

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du Diplôme de MASTER

SPECIALITE : CHIMIE-PHARMACEUTIQUE

THEME

***Electrogréffage du 4-nitro benzène diazonium sur
différents substrats : vers une électrode modifiée.***

Réalisé par : M^{elle} **KERDEL Meriem.**

Soutenu publiquement, le 25 / 07/ 2019, devant le Jury:

KICHOU Nora	MCA	UMMTO	PRESIDENTE
MECHOUET Mourad	MCA	UMMTO	ENCADREUR
SAAL Amar	MCA	UMMTO	EXAMINATEUR

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Université Mouloud MAMMERY de Tizi-Ouzou
Faculté des sciences
Département de chimie

Laboratoire de Physique et
Chimie des Matériaux



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du Diplôme de MASTER

SPECIALITE : CHIMIE

OPTION: CHIMIE PHARMACEUTIQUE

Réalisé par :

M^{ELLE} KERDEL Meriem

*Electrogréffage du 4-nitro benzène diazonium sur
différents substrats : vers une électrode modifiée.*

Devant le jury d'examen composé de :

<i>KICHOU Nora</i>	<i>MCA</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Présidente</i>
<i>MECHOUET Mourad</i>	<i>MCA</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Encadreur</i>
<i>SAAL Amar</i>	<i>MCA</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Examineur</i>

Remerciements

Avant tout Dieu le tout puissant, maître des cieux et des terres, merci de m'avoir donné le courage, la force et la patience pour finir ce modeste travail.

Je tiens à remercier en premier lieu, du fond du cœur ma famille et mes ami(e)s respectifs, qui m'ont toujours soutenues, encouragés et qui ont cru en moi.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO).

*Je remercie Mme **BENBRAHIM Nassima** professeur à l'UMMTO, de m'avoir accueillie dans son laboratoire.*

*Ce sujet a été proposé par Mr **MECHOUET Mourad** Maître de conférences (A) à l'UMMTO, je lui exprime mes plus vifs remerciements et profonde reconnaissance pour avoir accepté de me diriger et de m'encadrer, je salut sa patience, sa rigueur, son implication exemplaire et surtout sa disponibilité pour mon travail malgré ses multiples occupations.*

*Je remercie Madame **KICHOU Nora** Maître de conférences (A) à l'UMMTO, d'avoir accepté de présider et d'examiner ce travail.*

*Je remercie profondément Mr **SAAL Amar** Maître de conférences (A) à l'UMMTO, pour ses précieux conseils, sa générosité et aussi pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner ce travail*

*Mes remerciements vont à Mr **BOUDINAR Salem**, Maître de conférences (A) à l'UMMTO pour les analyses MEB, Monsieur **ADKHIS Ahmed** pour l'UV-visible et également à Mr **MARZOUK Tahar** ingénieur du laboratoire à LPCM à l'UMMTO. Je les remercie pour leurs précieux conseils et aides au quotidien. Merci pour votre constante disponibilité.*

Mes profonds remerciements à l'équipe du laboratoire qui m'ont accordé leurs temps et qui m'ont conseillé.

*Je souhaiterais remercier l'étudiante **BENCHERIF Selma**, pour m'avoir aidé au cours de la pratique.*

Et enfin, j'exprime mes sincères remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.

*« N'essayez pas de devenir un Homme qui a du succès, mais un
Homme qui a de la valeur ».*

Albert Einstein

Dédicaces

A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, papa je ne peux exprimer l'amour que j'ai pour toi, que dieu te garde pour moi.

*A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur, toi qui été souvent à mes côtés, je t'aime
maman chérie.*

Aux personnes dont j'ai bien aimé la présence dans ce jour, à tous mes frères, mes oncles, mes tantes qui me guident à chaque pas de ma vie, je dédie ce travail dont le grand plaisir leurs revient en premier lieu pour leurs conseils, aides et encouragements.

A mes amies qui m'ont aidé et conseillé tout au long de mon parcours, mes sœurs du cœur (Dihia, Ghenima, Salihha, Karima,...),

Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour réaliser ce travail.

Marie



Liste des abréviations

- ACN : Acétonitrile.
- ATR : Spectrométrie Infrarouge en Réflectance totale atténuée.
- CV: Carbone vitreux.
- E_{pc} , E_{pa} : potentiel du pic cathodique ou du pic anodique.
- FTO: fluorine doped tin oxide (fluorine dopée à l'étain).
- IRTF : Infrarouge à Transformée de Fourier.
- ITO : Indium tin oxide (Indium dopé a l'étain).
- MEB : Microscope électronique à Balayage.
- MET : Microscope électronique a Transmission.
- $NaClO_4$: Perchlorate de sodium.
- Pt : Platine.
- SIMS : Spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire..
- UV : Ultra-violet.
- VC : Voltamétrie cyclique.
- V_b : Vitesse de balayage.
- XPS : Spectroscopie de Photons électrons.
- λ : longueur d'onde.
- 4-NBD : 4-Nitrobenzène Diazonium.

Liste des figures

Figure I- 1 : Différentes méthodes de caractérisation d'une surface solide (en abscisse: conditions de mesure; en ordonnée: mode de préparation des échantillons et d'altération de la surface durant la mesure).	3
Figure I- 2 : (a)Appareillage de spectroscopie UV-Visible. (b) Schéma montrant le principe de fonctionnement.	4
Figure I- 3: Schéma du principe du spectromètre IRTF et son Appareillage.	5
Figure I- 4: Schéma montrant un faisceau incident infrarouge subissant une réflectance totale atténuée multiple à travers un Crystal avec une fine couche d'échantillon à sa surface.	5
Figure I- 5: Principe du microscope électronique à balayage.	6
Figure I- 6: Système électrochimique à trois électrodes relié à un potentiostat.	7
Figure I- 7 : Profil d'un voltampérogramme cyclique ; A) système réversible. B) système irréversible. C) système quasi-réversible.	10
Figure I- 8: Allure d'un chronoampérogramme obtenu pour un système réversible.....	11
Figure I- 9: Voltamogramme typique obtenue lors d'un electrogréffage du sel diazonium. (a) premier cycle et (b) deuxième cycle de réduction.....	12
Figure II- 1: Structure du 4-Nitro benzène diazonium.....	14
Figure II- 2: Voltammogramme du domaine d'électroactivité de carbone vitreux enregistré dans la solution à blanc, $[\text{NaClO}_4]=0.1 \text{ mol.L}^{-1}$, $V_b= 100 \text{ mV/s}$	16
Figure II- 3 : Voltammogramme du CV, Pt, Au dans une solution ACN + 0.1 mol.L^{-1} $\text{NaClO}_4 + 2.5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de 4-NBD. (a) premier cycle, (b) deuxième cycle. à 100mV/s	18
Figure II- 4 : Voltammogramme d'FTO et ITO dans une solution ACN + 0.1 mol.L^{-1} $\text{NaClO}_4 + 2.5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de 4-NBD. à 100mV/s	19
Figure II- 5: Chronoampérométrie sur l'FTO et ITO dans une solution ACN + $0.1 \text{ M NaClO}_4 + 2,5.10^{-3}\text{M}$ de 4-nitro benzène diazonium.	21
Figure II- 6: Réduction de sel de diazonium et formation de multicouches à la surface de l'électrode de travail.	22
Figure II- 7: Voltammogrammes cycliques du ferrocène ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) dans un solvant d'ACN en présence de NaClO_4 , enregistrés à différentes vitesses de balayages sur l'électrode de (CV, Pt, Au) nues.	24

Figure II- 8: Voltammogrammes cycliques du ferrocène (10^{-3} mol.L ⁻¹) dans un solvant d'ACN en présence de NaClO ₄ , enregistrés à différentes vitesses de balayages sur l'électrode de (FTO et ITO) nues, référence Ag/AgCl.	25
Figure II- 9: Comparaison entre les voltammogrammes cycliques du ferrocène (10^{-3} mol.L ⁻¹) dans un solvant d'ACN en présence de NaClO ₄ enregistrés à une vitesse de balayage de 100mV/s sur l'électrode de (CV, ITO et FTO) non modifiées et modifiées par 4-NBD.	27
Figure II- 10: Comparaison entre les voltammogrammes cycliques du ferrocène (10^{-3} mol.L ⁻¹) dans un solvant d'ACN en présence de NaClO ₄ enregistrés à une vitesse de balayage de 100mV/s sur l'électrode de (Pt) et 10mV/s sur (Au) non modifiées et modifiées par 4-NBD.	28
Figure II- 11 : Images MEB d'électrodes FTO et ITO respectivement non modifiée (a), modifiée (b), avec un grossissement de 1000X et 500X.	30
Figure II- 12 : Spectre UV-Visible du 4-NBD dilué 20X dans l'Acétonitrile.	31
Figure II- 13: Comparaison du spectre UV-Visible entre FTO et ITO modifiés par électrogréffage avec le 4-NBD.	32
Figure II- 14: Spectrophotomètre IR, (a) sur ITO électrogréffé, (b) sur 4-NBD solide.	33

Liste des Tableaux

Tableau I- 1: Techniques permettant la modification d'une surface.	2
Tableau II- 1: Comparaison entre les pics de réduction des substrats et leur classement.	20
Tableau II- 2: Bandes d'absorptions relatives au spectre du (4-NBD).....	34



Sommaire

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Introduction générale	1
I.1. But de la modification de surfaces	2
I.2. Techniques de modifications de surfaces	2
I.3. Méthodes de caractérisation	3
I.3.1. Spectroscopie UV-visible	4
I.3.2. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	4
I.3.3. Mode de réflectance totale atténuée (ATR)	5
I.3.4. Microscope électronique à balayage (MEB).....	6
I.4. Introduction à l'électrochimie	7
I.4.1. Cellule électrochimique	7
I.5. Types de modification électrochimique	8
I.5.1. Anodique	8
I.5.2. Cathodique.....	8
I.5.2.1. Réduction du sel de diazonium	8
I.5.3. Avantages et inconvénients de modifications électrochimiques	8
I.5.4. Techniques électrochimiques.....	9
I.5.4.1. Voltammétrie cyclique	9
I.5.4.2. Chronoampérométrie.....	10
I.5.4.3. Principe d'électrogréffage du sel diazonium.....	11
a) Voltammétrie cyclique	11
b) Chronoampérométrie.....	12
I.6. Conclusion	13

Chapitre II : Partie expérimentale, résultats et discussion

II.1. Modification de surfaces	14
II.2. Conditions expérimentales	14
II.3. Préparation du substrat	15
II.4. Domaine d'électroactivité	15
II.5. Choix du substrat	16
II.6. Greffage par voie électrochimique	17
II.6.1. Voltammétrie cyclique	17
II.6.1.1. Points d'accords et désaccords	20
II.6.2. Par chronoampérométrie	21

II.7. Caractérisation physico-chimiques.....	23
II.7.1. Caractérisation électrochimique	23
II.7.1.1. Comportement redox du férrocène sur des substrats nus.....	23
II.7.1.2. Comportement redox des substrats modifiés	26
II.7.2. Caractérisation spectroscopique	29
II.7.2.1. Microscope électronique à balayage	29
II.7.2.2. Ultraviolet-Visible	31
II.7.2.3. Infra rouge	33
Conclusion générale et perspectives	36
Références bibliographiques	

A decorative horizontal frame with intricate scrollwork and floral motifs on both sides, enclosing the text.

Introduction générale

Introduction générale

La modification de surfaces conductrices ou semi-conductrices constitue un domaine de recherche suscitant un intérêt grandissant depuis plusieurs décennies, en permettant la fonctionnalisation de surfaces afin d'apporter des propriétés supplémentaires et complémentaires aux matériaux de base pour l'adapter à l'application souhaitée, ouvrant ainsi des perspectives intéressantes. Elles trouvent de nombreuses applications dans le domaine des sciences de la vie, dans le développement de nouveaux matériaux composites¹, dans la détection en l'utilisant comme électrode modifiée pour, par exemples : évaluer l'activité biologique antimicrobienne, antifongique et anticancéreuse²³, détecter le taux de sucre dans le sang⁴⁵...

La modification peut se faire par une voie mécanique, physique ou chimique, nous nous sommes focalisé sur cette dernière et plus spécialement à la voie électrochimique.

Elle consiste à fonctionnaliser une surface notamment par électrogréffage permettant de générer des liaisons covalentes très fortes entre le substrat et une couche constituée de molécules organiques. Cette approche exploite deux voies possibles, une voie oxydative et l'autre réductrice. Nous nous sommes intéressés à la seconde, en utilisant un sel diazonium.

L'objectif principal assigné à notre étude consiste à réaliser l'électrogréffage d'un sel diazonium (4-nitro benzène diazonium) sur des substrats de nature différente (CV, Pt, Au, FTO et ITO), en utilisant deux méthodes électrochimiques.

Ce manuscrit s'articule autour de deux chapitres :

Le premier, est consacré à une revue bibliographique en abordant les généralités sur les modifications physico-chimiques des surfaces en se focalisant sur les méthodes électrochimiques aboutissant à un dépôt. Celui-ci peut être caractérisé par les méthodes électrochimiques et spectroscopiques. Le deuxième, sera dédié au volet expérimental effectué dans le cadre de ce travail. Cette partie va traiter l'électrogréffage du sel diazonium. si l'électrogréffage réussi, les différentes techniques spectroscopiques seront mises à profit.

Ce mémoire est clôturé par une conclusion générale qui récapitule l'essentiel des résultats ainsi que les perspectives envisagées pour la suite de ce travail.



*Chapitre I:
Synthèse
bibliographique*

La modification de surfaces constitue un domaine de recherche important en termes de recherche académique ou professionnels.

Cette modification de surfaces peut être réalisée avec différentes approches ou techniques physico-chimiques. Dans notre cas, nous nous sommes intéressés à la modification électrochimique de surfaces par le sel diazonium, dont nous allons plus en parler dans le paragraphe suivant.

I.1. But de la modification de surfaces

L'objectif de ces traitements est de conférer aux matériaux de nouvelles propriétés physico-chimiques de surface, telles que la composition chimique, la topographie, la cristallinité⁶... Le choix de la modification est guidé par l'application visée (stockage de l'énergie⁷, anticorrosion⁸, adhérence⁹, capteur¹⁰, biomédical¹¹ ou catalyse¹²...) et à titre d'exemples, elle permet d'augmenter la dureté de certains matériaux, une meilleure tenue à la corrosion. Elle permet aussi la fonctionnalisation de surfaces en y introduisant, par exemple, des molécules organiques (sel diazonium), dont nous nous sommes intéressés¹³.

I.2. Techniques de modifications de surfaces

Il existe deux catégories de traitement de surface c.à.d. physique et chimique. Chacune d'entre elles contient plusieurs techniques, dont les plus répandues sont rassemblées dans le Tableau I-1.

Tableau I- 1:Techniques permettant la modification d'une surface.

Chimique	Physique		
	Mécanique	Radiative	Thermique
Oxydation	Sablage	Décharge couronne	Calandrage
Réduction	Polissage	Bombardement	Pressage
Corrosion	Grattage	électronique	Etirage
Hydratation	forgeage	Rayons gamma	
Revêtement		rayons Ultra-violets	

Afin de caractériser les surfaces modifiées, nous avons fait appel aux différentes techniques de caractérisation dont les plus importantes sont citées ci-dessous.

I.3. Méthodes de caractérisation

La plupart des méthodes d'analyses peuvent s'effectuer sur une épaisseur variant du micromètre jusqu'au nanomètre (Figure I-1): la composition chimique, type de liaisons (physique ou chimique), la morphologie et la structure de surface, peuvent être déterminés.

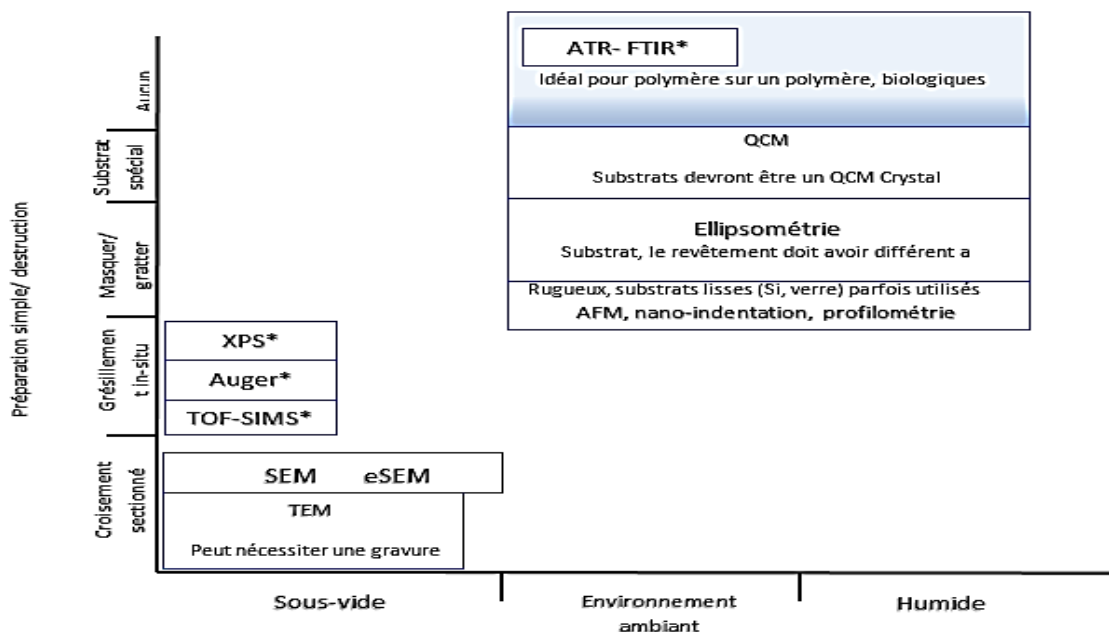


Figure I- 1 : Différentes méthodes de caractérisation d'une surface solide (en abscisse: conditions de mesure; en ordonnée: mode de préparation des échantillons et d'altération de la surface durant la mesure)¹⁴.

Le principe général consiste à faire interagir la matière avec différents types de faisceaux: **faisceau électronique** (microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (TEM)), **faisceau d'ions** (spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS)), **faisceau lumineux** (spectrophotométrie infrarouge (FTIR) et ultraviolet (UV)) ou **rayons X** (spectroscopie de photoélectron X (XPS)). En réponse, l'échantillon examiné renvoie plusieurs rayonnements spécifiques, qui sont détectés. Pratiquement les techniques spectrales sont utilisées pour l'identification d'un composé organique¹⁵ ce qui peut nous être d'une grande utilité dans notre cas, car nous espérons pouvoir greffer une molécule organique sur un substrat.

I.3.1. Spectroscopie UV-visible

Elle est basée sur l'absorption d'une énergie élevée ($\lambda = 200$ à 800 nm). Elle nous renseigne sur la présence des liaisons en permettant aux électrons de valence des atomes et des molécules de passer d'un état fondamental à un état excité (transitions électroniques).

Le domaine du visible et de l'UV est pauvre en information structurale. Son emploi est de plus en plus réservé à l'analyse quantitative via la loi de Beer-Lambert, son principe est reporté dans la figure I-2.

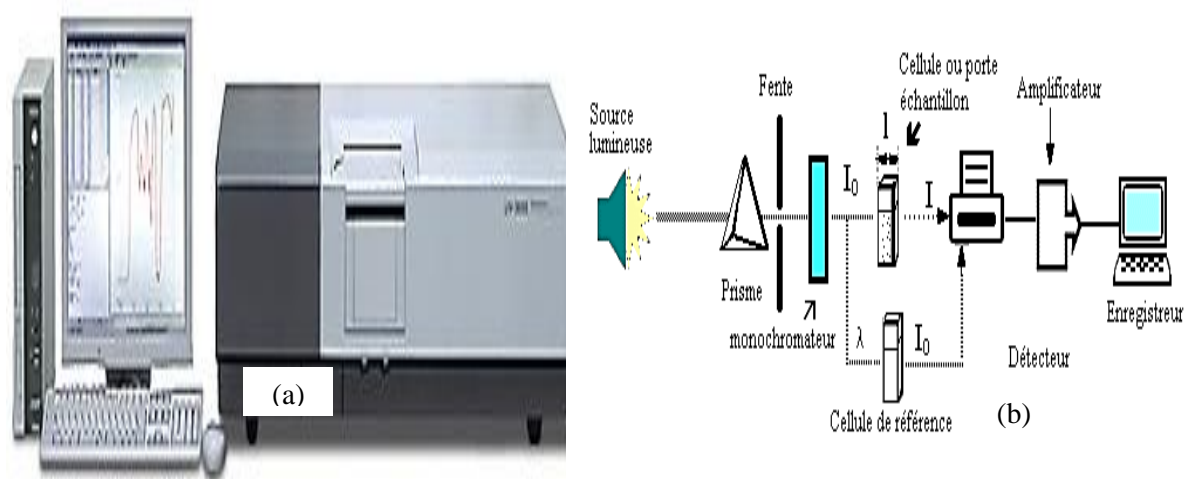


Figure I- 2 :(a)Appareillage de spectroscopie UV-Visible. (b) Schéma montrant le principe de fonctionnement.

I.3.2. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Elle fait intervenir un rayonnement électromagnétique IR situant entre 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} , qui engendre des transitions vibrationnelles ou rotationnelles au sein de la molécule qui donnent lieu à des bandes d'absorption¹⁵. Elle permet l'identification des groupements fonctionnels de molécules organiques, et présente un avantage de rapidité et de sensibilité à la caractérisation. Le schéma de l'appareil est présenté dans la figure I-3 suivante.

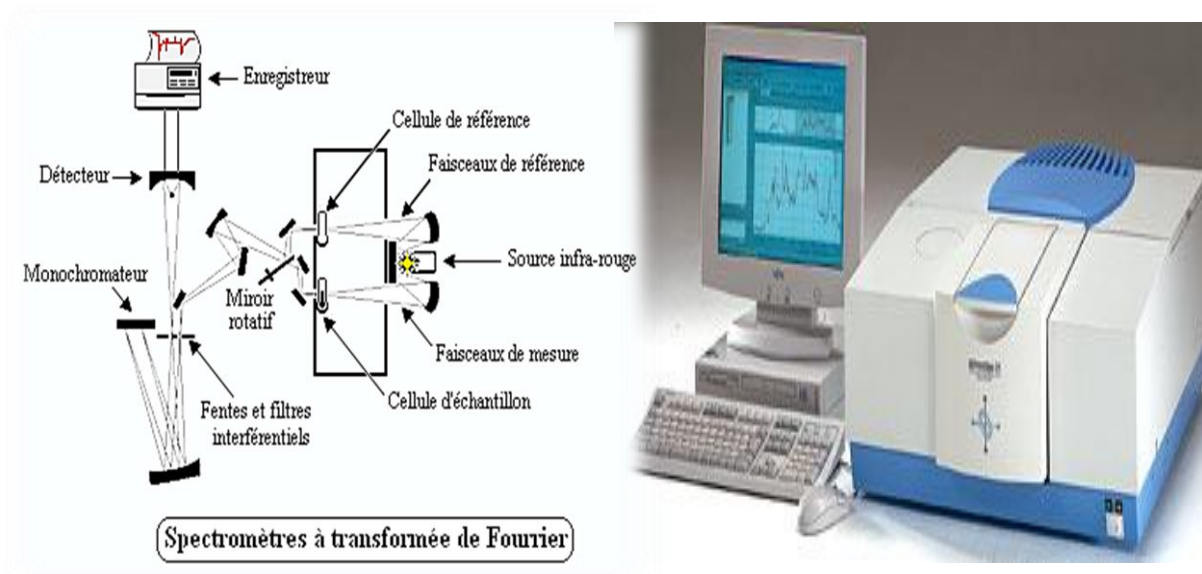


Figure I- 3: Schéma du principe du spectromètre IRTF et son Appareillage.

I.3.3. Mode de réflectance totale atténuée (ATR)

C'est une technique faisant partie des techniques spectroscopiques infrarouge¹⁶, pouvant être très reproductible. Elle est basée sur le principe optique de la réflectance (figure I-4), dont l'avantage est d'utiliser que très peu d'échantillon liquide ou solide. Le milieu dense utilisé en ATR est un cristal d'indice de réfraction élevé. Elle présente comme inconvénient, une quantification plus difficile lorsqu'on choisit de travailler avec une sensibilité d'appareillage trop élevée.

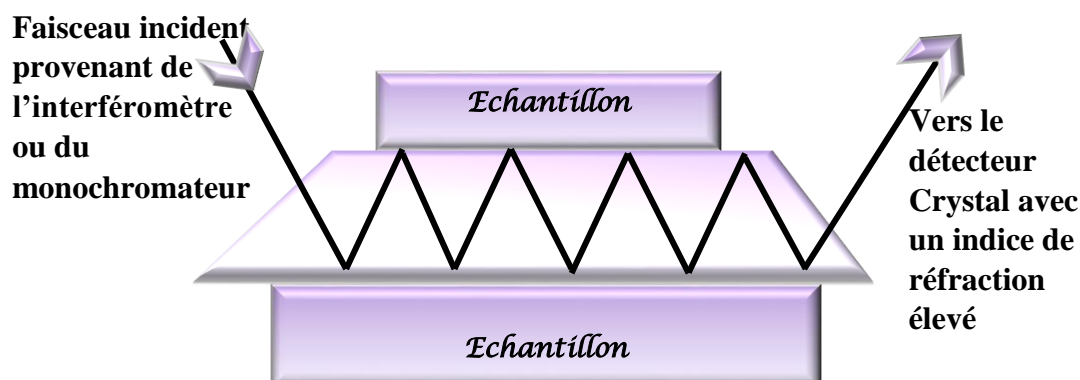


Figure I- 4: Schéma montrant un faisceau incident infrarouge subissant une réflectance totale atténuée multiple à travers un Crystal avec une fine couche d'échantillon à sa surface.

I.3.4. Microscope électronique à balayage (MEB)

Il permet d'obtenir des images de surfaces à des échelles micrométriques et nanométriques.

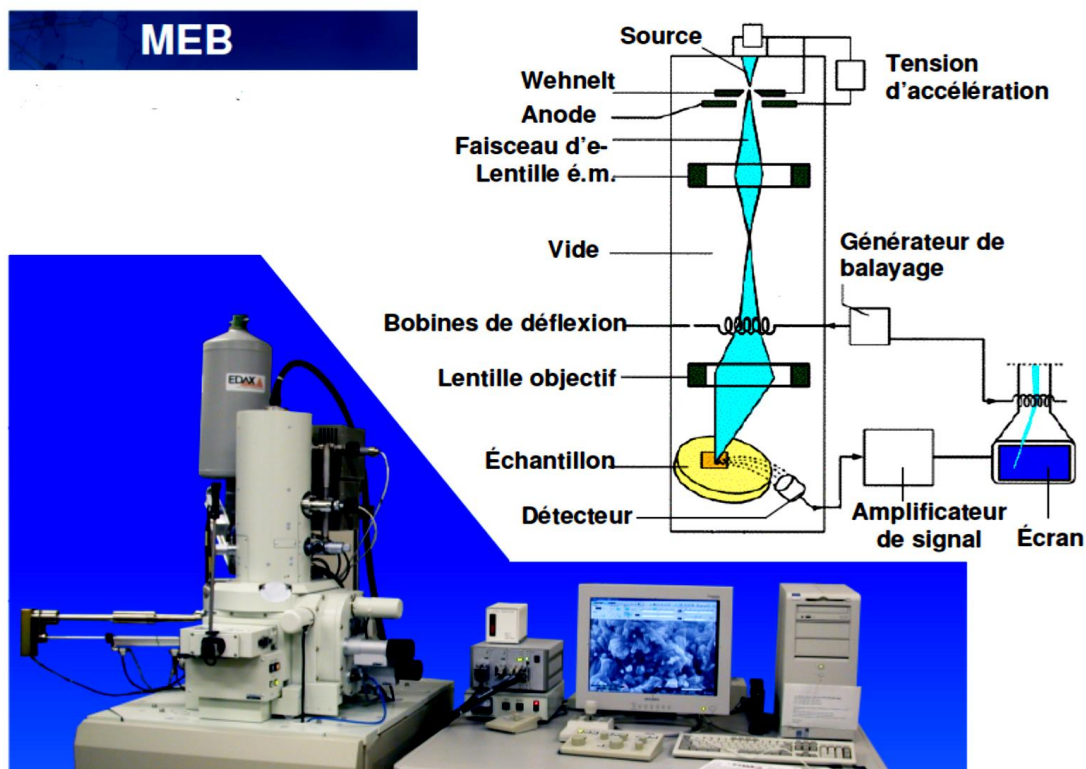


Figure I- 5: Principe du microscope électronique à balayage.

Principe

Consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons finement localisé. L'interaction de celui-ci d'électrons avec l'échantillon provoque des émissions électroniques et électromagnétiques (électrons Auger, électrons secondaires, électrons rediffusés et photons X)¹⁷.

Dans notre cas, le MEB donne seulement des informations sur la qualité et la morphologie des films de sel diazonium¹⁸.

Parmi toutes les méthodes de modification de surfaces citées dans le tableau I-1, nous nous sommes intéressés aux techniques chimiques et plus particulièrement électrochimiques.

I.4. Introduction à l'électrochimie

C'est une science qui s'intéresse à un échange d'électrons à l'interface entre un solide (conducteur électrique) et solution (conducteur ionique). La majorité des études portent sur un échange entre une électrode et une espèce électroactive en solution.

Afin d'effectuer des expérimentations dans ce domaine, on utilise une cellule électrochimique connectée à un potentiostat et le tout est piloté par un ordinateur (figure I-6).

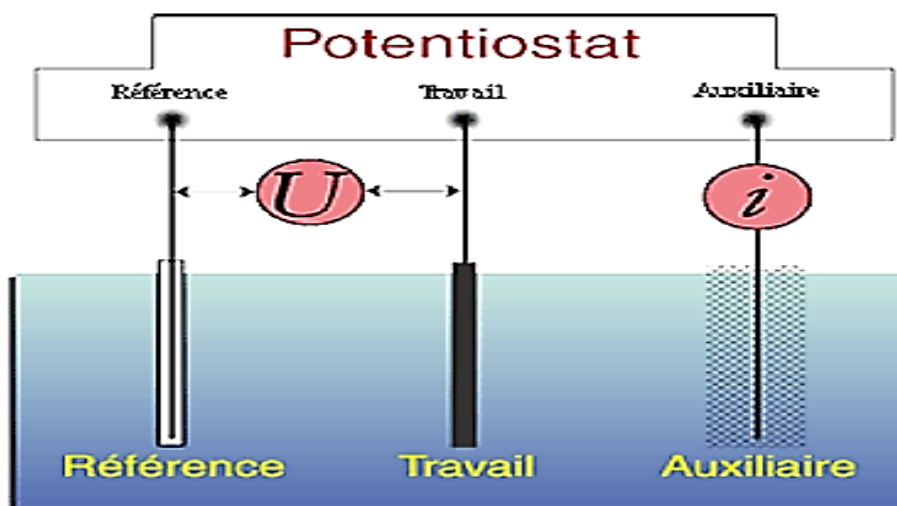


Figure I- 6: Système électrochimique à trois électrodes relié à un potentiostat.

I.4.1. Cellule électrochimique

La cellule utilisée est souvent en verre résistant (PYREX), contenant une ou plusieurs espèces électroactives, un sel de fond et un solvant. Dans cette cellule, on plonge trois électrodes qui sont:

- **Électrode de travail:** c'est sur cette électrode s'effectue notre expérimentation. Elle présente généralement un diamètre de l'ordre de 2 à 3 mm de nature conductrice ou semi-conductrice (Pt, Fe, Au, Si, FTO,...).
- **Électrode de référence :** elle permet de mesurer ou de contrôler le potentiel sur l'électrode de travail.
- **Électrode auxiliaire (contre électrode):** elle fait passer le courant généré par l'électrode de travail. Elle est constituée d'un matériau inerte usuellement en platine.

Remarques: le rôle du sel de fond est :

- d'assurer une bonne conductivité de la solution,
- rendre négligeable le courant de migration des espèces électroactives,
- permet de maintenir une force ionique constante tout au long de l'expérimentation.

I.5. Types de modification électrochimique

L'électrogréffage peut se faire par voie oxydante ou bien par voie réductrice.

I.5.1. Anodique

Parmi les composés organiques utilisés dans cette méthode on retrouve : les amines, les carboxylates¹⁹. Organométalliques : on retrouve les organomagnésiens. Avec ce mode, peu d'études ont été menées, car seules les surfaces (substrats) nobles peuvent être utilisées. Alors que, la voie réductrice ne présente pas cet inconvénient, dont nous allons plus en plus parler dans le paragraphe suivant.

I.5.2. Cathodique

Plusieurs composés organiques peuvent être utilisés pouvant être classés en deux principales familles : les vinyliques et les sels d'aryldiazonium. Ces derniers ont fait l'objet de ce travail.

I.5.2.1. Réduction du sel de diazonium

Cette réaction s'effectue selon le Schéma 1²⁰.

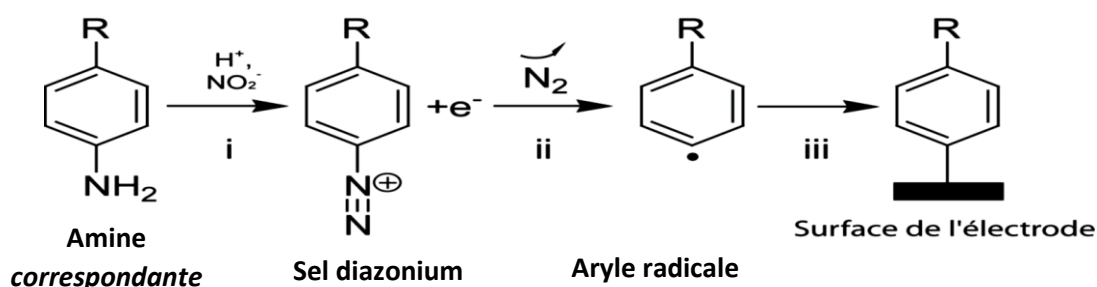


Schéma 1: Séquence réactionnelle de génération et d'électrogréffage des sels de diazonium à la surface d'une électrode. i) diazotation, ii) électro-réduction, iii) greffage.

Les sels d'aryldiazonium, sont préalablement synthétisés et isolés (i, schéma 1) et ensuite électrogréffés (ii, iii, schéma 1). Cependant ces sels peuvent être formés in situ à partir de l'amine correspondante et électro greffés dans le même milieu (i, ii, iii, schéma 1).

I.5.3. Avantages et inconvénients de modifications électrochimiques

Cette approche est très rapide et permet généralement de contrôler l'épaisseur de surface et de travailler dans un environnement dépourvu de poussières et d'oxygène, une facilité de mise en œuvre. La couche ainsi formée présente des groupements fonctionnels différents selon le besoin. Elle est également stable à des températures élevées et aux conditions chimiques dures²¹, car seules les liaisons covalentes²² sont mises en jeu.

Ces modifications peuvent être réalisées avec différentes techniques électrochimiques exposés ci-dessous.

I.5.4. Techniques électrochimiques

Il existe deux catégories d'analyse selon qu'on impose le courant (potentiométrique); ou le potentiel (ampérométrique). Lors de ce travail, nous nous sommes intéressés à la chronoampérométrie et la voltammétrie cyclique (VC).

I.5.4.1. Voltammétrie cyclique

Est l'une des méthodes électrochimiques les plus efficaces pour modifier et/ou caractériser les substrats. C'est une méthode transitoire basée sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation d'un composé électro actif^{23,24}.

I.5.4.1.1. Principe de voltammétrie cyclique

Dans ce cas, le potentiel E appliqué à l'électrode de travail, varie linéairement en fonction du temps d'après les équations (1)²⁵,

$$\begin{aligned} E(t) &= E_i + vt \text{ (balayage de l'oxydation)} \\ E(t) &= E_i - vt \text{ (balayage de réduction)} \end{aligned} \tag{1}$$

Où :

v : est la vitesse de balayage (V/s).

t : est le temps d'analyse (s).

E_i : est le potentiel initial (V).

La courbe $i = f(E)$ résultante est appelée voltammogramme, dont l'allure est spécifique à cette technique²⁶.

Dans la pratique, selon la vitesse de balayage du potentiel, un système donné peut apparaître réversible, quasi-réversible ou totalement irréversible^{27,28,29,30}, comme illustré sur la figure I-7.

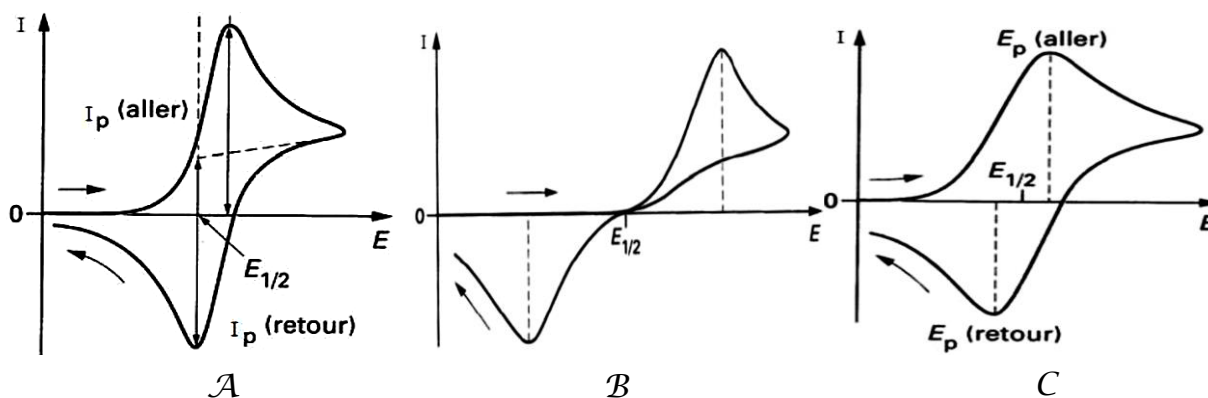


Figure I- 7 : Profil d'un voltampérogramme cyclique ; A) système réversible. B) système irréversible. C) système quasi-réversible.

Système réversible

Est un système dans lequel le transfert de charge s'effectue rapidement (figure I-7, A).

Système irréversible

Dans ce cas, soit le transfert de charge est lent ou bien l'espèce produite est impliquée dans une autre réaction chimique telles que : greffage, polymérisation... (Figure I-7, B).

Système quasi-réversible

Dans ce cas, le système se situe à mi-chemin entre les deux précédents (figure I-7, C).

I.5.4.2. Chronoampérométrie

Elle consiste à imposer un potentiel à l'électrode et enregistrer la variation du courant en fonction du temps. Cette méthode présente un intérêt principal consistant à préparer des films adhérents avec une épaisseur contrôlée, ayant une stabilité remarquable³¹. L'allure générale d'un chronoampérogramme est reporté sur la (figure I-8).

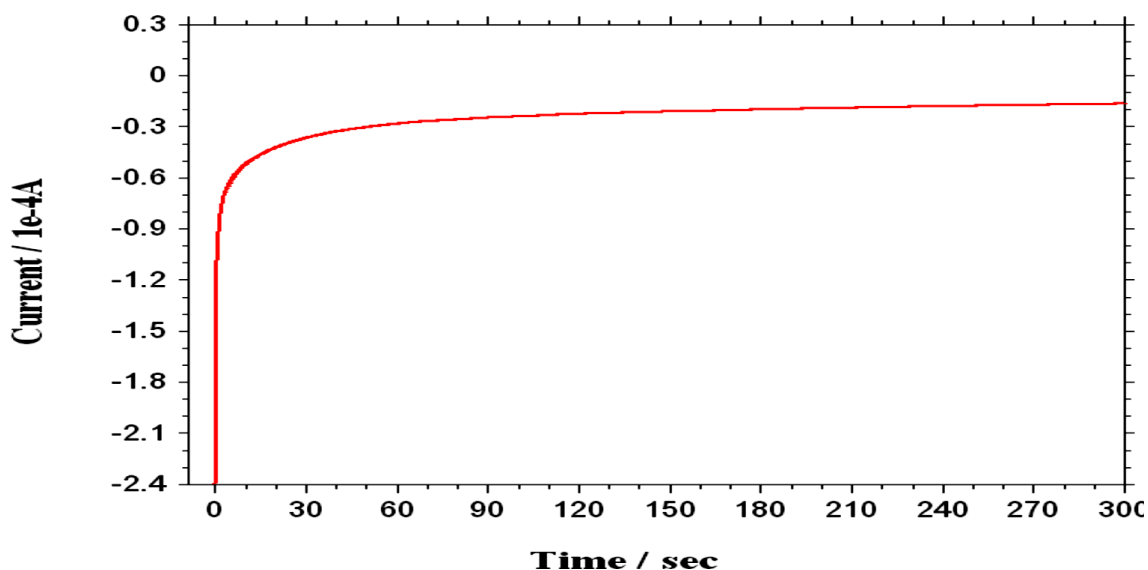


Figure I- 8:Allure d'un chronoampérogramme obtenu pour un système réversible³².

I.5.4.3. Principe d'électrogréffage du sel diazonium

Le sel diazonium est préalablement dissout dans un solvant protique ou aprotique en présence d'un sel de fond. La surface à modifier est utilisée comme électrode de travail (Au, Pt, carbone vitreux,...), en travaillant par chronoampérométrie ou voltammétrie cyclique.

a) Voltammétrie cyclique

On réalise plusieurs cycles entre les potentiels E_1 et E_2 avec une vitesse de balayage généralement est de 100 mV/s, l'allure obtenue est reporté ci-dessous.

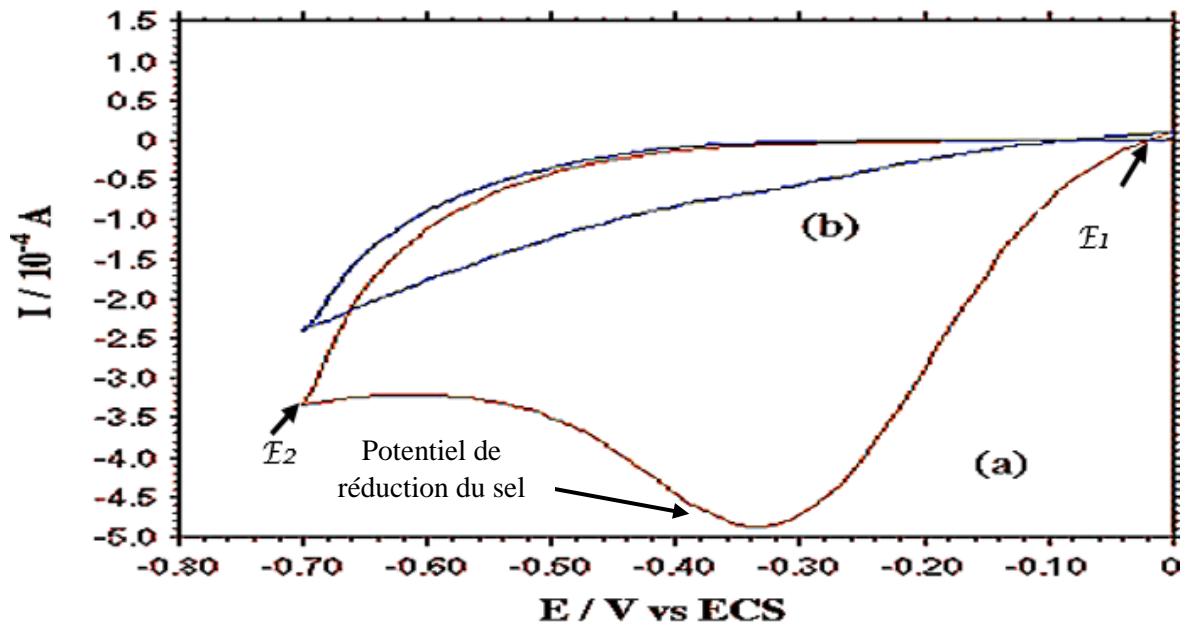


Figure I- 9: Voltammogramme typique obtenue lors d'un electrogréffage du sel diazonium. (a) premier cycle et (b) deuxième cycle de réduction.

En pratique, le potentiel de départ (E_1) et de retour (E_2) sont situés de part et d'autre du potentiel de réduction du sel diazonium (figure I-9).

b) Chronoampérométrie

Dans ce cas on impose un potentiel, dont la valeur est inférieure à celle du potentiel de réduction du sel diazonium, pendant un temps (t).

I.6. Conclusion

La recherche bibliographique menée dans ce travail se porte sur la modification de surfaces. Celle-ci peut être réalisée par la méthode physique ou chimique. Dans notre cas nous nous sommes focalisés à la voie chimique et plus particulièrement aux méthodes électrochimiques. Celle-ci présente plusieurs avantages et peut être réalisées par electrogréffage du sel diazonium sur un substrat aboutissant à la formation d'une couche pouvant servir comme support d'accrochage pour d'autres molécules, macromolécules (protéines,...), groupements moléculaires, nanoparticules et ce en fonction de l'application recherchée, ces mêmes molécules peuvent servir comme sonde pour détecter des composés chimiques. Plusieurs techniques électrochimiques sont utilisées et notre attention s'est portée sur la voltammétrie cyclique (VC) et la chronoampérométrie. Afin de caractériser la surface modifiée, on a recours à plusieurs méthodes physico-chimiques telles que : l'analyse par Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF-ATR), analyse par ultraviolet- visible, analyse par microscope électronique à balayage et électrochimique (VC).



Chapitre II :
Partie Expérimentale,
Résultats et discussions

II.1. Modification de surfaces

Notre objectif dans cette partie, est d'utiliser une surface conductrice ou semi-conductrice pour tenter de greffer de façon covalente et reproductible des groupements nitro benzène diazonium (sel diazonium) via la réduction cathodique.

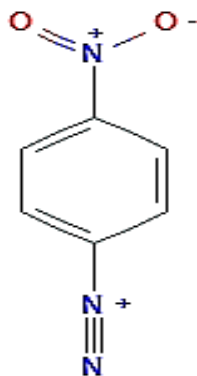


Figure II- 1: Structure du 4-Nitro benzène diazonium.

Afin d'augmenter nos chances de réussite, plusieurs substrats d'électrodes (platine, FTO, ITO, d'or et de carbone vitreux) ont été utilisés, en faisant appel à deux techniques électrochimiques (voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie). Afin d'évaluer la réussite de notre approche, l'éventuel dépôt organique obtenu sera caractérisé par voie électrochimique et par méthodes spectroscopiques (IRTF, UV-Visible et par MEB). Dans le cas où notre objectif est atteint, une étude comparative sera réalisée.

II.2. Conditions expérimentales

Les études électrochimiques effectuées dans ce travail ont été réalisées dans les conditions expérimentales, dont le dénominateur commun est :

- Milieu électrolytique : organique contenant du NaClO₄ hydraté (0.1 mol.L⁻¹) comme électrolyte support dans un solvant aprotique d'Acétonitrile (ACN).
- Température 8°C (dans un bain de glace).
- Une cellule électrochimique à trois électrodes (Figure I-6) est constituée de:

-*Electrode de travail* : en carbone vitreux (GC) de 3 mm de diamètre, en platine de 1.5 mm de diamètre, en Or de 3 mm de diamètre, FTO et ITO est de 2 cm².

-*Contre électrode* : grille de platine

-*Electrode de référence* : Ag/AgCl/Cl (saturée).

Ces électrodes sont reliées à un potentiostat/ galvanostat de type Metrohm Autolab B.V[®], piloté par un ordinateur équipé du logiciel NOVA[®] version 1.9.16.

Solution de sel diazonium

Une solution organique d'ACN, dont la concentration du perchlorate de sodium NaClO₄ est de 0.1 mol.L⁻¹ et du 4-nitro benzène diazonium de 25.10⁻⁴ mol.L⁻¹, a été préparée, sous une agitation manuelle. Afin de garder le sel diazonium stable en maintenant une température inférieure à 8°C, la cellule contenant la solution a été plongée dans un bain glacé composé d'eau et de morceaux de glace.

Cependant, d'une étude à une autre, d'autres conditions opératoires peuvent s'ajouter, que nous allons préciser à chaque fois que c'est nécessaire, sans reprendre celles décrites ci-dessus.

II.3. Préparation du substrat

Avant de plonger chaque électrode utilisée, les surfaces de celles-ci ont subi un prétraitement. Dans le cas des matériaux suivants, Or, platine et carbone vitreux, ont subi un polissage avec un feutre abrasif contenant de l'alumine d'un diamètre moyen de 1 µm afin d'éliminer toutes traces d'impuretés présentes à la surface, alors que, les semi-conducteurs subissent un léger lavage à l'aide d'ACN puis d'eau distillée.

II.4. Domaine d'électroactivité

Avant d'entreprendre la possibilité d'electrogréffage du sel diazonium, il est nécessaire de déterminer le domaine d'électroactivité du milieu électrolytique choisi. A l'intérieur de cette fenêtre de potentiel nous pouvons réaliser les études électrochimiques sans faire intervenir le processus redox de l'un des deux constituants du milieu électrolytique utilisé (le sel de fond ou bien le solvant).

Sur la (figure II-2), nous avons reporté une courbe de voltammétrie cyclique obtenue avec une solution de 10 ml d'ACN et 0.1 mol.L^{-1} de NaClO_4 et une vitesse de balayage de 100 mV/s en travaillant dans un domaine de potentiel allant de -1V à 1V .

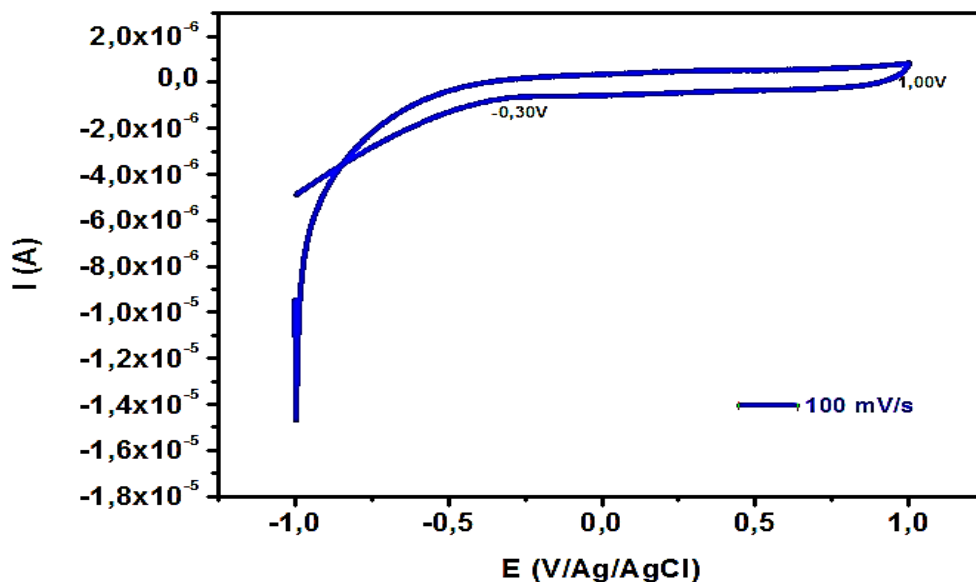


Figure II- 2: Voltammogramme du domaine d'électroactivité de carbone vitreux enregistré dans la solution à blanc, $[\text{NaClO}_4]=0.1 \text{ mol.L}^{-1}$, $V_b= 100 \text{ mV/s}$.

La figure présentée met bien en évidence un courant cathodique qui apparait à partir de -0.3V . Son intensité augmente lorsque le potentiel tend vers des valeurs suffisamment cathodiques. Cette étape correspond à la réaction de réduction du solvant (ACN) ou bien du sel de fond. Dans la partie anodique du voltammogramme, aucun pic d'oxydation n'a été observé. Par conséquent, le domaine d'électroactivité établi dans cette étude s'étend de -0.3V à 1V . Ce domaine a été établi dans le cas du carbone vitreux comme substrat. La détermination du domaine sera réalisée pour chaque substrat avant son utilisation comme électrode de travail.

II.5. Choix du substrat

Le greffage de couches organiques par voie électrochimique a été réalisé sur des surfaces conductrices ou semi-conductrices électroniques. Ces matériaux sont communément utilisés pour l'électrogréffage des sels de diazonium

Le choix des substrats utilisés dans le cadre de la mise en œuvre d'un procédé d'électrogréffage est limité à des matériaux conducteurs cités précédemment. Dans le cas d'une étude

fondamentale, les substrats, d'Or, platine et CV s'avèrent les plus adaptés, et ce pour les principales raisons suivantes :

- i. présentent l'avantage d'être totalement inerte vis à vis de la quasi-totalité des composés chimiques.
- ii. De plus, leur contamination de surfaces est limitée par rapport à d'autres substrats métalliques, plus sensibles à l'oxydation ou à d'autres phénomènes.
- iii. Pour augmenter nos chances d'électrogréffage, nous avons choisi les 3 substrats ayant des propriétés physico-chimiques différentes.

Dans le cas de l'FTO et ITO :

- En raison de leur transparence, ces substrats sont adaptés aux études de surface par spectroscopie (IR-ATR, UV-Visible, MEB) dans le cas où l'électrogréffage réussit.

Dans ce qui suit, nous allons essayer de réaliser une modification de surface du sel diazonium sur différents substrats.

II.6. Greffage par voie électrochimique

II.6.1. Voltammétrie cyclique

Il a été réalisé une réduction en travaillant par voltammétrie cyclique à partir d'un potentiel donné d'une électrode vers un potentiel négatif, en balayant avec une vitesse de 100 mV/s.

Sur la (figure II-3 et II-4) ont été rapportés les voltammogrammes obtenus lors de la réaction du 4-nitrobenzène diazonium sur du CV, Pt, Au, FTO et ITO.

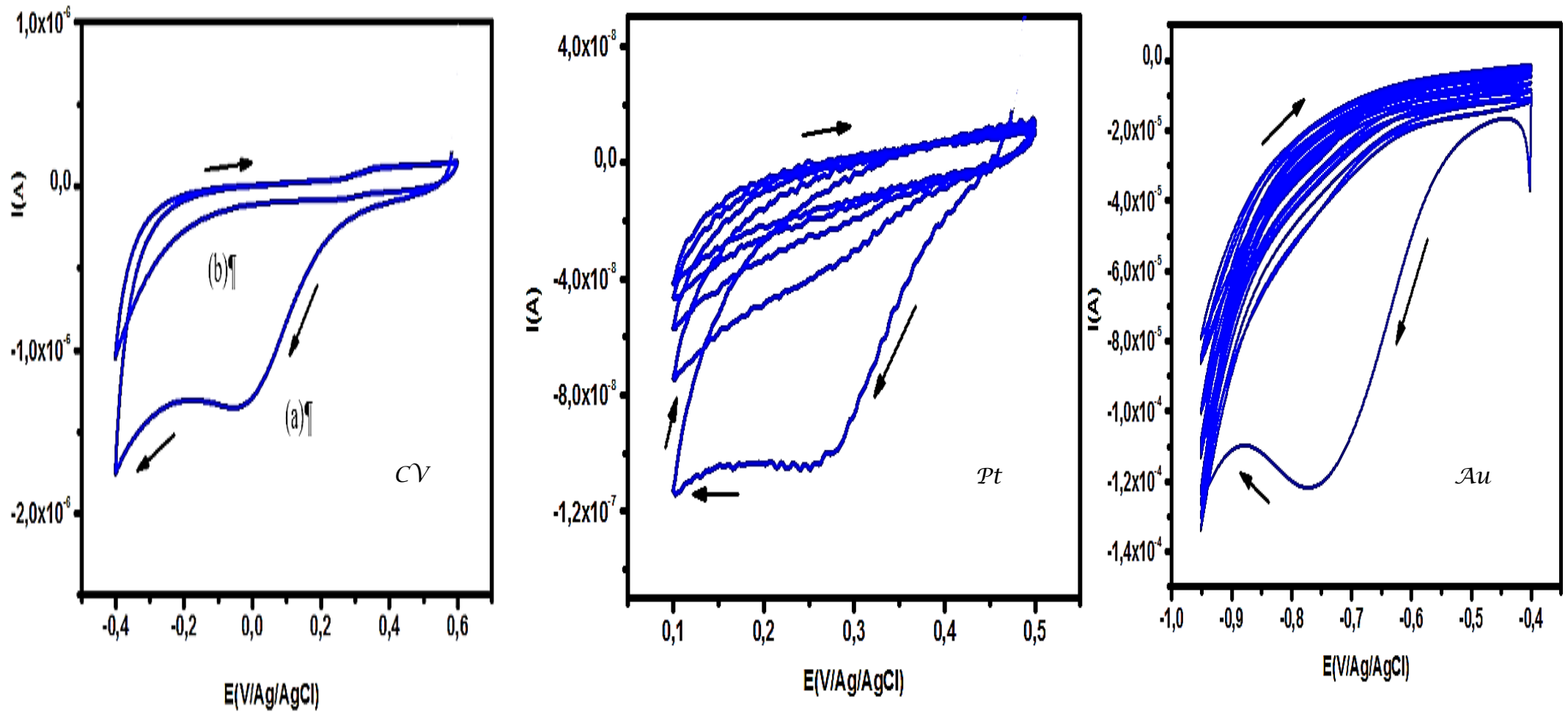


Figure II- 3 : Voltammogramme du CV, Pt, Au dans une solution ACN + $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaClO}_4$ + $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de 4-NBD. (a) premier cycle, (b) deuxième cycle. à 100mV/s.

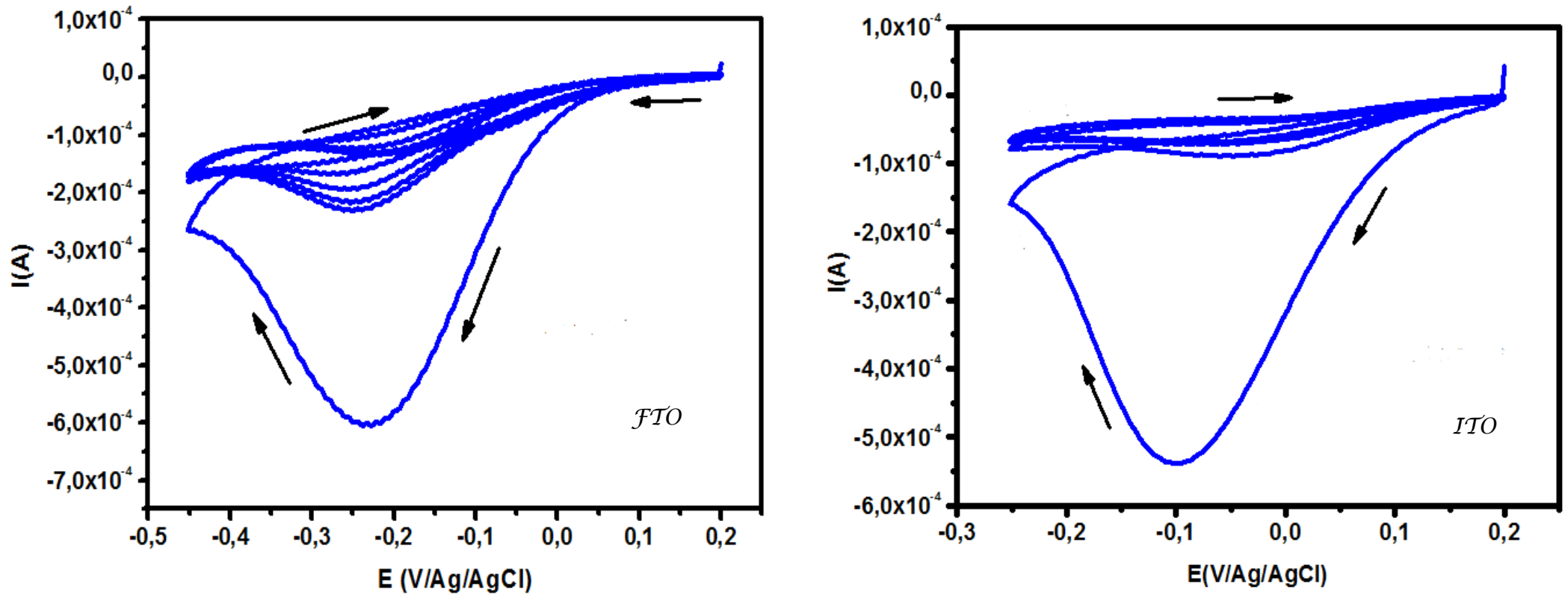


Figure II- 4 : Voltammogramme d'FTO et ITO dans une solution ACN + $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaClO}_4$ + $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de 4-NBD. à 100 mV/s .

L'étude comparative reportée dans les figures (II-3 et II-4) présente les points d'accords et désaccords décrites ci-dessous.

II.6.1.1. Points d'accords et désaccords

❖ *Points d'accords*

- L'allure des voltammogrammes des cinq substrats est la même, car un seul pic de réduction a été observé correspondant à une vague large. De plus aucun pic d'oxydation n'a été observé, ce comportement s'apparente à un comportement d'un système irréversible. Ce résultat indique la possibilité d'électrogréffage avec cette approche, car dans le cas contraire, c.-à-d. le but recherché ne sera même pas envisageable.
- Dans le cas de chaque substrat, le courant de réduction diminue lors du 2^{ème} et 3^{ème} cycle, ceci est due probablement à un blocage au niveau de la surface.

❖ *Points désaccords*

Les pics de réduction sont reportés et classés dans le tableau suivant

Tableau II- 1: Comparaison entre les pics de réduction des substrats et leur classement.

		<i>Conducteurs</i>		<i>Semi-conducteurs</i>	
<i>Type de substrat</i>		<i>Carbone vitreux</i>	<i>platine</i>	<i>FTO</i>	<i>ITO</i>
<i>Conditions</i>	<i>Vb (mV/s)</i>		100		
	<i>Surface des substrats. (mm²)</i>	7,07	1,76	20	20
	<i>potentiel du pic de réduction du sel diazonium (V/Ag/AgCl)</i>	-0.03	0.27	-0.23	-0.10
<i>Résultats</i>	<i>Classement des substrats par rapport aux potentiels de réduction du sel.</i>	FTO < ITO < CV < Pt			
	<i>Densité de courant de réduction. (A/mm²)</i>	-1.9.10 ⁻⁷	-5.97.10 ⁻⁸	-3.10 ⁻⁵	-2.7.10 ⁻⁵

Par rapport aux substrats conducteurs, les substrats semi-conducteurs présentent un potentiel du pic de réduction plus bas et une densité de courant plus élevée (surface de travail plus élevée). La différence de potentiel observée est due à la nature du substrat utilisé.

II.6.2. Par chronoampérométrie

Après la détermination par voltammétrie cyclique des potentiels de réduction du 4-NBD sur la surface de chaque substrat, nous avons réalisé le greffage par chronoampérométrie sur les substrats FTO et ITO.

Méthode expérimentale

Cette approche a été effectuée en imposant un potentiel de -230 mV et -100 mV sur l'FTO et l'ITO, respectivement. La durée de l'impulsion a été fixée à 2min et les courbes obtenues sont reportées dans la figure II-5.

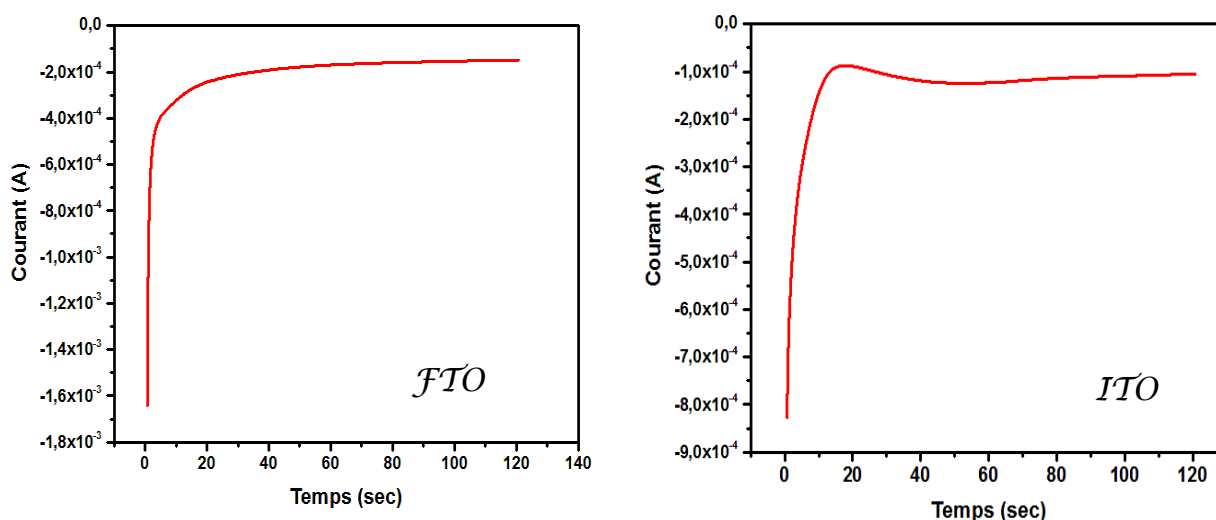


Figure II- 5:Chronoampérométrie sur l'FTO et ITO dans une solution ACN + 0.1 M NaClO₄ +2,5.10⁻³M de 4-nitro benzène diazonium.

Dans les deux cas, les courbes obtenues sont similaires et présentant essentiellement deux étapes suivantes :

- 1^{ère} étape, dès qu'on lance la mesure, nous observons un courant qui chute considérablement de façon exponentielle pendant les premières secondes, correspondant à la réduction du sel diazonium.

- 2^{ème} étape, le courant atteint un plateau, dont la valeur est de $I \approx 10^{-4}$, correspondant probablement au recouvrement de la surface par une couche de molécules organiques.

Lors de l'étude électrochimique (voltammétricyclique, chronoampérométrie), les variations observées suggèrent la formation et dépôt du radical de sel diazonium^{33,34,35}, en suivant vraisemblablement le mécanisme illustré ci-dessous (figure II-6).

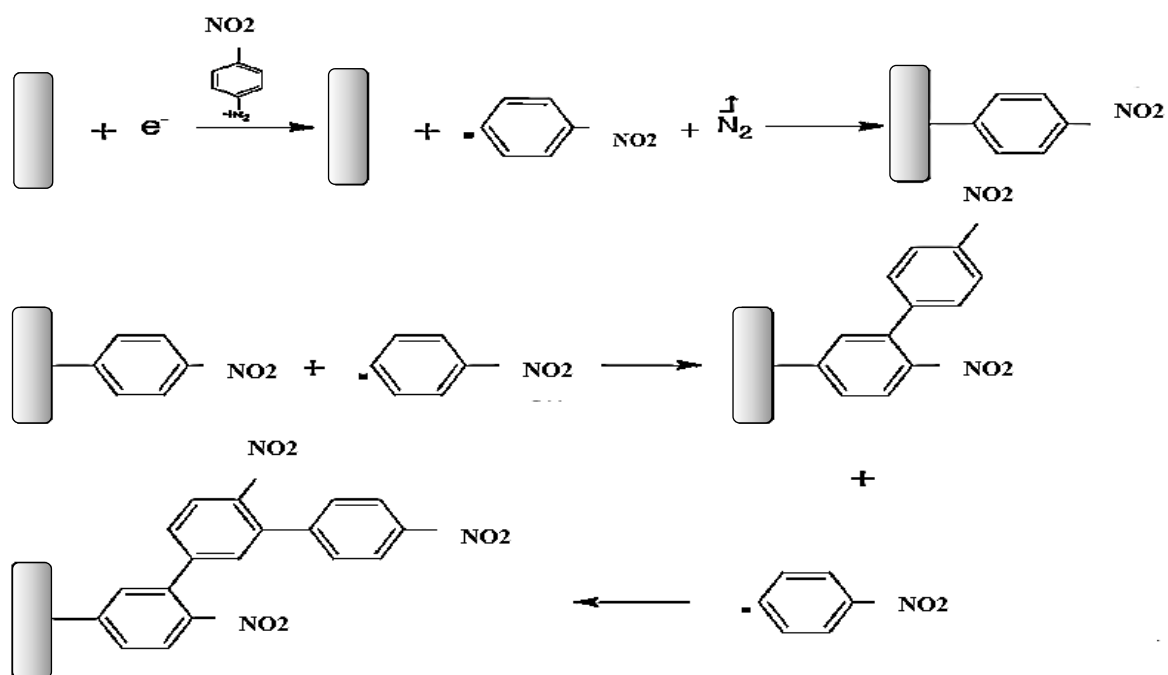


Figure II- 6: Réduction de sel de diazonium et formation de multicouches à la surface de l'électrode de travail.

La croissance peut se faire sur une surface nue ou bien sur une molécule déjà greffée de façon aléatoire.

Conclusion

Par rapport à l'objectif de départ la formation d'un dépôt^{36,37} a probablement été obtenue en réalisant une réduction du sel diazonium et ce sur différents substrats quel que soit la technique électrochimique utilisée. En effet, un seul pic de réduction a été enregistré, dont le courant et le potentiel dépendent de la nature du substrat et de sa surface.

Afin de confirmer la présence d'une couche sur les cinq substrats utilisés, nous les avons caractérisés par des méthodes électrochimiques et spectroscopiques, dont les résultats sont présentés dans les paragraphes suivants.

II.7. Caractérisation physico-chimiques

II.7.1. Caractérisation électrochimique

Une étude électrochimique d'un système réversible c.à.d. ferrocénium/férocène dissout dans un milieu électrolytique (ACN+NaClO₄) a été réalisé et ce en travaillant avec chacun des substrats nus et ceux supposés contenir un dépôt de sel diazonium.

Dans le cas où un dépôt s'est formé rendant la surface active de l'électrode plus faible, le signal électrochimique du système réversible sera forcément modifié en diminuant l'intensité des pics redox³⁸.

II.7.1.1. Comportement redox du ferrocène sur des substrats nus

Sur la figure (II-7et II-8) ci-dessous, les courbes d'un système réversible du ferrocène sur les différents substrats ont été reportées.

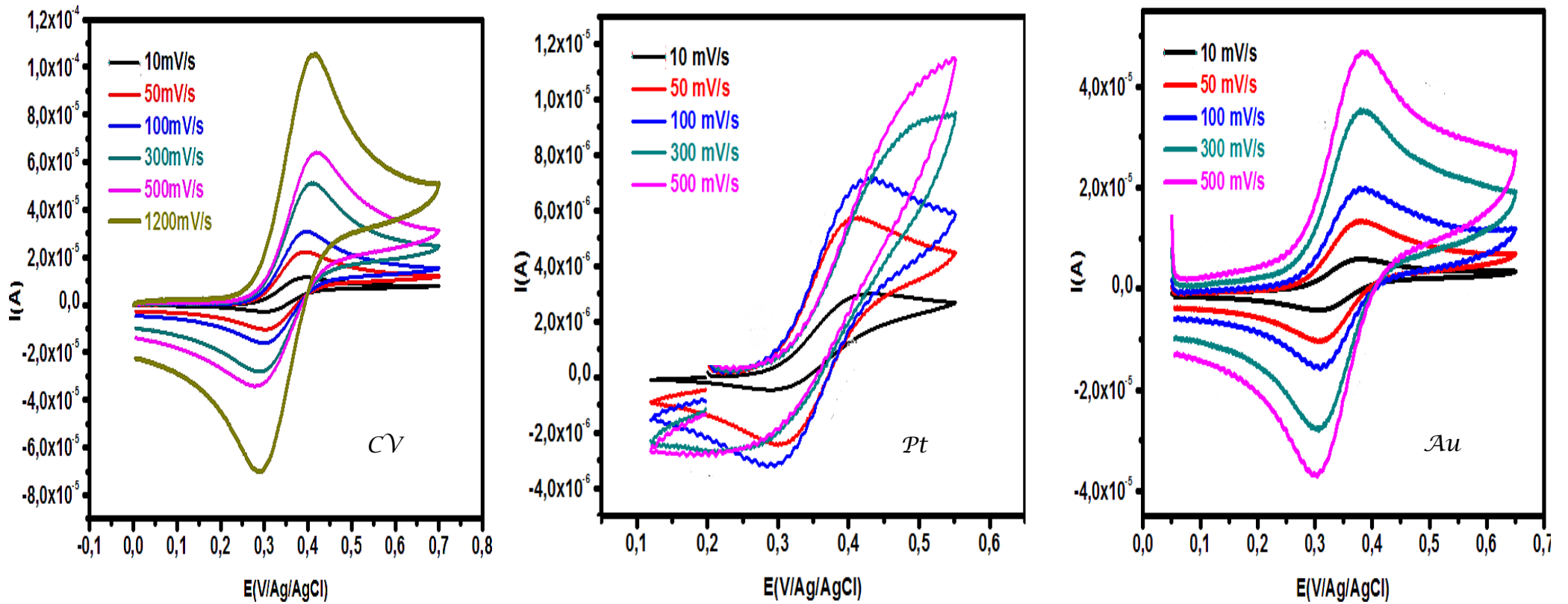


Figure II- 7: Voltammogrammes cycliques du férrocène ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) dans un solvant d'ACN en présence de NaClO_4 , enregistrés à différentes vitesses de balayages sur l'électrode de (CV, Pt, Au) nues.

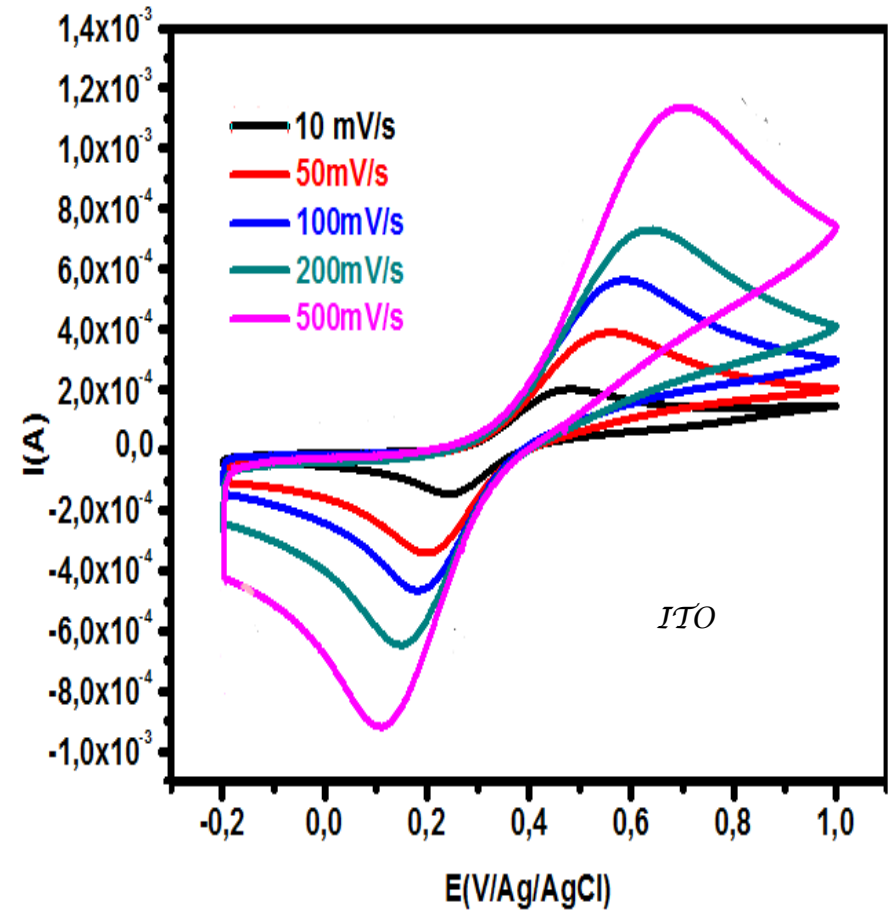
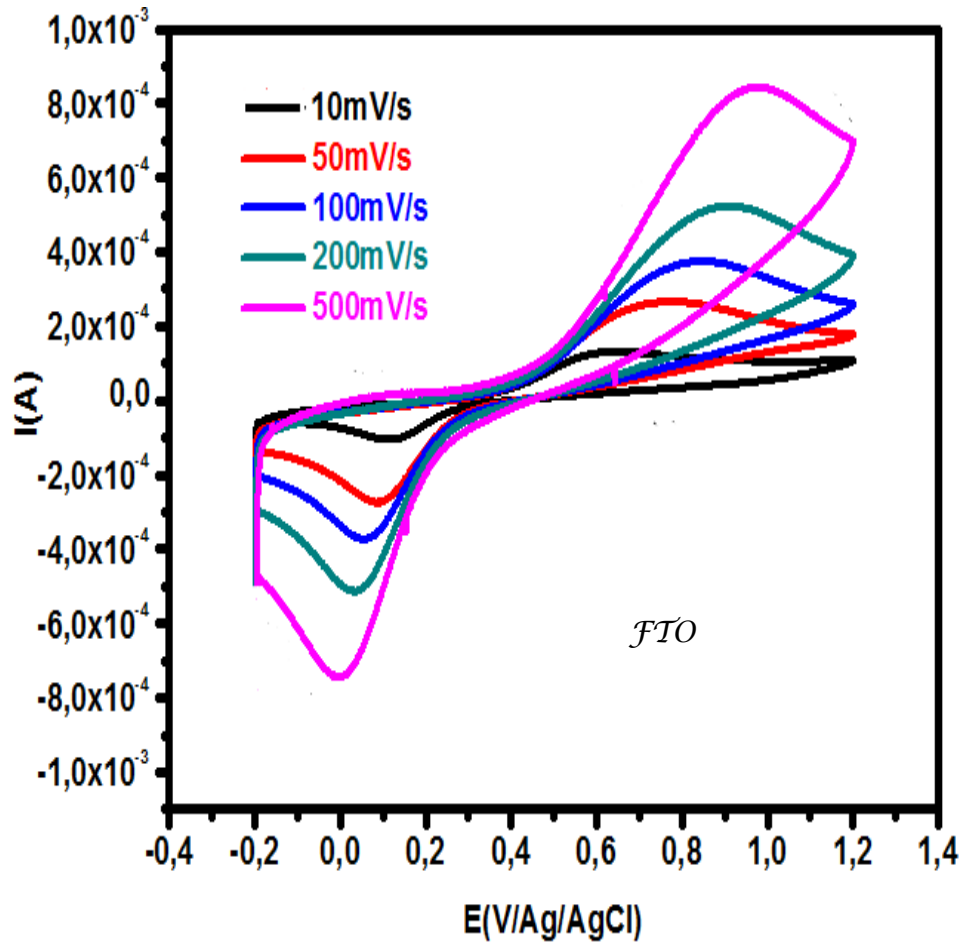


Figure II- 8: Voltammogrammes cycliques du ferrocène (10^{-3} mol.L $^{-1}$) dans un solvant d'ACN en présence de NaClO $_4$, enregistrés à différentes vitesses de balayages sur l'électrode de (FTO et ITO) nues, référence Ag/AgCl.

Quel que soit le substrat utilisé et pour une vitesse donnée, l'allure des courbes tracées est similaire. En effet, lors du balayage cyclique, un pic d'oxydation et un autre de réduction ont été observés. De plus l'intensité du courant anodique est similaire à celle du courant cathodique indiquant un processus réversible et mono électronique correspondant au couple ferrocénium / ferrocène (Fc^+/Fc)³⁹.

Nous remarquons que, pour un substrat donné, plus la vitesse augmente, plus l'intensité des pics augmentent.

L'étude comparative du comportement redox du ferrocène sur les deux types de surfaces sera exposée dans la partie suivante.

II.7.1.2. Comportement redox des substrats modifiés

Sur la figure (II-9 et II-10) ci-dessous, les courbes d'un comportement redox du substrat non modifié et modifié par le sel diazonium sur les différents substrats ont été reportées.

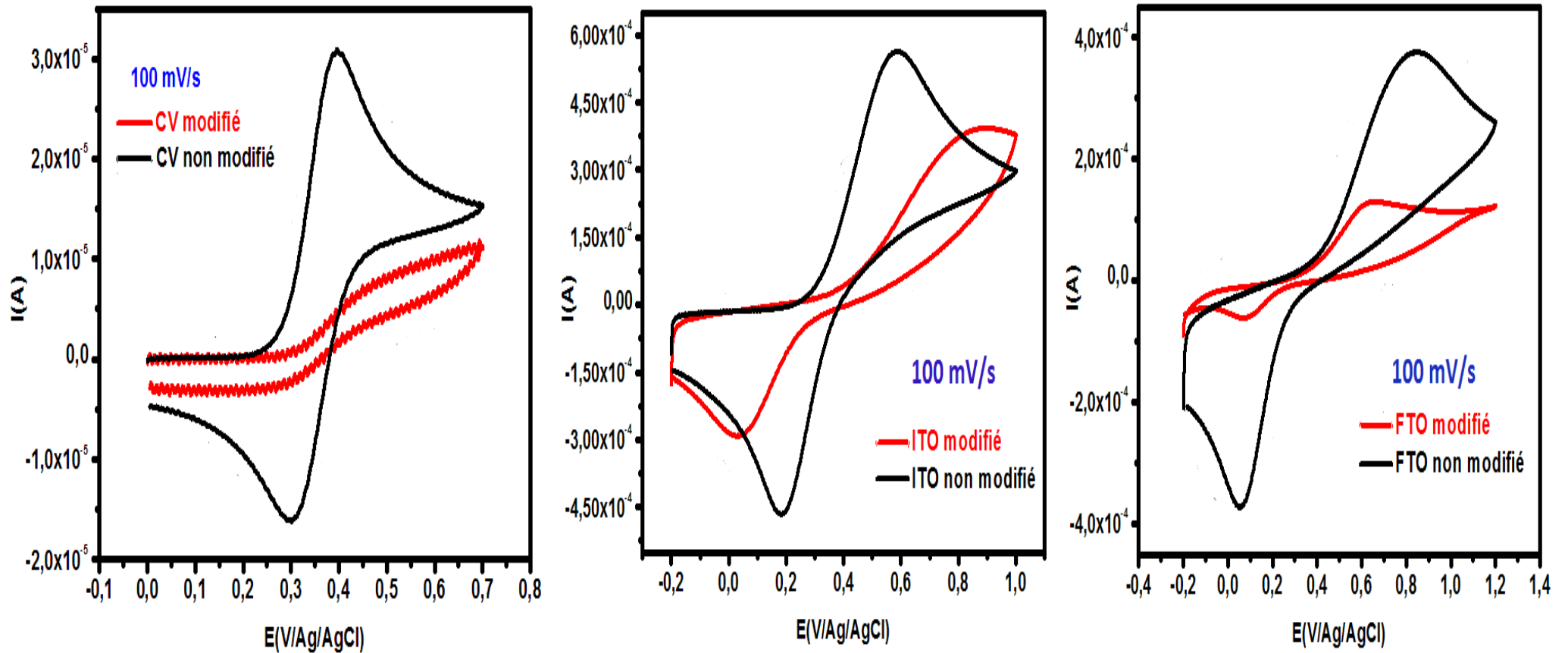


Figure II- 9: Comparaison entre les voltammogrammes cycliques du férrocène (10^{-3} mol.L $^{-1}$) dans un solvant d'ACN en présence de NaClO $_4$ enregistrés à une vitesse de balayage de 100mV/s sur l'électrode de (CV, ITO et FTO) non modifiées et modifiées par 4-NBD.

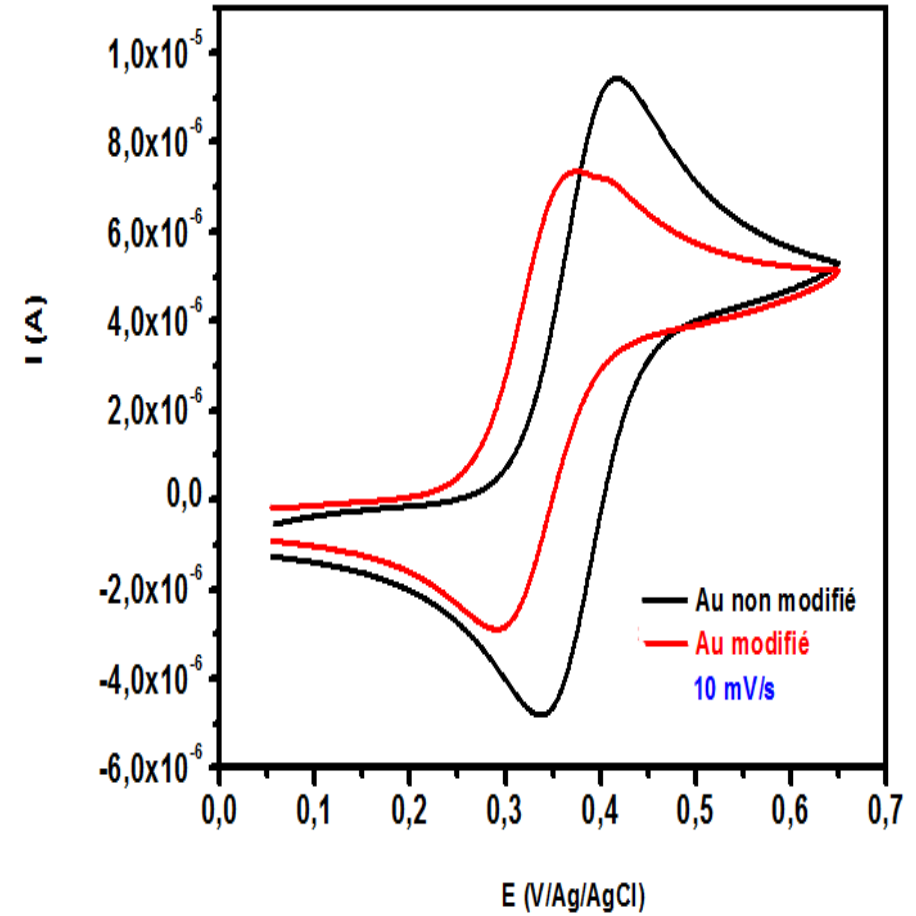
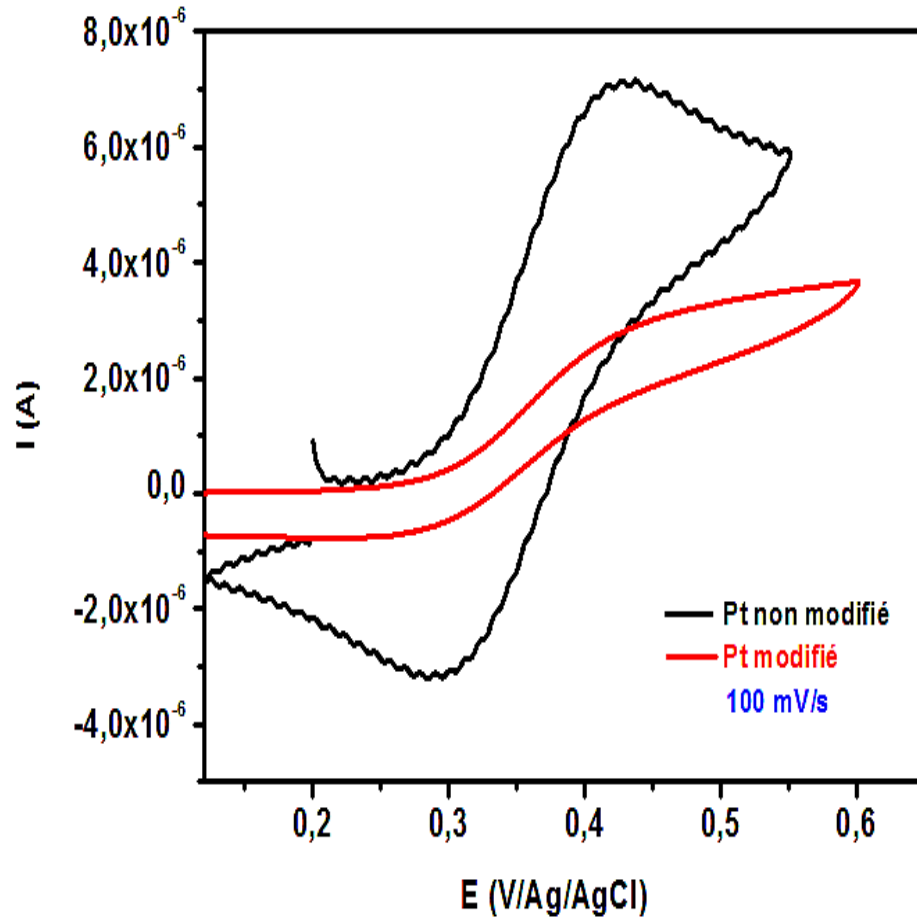


Figure II- 10: Comparaison entre les voltammogrammes cycliques du férrocène (10^{-3} mol.L $^{-1}$) dans un solvant d'ACN en présence de NaClO $_4$ enregistrés à une vitesse de balayage de 100mV/s sur l'électrode de (Pt) et 10mV/s sur (Au) non modifiées et modifiées par 4-NBD.

Après que la surface de ces électrodes a vraisemblablement subi un électrogréffage via le sel diazonium, l'allure du voltammogramme du système réversible change complètement (figure II-9 et figure II-10). En effet, une baisse très significative de l'intensité des pics Redox a été observée. Une telle évolution suggère un blocage de sites actifs⁴⁰ au niveau de la surface des électrodes, engendré certainement par l'électrogréffage du sel diazonium sur celles-ci. Ces résultats confortent l'hypothèse émise précédemment.

II.7.2. Caractérisation spectroscopique

La présence des groupements fonctionnels du sel diazonium greffés, a été mise en évidence par la technique UV-Visible et FTIR, alors que, la nature qualitative et la morphologie des surfaces d'ITO et FTO modifiées a été réalisée par MEB.

II.7.2.1. Microscope électronique à balayage

La morphologie de l'électrode d'FTO et d'ITO modifiées par électrogréffage du sel diazonium a été observée par MEB et les images obtenues sont reportées dans la figure II-11.

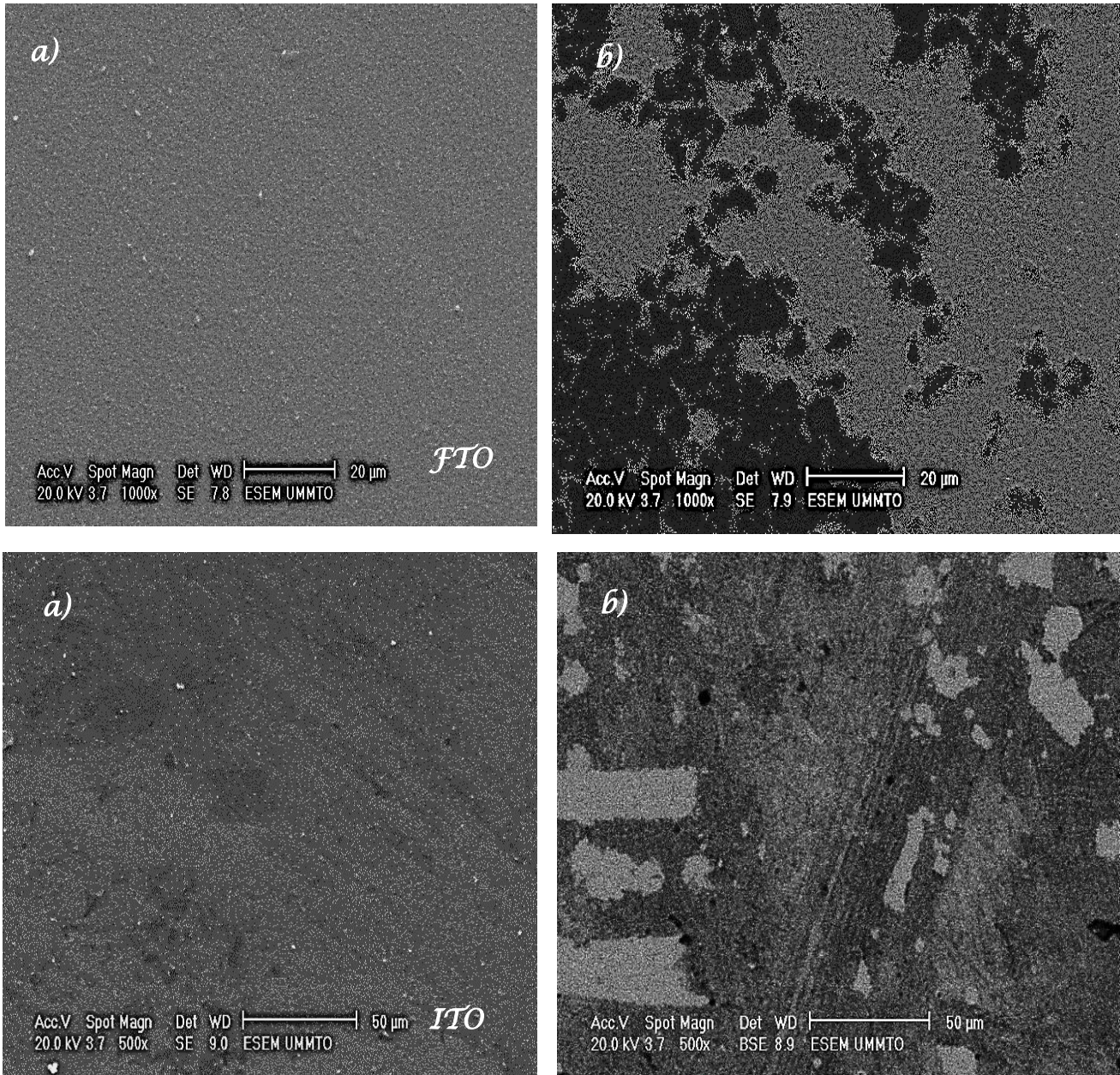


Figure II- 11 : Images MEB d'électrodes FTO et ITO respectivement non modifiée (a), modifiée (b), avec un grossissement de 1000X et 500X.

Avant modification, les surfaces présentent un aspect uniforme (figure II-11, (a)). Alors qu'elles présentent une allure hétérogène, après modification (figure II-11, (b)). En effet, la zone sombre correspondant probablement aux agrégats du sel diazonium électrogréffé et la zone claire correspond à la surface non greffée.

II.7.2.2. Ultraviolet-Visible

a) Sel diazonium dissout dans l'Acétonitrile

Le spectre UV-Visible du 4-NBD est enregistré dans le domaine (200 à 800 nm) en milieu ACN (CH₃CN), a été reporté sur la figure II-12.

Préparation de la solution diluée 20X:

- Prélever 1ml de la solution mère (sel diazonium) d'une concentration [4-NBD]= $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, rajouter 19 ml du solvant ACN pour aboutir à une concentration finale de $12,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Autrement dit : $[4\text{-NBD}]_f = [4\text{-NBD}]_m / 20$.

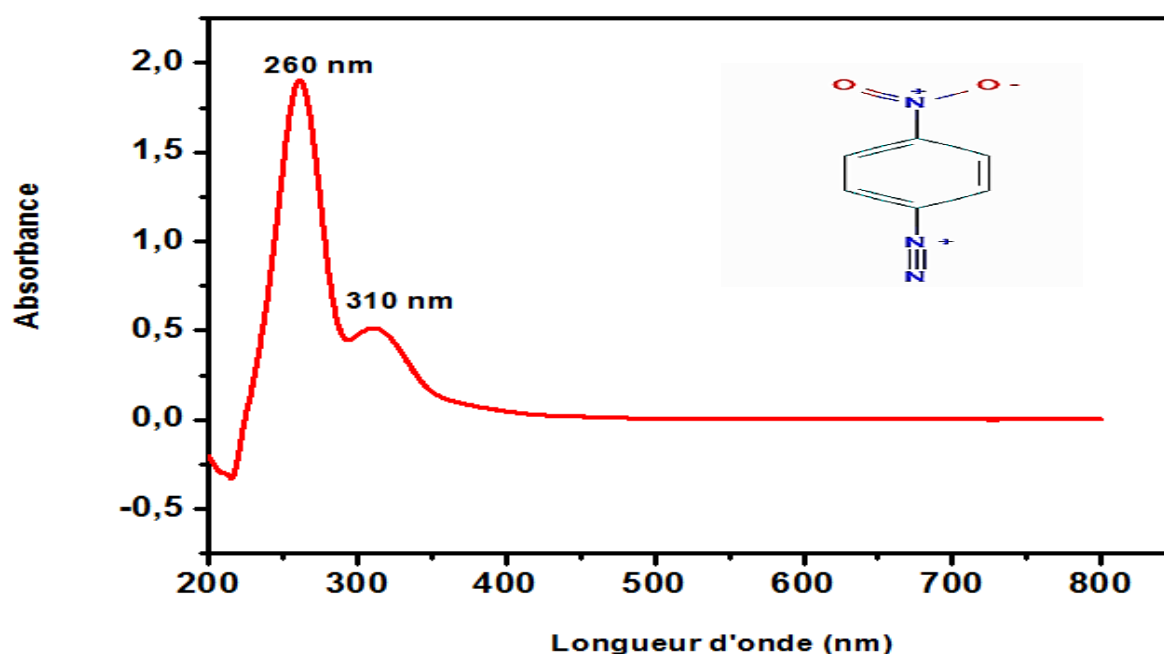


Figure II- 12 : Spectre UV-Visible du 4-NBD dilué 20X dans l'Acétonitrile.

Ce spectre présente une bande d'absorption maximale vers 260 nm, attribuée à la transition intense $\pi \rightarrow \pi^*$ correspondant au C=C aromatiques et un épaulement à 310 nm, dont la transition moyennement intense $n \rightarrow \pi^*$ correspondant au groupement fonctionnel nitro⁴¹.

b) Sel diazonium greffé sur le substrat d'FTO et d'ITO

Sur la figure II-13, il a été enregistré deux spectres UV-Visible sur l'électrode d'FTO et d'ITO nues et électrogréffés par le 4-NBD.

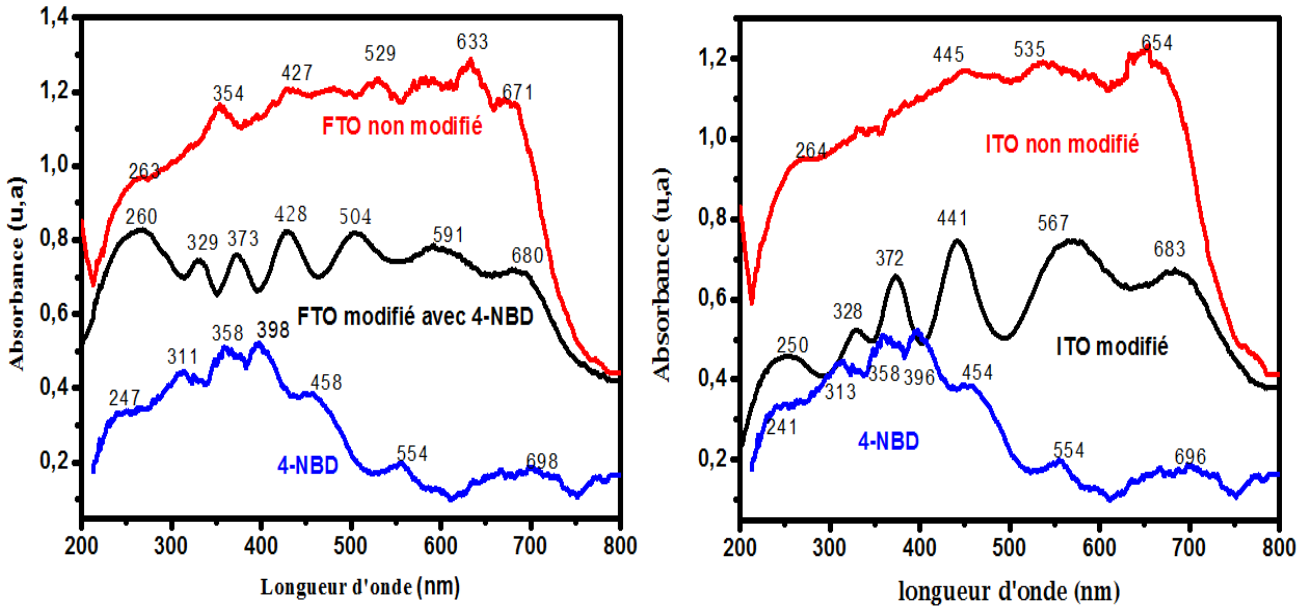


Figure II- 13: Comparaison du spectre UV-Visible entre FTO et ITO modifiés par electrogréffage avec le 4-NBD.

Plusieurs pics d'absorbance correspondant aux transitions du sel greffé (courbe noire) et non greffé (courbe bleu). Alors que ces pics n'ont pas été observés (courbe rouge)

Ces résultats indiquent la présence des groupements fonctionnels du sel diazonium sur les électrodes d'FTO et d'ITO et confirment ainsi l'electrogréffage de ce sel.

II.7.2.3. Infra rouge

La figure (II-14, (a) et (b)) présente un spectre Infrarouge de l'ITO modifiée (a) et du 4-NBD solide (b), respectivement.

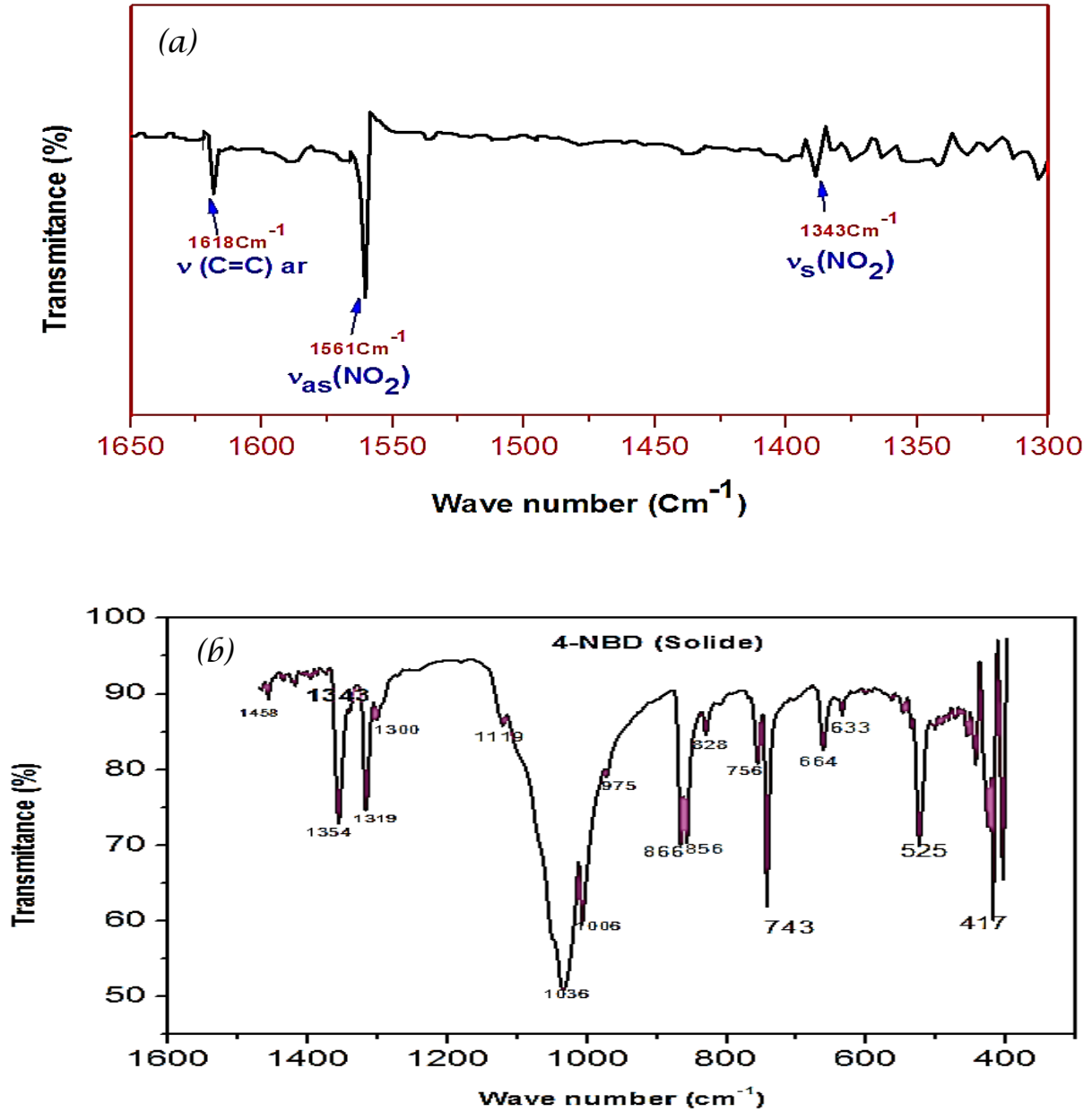


Figure II- 14: Spectrophotomètre IR, (a) sur ITO électrogreffé, (b) sur 4-NBD solide.

Les bandes d'absorption du sel diazonium solide (poudre) ont été identifiées dans le tableau II-2 ci-dessous⁴².

Les bandes d'absorption du composé N₂ n'ont pas été observées, car lors de la formation d'aryle radicale le N₂ s'est détaché du benzène.

Tableau II- 2: Bandes d'absorptions relatives au spectre du (4-NBD).

<i>Nombre d'onde (cm⁻¹)</i>	<i>Fonction correspondante</i>	<i>Intensité du pic</i>
633 } 664 }	<i>Liaison (N-H) des amides</i>	<i>moyenne</i>
743 } à } 866 }	<i>Liaison (C-H) aromatique para di-substitué</i>	<i>Moyenne à forte, pics fin</i>
1006 } 1036 } 1119 }	<i>Liaison (C-N)</i>	<i>Forte, pic large</i>
1300 } 1319 } 1343 } 1354 }	<i>Groupe nitro(NO₂)</i>	<i>moyenne</i>
1458 }	<i>Déformation asymétrique (CH₂)</i>	<i>Faible</i>

D'après le spectre (IR) enregistré dans la (figure II-10, (a)), la vibration d'élongation asymétrique $\nu_{as}(\text{NO}_2)$, et symétrique $\nu_s(\text{NO}_2)$ du groupement nitro apparaissent vers 1343, 1561 cm^{-1} , respectivement. De plus cette dernière donne lieu à une bande fine et intense. Par ailleurs, une bande de vibration moins intense située à 1618 cm^{-1} correspondant aux C=C aromatiques a été observée.

Notant que seule la bande d'absorption à 1343 cm^{-1} est présente dans les deux spectres (figure II-14, (a) et (b)). Cette bande correspond à la vibration du noyau aromatique du 4-NBD qui a été électrograffé sur la surface d'ITO.

Conclusion

Dans cette partie, nous avons utilisés plusieurs techniques (voltammétrie cyclique et chronoampérométrie), afin de réduire et déposer le sel diazonium sur des substrats conducteurs et semi-conducteurs aboutissant à un dépôt sur la surface de celles-ci. Ce dépôt a été confirmé par le blocage des sites actifs observés lors de l'étude par voltammétrie cyclique réalisée avec le ferrocène, dont la répartition est chaotique et non uniforme. Mais également, par la présence des groupements fonctionnels nitro et du benzène mis en évidence par l'observation des transitions électroniques $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ lors des études infrarouge et UV-Visible et confirmée par les bandes d'absorption, respectivement. Ceci indique que l'objectif fixé au départ de notre travail est atteint.



*Conclusion générale et
perspectives*

Conclusion générale et perspectives

Nous nous sommes fixés au cours de ce travail, à savoir, l'électrogréffage du 4-nitro benzène diazonium sur des substrats conducteurs (CV, Pt et Au) ou semi-conducteurs (FTO et ITO). Concrètement la partie expérimentale consiste à dissoudre ce sel dans une solution d'ACN contenant un sel de fond (NaClO_4) et en travaillant, soit avec la voltammétrie cyclique ou la chronoampérométrie.

Cet objectif a bel et bien été atteint et ce quel que soient le substrat choisi et la technique électrochimique utilisée. Lors de la voltammétrie cyclique, un seul pic de réduction a été enregistré, dont le courant et le potentiel dépendent de la nature du substrat et de sa surface. Cette réduction aboutit à un dépôt organique peu compacte avec une distribution aléatoire sur la surface du substrat. Cette formation a été confirmée par la présence des groupements nitro et des liaisons C=C du benzène présentant des transitions électroniques $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$, respectivement, correspondant aux bandes d'absorption de 1561 et 1618 cm^{-1} .

En perspectives, deux stratégies peuvent être envisagées pour structurer une surface par voie électrochimique. Soit, en utilisant une surface d'électrode préalablement structurée ou par la préparation des membranes d'alumines nano poreuses pour localiser la réaction d'électrogréffage du sel diazonium sur la surface.



Références bibliographiques

Références bibliographiques

1 (a) Mohanty A. K., Khan M. A., Hinrichsen G., *Composites Science and Technology*, 2000.
(b) Liu A., Hong Z., Zhuang, X., Chen, X., Cui, Y., Liu, Y., Jing X., *Acta Biomaterialia*, 2008.

2 Paul D’Orazio, Biosensors in clinical chemistry — 2011 update. *Clinica Chimica Acta*, 412:1749–1761, 2011.

3 Paul D’Orazio, Biosensors in clinical chemistry. *Clinica Chimica Acta*, 334 :41–69, 2003.

4 Joseph Wang, Glucose biosensors: 40 years of advances and challenges. *Electroanalysis*, 13 :983–988, 2001.

5 Md. Mahbubur Rahman, A. J. Saleh Ahammad, Joon-Hyung Jin, Sang Jung Ahn, and Jae-Joon Lee. A comprehensive review of glucose biosensors based on nanostructured metal-oxides. *Sensors*, 10:4855– 4886, 2010.

6 Roché M., *Rupture d’interfaces en présence d’agents de surface*. Thèse Bordeaux I, 2008.

7 Fu L.J., Liu H., Li C., Wu Y.P., Rahm E., Holze R., Wu H. Q., *Surface modifications of electrode materials for lithium ion batteries*. *Solid State Sciences*, 2006.

8 Cook R. L., Myers A. W., *Nanotechnology Applications in Coatings*, 2009.

9 Viel P., Le X. T., Huc V., Bar J., Benedetto A., Le Goff A., Filoramo A., Alamarguy D., Noël S., Baraton L., Palacin S. J., *Mater Grafting polymers to titania nanoparticles by radical polymerization initiated by diazonium salt*, *Chem*, 2008.

10 (a) Bourdillon C., Delamar M., Demaille A., Hitmi, R., Moiroux J., Pinson J. J., *Immobilization of glucose oxidase on a carbon surface derivatized by electrochemical reduction of diazonium salts*, *Electroanal. Chem*, 1992.

(b) Corgier B. P., Marquette C. A., Blum L. J. J., *Diazonium-protein adducts for graphite electrode microarrays modification: direct and addressed electrochemical mobilization*, *Am. Chem. Soc.*, 2005.

11 Jovanovic A. V., Flint J. A., Varshney M., Morey T. E., Dennis D. M., Duran R. S., *Surface modification of silica core-shell nanocapsules: biomedical implications* *Biomacromolecules*, 2006.

12 Bron M., Bogdanoff P., Fiechter S., Tributsch H. J., *Enhancement of oxygen electroreduction activity via surface modification of carbon supported ruthenium nanoparticles: A new class of electrocatalysts*, *Electroanal. Chem*. 2005.

13 Berejka A.J., *Radiation response of industrial materials: Dose-rate and morphology implications*. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms*, 2007.

14 Kane S.R., Ashby P.D., Pruitt L.A., *ATR-FTIR as a Thickness Measurement Technique for Hydrated Polymer-on-Polymer Coatings*. J. Biomed. Mater. Res. Part B 91B, 2009.

15 Smain H., *Méthodes d'analyse spectroscopiques en chimie organique, discipline chimie, Edition OPU, 2017.*

16 Milosevic M., *Applied spectroscopy reviews*, 2004.

17 Faerber J., *Microscopie électronique à balayage Microanalyse X par sonde électronique*, IPCMS, 2004.

18 Saidman S.B., Quinzani O.V., *Characterisation of polypyrrole electrosynthesised on aluminium*, Electrochem. Acta 50, 2004.

19 Claude P. Andrieux Felipe Gonzalez and Jean-Michel Savéant, *Derivatization of carbon surfaces by anodic oxidation of arylacetates*. Electrochemical manipulation of the grafted films. J Am Chem Soc, 1997.

20 Stève Baranton and Daniel Bélanger, *Electrochemical derivatization of carbon surface by reduction of in situ generated diazonium cations*. J. Phys. Chem. B, 2005.

21 Bahr J. L. and Tour J. M., *Highly Functionalized Carbon Nanotubes Using in Situ Generated Diazonium Compounds*. Chem. Mater., 2001.

22 Creager S. E., Liu B., Mei H., Desmarteau D., *Electrochemical Grafting of an Aryl Fluorosulfonimide Electrolyte onto Glassy Carbon*, Langmuir, 2006.

23 Trémillon B., *Electrochimie analytique et réactions en solution*, Tome 2, Masson (Paris), 1993.

24 Le Floch F., Thuairé A., Bidan G., Simonato J. P., *The electrochemical signature of functionalized single-walled carbon nanotubes bearing electroactive groups*. Nanotechnology 2009.

25 Grosser K., *cyclic voltammetry simulation and analysis of reactions mechanisms*, VCH Publishers, 1993.

26 Randles J. E. B., *A cathode ray polarograph*, Trans. Faraday Soc., 1948.

27 Nicholson R.S., *Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics*., Anal. Chem., 1965.

28 Bar A.J., Faulkner L.R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd Edition, John Wiley and Sons Publishers, 2001.

29 Greef R., Peat R., Reter L.M., D. Pletcher D. and Robinson J., *Instrumental Methods in Electrochemistry*, 1st Edition, John Wiley and Sons Publishers ,1985.

30 Bedioui F., *Voltampérométrie. Théorie et mise en œuvre expérimentale*, technique de l'ingénieur, 1999.

31 Horwood Ellis Ltd, in: T.J. Kemp (Ed.). *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Southampton Electrochemistry Group, Chichester UK, 1985.

32 Ktari N., *Lithographie de surfaces isolantes par microscopie électrochimique, pour l'immobilisation d'objets micro et nanométriques*, Laboratoire Sciences Analytiques, Bioanalytiques et Miniaturisation (PECSA), Thèse-PARIS 7, 2011.

33 Allongue P., Delamar M., Desbat B., Fagebaume O., Hitmi R., Pinson J. and Savéant J.M., *Covalent Modification of Carbon Surfaces by Aryl Radicals Generated from the Electrochemical Reduction of Diazonium Salts*, J. Am. Chem. Soc., 1997.

34 Bernard M.C., Chaussé A., Cabet-Deliry E., Chehimi M. M., Pinson J., Podvorica F. and Vautrin-UI C., *The Electrochemical Reduction of Diazonium Salts on Iron Electrodes. The Formation of Covalently Bonded Organic Layers and Their Effect on Corrosion*, Chem. Mater., 2002.

35 Adenier A., Bernard M.-C., Chehimi M. M., Cabet-Deliry E., Desbat B. , Fagebaume O., Pinson J. and Podvorica F., *Aryl Diazonium Salts: New Coupling Agents in Polymer and Surface Science*, J. Am. Chem. Soc., 2001.

36 Wissmann M., Thèse de doctorat, université de Poitiers, 2006.

37 Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, *Electrochemical methods-fundamentals and applications*, JHON WILEY AND SONS, INC, 2001.

38 Chhin D., Polcari D., Come Bodart-Le Guen, Tomasello G., Cicoira F. and Schougaard Steen B., *Diazonium-Based Anchoring of PEDOT on Pt/Ir Electrodes via Diazonium Chemistry*, *Journal of The Electrochemical Society*, Published 2018.

39 Qingcui Xu, Zengning Liu, Jiayun Fu, Wenping Zhao, Yemin Guo, Xia Sun & Haiyun Zhang, *Ratiometric electrochemical aptasensor based on ferrocene and carbon nanofibers for highly specific detection of tetracycline residues*, Scientific Reports, 2017.

40 Shewchuk D. M., McDermott MT., *Comparison of diazonium salt derived and thiol derived nitrobenzene layers on gold*, Langmuir, 2009.

41 Meyer R. et Denier C., *Spectroscopie pratique dans le domaine du visible et de l'ultraviolet*, Bull. Un. Phys., 1996

42 Dalmeyda V., *Table des vibrations en Infrarouge*, 2000.

Résumé

Nous nous sommes fixés comme objectif l'électrogréffage du 4-nitro benzène diazonium (sel), préalablement dissout dans un milieu d'ACN et NaClO_4 (0.1 mol.L^{-1}) et ce sur différents substrats (Pt, Au, Carbone vitreux, Florine dopée à l'oxyde d'étain et Indium dopé à l'oxyde d'étain) et en utilisant la voltammétrie cyclique ou la chronoampérométrie, comme technique électrochimique.

Quels que soient le substrat et la technique utilisée, les résultats obtenus indiquent l'électrogréffage du sel, aboutissant à la formation d'un dépôt peu compact à la surface, dont la distribution est plutôt aléatoire et présentant des groupements nitro.

Mots clés : électrogréffage, sel diazonium, électrochimie, Pt, Au, Carbone vitreux, FTO, ITO.

Abstract

The aim of this work was electrografting of 4-nitro benzene diazonium (salt) dissolved in ACN medium and NaClO_4 (0.1 mol.L^{-1}), on different substrates (Pt, Au, Glassy Carbon, Fluorine doped tin oxide and Indium tin oxide) by using cyclic voltammetry or chronoamperometry, as electrochemical technique.

However the substrate and the deposition route, the obtained results indicate the salt electrografting, leading to a random and poorly compact deposit, which probably exhibit a nitro groups on its surface.

Key words: electrografting, diazonium salt, electrochemistry, Pt, Au, Glassy Carbon, FTO, ITO.

Agzul

Leqdic id yetwaskenen di takatawt-a bedden \forall ef tazarurant n tuzzut n tissent n dyazunyum \forall ef imezli n-irruman (Pt, Au, CV, FTO ukud ITO). Tissent-agi tetwaselyem deg ulemmas n ACN ukud NaClO_4 (0.1 mol.L^{-1}), ayagui s useqdec n snat d-tzuri n takrura n tazarurant.

Igmuḍan id-yettwaḥellan skanen-d tazarurant n tuzzut anda w-aylan tmagulan \forall er tgama n warrum i-yetwasexdem-en. Lufer id-yettwaḥellan yeskan-ed isegrewen nitro ($-\text{NO}_2$) s-ufella n tjumma-s. Izuzer s cwit, s uskir agacuran \forall ef tjumma n taliktṛudt.

Awalen n tsura: tazarurant n tuzzut, tissent n dyazunyum.