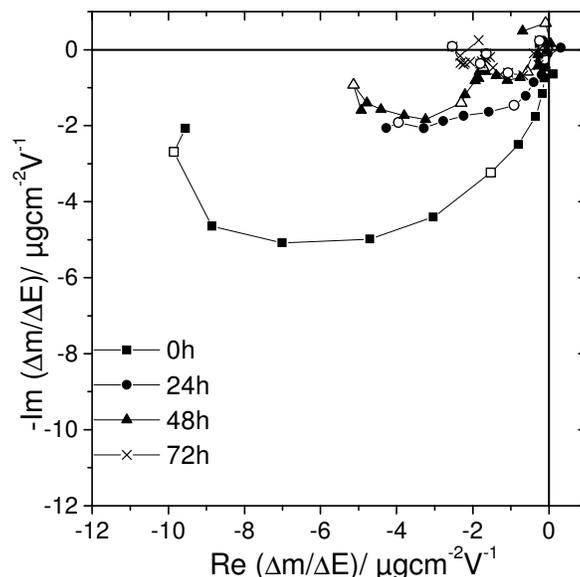


Figure 35 : Diagrammes de la fonction de transfert électrogravimétrique, $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$ d'une électrode conditionnée à différents temps 0, 24, 48 et 72 h.

Le comportement de l'électrode vis-à-vis le potassium (cation) ne change pas puisque quelque soit la durée de prétraitement, nous observons dans tous les cas, son insertion à haute fréquence (localisation des boucles au troisième quadrant). Cependant, il est évident que l'effet du prétraitement est déterminant. Pour une électrode non conditionnée, la réponse électrogravimétrique est une boucle que nous avons attribuée, après ajustement des boucles théoriques, partiellement au cation et partiellement au solvant. Ce dernier, participe très activement au processus à l'interface lorsque le conditionnement est nul. Comme nous pouvons le constater, les valeurs de la constante K_s (tableau VII) sont très proches à la constante K_c pour une durée de conditionnement très courte et elles s'éloignent lorsque l'électrode a été longuement traitée. Il s'agit donc d'un processus d'insertion des deux espèces, le cation et le solvant, qui sont au départ de phénomènes concurrents. Ensuite, et avec le temps de conditionnement, l'insertion du cation est largement prioritaire à celle du solvant c'est à dire que le phénomène auparavant concurrent, est devenu la cause d'un meilleur fonctionnement de l'électrode. Concernant la masse molaire des espèces participant, nous constatons que le cation s'insère sous sa forme hydratée dans la plupart des cas. Le conditionnement n'influe pas sur le taux d'hydratation de l'espèce.

Quant aux anions, ils sont aussi présents et participent aux phénomènes mais de manière beaucoup moins active et évidente. Pour de courts temps de conditionnement, seul le

diagramme de la fonction de transfert partielle anion/solvant confirme leur présence. En revanche, lorsque nous dépassons les 24 h de conditionnement la présence de l'anion devient plus claire et nous pouvons la distinguer de manière continue y compris dans le diagramme de la fonction électrogravimétrique à 72 h de conditionnement. Ce résultat est plutôt attendu puisque comme nous avons vu dans les diagrammes de l'impédance électrochimique, la résistance de la membrane au transfert de charge diminue avec le conditionnement.

En utilisant les paramètres K_i et G_i calculés par les fonctions de transfert, $\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega)$, $\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega)$ et par ajustement sur les données, $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$, nous pouvons d'un côté calculer la dérivée de la loi d'insertion en fonction du potentiel, puis, par intégration obtenir la variation de la concentration relative de chaque espèce dans la membrane. La figure 38 représente la variation pour le cation.

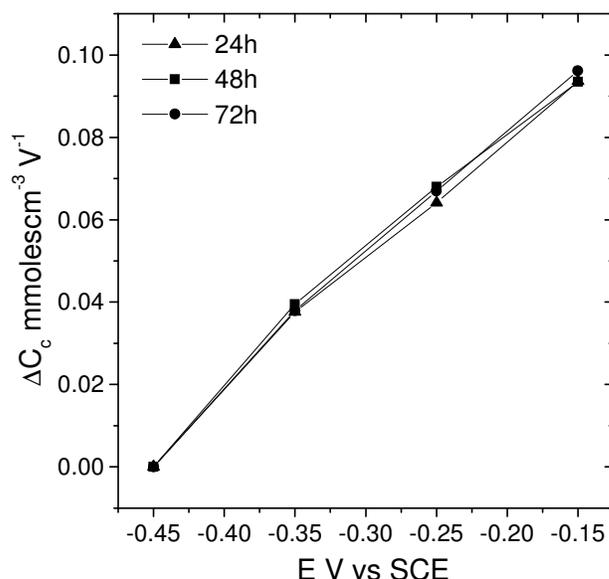


Figure 36 : Variation de la concentration dans la membrane PVC en fonction du potentiel pour une électrode conditionnée 24, 48, et 72 h.

Comme nous pouvons le voir, le conditionnement donc n'influence dans aucun cas sur la quantité du cation qui va être inséré dans la membrane. Il agit en améliorant les performances de la membrane : il s'insère dans son réseau entraînant une diminution de sa résistance au transfert de charge et une meilleure conduction ionique. La membrane devient ainsi plus facilement « perméable » par les cations mais aussi par les anions. Cela, explique aussi pourquoi les phénomènes d'insertion (ou expulsion) s'accélèrent avec la durée du prétraitement. Nous pouvons ainsi conclure que le conditionnement est

nécessaire afin d'obtenir une électrode sensible à l'ion considérée et également stable est rapide au niveau des réponses.

3.2.4 Fuite des sites ioniques

Lors de nos mesures pour l'étude de l'influence du conditionnement et de reproductibilité nous avons observé un phénomène qui a été déjà décrit dans la littérature comme une cause possible de dégradation de la membrane. Il s'agit de la fuite des sites ioniques de la membrane vers la solution électrolytique.

Le phénomène a pourtant été observé pour des électrodes qui n'ont pas été conditionnées et à des potentiels autour de -0,50 V vs ESC. Les électrodes qui ont été longtemps conditionnées ne présentent pas un tel comportement. La figure 37 montre les différentes fonctions de transfert obtenus dans ce cas et les valeurs utilisées pour l'ajustement (tableau IX).

Le diagramme de l'impédance électrochimique ainsi que celui de la fonction de transfert charge/potential ne présentent pas de différence significative par rapport à ceux obtenus auparavant. C'est la fonction de transfert masse/potential du graphique 39c qui nous donne un résultat surprenant. La boucle située dans le troisième quadrant du graphique correspond à un cation de masse de 39 g mol^{-1} avec une partie due au solvant. La troisième boucle qui apparaît cette fois-ci clairement dans le quatrième quadrant correspond à l'anion dont la masse molaire estimée est de 319 g mol^{-1} . Cette valeur correspond exactement à la valeur de la masse molaire de l'anion lipophile, $\text{B}\Phi_4^-$, incorporé dans la membrane lors de sa synthèse. Les fonctions de transfert partielles aident à confirmer ce résultat puisque ce n'est qu'avec cette valeur précise de la masse molaire que nous pouvons obtenir un bon accord entre les courbes théoriques et expérimentales. De plus, afin de confirmer ce résultat nous avons remplacé le sel lipophile $\text{KB}\Phi_4$ avec son dérivé chloré. La masse molaire de l'anion est alors de 460 g mol^{-1} . Au même potentiel et dans le même milieu nous avons obtenu une masse d'anion égale à 460 g mol^{-1} . Les fonctions de transfert obtenues sont données dans la figure 38.

Néanmoins, le phénomène est très aléatoire et non reproductible ce qui nous empêche de suivre son comportement en fonction du potentiel ou d'autres paramètres et ainsi pouvoir donner des explications plus précises. Nous pouvons pourtant affirmer que le phénomène a généralement lieu quand l'électrode est fraîchement préparée et elle n'a subi aucun contact prétraitement. Toutefois, ce résultat n'est accessible qu'avec cette technique dynamique de mesures couplées de fonction de transfert.

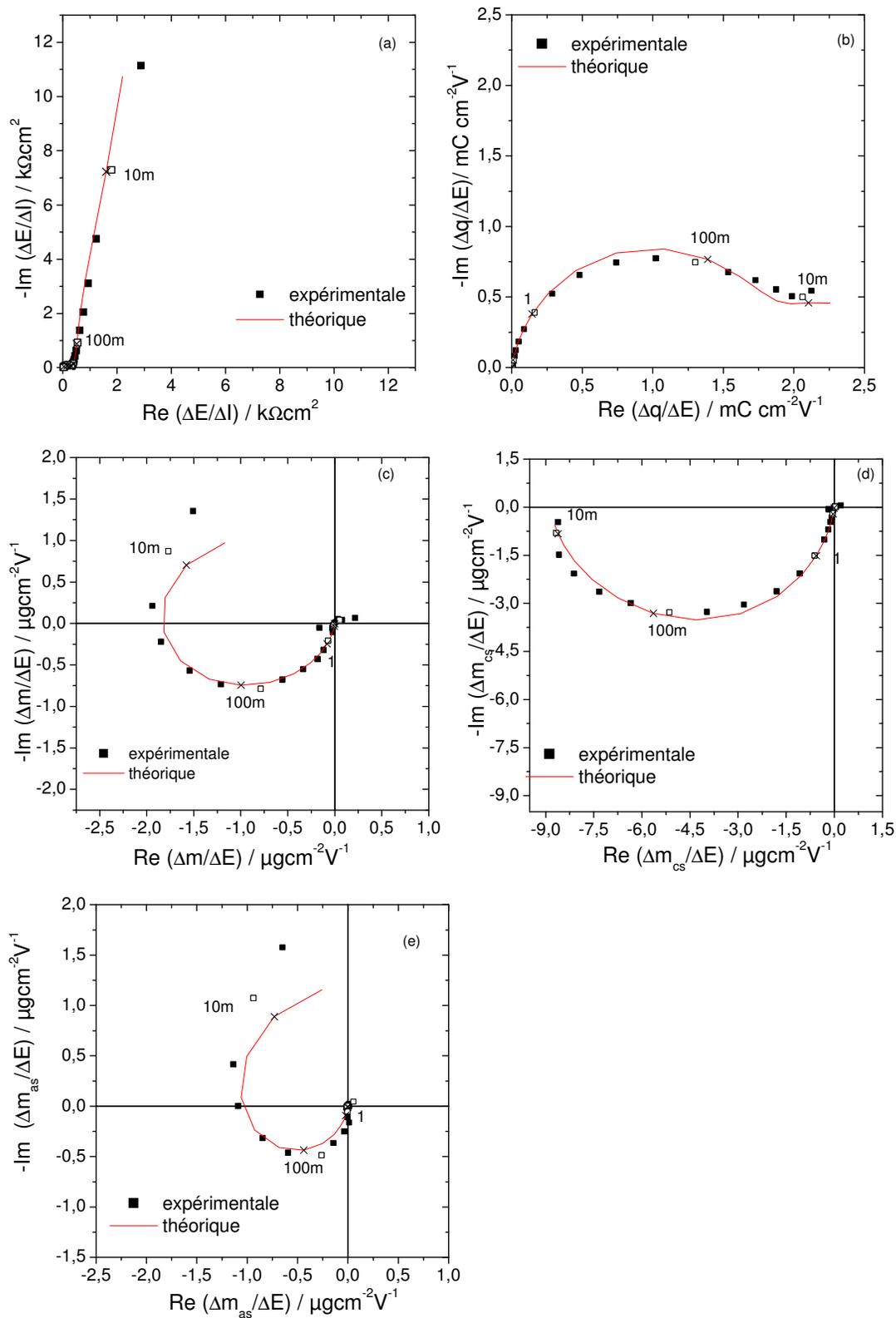


Figure 37 fonctions de transfert d'une électrode Au/ppy/PVC $-0,50$ V vs ECS où la membrane PVC contient le $\text{KB}\Phi_4$ comme sel lipophile

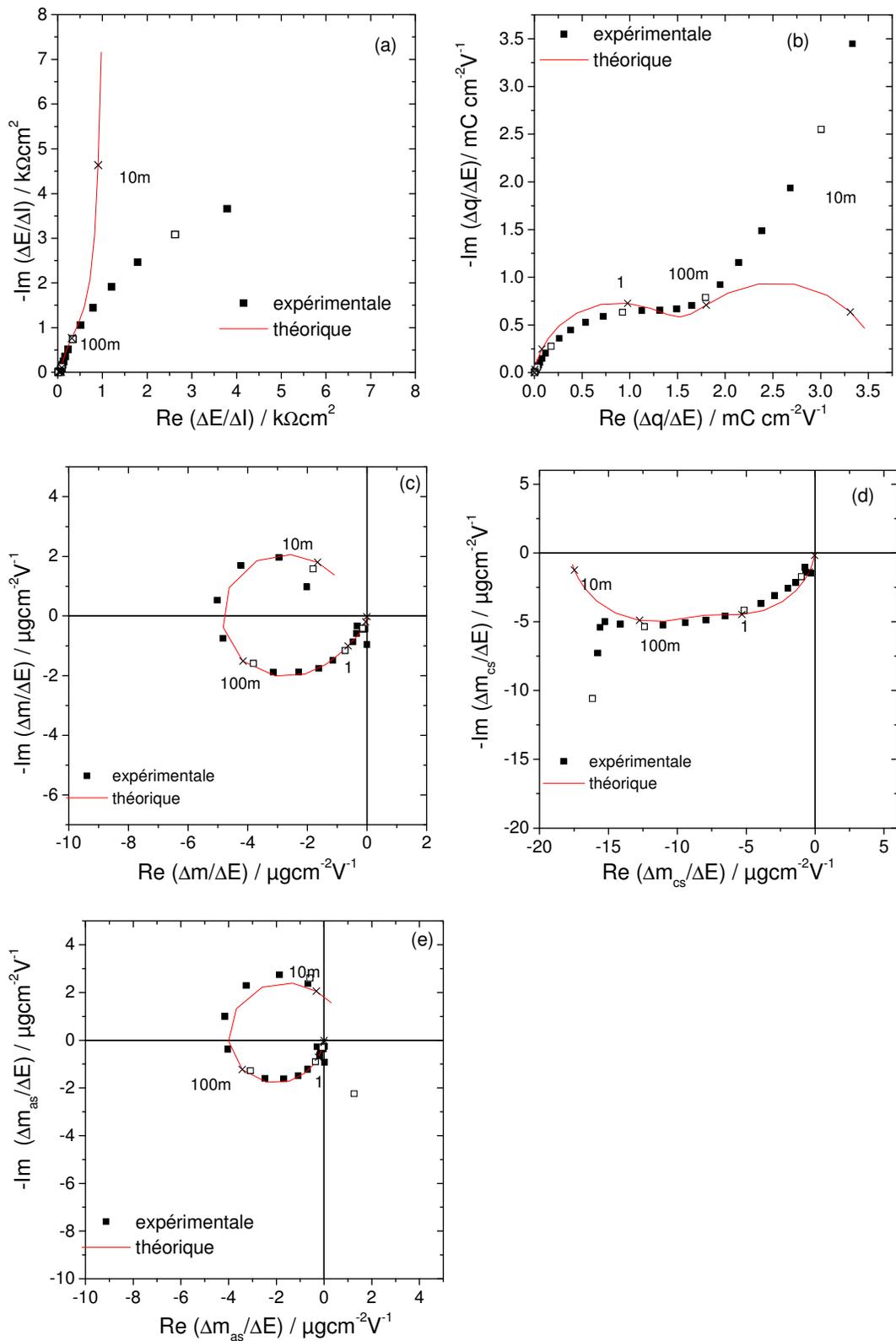


Figure 38 : fonctions de transfert d'une électrode Au/ppy/PVC à $-0,50\text{V}$ vs ECS où la membrane PVC contient le $\text{KB}(\Phi\text{Cl})_4$ comme sel lipophile.

Tableau IX : Paramètres utilisés pour l'ajustement des courbes théoriques aux données expérimentales d'une électrode à membrane PVC dopé avec de différents ions lipophiles.

	Valeurs utilisées pour l'ajustement à $-0,45$ V vs ESC dans KCl 0,1 M	
Paramètre	KBΦ_4	KB(ΦCl)$_4$
$K_c / \text{cm s}^{-1}$	$8,137 \cdot 10^{-5}$	$4,838 \cdot 10^{-4}$
$G_c / \text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2} \text{V}^{-1}$	$2,278 \cdot 10^{-8}$	$1,113 \cdot 10^{-7}$
$K_a / \text{cm s}^{-1}$	$3,299 \cdot 10^{-6}$	$1,539 \cdot 10^{-5}$
$G_a / \text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2} \text{V}^{-1}$	$-4,288 \cdot 10^{-10}$	$-4,772 \cdot 10^{-9}$
$K_s / \text{cm s}^{-1}$	$2,639 \cdot 10^{-5}$	$4,618 \cdot 10^{-5}$
$G_s / \text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2} \text{V}^{-1}$	$3,695 \cdot 10^{-8}$	$3,579 \cdot 10^{-7}$
$m_c / \text{g mol}^{-1}$	39	39
$m_a / \text{g mol}^{-1}$	319	460
$m_s / \text{g mol}^{-1}$	18	

3.3 Mesures électroacoustiques

Pour le résonateur à quartz portant à sa surface une électrode d'or modifié, Au/ppy/PVC, nous avons effectué des mesures acoustiques afin de suivre de possibles changements du résonateur liés à la présence de la structure ppy/PVC.

(i) Evolution des paramètres du circuit équivalent

Les mesures et ajustement ont été fait sur le système pPy/PVC en milieu KCl. L'influence de deux paramètres, le potentiel et le conditionnement, a été examinée. La figure 39 présente l'évolution de f_s et R, déterminés par ajustement.

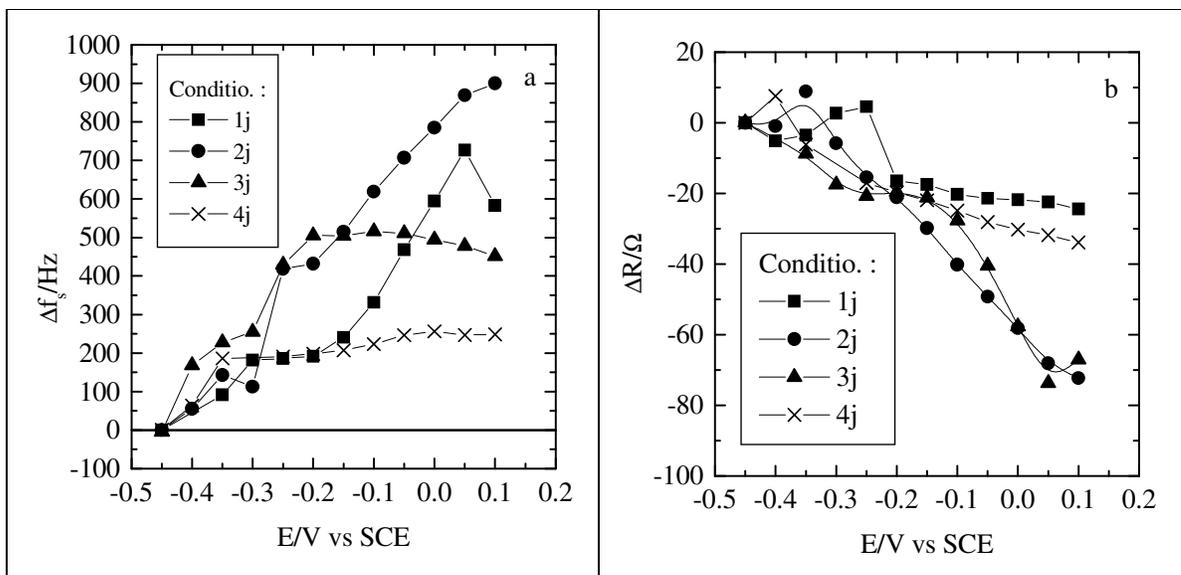


Figure 39: évolution de a) fréquence série, f_s , et b) résistance motionale en fonction du potentiel et du conditionnement (milieu KCl).

Nous constatons que la fréquence de résonance série, f_s , augmente en fonction du potentiel et que le sensibilité à ce dernier est faible pour une journée de conditionnement, maximale pour 2 jours et qu'elle s'écroule après quatre jours de conditionnements (figure 39a). Cela correspond à priori à une perte de masse globale du film. En effet, l'oxydation du pPy entraîne l'expulsion d'espèces chargées positivement pour des raisons de compensation de charges. Pour la résistance motionale, R , une décroissance maximale de celle-ci pour les potentiels anodiques est observée surtout pour les conditionnements de deux et trois jours. Cela signifie aussi que dans la zone cathodique l'amortissement est maximal surtout pour les deux derniers conditionnements.

(ii) Détermination des coefficients viscoélastiques (G_1 et G_2)

Les coefficients sont déterminés par ajustement à partir de l'équation (5). Pour des raisons d'unicité des valeurs obtenues, la masse volumique film, ρ_f , est fixée à 1,3 g cm⁻³ et l'épaisseur du film, h_f , à 0,3 μm . Le coefficient piézoélectrique du quartz, e_q , est pris égal à 0,95 C m⁻², et l'épaisseur du quartz, h_q , 180,9959 μm . La figure 40 présente l'évolution des deux coefficients G_1 et G_2 en fonction du potentiel.

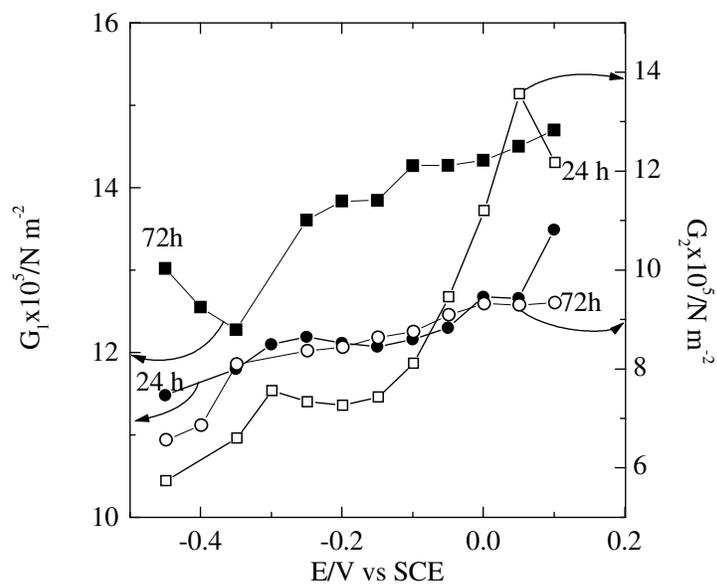


Figure 40 : évolution de G_1 et G_2 en fonction du potentiel et du conditionnement. Milieu KCl et structure PVC/pPy.

Les deux coefficients apparaissent très proches et évoluent faiblement en fonction du potentiel et du conditionnement. Le coefficient de sensibilité de la microbalance, K_d^{hf} , peut être calculé à partir de l'équation (ch.II§8) sous Mathcad et des valeurs de G_1 et G_2 obtenues précédemment. La figure 41 montre les résultats obtenus en fonction du potentiel : le coefficient, K_d^{hf} , augmente légèrement en fonction du potentiel et montre une valeur supérieure à celle du coefficient théorique de Sauerbrey. Toutefois, l'erreur sur la masse apparaît acceptable pour ces conditions de mesures, la microbalance fonctionne en régime gravimétrique.

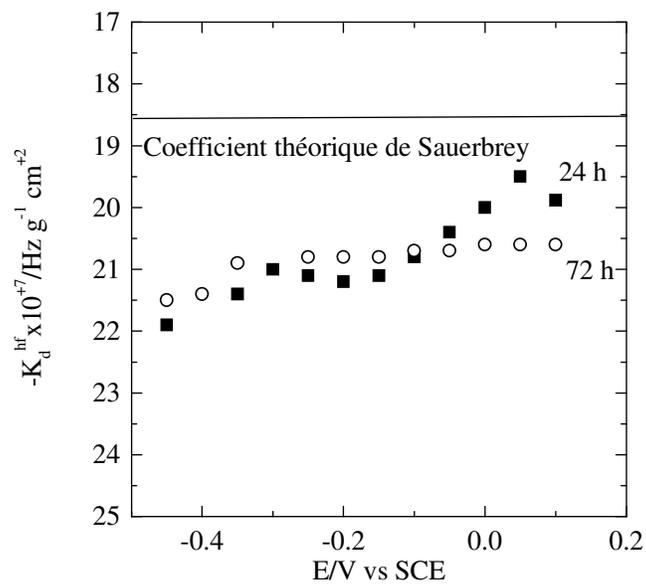


Figure 41 : coefficient de sensibilité théorique de la microbalance estimé pour un structure pPy/PVC, en milieu KCl et en fonction du potentiel.

4. Electrodes à base des membranes élastomères

4. 1 Potentiométrie

Les électrodes à base de polychloroprène ont donné des résultats potentiométriques plutôt satisfaisants dans une configuration classique ou solide avec le polypyrrole comme contact interne. Nous avons étalonné chacune de ces électrodes dans la même gamme de concentrations en KCl utilisée pour les électrodes à membrane PVC. La figure 42 montre les résultats potentiométriques pour la configuration liquide.

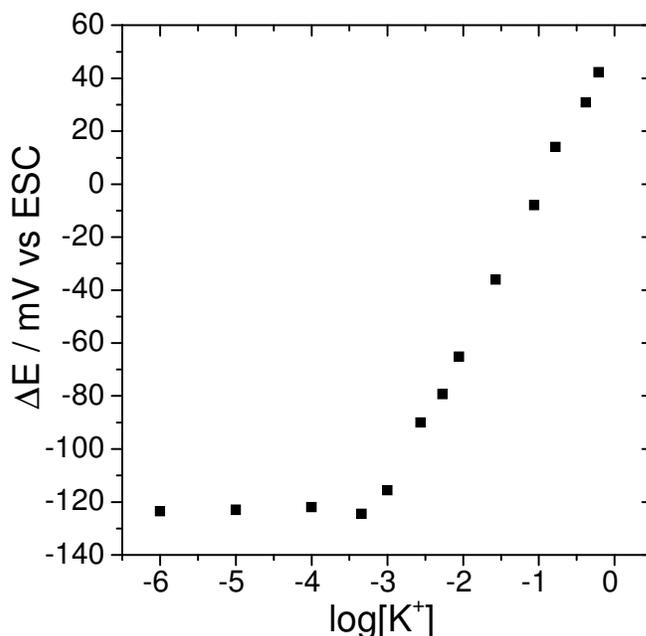


Figure 42 : Courbe d'étalonnage potentiométrique d'une membrane CR indicatrice des ions K^+

Nous pouvons constater que l'électrode répond de façon Nernstienne vis-à-vis les ions potassium dans une gamme de concentration entre $3,2 \cdot 10^{-4}$ et 1 M. Dans un premier temps, les capteurs ainsi constitués sont fonctionnels puisqu'ils répondent de façon Nernstienne. En revanche la sensibilité des électrodes est inférieure comparée à celle obtenue avec les électrodes à base de PVC à configuration liquide.

Références du chapitre V

1. M. I. Rahmi, thèse de doctorat de l'université Paris VI (2000) France
2. J.J Garcia-Jareno, thèse de doctorat de l'université de Valence (1997) Espagne
3. C. Garielli, J.J Garcia- Jareno, M. Keddam, H. Perrot, *J.Phys.Chem. B*, **106** (2002) 3182
4. T. Momma, M.Yamamoto, S.Komaba, T. Osaka, *J. Electroanal. Chem*, **407** (1996) 91
5. C. Lière, thèse de doctorat de l'université Paris VI (1996))
6. A. Michalska, A. Lewenstam, *Anal. Chim. Acta*, **406** (2000) 159

Conclusion

Des électrodes sélectives aux ions potassium à membrane polymère ont été élaborées et caractérisées par des méthodes électrochimiques. En mettant en place une technique de caractérisation et d'analyse puissante, à savoir l'électrogravimétrie, nous avons pu étudié les phénomènes ayant lieu à l'interface membrane/solution et éclairer ainsi le mécanisme de fonctionnement des électrodes sélectives à structure solide.

Dans un premier temps, nous avons élaboré des électrodes à structure solide, contenant soit le polypyrrole soit le bleu de Prusse comme contact interne entre la membrane et le métal. Par mesures de voltammetrie cyclique nous avons pu constaté que la structure reste électroactive malgré la présence de la couche isolante du PVC. Ces deux types d'électrodes ont été tout d'abord étudiés par mesures potentiométriques révélant des différences importantes :

- L'électrode contenant le bleu de Prusse comme contact interne a été étalonnée dans une large gamme de concentrations en potassium (entre 10^{-6} et 1M en KCl) donnant une réponse linéaire mais sous-Nernstienne (42 mV/décade) en accord avec la littérature¹. Afin d'améliorer cette pente, nous avons fait varier deux paramètres susceptibles d'influencer la réponse de l'électrode : l'épaisseur de la membrane PVC et le temps de conditionnement. Aucun de ces paramètres n'a pu influencé d'avantage la réponse potentiométrique. En revanche, nous avons trouvé que la limite de la détection s'améliore avec l'épaisseur.
- L'électrode contenant le polypyrrole, dopé avec l'ion Cl^- a aussi été étalonné dans la même gamme de concentrations que celle avec le bleu de Prusse. Dans ce cas, nous avons trouvé une réponse quasi Nernstienne (55,7 mV/décade) entre $8 \cdot 10^{-5}$ et 0,1 M en KCl lorsque l'électrode a été conditionnée pendant au moins 24 h dans une solution de KCl 0,1 M.

Nous avons de plus, recueilli des informations sur la cinétique ayant lieu à l'interface membrane/solution grâce à la technique de l'électrogravimétrie. Ces informations nous ont permis d'expliquer les comportements des deux électrodes contenant le polypyrrole et le bleu de Prusse. Cette technique combine des mesures simultanées de l'impédance électrochimique, $\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega)$ et de la fonction de transfert électrogravimétrique $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$ qui nous ont permis d'obtenir des informations sur plusieurs niveaux. Tout d'abord, les mesures d'impédance électrochimique nous informent sur les processus ayant lieu à

¹V. Vasashti, Krishnan,

l'interface membrane/solution. Puis, en calculant la fonction de transfert charge/potentiel, $\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega)$ nous pouvons également connaître le nombre des espèces chargées s'insérant dans la membrane. Par la fonction de transfert électrogravimétrique, globale $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$, et les fonctions partielles extraites de celle-ci, $\frac{\Delta m_{cs}}{\Delta E}(\omega)$, $\frac{\Delta m_{as}}{\Delta E}(\omega)$ nous pouvons connaître la nature des espèces participant au phénomène et évaluer la participation du solvant libre ou encore attaché au cation. La technique permet également de calculer la masse molaire de chaque espèce, se transformant ainsi à un puissant outil analytique.

Les électrodes étudiées ont des différences de comportement importantes et parfois même surprenantes :

- L'électrode contenant le bleu de Prusse comme contact interne :

Le processus cinétique à l'interface est bien un transfert ionique non limité par une diffusion ou un transport de masse (aucune droite inclinée de 45° sur le graphique de l'impédance électrochimique). Par la fonction de transfert charge/potentiel, $\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega)$, nous observons que seule une espèce chargée participe au phénomène d'insertion/expulsion de la membrane polymère. Celle-ci est un cation dont la masse molaire est égal à 39 g mol⁻¹ ce qui correspond au potassium. Nous pouvons donc, non seulement connaître la nature de l'espèce liée au phénomène, mais aussi l'identifier par sa masse.

Le solvant libre participe aussi au phénomène d'insertion en quantité non négligeable mais avec une cinétique plus lente que celle du cation. Nous pouvons donc conclure que la membrane n'est tout à fait hydrophobe et qu'une quantité de solvant non négligeable s'insère dans le réseau polymère lorsqu'il est en contact avec l'analyte à détecter.

- L'électrode contenant le polypyrrole comme contact interne

Cette électrode se comporte de manière toute à fait différente. En effet, deux espèces chargées participent aux phénomènes d'insertion pour une électrode prétraitée par conditionnement (+ 24h). Ces espèces-ci sont un anion et un cation. Les masses molaires calculées sont 35,5 g mol⁻¹ et 39 g mol⁻¹ respectivement, des valeurs correspondantes parfaitement à l'anion chlorure et le cation potassium. L'insertion du cation est prioritaire c'est-à-dire que sa vitesse d'insertion est supérieure à celle de l'anion. Ce résultat prouve par ailleurs l'utilité de la membrane PVC. D'après des études antérieures, un film de polypyrrole nu, est sensible aux anions (sans être sélectif). C'est donc la membrane PVC qui gouverne le phénomène et impose l'insertion prioritaire du cation. L'insertion de l'anion indique que la membrane ne consiste pas une barrière pour celui-ci. Ce phénomène

n'a pas été observé avec l'électrode contenant le bleu de Prusse ce qui nous aide à conclure que la participation de l'anion est liée à la couche intermédiaire. En effet, le polypyrrole nu est sensible aux anions ce qui n'est pas le cas d'un film de bleu de Prusse.

Quant au solvant, son rôle n'est pas passif. Au contraire, il participe activement au phénomène, en s'insérant dans la membrane par deux voies distinctes. D'une part, il peut s'insérer attaché au cation, comme nous l'avons observé dans la plupart de potentiels étudiés. Dans ce cas, la technique permet de calculer le nombre de molécules de solvant attachées au cation. Ce nombre dépend du potentiel appliqué et est minimal autour du potentiel d'équilibre. D'autre part le solvant libre s'insère aussi dans la membrane et sa participation est fortement influencée par la durée de prétraitement de l'électrode. Dans ce cadre nous avons réalisé une série de mesures afin de mettre en évidence l'effet du conditionnement.

Le conditionnement influence surtout la cinétique d'insertion du solvant. Pour une membrane non ou très peu conditionnée, la cinétique d'insertion de chaque espèce est très lente. Au fur et à mesure que la durée de prétraitement augmente nous constatons que l'insertion du cation s'accélère tandis que celle du solvant se ralentit. D'après ce résultat nous pouvons mettre en évidence l'utilité du prétraitement. Durant cette procédure, le solvant pénètre le réseau polymère et ainsi facilite l'insertion du cation. Par conséquent le conditionnement facilite la conduction ionique et il est indispensable afin d'obtenir une électrode bien fonctionnelle. Cependant, celui-ci ne doit pas être excessif car il y a toujours le risque de dégradation de la membrane par absorption excessive du solvant ou par la fuite des sites ioniques. Cette fuite a pu être observée par mesures électrogravimétriques.

Enfin, dans le cadre général de l'élaboration des électrodes sélectives, nous avons testé d'autres matériaux polymères afin de trouver un possible remplaçant du PVC. Le polychloroprène, a donné des résultats potentiométriques satisfaisants, avec des réponses Nernstiennes en l'utilisant en structure classique ou en configuration solide avec le polypyrrole comme contact interne. Par contre la manque de sensibilité des ces électrodes un sérieux désavantage vis-à-vis celles à base de PVC. Les mesures par impédance électrochimique dans la gamme de concentrations où l'électrode répond de façon Nernstienne, ont montré que son comportement est très ressemblant à celui du PVC. Ce résultat est très prometteur car nous avons un matériau de structure très proche à celui du PVC, qui répond de façon Nernstienne et qui présente un comportement cinétique très similaire.

Ce travail de thèse prend fin avec cette dernière étude, mais la suite peut s'orienter vers ces nouveaux matériaux et leur mise en œuvre pour l'élaboration de capteurs ioniques à membrane. De plus, une étude des ces électrodes par électrogravimétrie peut également fournir des informations sur leur mécanisme de fonctionnement nous permettant d'avoir une image plus complète sur le fonctionnement des capteurs ioniques à membrane.

Des électrodes sélectives aux ions potassium, à base des membranes polymères ont été élaborées et caractérisées par des techniques électrochimiques et gravimétriques. Deux configurations différentes ont été étudiées: l'une classique, comprenant la membrane entre deux solutions électrolytiques et l'autre, solide, où la membrane sélective est déposée sur la surface d'une électrode modifiée par un polymère conducteur.

Dans un premier temps nous avons mis en place des électrodes à structure solide de configuration Au/film conducteur/membrane sélective. Ces électrodes ont été caractérisées par des mesures potentiométriques et électrogravimétriques. Une telle structure est bien fonctionnelle et répond aux ions potassium de manière sélective. Pourtant, le rôle du contact solide interne n'est pas passif. Il influence de manière déterminante la réponse de l'électrode. Nous avons trouvé ainsi que suivant la nature du film intermédiaire, la membrane peut être pénétrée non seulement par des cations mais aussi par des anions ou encore des molécules de solvant. Grâce à une technique puissante, l'électrogravimétrie, nous avons pu également suivre le comportement de l'électrode en fonction du prétraitement par conditionnement.

Dans un deuxième temps, nous avons élaboré des membranes sélectives à base des matériaux de type élastomère. Ces membranes répondent de manière quasi Nernstienne, montée en structure classique ou solide.

Mot clés : ISE, potentiométrie, microbalance à quartz, impédance électrochimique,

Potassium selective electrodes based on polymer membranes were elaborated and characterised by electrochemical and gravimetric techniques. Two different electrode configurations were studied: a classic one, containing the membrane between two electrolytic solutions and a solid state one, where the membrane is directly deposited on an electrode surface modified by a conducting polymer.

In the first place, we elaborated electrodes with the structure Au/conducting polymer film/ selective membrane. These electrodes were characterised by potentiometric and electrogravimetric measurements. This structure is functional and responds selectively to the potassium ions. However, the role of the solid internal contact is not passive. It influences significantly the electrode responses. We thus found that according to the nature of the intermediate film, the membrane can be penetrated not only by cations but also by anions or even solvent molecules. Thanks to a powerful technique, the electrogravimetry, we could also follow the electrode's behaviour as a function of the preconditioning by soaking.

In the second place, we elaborated selective membranes based on elastomeric materials. Those membranes gave near Nernstian responses being in a classic or a solid configuration.

Key words : ISE, potentiometry, quartz crystal microbalance, electrochemical impedance spectroscopy