

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



N° :

DOMAINE: SCIENCE DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE
OPTION : CHIMIE DES MATERIAUX

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par:

BELKACEMI Fairouz TAYEBI Abdelmalek

Intitulé

**ÉTUDE, CARACTÉRISATION ET APPLICATION
DES MONOCOUCHEs AUTO-ASSEMBLÉES POUR
LA DÉTECTION DES TRACES DES MÉTAUX**

Soutenu devant le jury composé de:

Mr. Kamel NOUFEL (MCB)	Université de M'sila	Président
Mr. Cheikh MOKRANI (MCA)	Université de M'sila	Rapporteur
M ^{lle} . Faiza NESSARK (MCB)	Université de M'sila	Examinatrice

Année universitaire : 2019 /2020

Remerciements

*Avant tout, nous remercions **Allah** tout puissant qu'il nous a guidé tout au long de notre vie, qu'il nous a donné le courage et la patience pour passer les moments difficiles, qu'il nous a permis d'achever ce travail et de pouvoir le mettre entre vos mains aujourd'hui.*

*Faire un PFE est vraiment irréalisable sans un labo pour faire sa recherche, on tient donc à remercier très sincèrement le professeur **MOKRANI.C** pour nous avoir accueilli et encadré au sein du laboratoire CM. Merci pour votre présence et vos conseils judicieux tant sur le plan scientifique que moral.*

*Toutes nos sincères gratitude vont à Dr. **YOUSFI Samia** pour son aide précieuse.*

*Nous remercions très chaleureusement nos enseignants Mr. **Telli** et Mr. **Noufel** pour leurs qualités scientifiques, conseils et encouragements.*

*On tient également à remercier les membres de jury (Mr. **K. Noufel** et Mlle **F. Nessark**) pour avoir pris le temps de lire ce manuscrit, ainsi que pour leurs commentaires et suggestions.*

Toutes nos reconnaissances envers les personnages qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

*A mes chers parents, source de mes joies et secret de ma force
vous serez toujours le modèle : mon père "Tayeb " dans ta
détermination, ta force et ta honnêteté, ma mère "Aïcha " dans
ta bonté, ta patience et ton dévouement pour nous.*

Merci pour vos sacrifices.

A mes frères Mohammed et Youcef.

A mes sœurs Khadîdja, Asma et Fatima.

A toute ma famille.

*A tous mes enseignants qui m'ont aidé et orienté durant mes
années d'études surtout (Pr. Ch. Mokrani, Mr. FERFAD).*

A tous mes frères et mes sœurs : étudiants du grand sud--M'sila

*A tous mes amis (Amine, Ismail, Abdellah, Younes, Mohammed,
Salahedine et Tayeb)*

A tous mes collègues

A tous ceux que je déifie, et à tous ceux qui me connaissent

Tayebi Abdelmalek



Dédicace

A mes chers parents qui ont été mon ombre durant toutes ces années d'études et qui ont sacrifié pour mon bonheur et ma réussite Fadila et Mourad.

A mes puces, mes tendres sœurs Faiza, Kenza, Louiza et mon loulou d'amour Roza.

A ma chère amie Rima.

A mes meilleures copines Narimane et Bahia.

A mes accompagnantes Kenza, Karima, Salima et Amel.

A toute ma grande famille et surtout ma tante Rachida.

A ceux qui m'ont encouragé et soutenu, ceux qui m'ont donné un coup de main, ceux qui m'ont fait confiance, ceux qui comptent sur moi et ceux qui croient en moi,...

A tous ceux que j'aime et ceux qui m'aiment.

A tous ceux qui me sont chers.

Belkacemi Fairouz

Sommaire

Introduction générale	01
Chapitre I. Revue bibliographique	
I.1. Phénomènes d'adsorption sur substrat solide	
I.1.1. Adsorption physique	02
I.1.2. Adsorption chimique	03
I.2. Les électrodes modifiées	
I.2.1. Historique et définition	03
I.2.2. Les différents types de modifications des surfaces par couches minces	03
I.2.2.1 Film de Langmuir	04
I.2.2.2 Film de Languir-Blodgett	04
I.2.2.3 L'adsorption de monocouches auto-assemblées sur substrat métallique	05
I.2.3. Les monocouches auto-assemblées (SAMs)	
I.2.3.1. Historique et définition	06
I.2.3.2. Les grandes classes de SAMs	
(a) Les SAMs d'alcanethiol	07
(b) Les SAMs d'acide gras	08
(c) Les SAMs d'organosilane	08
I.3. Paramètres influençant la qualité des SAMs	
I.3.1. Type de substrat	10
I.3.2. Influence de solvant	10
I.3.3. Le temps d'immersion et la concentration de la solution	10
I.3.4. Influence de la température	10
I.3.5. Influence de la longueur de la chaîne	11
I.4. Cinétique d'adsorption	11
I.5. Synthèse bibliographique et objectif de l'étude	12

Chapitre II. Partie expérimentale	
II.1. Produits chimiques utilisés (marques et puretés)	14
II.2. Les solvants	14
II.3 Préparation de surface d'électrode de travail	15
II.4. Modification de la surface d'électrode d'or	15
II.5. Montage et appareillage de mesure électrochimique	
II.5.1. Montage et appareillage	15
II.5.2. Cellule électrochimique	16
II.5.3. Matériaux d'électrodes	16
II.6. Techniques de caractérisation électrochimique	
II.6.1. La voltampérométrie	18
II.6.2. La voltammétrie linéaire	18
II.6.3. La voltammétrie cyclique	18
Chapitre III. Résultats et discussions	
III.1. Effet de l'électrolyte support sur le courant capacitif	19
III.2. Cinétique de transfert d'électron	
III.2.1. Sonde électro-active inorganique	20
III.2.2. Sonde électroactive organique	24
III.3. Comportement électrochimique d'électrode modifiée Au-MBIS	26
Conclusion générale	28
Références	29

Introduction générale

Le terme « nanosciences » cerne un champ défini par la taille des objets étudiés. Ainsi, l'échelle nanométrique est un lieu de recherche pluridisciplinaire. Actuellement, la construction des matériaux nanostructurés est une approche technologique en pleine extension. Elle est basée sur la conception, la création et l'étude des structures complexes constituées d'éléments simples de taille nanométrique. Ces nouveaux matériaux sont caractérisés généralement par des propriétés optiques, mécaniques et chimiques particulières.

L'objectif principal du présent travail de mémoire est de caractériser des films nanométriques résultant de l'auto-assemblage de molécules d'alcanethiols de courtes chaînes sur un substrat en or polycristallin. L'or (le substrat modèle) est utilisé pour la construction des monocouches auto-assemblées (SAMs) de 2mercaptobenzimidazole- 5-sulfonate (MBIS). Puis ces SAMs ont été utilisées pour la détection des espèces ioniques Cu^{2+} .

Le présent travail est divisé en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à la présentation d'un bref rappel des phénomènes d'adsorption physique et chimique ainsi que quelques définitions et notions de bases sur la formation et les propriétés des monocouches auto-assemblées (SAMs). Ces informations sont présentées pour définir les principaux termes et grandeurs utilisés au cours de ce manuscrit.

Le second chapitre est porté sur l'aspect expérimental. Il présente les instruments et les techniques de préparation de surface de substrat d'électrode, de fonctionnalisation des surfaces ainsi que les différentes techniques de caractérisation.

Dans le troisième chapitre, nous avons présenté l'essentiel de nos résultats expérimentaux de l'étude électrochimique des électrodes modifiées par des SAMs sur un substrat en or poly- cristallin. Une discussion plus ou moins détaillée est également développée.

Enfin, nous avons présenté un résumé de nos résultats dans la conclusion générale.

Chapitre I. Revue bibliographique

I.1. Phénomènes d'adsorption sur un substrat solide

L'adsorption est définie comme étant le phénomène de fixation ou d'accumulation spontané de matière ou des molécules sur la surface du solide. Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé "adsorbant" alors que le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé "adsorbat" [1]. La capacité d'adsorption est directement liée au nombre des sites d'adsorption par unité de surface. Fondamentalement, ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide, des liaisons non compensées (liaisons libres). Selon la nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de processus d'adsorption, on peut distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique [2].

I.1.1. Adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique ou "physisorption" est le type d'adsorption le plus courant. Elle résulte d'interaction faible (interactions intermoléculaires, forces de polarisation, dipôle, forces de Van Der Waals...) entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les substances à proximité de cette surface. Elle correspond à un processus réversible (équilibre dynamique d'adsorption/désorption), peu spécifique et ne conduit pas à une modification de l'identité chimique de la molécule adsorbée [2]. Du point de vue énergétique, la physisorption se produit aux basses températures avec des énergies faibles de l'ordre de 2 à 10 kcal/mol [2].

I.1.2. Adsorption chimique (Chimisorption)

L'adsorption chimique ou la "chimisorption" est due à la formation d'une liaison chimique covalente, plus permanente, entre l'adsorbat et l'adsorbant. Elle est irréversible et très spécifique. Elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation, que celle de l'adsorption physique, comprise entre 40 et 200 kJ/mol [2]. Il y a donc formation d'un composé chimique à la surface. Le processus de chimisorption est aussi favorisé aux températures élevées. Le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface adsorbante est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par la physisorption.

I.2. Les électrodes modifiées

I.2.1. Historique et définition

Au cours des premières décennies du 20^{ème} siècle, l'étude des réactions électrochimiques était limitée à l'utilisation de surfaces métalliques ou d'oxydes métalliques. Dès le début des années 70, une nouvelle approche concernant la conception des électrodes fut proposée par Lane et Hubbard [3]. Cette méthode, connue sous le nom "d'électrode modifiée", consiste à la fixation d'une substance spécifique à la surface d'électrode. Cette substance adsorbée ou fixée confère à cette nouvelle électrode toutes ses propriétés chimiques, physiques, optiques, et électrochimiques (électrocatalytique, photochimique, etc...) [4].

I.2.2. Les différents types de modifications des surfaces par couches minces

Depuis la constatation faite au cours de la seconde moitié du 18^{ème} siècle par B. Franklin qu'une faible quantité d'huile s'étalait instantanément sur une très grande surface d'eau, les monocouches à l'interface gaz/liquide ont fait l'objet d'un très grand nombre d'études expérimentales et théoriques [5]. C'est à partir de 1917 que les travaux d'Irving Langmuir ont posé les bases des connaissances scientifiques sur les films monomoléculaires et plus généralement sur la chimie de surface [2].

Les monocouches organisées sont généralement formées par physisorption ou par chimisorption à une interface. On distingue trois cas qui sont :

Chapitre I. Revue bibliographique

I.2.2.1. Film de Langmuir

Les films de Langmuir sont généralement formés le long de l'interface air/liquide (Figure I.1a). Afin d'obtenir ces films, on utilise principalement des molécules organiques présentant un caractère amphiphile [5]. Une molécule amphiphile de formule générale XP, où X est habituellement une chaîne apolaire (chaîne hydrocarbonée) hydrophobe appelée «queue» et P est un groupe polaire hydrophile «tête» (Figure I.1), peut être utilisée pour préparer une monocouche. Ceci est donc possible avec les molécules amphiphiles avec comme les tensioactifs.

Une monocouche de Langmuir est formée à partir d'une solution de molécule amphiphile dans d'un solvant organique (chloroforme, hexane, toluène, etc.) ou dans l'eau. Une fois dans l'eau, par exemple, ces molécules auront tendance à entrer en contact avec l'eau par le groupement hydrophile. Par contre, le reste de la molécule s'éloigne du milieu aqueux. Après, une monocouche de Langmuir organisée se forme donc à l'interface liquide/air et s'oriente selon la polarité du solvant. D'autre part, lorsque la solution amphiphile volatile est déposée sur la surface solide avec une micro-seringue, elle se propage rapidement pour couvrir la zone disponible. À mesure que le solvant organique s'évapore, les molécules s'organisent perpendiculairement à la surface du support pour former un film de Langmuir.

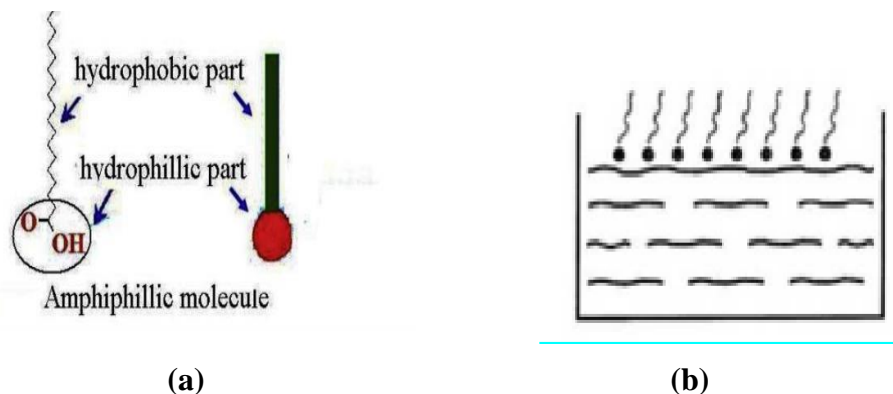


Figure I.1. (a) Schéma général d'une molécule amphiphile. (b) Monocouche de Langmuir.

I.2.2.2. Film de Langmuir-Blodgett

Le terme "film de Langmuir-Blodgett" désigne le processus de transfert d'un film de Langmuir formé à l'interface eau/air sur un support solide comme le verre, le silicium,

Chapitre I. Revue bibliographique

le mica ou le quartz, etc. Si une plaque de silice ou quartz par exemple est immergée à travers un film de Langmuir, les molécules amphiphiles vont se fixer sur la plaque par formation des liaisons faibles (de type liaison hydrogéné ou hydrophobe) entre le substrat fonctionnalisé et le groupement hydrophile de la molécule organique. Les interactions de *Van der Waals* entre les chaînes alkyles conduisant à l'organisation des chaînes spatiales à l'interface [5]. A titre d'exemple, la **figure I.2** schématise le transfert d'une monocouche de molécule amphiphile sur une surface fonctionnalisée (hydrophile). Le trempage et le tirage répété du support solide permet la déposition des multicouches de nombre de couches souhaité et d'épaisseurs contrôlées pour la construction d'architectures moléculaires ultimes qui permettent l'étude du phénomène physique au niveau moléculaire [5].

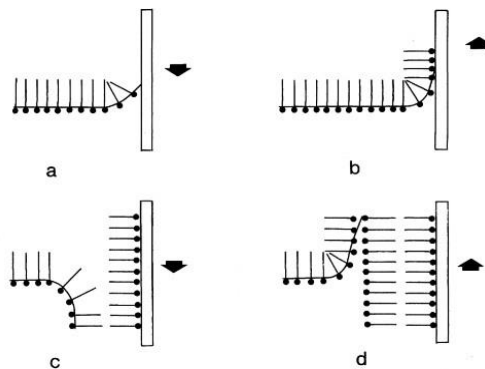


Figure I.2. La déposition des films L-B déposition des multicouches par la technique de Langmuir-Blodgett (cas d'une surface hydrophile): (a) 1^{ère} immersion, (b) 1^{ère} montée, (c) 2^{ème} immersion, (d) 2^{ème} montée.

Cependant, cette technique présente plusieurs inconvénients comme le coût élevé d'appareillage, le savoir-faire, la stabilité des films, etc.

I.2.2.3. L'adsorption de monocouches auto-assemblées sur un substrat métallique

Malgré l'importance scientifique des films de Langmuir-Blodgett, ils demeurent cependant fragiles. Après une longue période de recherche pour développer une méthode plus efficace de modification des surfaces, récemment la méthode des monocouches auto-assemblées (développée en 1983) est présentée comme une alternance prometteuse pour former des monocouches organisées et stables par formation de liaisons covalentes avec le substrat (chimisorption) (**Figure I. 3**).

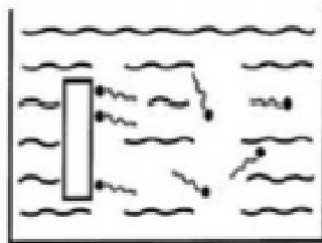


Figure I.3. Principe de formation de monocouches auto-assemblées (immersion d'un substrat propre dans une solution)

I.2.3. Les monocouches auto-assemblées (Self-assembled monolayers SAMs)

I.2.3.1. Historique et Définition

Depuis la découverte de la technique d'auto-assemblage des alcanethiol par Nuzzo et Allara [6] en 1983, les monocouches auto-assemblées sur or ont été largement étudiées en raison de leurs multiples domaines d'applications [7]. Ces SAMs offrent la possibilité de recouvrir spontanément des surfaces solides par molécules organiques hautement organisées et de taille nanométrique (1-3 nm) [7]. L'or est le substrat le plus utilisé pour la construction des SAMs car, il est inerte à l'oxygène et ne possède pas d'oxydes stables et il est le substrat le plus utilisé comme support dans les techniques de caractérisation comme la microbalance à quartz, l'ellipsométrie, etc, [8].

L'auto-assemblage est possible grâce aux interactions entre les molécules et le substrat en plus des forces intermoléculaires qui se créent entre les chaînes d'alkyle [5,7]. Les monocouches auto-assemblées sont constituées de trois parties essentielles (Figure I.4):

- Le groupe de tête (le groupe d'accrochage) est conçue pour présenter une forte affinité pour la surface du substrat. Il permet le greffage de la molécule sur la surface par l'intermédiaire d'une liaison chimique (chimisorption).
- Les chaînes alkyles (l'espaceur) ont pour effet l'établissement des interactions intermoléculaires faibles de Van Der Waals entre les chaînes d'alkyles qui sont responsables de l'organisation spatiale à longue distance.

Chapitre I. Revue bibliographique

- Le groupe terminal est constitué d'un groupement fonctionnel ou polyfonctionnel. L'importance de sa taille, de son encombrement, de sa charge, etc.. peut modifier l'organisation et les propriétés de la SAM.

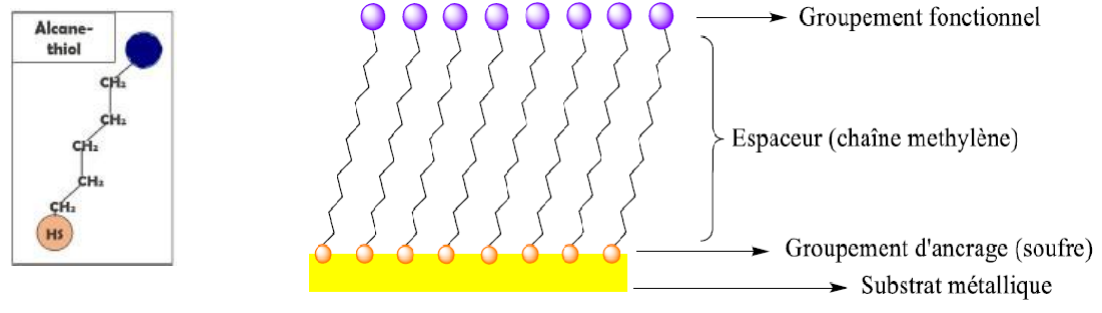


Figure I.4. (a) Structure d'une molécule d'alcane-thiol. (b) Représentation générique d'une entité possédant la capacité de s'auto-assembler en surface.

I.2.3.2. Les grandes classes des SAMs

Selon la nature de fonction d'accrochage, on peut classer les SAMs sous 3 catégories :

(a) Les SAMs d'alcane-thiol

Ces monocouches sont formées sur des substrats métalliques solide ou liquide (Hg). Trois types de composés organo-sulfure ont été largement utilisés : les alcane-thiol $\text{HS}(\text{CH}_2)_n\text{X}$, les disulfures dialkylique $\text{X}(\text{CH}_2)_m\text{-S-S}-(\text{CH}_2)_n\text{X}$ et les sulfures dialkylique $\text{X}(\text{CH}_2)_m\text{-S}-(\text{CH}_2)_n$ sur certains métaux noble (Au, Ag, Pt,...) et semi-conducteurs [9. 10]. A l'heure actuelle, la monocouche auto-assemblée d'alcane-thiol sur des surfaces d'or est la plus étudiée, la mieux comprise et maîtrisée.

Le soufre se lie sous forme de thiolate avec l'or en formant une liaison covalente. Les chaînes alkyles adoptent, quant à elles, une conformation "trans zig-zag" avec un angle d'inclinaison de 28° à 34° par rapport à la normale à la surface et une distance interchaîne de l'ordre de 4.97 \AA (figure I.5)

Un petit changement dans le groupe final peut être suffisant pour modifier les propriétés physiques et chimiques de la couche. Ainsi, si on remplace les groupes $-CH_3$ par OH on passe d'une surface hydrophobe à une surface hydrophile [7].

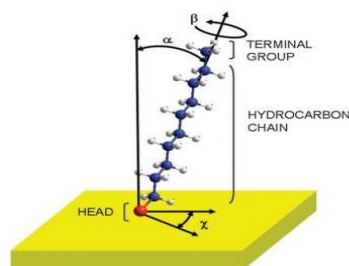


Figure I.5. Angle d'inclinaison des chaînes alkanethiols.

(b) Les SAMs d'acide gras

Le processus d'adsorption des acides gras (comme l'acide n-alcanoïque : $C_nH_{2n+1}COOH$) a été décrit comme étant une réaction acide-base. Il a été largement étudié sur les oxyde d'aluminium [11,12] et d'argent [13].

Il a été montré que la chimisorption de l'acide alcanoïque sur les surfaces d'oxyde métallique amorphe n'est pas unique. Il a été constaté que sur les surfaces AgO, les deux atomes d'oxygène dans le carboxylate se lient à la surface presque symétriquement, tandis que sur les surfaces de CuO et Al_2O_3 , le carboxylate se lie asymétriquement aux surfaces affichant des angles d'inclinaison proches de zéro [11,13]. Différents comportements observés sur l'argent et le cuivre ont été attribués à la spécificité du site, à la géométrie de liaison et à la force de liaison [13].

(c) Les SAMs d'organosilane

Une molécule composée d'un atome de Si relié à quatre groupes fonctionnels, SiX_4 est appelé silane, lorsqu'au moins un des groupes fonctionnels X de la molécule de silane est remplacé par un groupe organique R, elle devient organosilane. Ce sont des molécules organiques dérivées de silicium [14]. Elles ont la formule générale R_nSiX_{4-n}

I.3. Paramètres affectant la qualité des SAMs

I.3.1. Types de substrat

L'or est le substrat le plus utilisé pour la réalisation des SAMs [7, 16-18]. En effet, il est relativement aisé de préparer des couches minces d'or par évaporation ou par dépôt électrochimique [19, 20]. Il est historiquement le plus étudié et est un métal raisonnablement inerte et surtout biocompatible. D'autres métaux offrent des propriétés similaires, mais ils s'oxydent facilement dans l'air et sont toxiques pour les cellules [7].

A côté de l'or, d'autres surfaces métalliques peuvent être utilisés tel que l'argent [21], le cuivre [22, 23], le palladium [24], le platine [25, 26], le mercure [27] et le fer [28-30] ou même sur des semi-conducteurs inorganiques tels que GaAs [31] ou InP [32].

I.3.2. Influence de solvant

A côté de l'eau, plusieurs solvants organiques comme l'éthanol, le diméthylformamide, le tétrahydrofurane, l'acétonitrile et le toluène ont également peuvent être utilisés pour la formation des SAMs sur des supports métalliques [7].

I.3.3. Le temps d'immersion et la concentration de la solution

La concentration de l'alcanethiol ainsi que le temps d'immersion sont deux paramètres qui influencent sensiblement la formation de SAMs. Les concentrations typiques en alcanethiols de l'ordre du milli-molaire sont généralement utilisées. À ces concentrations, une SAM est obtenue en quelques secondes [16]. A des concentrations plus faibles (micro-molaires), la construction des SAMs nécessite une longue durée d'incubation pour l'obtention d'une SAM compacte [17].

I.3.4. Influence de la température

La cinétique lors du processus d'auto-assemblage est fortement accélérée par l'augmentation de la température. Généralement la température de travail d'assemblage

des SAMs est variée dans l'intervalle de 20-50 °C. Le travail avec ces températures facilite la désorption des impuretés ainsi que les molécules de solvant adsorbées sur la surface du substrat ce qui conduit à une amélioration de la cinétique d'adsorption [33, 34]. Toutefois, une température trop élevée s'avère néfaste et entraîne la désorption de la monocouche.

I.3.5. Influence de la longueur des chaînes

La longueur de la chaîne alkyle, à savoir le nombre de carbone constitutif, a un effet sur la structure et l'organisation générale de la monocouche. Des chaînes courtes sont peu ordonnées et peuvent être perméable au transfert ionique. Par contre, les chaînes dites longues permettent l'obtention d'une monocouche dense et ordonnée. La densité élevée des chaînes alkyles crée une barrière au transfert électronique et ionique vers le substrat [35,36].

I.4. Cinétique d'adsorption

D'une manière générale, l'énergétique mis en jeu lors de l'auto-assemblage [5] est : L'énergie d'interaction Au-S est de l'ordre de 126 ± 2 kJ/mol et l'énergie d'interaction chaîne-chaîne est de l'ordre de 104 kJ/mol.

D'autre part, quelle que soit la méthode de préparation (phase liquide ou phase gazeuse), des couches complètes d'alcanethiol peuvent être obtenues en quelques minutes, mais la réorganisation des molécules en surface se fait à une échelle de temps plus importante [16]. De ce fait, on distingue schématiquement deux étapes de formation d'une SAM compacte et bien organisée [17] :

- La première étape correspond à la chimisorption des molécules de thiol sur la surface de substrat. Après quelques minutes, la hauteur de la monocouche et l'angle d'inclinaison mesuré correspondent à peu près à 80 – 90% de leurs valeurs maximales.
- La seconde étape est beaucoup plus lente, il s'agit de la phase de réorganisation des molécules sur la surface de substrat.

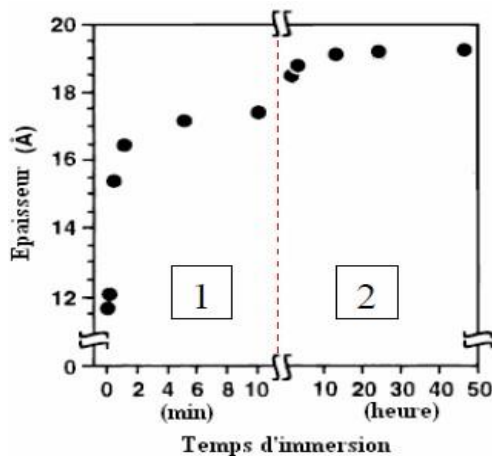


Figure I.7 Mesures expérimentales de l'épaisseur d'une monocouche d'alcanethiols sur l'or en fonction du temps d'immersion [7].

I.3. Synthèse bibliographique et objectif de l'étude

Le contrôle des propriétés de surface est un élément crucial au développement de nouveaux matériaux nanostructurés. La formation de couches organiques minces à la surface des matériaux permet de moduler leurs propriétés interfaciales. L'incroyable variété de substances disponibles et la richesse de la chimie organique permettent de moduler librement les propriétés de surfaces. L'inhibition de la corrosion, le mouillage, l'électronique moléculaire, les biocapteurs, l'optique et l'optoélectronique sont quelques-uns des domaines pour lesquels des applications des films minces organiques existent ou se développent [7, 37].

Bien que ces monocouches soient de très faible épaisseur (quelques nanomètres), elles peuvent modifier complètement les propriétés physicochimiques de ces surfaces (hydrophobicité, mouillabilité,...). Il a été constaté que les thiols à longue chaîne présentent un ordre comme un état cristallin. En revanche, les résultats obtenus pour les courtes chaînes ($n \leq 4$) sont parfois contradictoires aux structures ordonnées [38] et désordonnées [39, 40] ont été suggérées.

Chapitre I. Revue bibliographique

L'objectif principal du présent travail est de comparer les propriétés électrochimiques des monocouches auto-assemblées de courtes chaînes mais avec des groupes terminaux différents : le 2-mercaptobenzimidazole-5-sulfonate (MBIS) est une chaîne courte avec un groupe terminale carboxylique. Il a été montré que si on change le groupe terminal méthylique de la chaîne d'alcane-thiol par un groupe sulfonique de la molécule on passe d'un caractère hydrophobe de l'interface à un caractère hydrophile. De plus, une grande répulsion électrostatique entre les groupes SO_3^- se produit et une structure poreuse est obtenue. Quelques travaux sur les monocouches avec des groupes sulfoniques ont été publiés récemment. Ces monocouches de courtes chaînes avec un groupe terminal chargé ont été utilisées pour la détermination des métaux lourds comme le Pb^{2+} [41, 42] et le Cu^{2+} [43–45] en utilisant des électrodes d'or modifiées par 3-mercaptopropane sulfonate [MPS] et 2- mercaptoethane sulfonate [MES].

De ce fait, l'objectif du présent travail est focalisé sur l'étude des propriétés des monocouches de 2-mercaptobenzimidazole-5-sulfonate (MBIS) sur substrat d'or polycristallin ainsi que leur application pour la détection des ions métalliques comme Cu^{2+} .

Chapitre II. Partie expérimentale

Ce chapitre est consacré à la présentation des produits chimiques, des électrodes, des dispositifs expérimentaux ainsi que les méthodes et les techniques électrochimiques utilisés pour la caractérisation des électrodes modifiées développés dans ce de mémoire de fin d'étude.

II.1. Produits chimiques utilisés

Nous avons utilisé les produits chimiques suivants :

- ❖ Acide sulfurique H_2SO_4 (sigma-Aldrich, 96%) de densité = 1.840.
- ❖ Sulfate de sodium Na_2SO_4 (Porlabo),
- ❖ Nitrate de sodium NaNO_3 (Prolabo),
- ❖ Acide nitrique HNO_3 (Prolabo, pureté = 65%, densité = 1.37)
- ❖ Hydroxyde de sodium NaOH (Prolabo).
- ❖ Hexacyanoferrate de potassium $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6].3\text{H}_2\text{O}$ (Prolabo, 99%).
- ❖ Acide ascorbique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, Sigma -Aldrich).
- ❖ -2-mercaptobenzimidazole-5-sulfonate (MBIS, $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2.2\text{H}_2\text{O}$).5 (Aldrich).
- ❖ Ethanol (96%, Prolabo)
- ❖ Sulfate de cuivre ($\text{CuSO}_4.5\text{H}_2\text{O}$, Prolabo)
- ❖ Chlorure de cuivre ($\text{CuCl}_2.7\text{H}_2\text{O}$, Prolabo)

II.2. Les solvants

- Eau distillée,
- Ethanol absolu (96%: (Prolabo),

Toutes les solutions sont préparées par de l'eau distillée. Le rinçage des électrodes au cours de préparation des électrodes est effectué également par de l'eau distillée.

II.3. Préparation de surface d'électrode de travail

La réponse électrochimique dépend de la nature de surface. Il est donc nécessaire de la procéder par un traitement de surface de l'électrode avant chaque expérience pour l'obtention des résultats reproductibles.

La surface d'électrode de travail d'or, de 2 mm de diamètre (CH instrument), subit un traitement comme suivant: Polissage mécanique avec du papier abrasif SiC de taille 800, 1200, 2000, 4000 et 5000 séparé par un rinçage abondant avec de l'eau distillée pendant une minute. Chaque étape est de 2 minutes et entre chaque deux étapes, la surface de l'électrode est rincée abondamment avec de l'eau distillée.

II.4. Modification de la surface d'électrode d'or

La surface d'électrode d'or est mise en contact par immersion, dans la solution contenant la substance à adsorber (MBIS) dans un solvant convenable à une température de 30°C. La durée d'assemblage optimale est 1 heure.

II.5. Montage et appareillage de mesure électrochimique

II.5.1. Montage et appareillage

Le présent travail a été réalisé à l'aide d'un dispositif expérimentale constitué par un Potentiostat-Galvanostat de marque Autolab type PGSTAT 128N, piloté par ordinateur doté d'un logiciel de commande et d'acquisition NOVA, Version 2.1, permettant l'acquisition et le traitement des données ainsi que la détermination des différents paramètres électrochimiques. Ce dispositif est en contact d'une cellule électrochimique qui contient la solution électrolytique et les trios électrodes (Figure II.1).



Figure II.1. Dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques.

II.5.2. Cellule électrochimique

Le système électrochimique utilisé est constitué d'une cellule électrochimique à double paroi en verre et d'une capacité de 100 ml. La cellule est munie d'un couvercle avec trois ouvertures permettant de disposer nos électrodes (Figure II.2).

II.5.3. Matériaux d'électrodes

- L'électrode de travail : c'est une électrode d'or d'une surface géométrique égale à 0.0314cm^2 (Figure II.3).
- L'électrode de référence : c'est une électrode au calomel saturée (ECS): $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$ dont le potentiel par rapport à une électrode normale à hydrogène (ENH) est de + 0,242 V. Elle permet la mesure et le contrôle du potentiel de l'électrode de travail.
- L'électrode auxiliaire (contre électrode) : La contre électrode assure le passage du courant dans la cellule et sa mesure. Dans notre cas, La contre électrode est constitué d'une plaque de platine de grande surface.

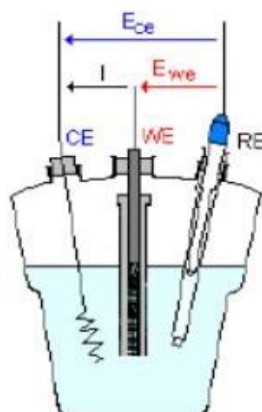


Figure II.2. Cellule électrochimique à 3 électrodes

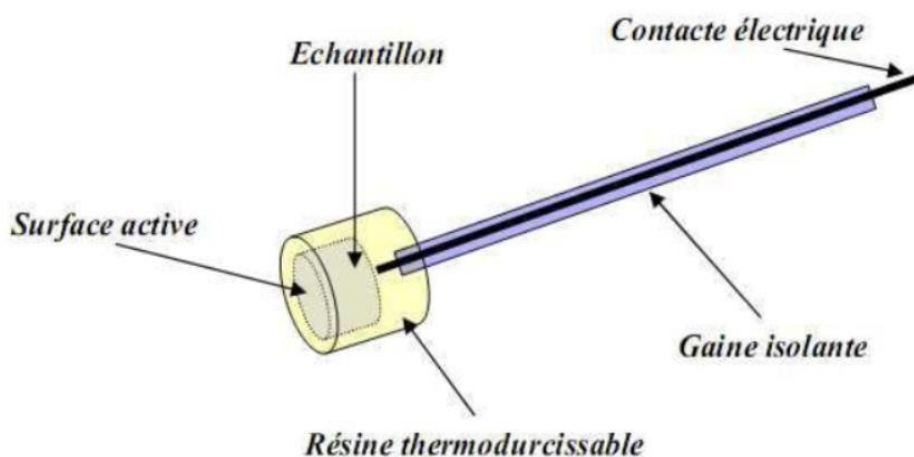


Figure II.3. Schéma de l'électrode de travail.

II.6. Techniques de caractérisation électrochimique

II.6.1. La voltampérométrie

La voltampérométrie est une technique de caractérisation largement utilisée dans le domaine d'analyse électrochimique. Elle est basée sur la mesure de courant résultant des phénomènes électrochimiques qui se produisent à la surface de l'électrode sous l'effet d'une variation contrôlée de potentiel [46]. Dans cette technique, un signal de potentiel

Chapitre II. Partie expérimentale

variable en fonction du temps est appliqué (signal d'entrée) et le courant en fonction du potentiel est enregistré (signal de sortie).

II.6.1.1. La voltammétrie linéaire

La voltampérométrie à balayage linéaire en tension basée sur l'imposition d'un balayage de potentiel linéaire entre une valeur initiale E_i et une valeur finale E_f avec une vitesse v (en $V.s^{-1}$) (Figure II.4).

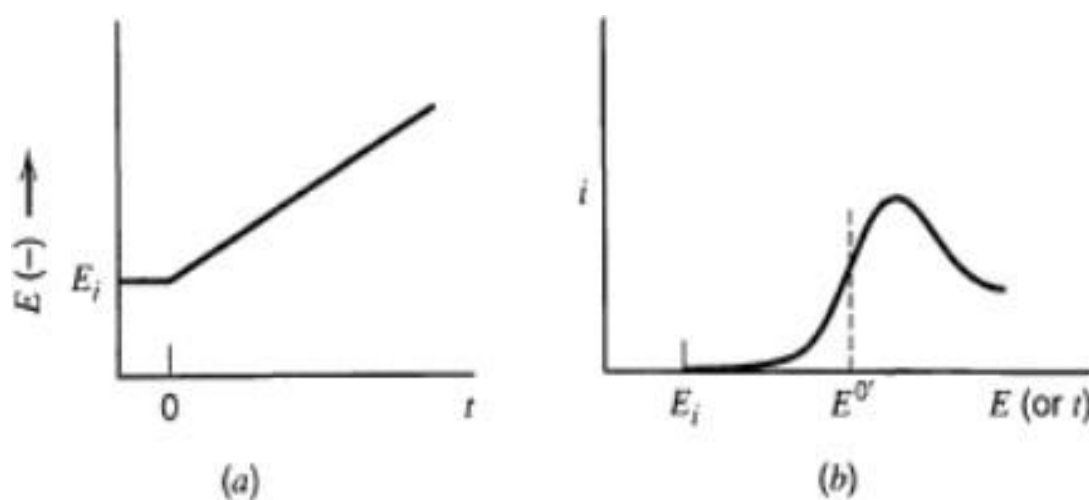


Figure II.4 : Schéma représentant les signaux d'entrée(a) et de sortie(b) de la voltampérométrie linéaire [46].

II.6.1.2. La voltammétrie cyclique

Cette technique consiste à faire une variation du potentiel sous forme linéaire avec le temps entre une valeur initiale E_i et une valeur finale E_f , puis en retour vers le potentiel initial E_i pour compléter le cycle à une certaine vitesse de balayage v (en $V.s^{-1}$). Le graphique représentant la réponse en intensité en fonction du potentiel appliqué est appelé voltampérogramme (Figure II.5).

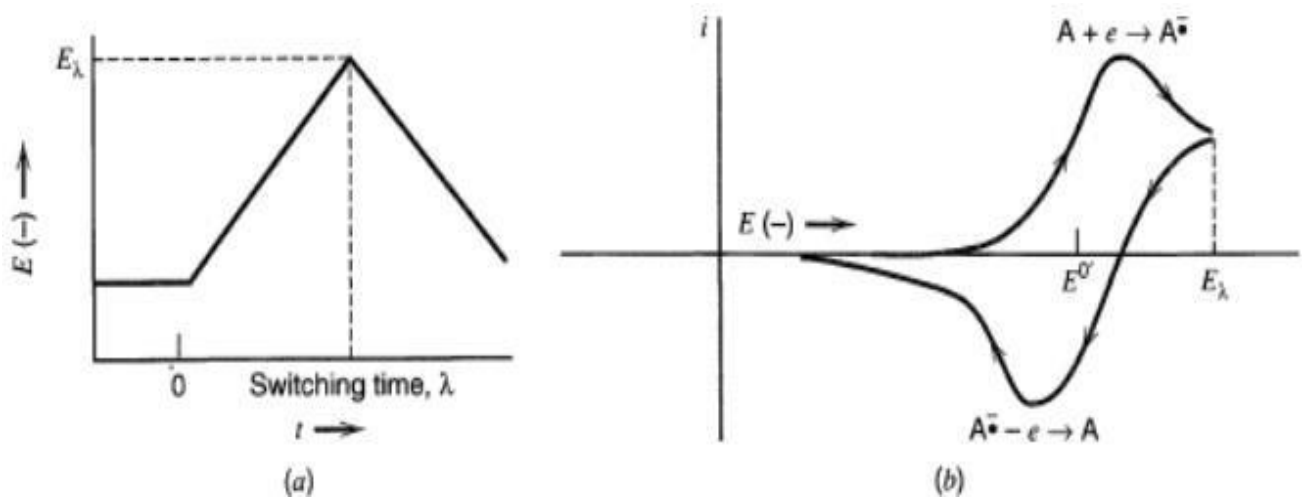


Figure II.5. Schéma représentant les signaux d'entrée(a) et de sortie(b) de la voltampérométrie cyclique [46].

Chapitre III. Résultats et discussions

Le présent chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus du comportement électrochimique de la monocouche auto-assemblée de 2-mercaptobenzimidazole-5-sulfonate (MBIS) sur un substrat en or polycristallin. Nous avons utilisé deux sondes électroactives pour réaliser ce travail.

III.1. Effet de l'électrolyte support sur le courant capacitif

La **figure III.1** présente l'allure des voltampérogrammes cycliques (VCs) d'électrode d'or nue en contact avec une solution de Na_2SO_4 (0.1M) ou NaNO_3 (0.1M) pour différentes vitesses de balayage de potentiel (v). On observe que ces CVs présentent des réponses simples et que les densités de courants cathodiques et anodiques augmentent avec l'augmentation de la vitesse de balayage de potentiel (v). D'une manière les courants enregistrés sont très faibles d'ordre de micro-ampère. Il est également observable que l'électrolyte support n'a que peu d'influence sur la réponse électrochimique.

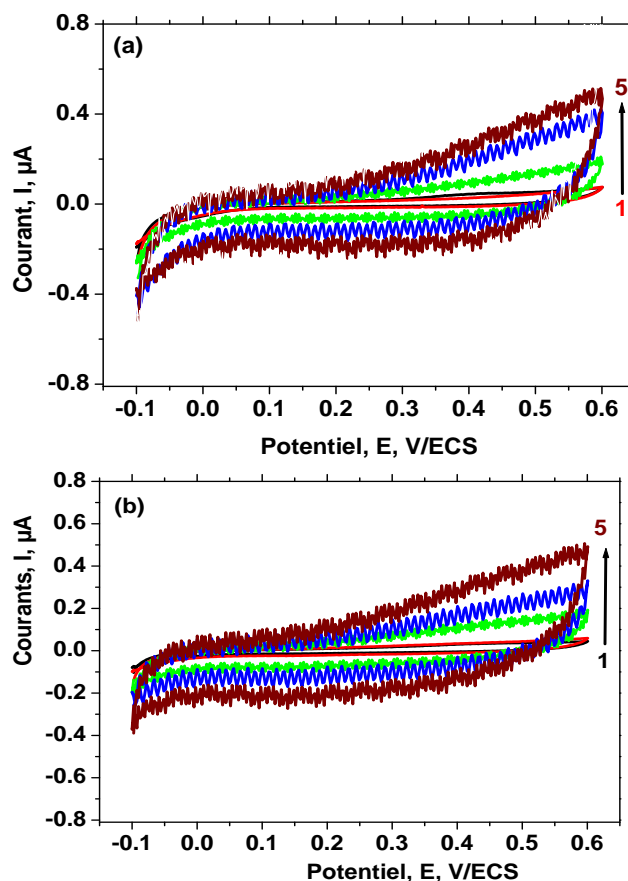


Figure III.1. Évolution Courant capacitif d'électrode d'or nue dans une solution de sel support pour différentes vitesses de balayage de potentiel. (a) Na_2SO_4 (0.1M), (b) NaNO_3 (0.1M). Vitesse de balayage de potentiel : (1) 5, (2) 10, (3) 50, (4) 100 et (5) 200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

III.2. Cinétique de transfert d'électron

Pour une caractérisation précise de la structure des monocouches auto-assemblées de MBIS, nous avons focalisé notre attention, dans cette partie, sur le comportement de transfert d'électron à l'interface Au modifiée par MBIS/électrolyte en comparant les résultats obtenus avec les résultats d'électrode d'or nue. Pour cette raison nous avons choisi de travailler avec une sonde électro-active inorganique de ferrocyanure $\text{k}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ et une sonde organique d'acide ascorbique.

III.2.1. Sonde électro-active inorganique

La sonde choisie dans ce cas est une espèce présentant un caractère redox mono-électronique. La **figure III.2** présente une série de voltammogrammes cycliques tracés avec différentes vitesses de balayage de potentiel (v) pour l'électrode d'or nue en contact avec deux solution Na_2SO_4 (0.1M) + sonde électro-active et NaNO_3 (0.1M) + sonde électro-active.

Chapitre III. Résultats et discussions

◆ Pour le système $\text{Au}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ (figure III.2a), on constate que :

- ▶ La différence de potentiel des pics anodique et cathodique varie avec la vitesse de potentiel et que pour $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 71 \text{ mV}/\text{ECS}$.
- ▶ Un décalage des potentiels des pics anodique et cathodique avec l'augmentation de la vitesse de balayage ν .
- ▶ Un rapport des densités de courant anodique et cathodique différent de l'unité

A partir de ce diagnostic, il apparaît que ce système présente un comportement quasi-réversible.

◆ Pour le système $\text{Au}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}(\text{NaNO}_3)$ (figure III.2b), on remarque que :

- ▶ La différence de potentiel des pics anodique et cathodique varie avec la vitesse de potentiel et que pour $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 310 \text{ mV}/\text{ECS}$.
- ▶ Un décalage des potentiels des pics anodique et cathodique avec l'augmentation de la vitesse de balayage ν .
- ▶ Un rapport des densités de courant anodique et cathodique différent de l'unité

Donc, il apparaît que ce système présente un comportement quasi réversible.

Cependant, la comparaison des deux séries de CVs montre que les pics sont nets et intenses pour le système $\text{Au}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ que le système $\text{Au}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}(\text{NaNO}_3)$. Ceci peut être attribuer au phénomène d'adsorption des anions sur l'électrode de travail.

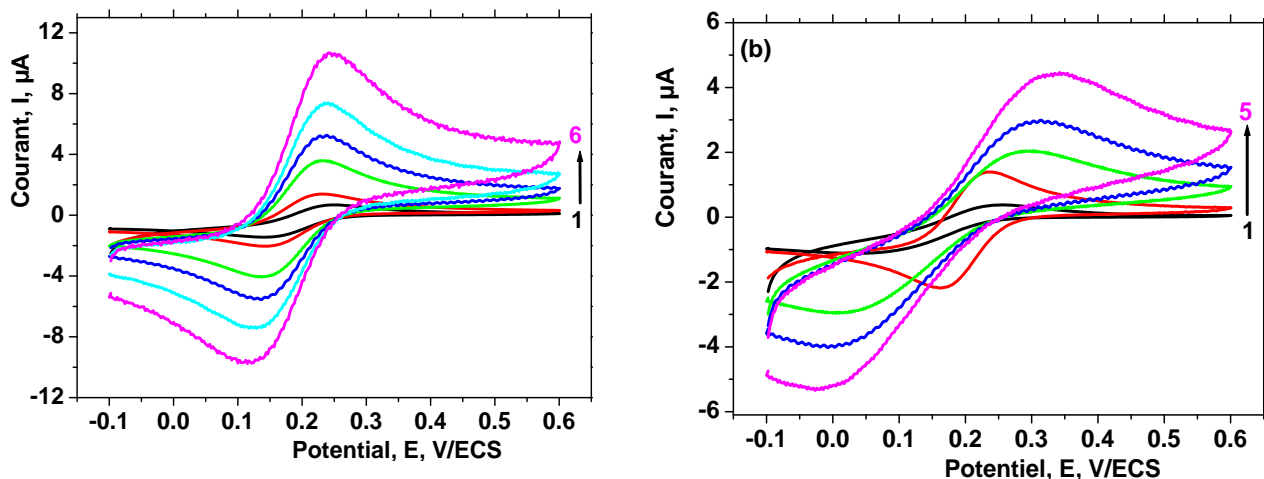


Figure III.2. Effet d'électrolyte support sur la réponse d'électrode nue en présence de la sonde électroactive : $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (1mM) pour différentes vitesses de balayage. (a) Na_2SO_4 (0.1M) et (b) NaNO_3 (0.1M). (1) 5, (2) 10, (3) 50, (4) 100 et (5) $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

La **figure III.3** présente l'effet d'électrolyte support (Na_2SO_4 et NaNO_3) sur la réponse d'électrode nue en présence et en absence de la sonde électroactive ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 1mM) pour une vitesse de balayage de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. On observe que les courants capacitifs restent toujours très faibles devant les courants faradiques.

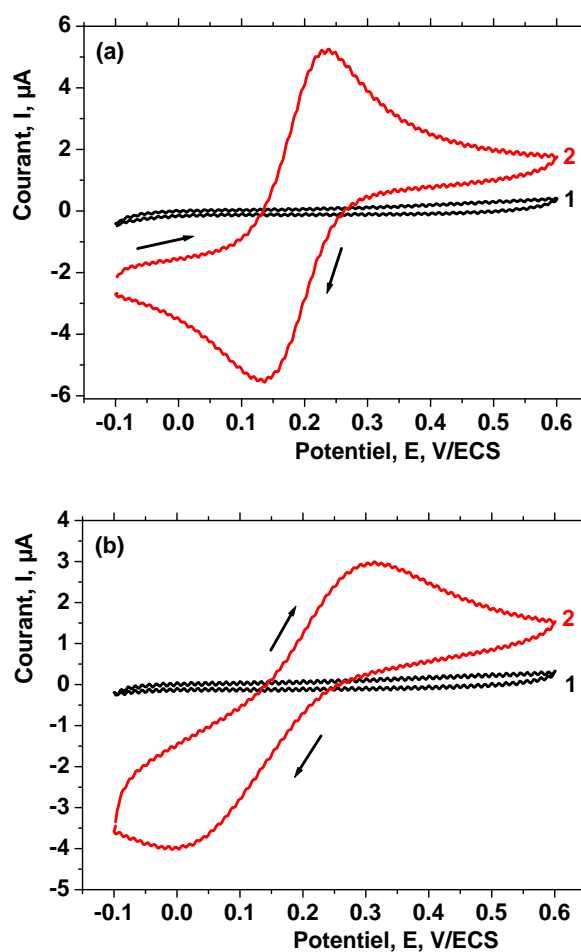


Figure III.3. Effet de l'électrolyte support sur la réponse d'électrode nue en présence et en absence de la sonde électroactive ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 1mM): (a) Na_2SO_4 (0.1M) et (b) NaNO_3 (0.1M) pour une vitesse de balayage de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

III.2.2. Sonde électroactive organique

La **figure III.4** présente une série de voltammogrammes cycliques tracés avec différentes vitesses de balayage de potentiel (v) pour l'électrode d'or nue dans une solution de sulfate de sodium et de nitrate de sodium en présence de 1mM d'acide ascorbique. Ces voltampérogrammes cycliques sont caractérisés pour nous montrer que:

- L'absence du pic cathodique,
- Un décalage des potentiels des pics anodiques vers des potentiels positifs avec l'augmentation de la vitesse de balayage v .
- la densité de courant anodique augmente avec la vitesse de balayage (v).

Donc, ce système présente un comportement irréversible.

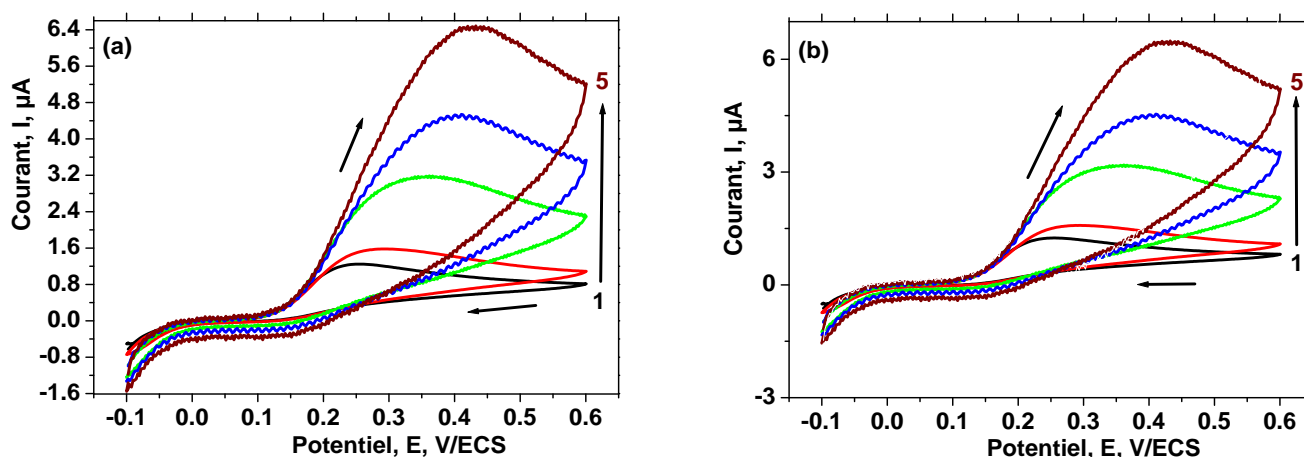


Figure III.4. Effet d'électrolyte support sur la réponse d'électrode nue en présence de la sonde électroactive : Acide ascorbique (1mM) pour différentes vitesses de balayage. (a) Na₂SO₄ (0.1M) et (b) NaNO₃ (0.1M). Vitesse de balayage de potentiel : (1) 5, (2) 10, (3) 50, (4) 100 et (5) 200 mV.s⁻¹

Chapitre III. Résultats et discussions

La **figure III.5** présente l'effet d'électrolyte support (Na_2SO_4 et NaNO_3) sur la réponse d'électrode nue en présence et en absence de la sonde d'acide ascorbique (1mM) pour une vitesse de balayage de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. D'une manière similaire que la sonde inorganique, on constate que les courants capacitifs sont très faibles devant les courants faradiques.

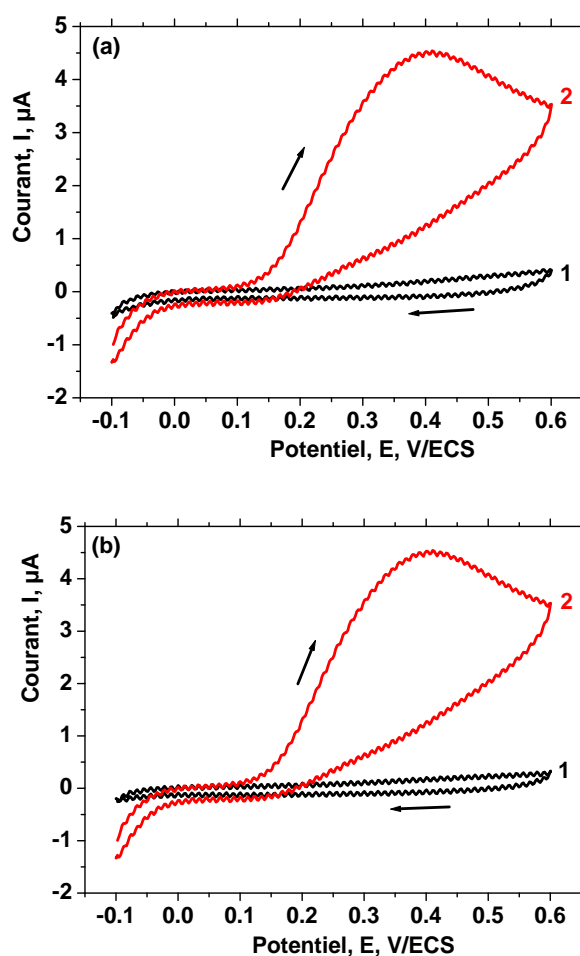


Figure III.5. Effet d'électrolyte support sur la réponse d'électrode nue en présence et en absence de la sonde d'acide ascorbique (1mM): (a) Na_2SO_4 (0.1M) et (b) NaNO_3 (0.1M) pour une vitesse de balayage de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

III.3. Comportement électrochimique d'électrode modifiée Au- MBIS

La **figure III.6** compare les voltampérogrammes cycliques d'électrode d'or modifiée par une monocouche de MBIS dans la solution d'électrolyte Na_2SO_4 (0.1M) en présence de la sonde $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ pour différentes vitesses de balayage de potentiel. Au est modifié par MBIS (5mM) pendant (a) 5 secondes et (b) 2 heures. Clairement, les formes des voltampérogrammes cycliques obtenus sont différentes d'électrode d'or nue. On observe des intensités de courants faibles et un décalage des potentiels des pics anodiques et cathodiques. Ceci est dû à l'effet inhibitif de la surface d'or par la monocouche MBIS.

De plus, après modification d'électrode d'or dans une solution contenant 5mM MBIS, on observe que la densité de courant est plus faible pour un film formé après 2 heures d'immersion que 5 secondes. Ceci montre que, d'une part, le processus est très rapide et d'autre part, qu'une longue durée d'assemblage conduit à une amélioration de la qualité de la monocouche auto-assemblée.

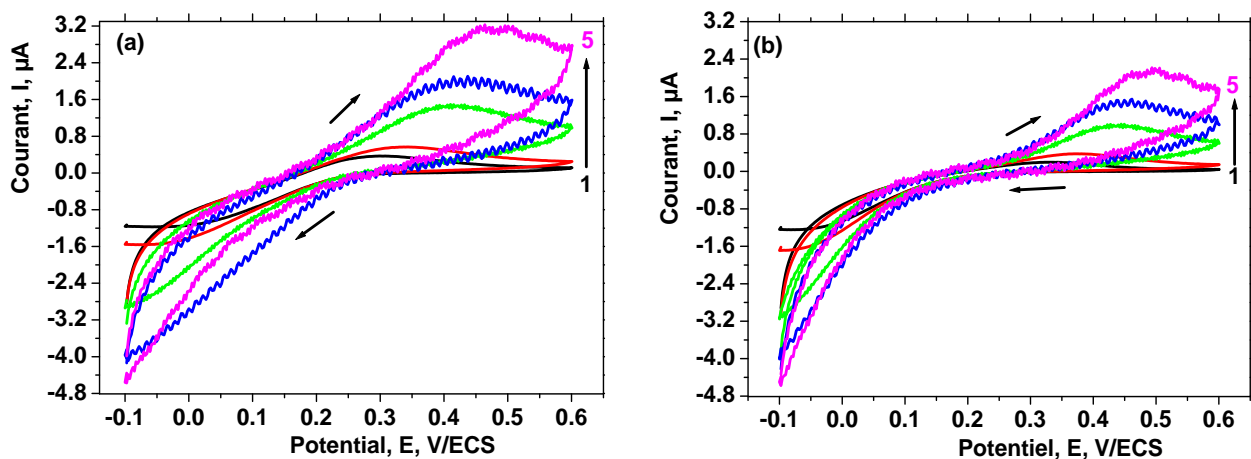


Figure III.6. Voltampérogrammes cycliques d'électrode d'or modifiée par une monocouche MBIS tracés dans une solution de Na_2SO_4 (0.1M) en présence de la sonde $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ avec une différentes vitesses de balayage de potentiel. Au est modifié par MBIS (5mM) pendant (a) 5 secondes et (b) 2 heures. Vitesse de balayage de potentiel : (1) 5, (2) 10, (3) 50, (4) 100 et (5) 200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

A partir de la **figure III.7**, on constate que pour l'électrode modifiée Au-MBIS un décalage des potentiels anodiques et cathodiques vers des valeurs positives et négatives accompagné d'une diminution des densités de courant par rapport à l'électrode d'or nue. Ce comportement indique que la monocouche est réellement formée sur la surface et que cette monocouche joue le rôle d'une barrière organique qui ralentit le processus d'oxydo-reduction de l'espèce électroactive à la surface de substrat. Cet effet est due, d'une part, au recouvrement de la surface par des molécules organiques et, d'autre part, à la répulsion électrostatique entre la sonde chargée négativement et le groupe terminal de la monocouche ($-SO_3^-$). De plus, on remarque que le courant capacitif est faible par rapport aux réponses d'électrodes nue et modifiée.

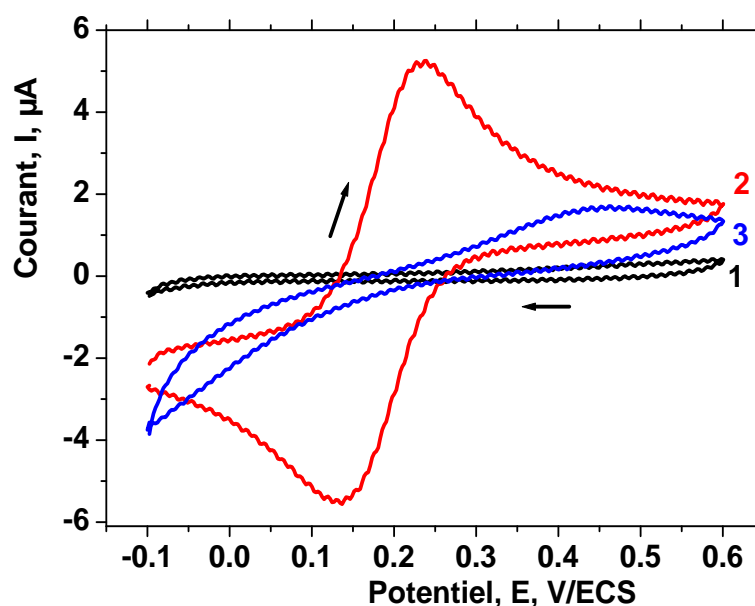


Figure III.7. Voltampérogrammes cycliques d'électrode d'or nue et modifiée par une monocouche MBIS (5mM, 2h). (1) CV tracé pour Au dans une solution de Na_2SO_4 (0.1M), (2) CV tracé pour Au dans une solution de Na_2SO_4 (0.1M) en présence de la sonde $K_3[Fe(CN)_6]$ et (3) CV tracé pour Au-MBIS dans une solution de Na_2SO_4 (0.1M) en présence de la sonde $K_3[Fe(CN)_6]$. Vitesse de balayage de potentiel de $100mV.s^{-1}$

Conclusion générale

Dans ce travail de projet de fin d'étude, nous avons focalisé notre attention sur l'étude des monocouches auto-assemblées de 2-mercaptobenzimidazole-5-sulfonate (MBIS) sur un substrat en or. Pour mieux mener ce travail différentes techniques électrochimiques ont été utilisées.

Nous avons constaté que :

◆ D'une manière les courants capacitifs enregistrés pour l'électrode d'or nue sont très faibles (d'ordre de micro-ampère). Il est également observable que l'électrolyte support n'a que peu d'influence sur la réponse électrochimique.

◆◆ La cinétique de transfert de charge d'électrode d'or dépend de la nature d'électrolyte support et la réponse obtenue en présence de sulfate de sodium est plus claire. La réponse d'électrode en contact de la sonde inorganique est quasi-réversible alors qu'au contact avec la sonde organique l'analyse des résultats montre que le processus de transfert de charge est irréversible.

◆◆◆ Les voltampérogrammes cycliques tracés pour l'électrode d'or nue et modifiée (Au-MBIS) en présence de sonde électroactive sont très différents. Cette différence est due à l'effet inhibitif de la monocouche, de sa charge, de sa taille et de l'hydrophilicité des deux partenaires du système.

◆◆◆ **N.B.** Normalement, l'objectif principal du projet de fin d'étude est de modifier l'électrode d'or par une monocouche (la première partie) puis d'appliquer cette électrode modifiée dans la chimie analytique (la deuxième partie)? Mais à cause de CORRONA le travail dans le laboratoire est arrêté **le 12 mars 2020**.

Références

- [1] S.E. Chitour. "Physico-chimie des surfaces", Tome 2, O.P.U. (2004).
- [2] A. P. Gast, A. W. Adamson, *Physical and Chemistry of Surface* J. Wiley et Sons (1997).
- [3] R. F. Lane, A.T. Hubbard, *J. Phys. Chem*, **77** (1973) 1401.
- [4] A. C. R. Walcarius, *Chem. Phys. B*, **8** (2005) 8693.
- [5] F. Schreiber, *Prog. Surf. Sci*, **65** (2000) 151.
- [6] R. G. Nuzzo, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc*, **105** (1983) 4481.
- [7] J. C. Love, L. Estroff, J. K., Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem Rev*, **105**(2005) 1103.
- [8] C. E. Chidsey, *Science* **251** (1991) 919.
- [9] A. Ulman, *Chem. Rev.* **96**(1996)1533.
- [10] R. K. Smith, P. A. Lewis, P. A. Wess, *Prog. Surf. Sci*, **75**(2004) 1.
- [11] D. L. Allara, R. G. Nuzzo, *Langmuir* **1** (1985) 45.
- [12] D. L. Allara, R. G. Nuzzo, *Langmuir* **1** (1985) 52.
- [13] Y. T. Tao, *J. Am. Chem. Soc*, **115** (1993) 4350.
- [14] R. Maoz, J. Sagiv, *J. Colloid. Interface Sci*, **100** (1984) 465.
- [15] J. Gun, J. Sagiv, *J. Colloid, Interface Sci*, **112** (1986) 457.
- [16] F. Schreiber, M. C. Gerstenberg, *Phys. Rev. B*, **57** (1998) 12476.
- [17] C. D. Bain, E. B. Troughton, Y. T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc*, **111** (1989) 321.
- [18] L. H. Dubois; R. G. Nuzzo, *Ann. Rev. Phys. Chem*, **43**(1992)437
- [19] G.E. Poirier, E.D. Pylant, *Science* **272** (1996) 1145.
- [20] S. R. Smith, E. Guerra, S. Siemann, *J. L. Shepherd, Electrochim. Acta*, **56** (2011) 8291.
- [21] M. Schweizer, D.M. Kolb, *J. Electroanal. Chem*, **564** (2004) 85.
- [22] X.H. Zhang, Q.Q. Liao, K.B. Nie, L.L. Zhao, D. Yang, Z.W. Yue, H.H. Ge, Y.J. Li, *Corros. Sci*, **93** (2015) 201.
- [23] G. Rajkumar, M. G. Sethuraman, *Thin Solid Films*, **562** (2014) 32.
- [24] J. C. Love, D. B. Wolfe, R. Haasch, M. L. Chabiny, K. E. Paul, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc*, **125** (2003) 2597.
- [25] Z. Li, S-C. Chang, R. S. William, *Langmuir*, **19** (2003) 6744.
- [26] D.Y. Petrovykh, H. Kimura-Suda, A. Opdahl, L. J. Richter, M. J. Tarlov, L. J. Whitman, *Langmuir*, **22** (2006) 2578.
- [27] N. Muskal, D. Mandler, *J. Electroanal. Chem.*, **409** (1996) 409.

- [28] J. Zhou, S. Chen, L. Zhang, Y. Feng, H. Zhai, *J. Electroanal. Chem.* 612 (2008) 257–268
- [29] T. Shimura, K. Aramaki, *Corros. Sci.* 50 (2008) 1397..
- [30] F. Yu, S. Chen, H. Li, L. Yang, Y. Yin, *Thin Solid Films* 520 (2012) 4990.
- [31] Y. Jun, X.-Y. Zhu, J. W. P. Hsu, *Langmuir*, 22 (2006) 3627.
- [32] Y. Gu, Z. Lin, R. A. Butera, V. S. Smentkowski, and D. H. Waldeck, *Langmuir*, 11 (1995) 1849.
- [33] E. Delmartche, B. Michel, H. Kans, Ch. Gerber, *Langmuir*, 10 (1994) 4103.
- [34] O. Chailapakul, L. Sun, C. Xu, R.M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 12459.
- [35] M. D. Porter, T. B. Bright, D. L. Allara, C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3559
- [36] G. K Rowe, S. E. Creager, *Langmuir* ,10 (1994) 1186.
- [37] A. Turchanin, A. Götzhäuser, *Prog. Surf. Sci.* 87 (2012) 108.
- [38] G. E. Poirier, M. J. Taylor, *J. Phys. Chem* 99 (1995) 10966.
- [39] G. E. Poirier, M. J. Taylor, *Langmuir* ,10 (1994) 2853.
- [40] C. Mokrani, J. Fatisson, L. Guerente, P. Labbe, *Langmuir* ,21 (2005) 4400.
- [41] D.W.M. Arrigan, *Analyst* ,124 (1999) 1797.
- [42]. F. Zavarise, D. Merli, A. Profumo, *Anal. Chim. Acta*, 668 (2010) 177.
- [43] G. Herzog, D.W.M. Arrigan, *Electroanalysis*,15 (2003) 1302.
- [44] G. Herzog, D.W.M. Arrigan, *Anal. Chem*, 75 (2003) 319.
- [45] G. Herzog, D.W.M. Arrigan, *Anal. Lett*, 37 (2005) 591.
- [46] A. J. Bard, L. R. Faulkner ; “Electrochimie, Principes, Méthodes et applications“, Masson, Paris, (1983).