

N° d'ordre :

# THÈSE

présentée à

l'université Bordeaux I

École doctorale des sciences chimiques

par Lucie VIRY

pour obtenir le grade de

Docteur

Spécialité : physico-chimie de la matière condensée

---

## **Microélectrodes & Actionneurs de fibres de nanotubes de carbone**

---

Soutenue le 14 novembre 2008

Après avis de :

M. Fethi BEDIQUI Rapporteur  
M. Thierry ONDARÇUHU Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. Philippe RICHETTI	Directeur de recherche, CNRS	Président
M. Norman BARISCI	Professeur, Université de Dallas	Invité
M. Thierry ONDARÇUHU	Chargé de recherche, CNRS	
M. Fethi BEDIQUI	Directeur de recherche, CNRS	
M. Alexander KUHN	Professeur, Université de Bordeaux I	Directeur de thèse
M. Philippe POULIN	Directeur de recherche, CNRS	Directeur de thèse



# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>I Les nanotubes de carbone</b>	<b>5</b>
<b>I.1 Généralités</b>	<b>7</b>
I.1.1 Nanotubes de carbone & la révolution « nano » . . . . .	7
I.1.2 Nanotubes de carbone: structure, synthèse & propriétés . . . . .	10
I.1.2.1 Structure . . . . .	10
I.1.2.2 Synthèse . . . . .	12
I.1.2.3 Propriétés . . . . .	14
<b>I.2 Fibres de nanotubes de carbone</b>	<b>19</b>
I.2.1 Dispersion de NTC . . . . .	19
I.2.2 Filage de dispersion de NTC . . . . .	19
<b>Références bibliographiques</b>	<b>23</b>
<b>II Des fibres de NTC pour l'électrochimie</b>	<b>29</b>
<b>II.1 NTC &amp; dispersion</b>	<b>31</b>
II.1.1 Préparation de dispersions de NTC . . . . .	31
II.1.2 Caractérisation des NTC dispersés . . . . .	32

<b>II.2 Préparation des fibres</b>	<b>35</b>
II.2.1 Traitement thermique . . . . .	35
II.2.2 Traitement mécanique . . . . .	37
II.2.2.1 Étirement par voie humide . . . . .	38
II.2.2.2 Étirement à chaud . . . . .	39
II.2.3 Caractérisation de l'alignement des NTC au sein des fibres . . . . .	39
<b>II.3 Conclusion</b>	<b>41</b>
<b>Références bibliographiques</b>	<b>43</b>
<b>III Microélectrodes de Fibre de Nanotubes de Carbone</b>	<b>45</b>
<b>III.1 Généralités &amp; Problématique</b>	<b>47</b>
III.1.1 Microélectrode . . . . .	47
III.1.1.1 Définition . . . . .	47
III.1.1.2 Propriétés . . . . .	49
III.1.1.3 Applications . . . . .	50
III.1.2 Matériaux d'électrode . . . . .	51
III.1.3 Les NTC en tant que matériau d'électrode . . . . .	53
III.1.3.1 Intérêt . . . . .	53
III.1.3.2 Les électrodes de NTC . . . . .	54
III.1.3.3 L'exploitation des propriétés électrochimiques des NTC . . . . .	57
III.1.3.4 Conclusion . . . . .	65
III.1.4 Problématique . . . . .	66
<b>III.2 Fabrication</b>	<b>69</b>
III.2.1 Technique I . . . . .	70
III.2.1.1 Capillaire en verre et sertissage à chaud . . . . .	70
III.2.1.2 Capillaire en Teflon et sertissage à chaud . . . . .	71

---

III.2.2	Technique II . . . . .	74
III.2.2.1	Capillaire en verre et sertissage resine . . . . .	74
III.2.3	Etude de caractérisation . . . . .	76
III.2.3.1	Comportement de microélectrode & reproductibilité . . . . .	77
III.2.3.2	Comportement capacitif . . . . .	78
III.2.4	Conclusion . . . . .	83
<b>III.3</b>	<b>Comportement électrocatalytique intrinsèque des MFNTC</b>	<b>85</b>
III.3.1	Détection de la dopamine en présence d'acide ascorbique . . . . .	86
III.3.1.1	Détails expérimentaux . . . . .	88
III.3.1.2	Résultats . . . . .	89
III.3.1.3	Discussion . . . . .	92
III.3.2	Electrocatalyse du NADH . . . . .	94
III.3.2.1	Biocapteur enzymatique . . . . .	94
III.3.2.2	Résultats & Discussion . . . . .	97
III.3.2.3	Conclusion . . . . .	98
<b>III.4</b>	<b>Modification des MFNTC et construction d'un biocapteur</b>	<b>99</b>
III.4.1	Catalyseurs inorganiques: les Polyoxométalates . . . . .	99
III.4.1.1	Modification de surface . . . . .	100
III.4.1.2	Tumescence de surface . . . . .	105
III.4.2	Adsorption de catalyseurs organiques et biocapteur enzymatique . . . . .	112
III.4.2.1	Catalyseur organique et médiateur rédox : la Trinitrofluorénone . . . . .	112
III.4.2.2	Oxydation électrocatalytique du NADH . . . . .	118
III.4.2.3	Détection du glucose . . . . .	120
III.4.3	Conclusion . . . . .	127
	<b>Références bibliographiques</b>	<b>129</b>

<b>IV</b>	<b>Actionneurs de fibre de Nanotubes de Carbone</b>	<b>139</b>
<b>IV.1</b>	<b>Généralités &amp; État de l'Art</b>	<b>141</b>
IV.1.1	Les actionneurs d'aujourd'hui et de demain . . . . .	142
IV.1.2	Les actionneurs de NTC . . . . .	149
IV.1.2.1	Principe de fonctionnement . . . . .	149
IV.1.2.2	Observations expérimentales . . . . .	150
IV.1.3	Problématique . . . . .	158
<b>IV.2</b>	<b>Propriétés électromécaniques des fibres de nanotubes de carbone</b>	<b>161</b>
IV.2.1	Techniques de caractérisation . . . . .	161
IV.2.1.1	Dispositif expérimental . . . . .	161
IV.2.1.2	Procédure de caractérisation . . . . .	163
IV.2.2	Comportement électromécanique de fibres de NTC simple paroi . . . . .	165
IV.2.2.1	Détails expérimentaux . . . . .	165
IV.2.2.2	Résultats . . . . .	165
IV.2.3	Discussion . . . . .	172
<b>IV.3</b>	<b>Effet de l'alignement des NTC</b>	<b>173</b>
IV.3.1	Détails expérimentaux . . . . .	173
IV.3.2	Résultats . . . . .	174
IV.3.2.1	Discussion . . . . .	178
<b>IV.4</b>	<b>Influence de la nature des nanotubes</b>	<b>181</b>
IV.4.1	Comportement électromécanique de fibres de NTC multi parois . . . . .	181
IV.4.1.1	Détails expérimentaux . . . . .	181
IV.4.1.2	Résultats & discussion . . . . .	181
IV.4.2	Fibres issues de solution de NTC . . . . .	182
IV.4.2.1	Détails expérimentaux . . . . .	183
IV.4.2.2	Résultats . . . . .	184

---

IV.4.2.3 Discussion . . . . .	184
<b>IV.5 Étude des mécanismes d'actionnement</b>	<b>187</b>
IV.5.1 « Quantique » vs. électrostatique . . . . .	187
IV.5.2 Taille des ions . . . . .	191
IV.5.3 Discussion . . . . .	193
IV.5.4 Conclusion . . . . .	193
<b>IV.6 Vers des voies d'amélioration</b>	<b>195</b>
IV.6.1 Insertion de polymères conducteurs . . . . .	195
IV.6.1.1 Détails expérimentaux . . . . .	196
IV.6.1.2 Résultats . . . . .	197
IV.6.1.3 Discussion . . . . .	200
IV.6.2 Insertion de ponts carbonés inter-tubes . . . . .	201
IV.6.2.1 Détails expérimentaux . . . . .	202
IV.6.2.2 Observations . . . . .	203
IV.6.2.3 Caractérisation électromécanique . . . . .	205
<b>IV.7 Conclusion</b>	<b>207</b>
<b>Références bibliographiques</b>	<b>209</b>
<b>Conclusion générale &amp; perspective</b>	<b>217</b>
<b>A Processus aux électrodes</b>	<b>221</b>
A.1 La cellule électrochimique . . . . .	221
A.2 Processus de diffusion aux électrodes . . . . .	223
<b>Références bibliographiques</b>	<b>227</b>



# Introduction

Le carbone sous forme graphitique ou vitreuse est couramment utilisé comme matériau d'électrodes. Sa stabilité chimique et sa conductivité électrique lui confèrent des caractéristiques essentielles pour réaliser des électrodes de batteries, des capteurs et divers dispositifs électrochimiques.

Les dispositifs électrochimiques les plus évolués aujourd'hui font appel à des modifications des surfaces d'électrodes par des intermédiaires réactionnels pour améliorer les cinétiques de transfert électronique ou apporter de la spécificité aux électrodes pour des utilisations comme capteurs sélectifs par exemple.

De façon générale les performances de tels dispositifs nécessitent souvent des surfaces spécifiques élevées pour maximiser les phénomènes électrochimiques qui sont avant tout des phénomènes interfaciaux. C'est pourquoi de nouvelles formes de carbone divisé à l'échelle nanométrique sont actuellement le sujet d'un effort de recherche considérable. Les nanotubes de carbone figurent notamment parmi les formes de carbone les plus prometteuses pour de nouvelles applications électrochimiques. Ils sont assimilables à des cylindres graphitiques de diamètre nanométrique et présentent une surface spécifique très élevée. De plus ils sont rigides et bons conducteurs électriques [1]. Ces caractéristiques sont idéales pour réaliser de nouveaux matériaux d'électrodes. Leur structure cylindrique et nanométrique leur confère des spécificités qui dépassent la simple augmentation de surface spécifique. En effet, ils sont aptes à absorber et interagir avec des molécules complexes comme des protéines et des médiateurs red-ox moléculaires ou macromoléculaires.

Dans un nanotube de carbone monoparoi, c'est-à-dire constitué d'un seul cylindre graphique, tous les atomes de carbone sont exposés en surface. Cette structure très particulière rend les nanotubes très sensibles à une stimulation électrique. En effet, une variation de la densité de charge surfacique, comme celle qui se produit sur électrode macroscopique lors d'une stimulation électrique, devient considérable pour le nanotube. Cela a des conséquences spectaculaires au niveau électromécanique. Une électrode conventionnelle subit des contraintes de surface lors d'une stimulation électrique mais celles-ci sont sans conséquences sur la forme de l'électrode compte tenu du faible rapport surface/volume. Le volume en effet n'est pas affecté par les phénomènes interfaciaux et son inertie masque le rôle de l'interface. Un nanotube quant à lui n'est qu'une interface et sa réponse diffère fortement de celle des électrodes massives. Il peut en effet se contracter ou s'allonger sous l'effet d'une variation de sa densité de charge. Cet effet pourrait être mis à profit pour réaliser des actionneurs électromécaniques, c'est-à-dire des matériaux capables de convertir de l'énergie électrique en énergie mécanique.

Des études se sont portées sur cette perspective depuis la fin des années 90. Les travaux théoriques les plus optimistes prévoient des performances exceptionnelles avec des actionneurs dont le travail par cycle dépasserait largement celui de systèmes biologiques (muscles) ou synthétiques comme les céramiques piézoélectriques. Les travaux expérimentaux ont permis de valider la possibilité de réaliser des actionneurs à base de nanotubes. Cependant les performances sont encore loin des prédictions théoriques.

Même si les nanotubes de carbone présentent des caractéristiques uniques pour de nouvelles applications électrochimiques et électromécaniques, de nombreux défis demeurent. La mise en forme des nanotubes à une échelle macroscopique figure parmi les plus importants.

Les nanotubes issus de la synthèse se présentent en effet sous la forme d'une poudre très pulvérulente dans laquelle ils sont enchevêtrés les uns avec les autres. Ils sont dans cet état inutilisables pour des applications électrochimiques. Il est nécessaire de les assembler et de les structurer pour bénéficier au mieux de leurs propriétés. La plupart des travaux menés jusqu'à présent ont fait appel à des dépôts de nanotubes sur des surfaces d'électrodes ou

à leur incorporation dans des pâtes conductrices. Les actionneurs de nanotubes décrits dans la littérature sont constitués de papiers obtenus après filtration d'une dispersion de nanotubes sur une membrane. Ces papiers sont structurés aléatoirement et peu propices à l'exploitation des propriétés électromécaniques des nanotubes. De plus, leur structure rend difficile la compréhension des mécanismes mis en jeu lors des phénomènes électromécaniques observés. Ceux-ci sont l'objet de débats complètement ouverts actuellement.

L'objectif central de la thèse est l'étude de nouvelles mises en forme pour exploiter les propriétés électrochimiques et électromécaniques des nanotubes de carbone. Ces nouvelles formes sont des fibres micrométriques obtenues par un procédé proposé au Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) en 2000 [2]. Ce procédé permet de réaliser des fibres de nanotubes compactés et orientés à une échelle macroscopique. Nous avons dans cette thèse développé des modifications et des traitements des fibres pour les optimiser pour des applications électrochimiques et électromécaniques. Ces travaux ont permis de réaliser de nouveaux biocapteurs plus performants que ceux obtenus avec des microélectrodes conventionnelles. Nous avons de plus montré que l'orientation des nanotubes est un facteur prépondérant pour les performances électromécaniques. Les contraintes mécaniques générées par des fibres de nanotubes orientés dépassent largement celles rapportées pour des papiers de nanotubes. Des études dans différents électrolytes ont permis aussi d'éclaircir les mécanismes impliqués dans les phénomènes électromécaniques étudiés.

Le manuscrit qui décrit ces résultats est divisé en quatre chapitres.

Le premier chapitre est un rappel succinct des généralités concernant les nanotubes de carbone. Nous y présentons également le procédé de filage développé au laboratoire. Par la suite, nous présentons les protocoles expérimentaux généraux utilisés au cours de cette étude. La synthèse et la préparation des fibres de nanotubes de carbone pour leur caractérisation en électrochimie sont décrites dans le deuxième chapitre.

Le troisième et le quatrième chapitre constituent le corps principal de cette étude. Le troisième chapitre concerne l'utilisation des fibres micrométriques de nanotubes de carbone pour la conception de nouveaux outils électroanalytiques soit des microélectrodes de fibres de nanotubes de carbone. Dans un premier temps, nous introduisons de manière générale

les microélectrodes et les matériaux d'électrodes pour ensuite présenter les principaux travaux rapportés dans la littérature concernant l'utilisation des nanotubes de carbone dans des systèmes analytiques. Puis, nous entrons au cœur du sujet de cette étude en présentant de manière détaillée les stratégies développées pour aboutir à un procédé de fabrication fiable. Afin de valider l'intérêt que porte l'utilisation des nanotubes de carbone en tant que matériau d'électrode, les microélectrodes sont caractérisées à travers la conception de dispositifs analytiques pour la détection de matériel biologique d'intérêt comme la dopamine et le glucose. Enfin, nous mettrons en évidence que ce type de microélectrode est particulièrement prometteur en vue du développement de biocapteurs et nous verrons de quelle manière.

Le quatrième chapitre, concerne l'étude des fibres de nanotubes de carbone en tant qu'actionneur. Dans un premier temps, nous passons en revue, de manière succincte, le domaine des actionneurs, pour finalement cibler l'intérêt que représentent les nanotubes de carbone pour ce type d'application. Les études déjà rapportées à ce sujet sont détaillées assez brièvement pour amener à une problématique intéressante constituant la genèse de ces travaux. Ainsi, nous entrons au cœur de cette étude en présentant les protocoles expérimentaux qui ont permis la caractérisation des propriétés électromécaniques des fibres de nanotube de carbone. À l'issue d'un premier constat des moyens d'optimisation sont envisagés et mis à l'épreuve pour accéder à de meilleures performances en terme de contrainte et déformation mécaniques générées. Dans ce contexte, nous avons développé une collaboration avec l'Intelligent Polymer Research Institut (IPRI) de l'Université de Wollongong en Australie. Nous montrons également que l'orientation des nanotubes au sein des fibres joue un rôle important sur les propriétés électromécaniques de ces dernières. Enfin cette étude, a permis d'accéder à une meilleure compréhension des mécanismes de fonctionnement des actionneurs de nanotubes de carbone. Ceci étant une question encore ouverte dans la communauté, les résultats qui en découlent sont d'un intérêt majeur pour le développement futur de ce type d'actionneur.

# Premier chapitre

## Les nanotubes de carbone



# I.1

## Généralités

Cette première partie est consacrée aux généralités concernant les nanotubes de carbone. Cette présentation est assez succincte et nous renvoyons le lecteur intéressé par une information détaillée à se référer à la littérature indiquée dans le corps du texte.

### I.1.1 Nanotubes de carbone & la révolution « nano »

Les nanotubes de carbone (NTC) représentent une forme allotropique du carbone distincte du graphite et du diamant. Alors que le graphite est constitué de plan parallèles d'atomes de carbone (plans de graphène) distribués au sein d'un réseau hexagonal, faiblement liés entre eux, le diamant est formé par deux réseaux cubiques faces centrées interpénétrés. Les atomes sont de cette façon liés à quatre voisins dans le diamant, et trois voisins dans le graphite.

Les NTC peuvent être représentés comme un plan de graphène enroulé sur lui même pour former un tube de quelques nanomètres de diamètre et plusieurs micromètres de long. Plusieurs types de NTC existent, on distingue les NTC simple paroi des NTC multi parois. Ces derniers sont composés d'un empilement coaxial de feuillets de graphène.

Contrairement à ce que l'on pourrait croire, la découverte des NTC multi parois ne date pas seulement d'une vingtaine d'années. La première mise en évidence de longs filaments

issus de la décomposition d'hydrocarbure en phase gazeuse remonte à plus d'un siècle, en 1889. Lors de l'exposition Universelle à Paris, Edison présente d'étranges structures carbonées de diamètres micrométriques, un brevet fût déposé [3,4]. Deux études suivirent et les mécanismes de synthèse furent présentées devant l'Académie Française des Sciences [5,6]. Les microscopes optiques de l'époque ne permettaient pas de révéler de structure sub-micrométrique. Ce n'est qu'à partir de la fin des années 1930 avec l'apparition du microscope électronique à transmission (MET) que l'on commença à atteindre de telles dimensions. Ainsi, la première mise en évidence par MET de l'existence de longs filaments carbonés ayant une structure tubulaire interne fût publiée en 1952 dans *Journal of Physical Chemistry of Russia* [7]. La figure I.1.1 représente un des nombreux clichés de MET paru dans cet article.

Au temps de la guerre froide, très peu de scientifiques occidentaux (voir aucun) n'ont eu accès à ces informations qui de plus en langue russe furent difficilement compréhensibles par la communauté mondiale. Depuis cette date d'autres publications apparurent dans la littérature, issues des grands noms de la science du carbone : Baird, Baker, Boehm, Endo, Harris, Oberlin, Robertson, Walker [8–11]. Ils se sont intéressés à la croissance de ces structures nanométriques tubulaires et leur organisation sans jamais mentionner les travaux russes de l'équipe de Radushkevich et Lukyanovich [7]. Cependant, c'est à cette équipe russe qu'on peut attribuer les premières observations de NTC multi parois. Ce matériau connu depuis plus de cinquante ans maintenant, suscite un engouement scientifique en forte croissance seulement depuis le début des années 1990. Plus précisément, depuis que *Nature* publia en 1991 un article de Iijima, chercheur chez *NEC*, montrant des images de MET de structures carbonées filamenteuses tubulaires [12]. L'article relatait des structures proches de celles des fullérènes, un domaine de recherche mondial, alors en pleine effervescence depuis leur découverte en 1985 par Kroto et al. [13]. En 1991 tous les facteurs étaient réunis pour amorcer une « révolution nano », dont on connaît l'ampleur aujourd'hui.

Quelques temps après, en 1993, paraît dans un numéro de *Nature* deux études similaires de deux équipes distinctes, une équipe japonaise de *NEC* conduite par Iijima et Ichihashi [14] et une équipe américaine de *IBM* conduite par Bethune et al. [15]. Elles concernent,

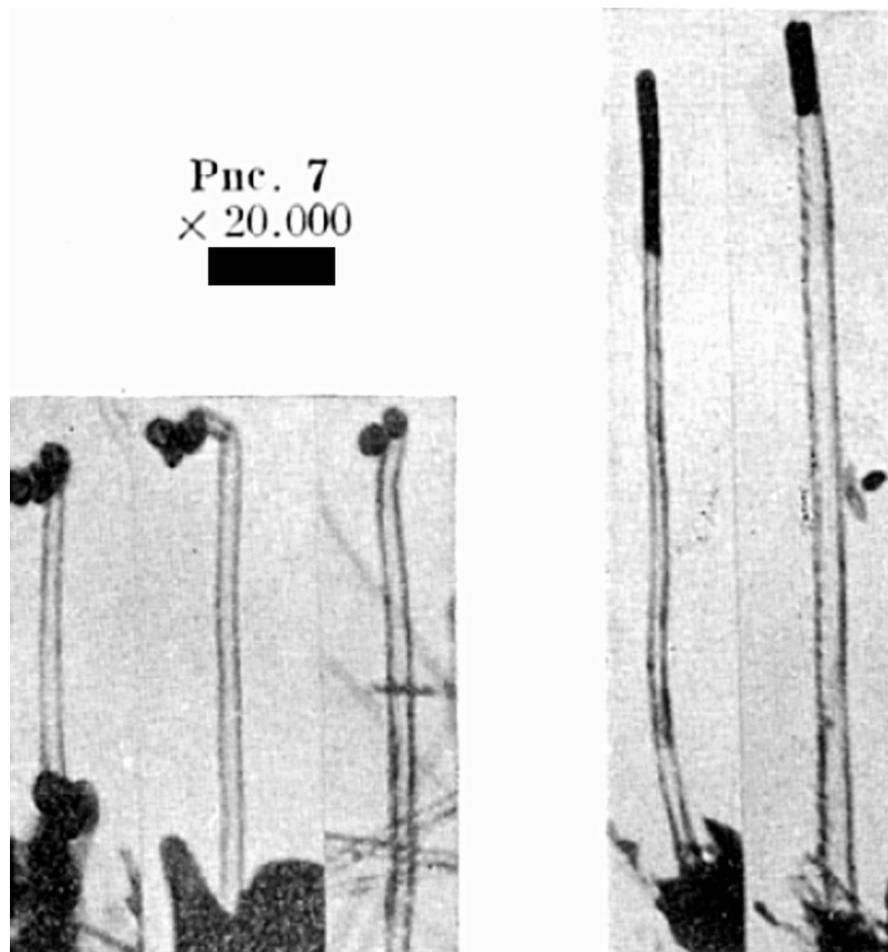


FIGURE I.1.1 – Clichés de MET. Première mise en évidence des NTC, publiée en 1952 par une équipe de recherche russe [7]. Échelle : 100 nm.

en particulier, la découverte d'un nouveau type de NTC, les NTC simple paroi constitués d'un seul feuillet de graphène.

## I.1.2 Nanotubes de carbone : structure, synthèse & propriétés

### I.1.2.1 Structure

Les NTC simple paroi, appelés également « mono paroi » ont des diamètres généralement compris entre 0.7 nm à 2 nm. Les longueurs sont généralement de l'ordre du  $\mu\text{m}$  mais peuvent atteindre plusieurs centaines de  $\mu\text{m}$ . À l'issue de la synthèse, les tubes mono paroi sont rarement isolés. Ils s'organisent en faisceaux de dix à une centaine de NTC alignés au sein d'un réseau hexagonal, illustré par la figure I.1.2.

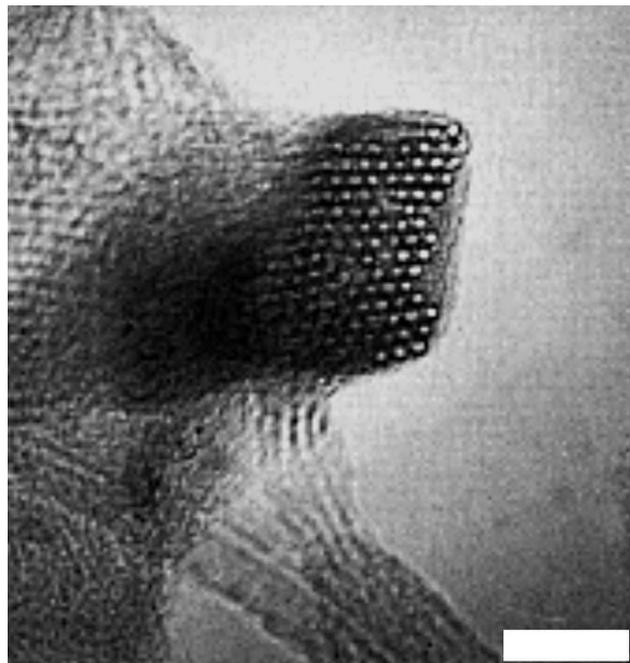


FIGURE I.1.2 – Cliché de MET d'un faisceau de NTC simple paroi composé d'une centaine de tubes organisés en un réseau hexagonal [16]. Échelle : 10 nm.

Les NTC multi parois ont un diamètre externe qui peut varier de quelques dizaines à quelques centaines de nm selon les conditions de synthèse. La distance séparant les parois est exactement de  $0.34 \text{ \AA}$ , soit la distance entre deux plans de graphène dans le graphite. La figure I.1.3 présente des clichés de MET de NTC multi parois ou « microtubules de carbone graphite » paru en 1991 dans la revue Nature.

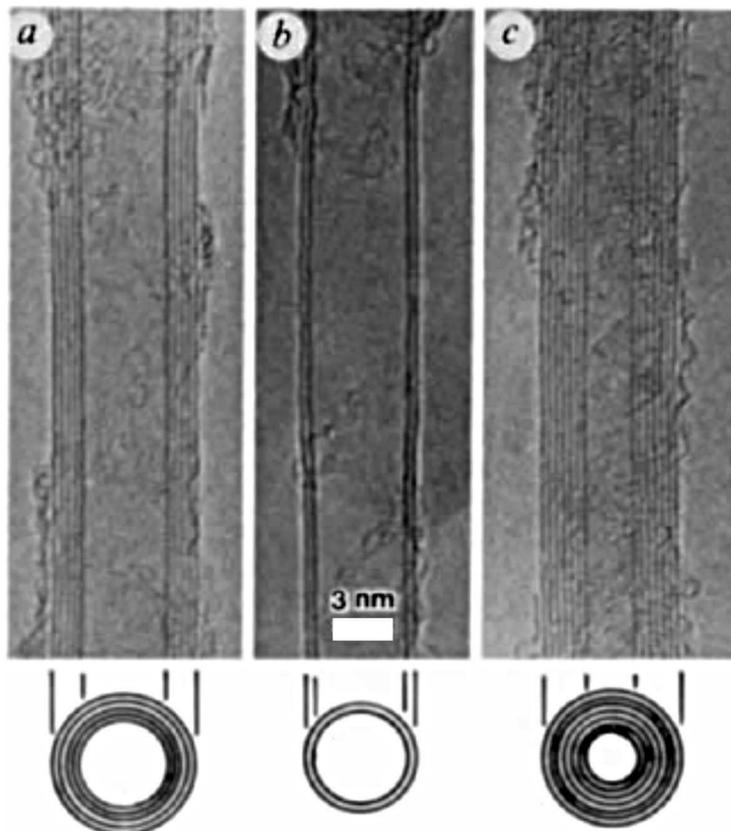


FIGURE I.1.3 – Clichés de MET de « microtubules de carbone graphite » paru en 1991 dans la revue Nature [12]. a) NTC de cinq parois, diamètre 6.7 nm. b) NTC de deux parois, diamètre 5.5 nm. c) NTC de sept parois, diamètre 6.5 nm avec un diamètre interne de 2.2 nm. Échelle : 3 nm.

### I.1.2.2 Synthèse

Le mécanisme de formation des NTC n'est pas encore très bien expliqué et la croissance des tubes reste une question d'étude. Plusieurs mécanismes pourraient opérer au cours de la formation des NTC.

Les techniques de synthèse des NTC peuvent se regrouper en deux catégories : une première catégorie basée sur la sublimation du graphite par ablation laser ou par décharge électrique, et une deuxième utilisant la décomposition chimique d'hydrocarbure en phase vapeur. Les NTC issus de ces techniques présentent une qualité et des propriétés structurales (taille, diamètre) différentes. Ainsi, la synthèse des NTC est un domaine de recherche très actif quant à l'optimisation des procédés : qualité et rendement sont les maîtres objectifs en général. Beaucoup de variantes existent. Nous avons choisi de décrire les méthodes générales et nous renvoyons le lecteur intéressé par plus de détails à la littérature existante à ce sujet [17–19].

#### Sublimation du graphite

**Arc électrique** Cette méthode initialement utilisée pour la production de fullérènes  $C_{60}$  [12, 20], consiste à créer un arc électrique entre deux électrodes de graphite, contenant ou non des particules de catalyseur, séparées de quelques mm seulement. Les NTC se forment à partir du plasma créé. Les NTC simple paroi présentent très peu de défauts structuraux et il est possible de produire des tubes multi parois sans catalyseur. Cependant, les rendements sont faibles, les tubes ont tendance à être assez courts avec des distributions en taille relativement larges. De plus, la présence en grande proportion d'impuretés carbonées amorphes nécessite plusieurs traitements de purification. Ces traitements utilisent généralement des attaques acides ou oxydantes fortes ce qui endommage inévitablement la qualité des tubes.

**L'ablation LASER** consiste à bombarder à l'aide d'un faisceau laser puissant une cible de graphite placée dans un four à 1200 °C. De l'hélium ou de l'argon sont injectés pour

maintenir la pression constante. Un plasma se forme, et refroidit rapidement pour former des « clusters » de carbone. Il y a alors croissance des tubes à partir de ces amas [21]. Les NTC issus de cette technique sont de meilleure qualité que les tubes issus de la méthode par arc électrique. Les tubes sont longs (quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ ) et les distributions en taille sont assez fines. Même si les impuretés sont formées en moins grande quantité que précédemment, les quantités produites restent faibles. Cette technique coûteuse, du fait de la quantité d'énergie importante nécessaire, est difficile à mettre en place pour une production à grande échelle. Cependant, des efforts sont effectués pour y remédier et profiter de la qualité intrinsèque des tubes.

### **Décomposition chimique en phase vapeur**

Cette méthode consiste à décomposer un gaz (méthane, monoxyde de carbone, acétylène) au dessus de particules de catalyseurs (nickel, fer ou cobalt) placées sur un substrat, dans un four à une température de quelques centaines de degrés Celsius [22]. Après recombinaison, il y a croissance de NTC à la surface des particules de catalyseur.

Cette technique utilisant un apport continu en précurseur de carbone (gaz) permet une production à grande échelle, ce qui présente un grand intérêt pour leur commercialisation. Elle offre la possibilité de faire croître des « forêts » ou « tapis » de NTC longs et alignés, comme illustrés par la figure I.1.4. Il est également possible de contrôler la position de formation des NTC au nm près en maîtrisant le dépôt des particules de catalyseur. La production d'impuretés est beaucoup moins importante qu'avec les autres techniques de synthèse. Cependant, la qualité des tubes y est inférieure du fait de la présence de nombreux défauts. Cette technique de synthèse produit essentiellement des NTC multi parois et il est difficile d'obtenir des NTC simple paroi de petit diamètre.

Une variante de ce procédé a été mise au point pour remédier à la faible production de NTC simple paroi. Ce procédé dit « HiPCO, High Pressure Carbon Monoxide » [24], consiste à décomposer un précurseur carbonyle ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) mélangé en petite quantité à du monoxyde de carbone. En se décomposant, le précurseur forme des particules de fer à partir

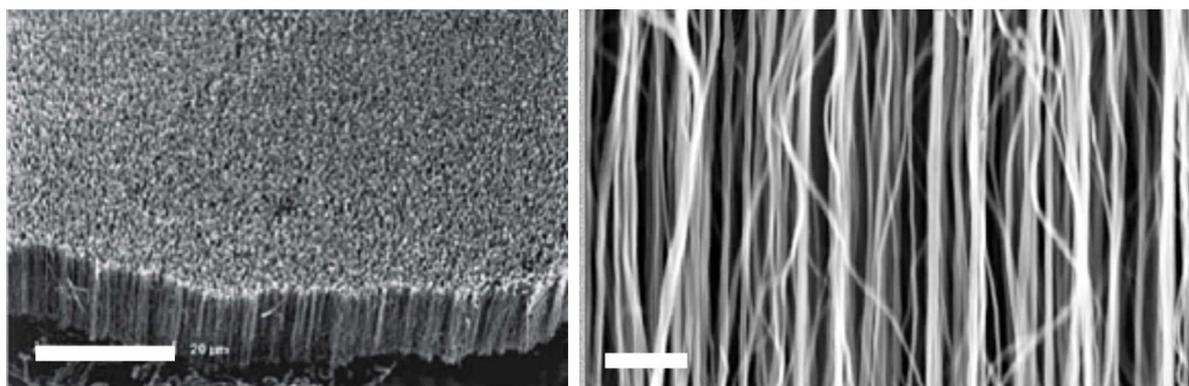


FIGURE I.1.4 – Cliché de MEB d'une « forêt » de NTC multi parois issus d'une croissance par CVD [23]. Échelle : 20  $\mu\text{m}$ , 200 nm.

desquelles des faisceaux de NTC mono paroi croissent. Ce procédé en flux continu, opérant à des températures comprises entre 800 °C et 1200 °C offre la possibilité de contrôler la taille et le diamètre des tubes à travers le contrôle de la pression du gaz (pouvant atteindre 10 atm). Des NTC de diamètre 0.7 nm, représentant la limite minimum atteignable vis à vis de leur stabilité chimique, furent produits par cette méthode. Le diamètre moyen est de 1.1 nm. De plus, cette méthode présente l'avantage de produire une quantité importante ( $450 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$ ) de tubes exempte d'impuretés carbonées et dans laquelle les particules catalytiques de fer peuvent être facilement éliminées sans nuire à la qualité des tubes.

### I.1.2.3 Propriétés

Le fort rapport d'aspect, c'est à dire le rapport existant entre la longueur et le diamètre, compris entre  $10^3$  et  $10^6$ , nous permet de considérer les NTC comme des structures nanométriques à une dimension. De plus, cette structure est composée exclusivement de liaisons covalentes entre atomes de carbone.

C'est de ces deux caractéristiques essentielles que découlent principalement les propriétés dites « exceptionnelles » des NTC. Ces propriétés sont issues de calculs théoriques, certaines ont été vérifiées expérimentalement. Nous les présentons sommairement dans ce paragraphe.

## Mécanique

Les liaisons C - C sont des liaisons covalentes fortes, ce qui confère au NTC un fort potentiel mécanique selon son axe. Les NTC sont dotés d'une grande flexibilité [25] et d'une contrainte à la rupture (force nécessaire pour rompre le matériau) comprise entre 30 et 50 GPa [26,27] pour une élongation à la rupture de quelques pour cent. De nombreux calculs théoriques ont été réalisés et suivant les modèles utilisés, les modules d'Young varient entre 0.5 TPa et 1.5 TPa [1]. Les mesures expérimentales obtenues à travers des manipulations de microscopie à force atomique (AFM) donnent des valeurs d'environ 1 TPa [28,29]. Les NTC représentent un grand intérêt pour le développement de matériaux composites structuraux, de faible masse volumique ( $\approx 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ), les NTC sont ainsi six fois plus légers que l'acier. Incorporés dans une matrice polymère, les NTC seraient utilisés comme renfort mécanique, par exemple.

## Transport électrique

Les NTC sont de bons conducteurs de courant, leur résistivité électrique est relativement faible (de l'ordre de  $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ). Les densités de courant maximales prédites théoriquement sont de  $10^{13} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ , alors que les mesures expérimentales annoncent  $10^9 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Cependant, ces valeurs restent particulièrement élevées si on les compare à celles des métaux usuels ( $10^5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) [30]. La structure tubulaire de petit diamètre confère aux NTC simple paroi un comportement semi-conducteur ou métallique selon leur diamètre et leur chiralité, c'est à dire l'angle d'enroulement de la feuille de graphène. Les NTC sont particulièrement intéressants pour la conception de transistors [31,32], un domaine où la miniaturisation des systèmes est un objectif important. Seulement, les méthodes de synthèse à l'heure actuelle ne permettent pas de produire uniquement des NTC semi-conducteurs. Néanmoins, les techniques spectroscopiques comme la spectroscopie Raman permettent de les identifier. De manière générale, à l'issue de la synthèse deux tiers des NTC mono paroi auront un comportement métallique. Le principal défi pour de nombreuses équipes de recherche se trouve dans l'élaboration de méthodes de séparation (par voie électrophorétique, physico

chimique...) robustes, à grande échelle et peu coûteuses. Nous ne détaillerons pas les propriétés électroniques des NTC dans ce paragraphe. Nous renvoyons le lecteur intéressé par des informations plus détaillées à se référer à la littérature [1, 23].

### Comportement électrochimique

Bons conducteurs, relativement inertes chimiquement dans beaucoup de solutions électrolytiques, les NTC de part leur structure électronique sont capables de promouvoir le transfert de charge. La structure nanométrique tubulaire des NTC considérée comme unidimensionnelle permet de développer une grande surface spécifique. Les calculs théoriques prédisent des surfaces de plus de  $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  [23]. Ainsi, les NTC offrent avec leur bonne résistance mécanique la possibilité de construire des électrodes robustes de petites dimensions dotées de grandes surfaces actives. Ils sont les candidats de choix pour la miniaturisation des systèmes, au même titre que la fabrication de réseaux de nanoélectrodes (de l'ordre du nanomètre) et le développement de l'électronique moléculaire.

De plus, la courbure caractéristique de la structure allotropique du graphène pourrait apporter aux électrodes des comportements électrochimiques nouveaux. Il a été observé, par exemple, que les NTC simple paroi de petit diamètre dont l'indice de courbure est plus élevé que celui des NTC de plus gros diamètre, étaient dotés d'une meilleure réactivité électrochimique [33].

Ainsi, les NTC s'inscrivent dans de nombreuses applications électrochimiques en développement telles que les batteries, les super condensateurs, les capteurs et les actionneurs [23, 34]. Plus spécifiquement, il est observé que le domaine de recherche dans lequel les NTC sont le plus largement étudiés concerne les applications analytiques et le développement de systèmes de détection tels les capteurs de gaz, les capteurs électrochimiques ou les biocapteurs [35]. Ce point sera développé en détail dans la troisième partie de ce manuscrit (voir Chapitre III). Nous proposons une étude sur la conception et la caractérisation d'un nouveau type de microélectrodes exclusivement constituées de NTC : les microélectrodes de fibres de NTC.

### Comportement électromécanique

Le développement de certains types d'actionneurs repose sur des phénomènes électrochimiques (gonflement ionique, réactions d'oxydoréduction). La conversion d'énergie électrique en énergie mécanique se fait grâce à la formation d'une couche diffuse à la surface du matériau actionneur. L'électrode est ainsi un moyen très efficace de diminuer les tensions de fonctionnement. Les NTC sont des matériaux capables de se déformer sous l'effet d'injection de charge provoquant de cette manière une élongation des liaisons C - C. Il a été prédit théoriquement que la déformation d'un tube de 1 % pouvait engendrer, du fait de leur module d'Young élevé, des contraintes générées de 20 GPa, soit 100 000 fois plus importantes que le muscle humain [36]. Ces prédictions reposent sur des modèles et concernent un NTC seul et isolé de structure exempte de défaut. Cependant, cette propriété intrinsèque des NTC suscite tout de même la curiosité. *Les NTC pourraient-ils devenir le muscle artificiel de demain ?*

Pour expérimenter cette propriété, deux conditions nécessaires sont à réunir :

- mettre en forme un matériau actionneur macroscopique reflétant les performances d'un NTC seul ;
- injecter suffisamment de charges au sein du matériau pour induire une déformation contrôlée.

Une équipe américaine en 1999 releva pour la première fois ce défi et montra expérimentalement que les NTC pouvaient effectivement devenir une nouvelle génération d'actionneurs performants, à condition d'optimiser le dispositif [37]. L'injection de charges se fait par électrochimie et le matériau actionneur est un film macroscopique de NTC désorganisés. Nous détaillons ce dispositif dans le quatrième chapitre de ce manuscrit (voir Chapitre IV) avant de proposer des améliorations par l'utilisation de fibres macroscopiques de NTC.

À l'issue de leur synthèse, les NTC se présentent sous forme de poudre pulvérulente, souvent impure. Pour profiter des propriétés des NTC en vue de certaines applications, il

est nécessaire de les mettre en forme. Les NTC étant des matériaux fortement anisotropes, la géométrie de fibre est bien adaptée à cet objectif. La production de fibres de NTC suscite une forte activité de recherche depuis quelques années. À l'heure actuelle, on distingue trois stratégies intéressantes, empruntées pour un même objectif : la croissance à l'état solide directement issue de la synthèse [38,39], l'extrusion en voie fondue [40] et le filage par voie humide [2, 41]. Nous ne détaillerons pas ces différents procédés de synthèse de fibres de NTC, tel n'est pas l'objectif de ce paragraphe qui nécessiterait bien évidemment plus que quelques pages. Nous nous intéresserons donc essentiellement au procédé de filage utilisé pour cette étude. Le lecteur intéressé trouvera dans la littérature, des informations plus détaillées et notamment dans l'article de revue écrit par V. Davis et M. Pasquali dans « Nanoengineering of Structural, Functional and Smart materials » [42].

## I.2

# Fibres de nanotubes de carbone

Le procédé de synthèse des fibres de NTC utilisé dans cette étude se déroule en deux étapes : une première étape consiste à disperser les NTC dans un solvant puis d'injecter cette dispersion dans un écoulement de polymère coagulant. Ce procédé de filage fût essentiellement mis au point par Vigolo et al. [2, 43] et Badaire et al. [44]. Nous décrivons ici uniquement le concept du dispositif, le lecteur intéressé par plus de détails quant aux conditions techniques nécessaires à la synthèse de ces fibres se reportera à la littérature. Néanmoins les détails expérimentaux utilisés pour la réalisation de ce travail de thèse seront donnés en § II.2.

### I.2.1 Dispersion de NTC

Il existe de nombreuses voies pour disperser les NTC dans un solvant. Celle empruntée par Vigolo et al. utilise des tensioactifs pour désenchevêtrer la poudre de NTC dans un solvant aqueux. Cette stratégie présente l'avantage d'être un bon compromis entre simplicité de mise en œuvre et qualité de dispersion.

Les NTC sont dispersés à l'aide d'ultrasons dans une solution aqueuse de dodécyl sulfate de sodium (SDS), tensioactif anionique qui s'adsorbe à la surface des fagots de nanotubes. Une fois la dispersion homogène, celle-ci est prête à être utilisée pour la synthèse de fibres.

## I.2.2 Filage de dispersion de NTC

Le procédé de filage consiste à injecter une dispersion homogène de NTC dans l'écoulement d'une solution de polymère coagulant, la figure I.2.1 est une représentation schématique du dispositif. Le bain coagulant est mis en rotation sur une plaque tournante reliée à un moteur à une vitesse donnée. L'homogénéité de la dispersion est primordiale pour une bonne coagulation des NTC par le polymère. L'absence de défaut au sein du matériau final en dépend. L'injection se fait à l'aide d'une aiguille et d'une buse d'injection placée à 2 cm du centre du bain tangentielle au flux de polymère. L'agrégation des nanotubes est obtenue à l'aide d'une solution aqueuse de polymère : l'alcool polyvinylique (PVA).

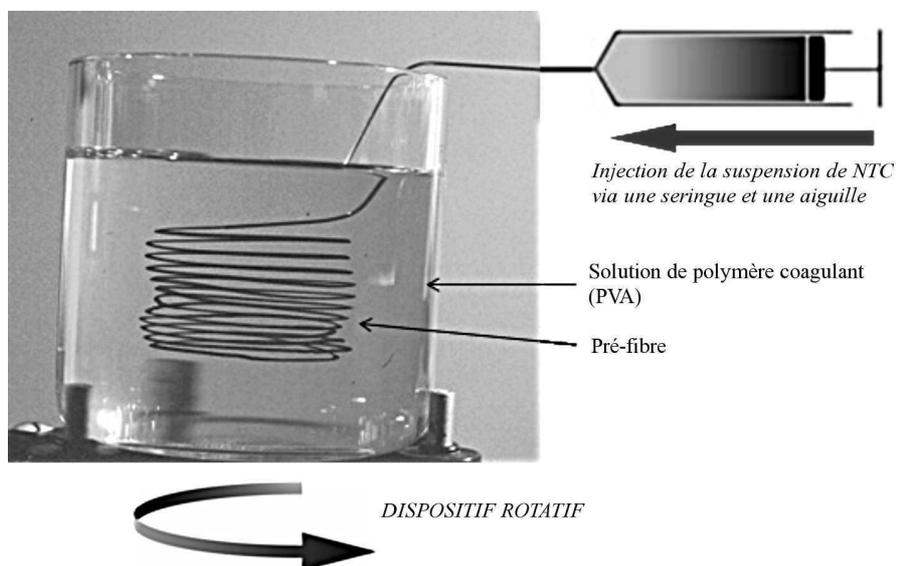


FIGURE I.2.1 – Représentation schématique du dispositif expérimental de filage de NTC développé par Vigolo et al. [2].

De par leur caractère amphiphile, les chaînes de PVA s'adsorbent à la surface des NTC et créent des interactions de pontage qui les lient au sein d'une structure gonflée en solvant nommée « pré-fibre ». Le gradient de vitesse établi entre celle de l'injection de la dispersion et celle du flux de polymère induit un cisaillement. Ainsi, le cisaillement

imposé à la suspension lors de son injection dans le bain de polymère aligne les NTC dans la direction du flux.

Une fois obtenues, ces pré-fibres peuvent être rincées à l'eau pour éliminer l'excès de PVA. Le fait que la structure ne se désagrège pas lors de ces rinçages successifs démontre une forte interaction entre les chaînes de PVA et les NTC. En sortant les pré-fibres à l'air libre, l'eau s'évapore et s'évacue par drainage. Il en résulte une fibre de section cylindrique de diamètre typiquement compris entre 10 et 80  $\mu\text{m}$ . La figure I.2.2 présente des clichés de MEB caractéristiques des fibres issues de ce procédé.

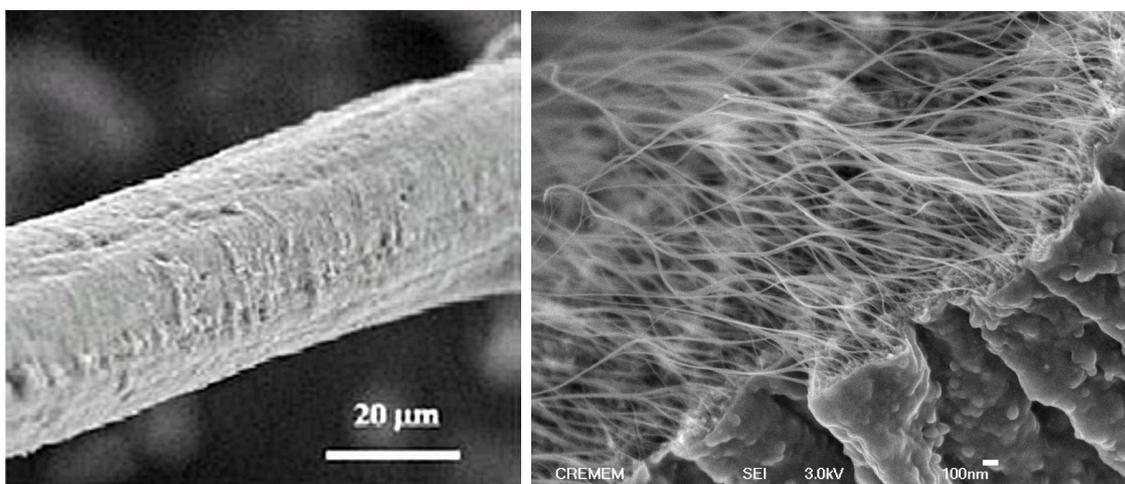


FIGURE I.2.2 – Clichés de microscopie électronique à balayage d'une fibre de NTC simple paroi issue du procédé de synthèse de Vigolo et al. À plus petite échelle, à l'endroit de la fracture, on visualise nettement les faisceaux de NTC. Échelles : 20  $\mu\text{m}$ , 100 nm.



# Références bibliographiques

- [1] R. Saito, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus. *Physical properties of carbon nanotubes*. London, imperial college press edition, 1998.
- [2] B. Vigolo, A. Pénicaud, C. Coulon, C. Sauder, R. Paillet, C. Journet, P. Bernier, and P. Poulin. Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes. *Science*, 290(5495) :1331–1334, 2000.
- [3] R. Bacon and J.C. Bowman. Production and properties of graphite whiskers. *Bull Amer Phys Soc*, 2 :131, 1957.
- [4] T.V. Hughes and C.R. Chambers, 1889.
- [5] P. Schutzenberger and L. Schutzenberger. Sur quelques faits relatifs à l'histoire du carbone. *CR Académie Science Paris*, 111 :774–778, 1890.
- [6] C. Pelabon and H. Pelabon. Sur une variété de carbone filamenteux. *CR Académie Science Paris*, 137 :706–708, 1903.
- [7] L.V. Radushkevich and V.M. Lukyanovich. O strukture ugleroda, obrazujucegosja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte. *Zurn Fisic Chim*, 26 :88–95, 1952.
- [8] M. Hillert and N. Lange. The structure of graphite filaments. *Z Kristallogr*, 111 :24–34, 1958.
- [9] H.P. Boehm. Carbon from carbon monoxide disproportionation on nickel and iron catalysts : morphological studies and possible growth mechanisms. *Carbon*, 11 :583–590, 1973.

- [10] R.T.K. Baker, P.S. Harris, R.B. Thomas, and R.J. Waite. Formation of filamentous carbon from iron, cobalt and chromium catalyzed decomposition of acetylene. *Journal of Catalysis*, 30 :86–95, 1973.
- [11] A. Oberlin, M. Endo, and T. Koyama. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. *Journal of Crystal Growth*, 32(3) :335–349, 1976.
- [12] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348) :56–58, 1991.
- [13] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, and R.E. Smalley. C-60 - buckminsterfullerene. *Nature*, 318(6042) :162–163, 1985.
- [14] S. Iijima and T. Ichihashi. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363(6430) :603–605, 1993.
- [15] D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. Devries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, and R. Beyers. Cobalt-catalyzed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layerwalls. *Nature*, 363(6430) :605–607, 1993.
- [16] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer, and R.E. Smalley. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *Science*, 273(5274) :483–487, 1996.
- [17] G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus. *Science of fullerenes and carbon nanotubes*. San Diego, academic press edition, 1996.
- [18] H.J. Dai. Carbon nanotubes : Synthesis, integration, and properties. *Accounts of Chemical Research*, 35(12) :1035–1044, 2002.
- [19] K. Awasthi, A. Srivastava, and O.N. Srivastava. Synthesis of carbon nanotubes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 5 :1616–1636, 2005.
- [20] T.W. Ebbesen and P.M. Ajayan. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. *Nature*, 358(6383) :220–222, 1992.

- [21] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, and R.E. Smalley. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chemical Physics Letters*, 243(1-2) :49–54, 1995.
- [22] M. Endo, K. Takeuchi, S. Igarashi, K. Kobori, M. Shiraishi, and H. W. Kroto. The production and structure of pyrolytic carbon nanotubes (pcnts). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 54(12) :1841–1848, 1993.
- [23] R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, and W.A. de Heer. Carbon nanotubes—the route toward applications. *Science*, 297(5582) :787–792, 2002.
- [24] P. Nikolaev, M.J. Bronikowski, R.K. Bradley, F. Rohmund, D.T. Colbert, K.A. Smith, and R.E. Smalley. Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide. *Chemical Physics Letters*, 313(1-2) :91–97, 1999.
- [25] S. Iijima, C. Brabec, A. Maiti, and J. Bernholc. Structural flexibility of carbon nanotubes. *Journal of Chemical Physics*, 104(5) :2089–2092, 1996.
- [26] D.A. Walters, L.M. Ericson, M.J. Casavant, J. Liu, D.T. Colbert, K.A. Smith, and R.E. Smalley. Elastic strain of freely suspended single-wall carbon nanotube ropes. *Applied Physics Letters*, 74(25) :3803–3805, 1999.
- [27] M.F. Yu, O. Lourie, M.J. Dyer, K. Moloni, T.F. Kelly, and R.S. Ruoff. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science*, 287(5453) :637–640, 2000.
- [28] M.M. J. Treacy, T.W. Ebbesen, and J.M. Gibson. Exceptionally high young’s modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature*, 381(6584) :678–680, 1996.
- [29] E.W. Wong, P.E. Sheehan, and C.M. Lieber. Nanobeam mechanics : Elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. *Science*, 277(5334) :1971–1975, 1997.
- [30] Z. Yao, C.L. Kane, and C. Dekker. High-field electrical transport in single-wall carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 84(13) :2941, 2000.
- [31] P.G. Collins and P. Avouris. Nanotubes for electronics. *Scientific american*, 283(6) :62, 2000.

- [32] H.R. Byon and H.C. Choi. Network single-walled carbon nanotube-field effect transistors (swnt-fets) with increased schottky contact area for highly sensitive biosensor applications. *Journal of the American Chemical Society*, 128(7) :2188–2189, 2006.
- [33] J.L. Bahr, J. Yang, D.V. Kosynkin, M.J. Bronikowski, R.E. Smalley, and J.M. Tour. Functionalization of carbon nanotubes by electrochemical reduction of aryl diazonium salts : A bucky paper electrode. *Journal of the American Chemical Society*, 123(27) :6536–6542, 2001.
- [34] G.G. Wildgoose, C.E. Banks, H.C. Leventis, and R.G. Compton. Chemically modified carbon nanotubes for use in electroanalysis. *Microchimica Acta*, 152(3) :187–214, 2006.
- [35] M. Trojanowicz. Analytical applications of carbon nanotubes : a review. *Trends in Analytical Chemistry*, 25(5) :480–489, 2006.
- [36] G. Sun, J. Kurti, M. Kertesz, and R.H. Baughman. Dimensional changes as a function of charge injection in single-walled carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 124(50) :15076–15080, 2002.
- [37] R.H. Baughman, C. Cui, A.A. Zakhidov, Z. Iqbal, J.N. Barisci, G.M. Spinks, G.G. Wallace, A. Mazzoldi, D. De Rossi, A.G. Rinzler, O. Jaschinski, S. Roth, and M. Kertesz. Carbon nanotube actuators. *Science*, 284(5418) :1340–1344, 1999.
- [38] M. Zhang, K.R. Atkinson, and R.H. Baughman. Multifunctional carbon nanotube yarns by downsizing an ancient technology. *Science*, 306(5700) :1358–1361, 2004.
- [39] Y.L. Li, I.A. Kinloch, and A.H. Windle. Direct spinning of carbon nanotube fibers from chemical vapor deposition synthesis. *Science*, 304(5668) :276–278, 2004.
- [40] R. Haggmueller, H.H. Gommans, A.G. Rinzler, J.E. Fischer, and K.I. Winey. Aligned single-wall carbon nanotubes in composites by melt processing methods. *Chemical Physics Letters*, 330(3-4) :219–225, 2000.
- [41] A.B. Dalton, S. Collins, E. Munoz, J.M. Razal, V.H. Ebron, J.P. Ferraris, J.N. Coleman, B.G. Kim, and R.H. Baughman. Super-tough carbon-nanotube fibres. *Nature*, 423(6941) :703, 2003.

- 
- [42] V.A. Davis and M. Pasquali. Macroscopic fibers of single-walled carbon nanotubes. CRC Press, 2004.
- [43] B. Vigolo. Rubans de  $v_2o_5$  et nanotubes de carbone : De l' étude des suspensions à leur mise en forme. *Thèse - Université Bordeaux I*, 2002.
- [44] S. Badaire. Etude de suspensions et de fibres de nanotubes de carbone. *Thèse - Université Bordeaux I*, 2005.



## Deuxième chapitre

### Des fibres de NTC pour l'électrochimie



## II.1

# NTC & dispersion

Dans cette partie, nous décrivons les conditions expérimentales utilisées particulièrement pour la réalisation de cette étude. Et notamment, la préparation des fibres de nanotubes de carbone pour leur caractérisation électrochimique en tant que microélectrodes et actionneurs.

### II.1.1 Préparation de dispersions de NTC

Différents types de tubes, synthétisés par différentes sociétés furent utilisés pour cette étude. Une attention toute particulière fût portée à la **reproductibilité** des résultats et donc l'**utilisation d'un même « lot » de NTC** pour toute l'étude.

Les NTC *HiPCO* de la société *CNI*, dont le procédé de synthèse fut décrit précédemment sont des tubes simple paroi. Même si très peu d'impuretés carbonées sont présentes au sein de l'échantillon, il existe tout de même une quantité non négligeable de particules catalytiques de fer ( $> 30 \%_{masse}$ ). Elles peuvent être éliminées en grande partie en suivant un protocole de purification décrit dans la littérature [1]. Il consiste à placer la poudre à 200 °C pendant 8 h à l'air pour oxyder les particules de fer, et à dissoudre ensuite l'oxyde de fer dans une solution d'acide chlorhydrique concentrée. Des expériences d'analyse thermogravimétrique (ATG) indique qu'il reste environ 2 à 3  $\%_{masse}$  de fer après une telle

purification. La majorité est probablement du fer encapsulé à l'intérieur des NTC. Cette procédure de purification n'engendre pas normalement la création de groupes fonctionnels à la surface des NTC ni leur dégradation. Les conditions ne sont pas suffisamment oxydantes.

Les NTC *Elicarb* de la société *Thomas Swan*, issus également du procédé de synthèse par CVD, sont des tubes simple et multi parois avec un très faible nombre de paroi (maximum 4), la distribution en nombre de parois indique une majorité de double parois. Leur purification ne fut pas effectuée au sein du laboratoire car ils présentent un taux d'impuretés inférieur à 2 %.

Les NTC multi parois fournis par la société *Arkema*, sont synthétisés par décomposition chimique en phase vapeur. Leur diamètre externe est compris entre 10 et 15 nm. Après purification dans l'acide sulfurique, ils ne contiennent plus qu'une fraction de catalyseur de fer résiduelle d'environ 3 %.

Les travaux de Vigolo et al. [2] et Badaire et al. [3] ont permis de déterminer les concentrations et conditions optimales pour disperser ces NTC dans l'eau :

- Le couple [0.3 % NTC / 1 % SDS] homogénéisé 90 min aux ultrasons à une puissance de 40 W, semble être optimal pour le filage des NTC *HiPCO* et *Elicarb*, tandis que,
- Le couple [0.9 % NTC / 1.2 % SDS] homogénéisé 60 min aux ultrasons à une puissance de 20 W, semble être optimal pour le filage des NTC multi parois *Arkema*.

## II.1.2 Caractérisation des NTC dispersés

Ces dispersions ont été caractérisées par Diffusion Dynamique de la Lumière (DDL). Dans une telle expérience, un faisceau laser (longueur d'onde, vecteur d'onde et polarisation connus) irradie l'échantillon (dispersion de NTC). En raison du mouvement Brownien des particules au sein de ce dernier, le champ électrique diffusé subit des fluctuations temporelles. L'analyse de ces fluctuations à l'aide d'un détecteur et d'un autocorrélateur permet de remonter aux propriétés dynamiques des particules dans le solvant, notamment à leur coefficient de diffusion [4]. Selon la forme des particules et par l'intermédiaire de modèles appropriés, il est ainsi possible d'en déduire leurs dimensions [3].

Les dispersions utilisées pour la synthèse des fibres ont été caractérisées par DDL. Les longueurs des NTC présents au sein des fibres sont déduites de ces mesures. Nous obtenons des longueurs typiques de  $1.56 \mu\text{m}$  pour les tubes *HiPCO* - *CNI* dispersés selon les conditions citées précédemment, et une longueur caractéristique de  $0.27 \mu\text{m}$  et  $0.5 \mu\text{m}$  pour les tubes *Elicarb* et *Arkema*, respectivement.



## II.2

# Préparation des fibres

Les dispersions ont été injectées par l'intermédiaire d'une aiguille de diamètre 0.5 mm munie d'une buse de 300  $\mu\text{m}$  de diamètre, à une vitesse de 50 mL/h dans un bain tournant de solution de PVA (5 %*masse*) (vitesse de rotation de 100 trs/min). On obtient une pré-fibre. Une fois rincée dans de l'eau purifiée pour enlever l'excès de polymère, celle-ci est séchée à l'air. Une extraction lente et progressive de la pré-fibre à l'air forme alors une fibre de section cylindrique de 20  $\mu\text{m}$  environ. À ce stade, les fibres de NTC sont des fibres composites contenant approximativement 70 % de PVA et 30 % de NTC. Différents traitements ont par la suite été effectués sur les fibres. Un traitement thermique est particulièrement indispensable pour l'utilisation et l'étude du comportement des fibres en électrochimie. Nous le décrivons ici.

### II.2.1 Traitement thermique

Le PVA, utilisé pour la coagulation des fibres est un polymère électriquement isolant. Sa résistivité électrique est de l'ordre de  $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ . De plus, l'adsorption des chaînes de PVA à la surface des nanotubes peut nuire à l'accès des ions à leur surface, paramètre très important lorsque des applications en électrochimie sont envisagées. Il est donc nécessaire d'éliminer le PVA des fibres. Pour cela, un traitement thermique simple est effectué sur

les fibres. Il consiste en une montée en température maîtrisée de  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  pour s'assurer de la seule dégradation du polymère. Ce traitement réalisé sous atmosphère inerte permet d'éviter l'oxydation des nanotubes, pouvant intervenir dès  $380^{\circ}\text{C}$  sous air.

Des expériences d'ATG ont permis d'analyser les pertes de masse relatives à des montées en température. La figure II.2.1 montre, pour une fibre de NTC, que le PVA part majoritairement vers  $300^{\circ}\text{C}$  lors d'une expérience sous argon. Une expérience réalisée sur du PVA pur indique que celui-ci part essentiellement sous forme gazeuse ( $96\%_{\text{masse}}$ ) en ne laissant que peu de carbone ( $4\%_{\text{masse}}$ ). Sur la figure II.2.1, la première perte de masse aux alentours de  $100^{\circ}\text{C}$  est attribuée à l'évaporation de l'eau présente dans la fibre. Entre  $600^{\circ}\text{C}$  et  $1000^{\circ}\text{C}$  le système n'évolue plus, ce qui indique que les nanotubes ne sont pas affectés.

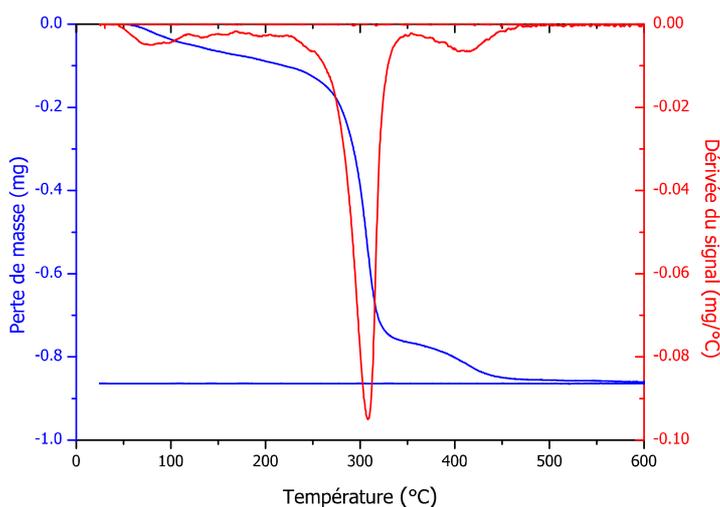


FIGURE II.2.1 – Thermogramme d'une fibre de NTC acquis sous argon.

Ainsi, toutes les fibres de NTC synthétisées pour cette étude ont été traitées thermiquement sous atmosphère inerte (argon). Une montée en température de  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $600^{\circ}\text{C}$  puis un maintien en température durant une heure suivi d'une descente contrôlée

de même rampe, ont permis d'obtenir des fibres constituées uniquement de NTC.

L'élimination du polymère induit deux caractéristiques propres aux fibres de NTC traitées thermiquement :

- la cohésion de la fibre est désormais maintenue grâce aux interactions de van derWaals entre tubes. La fibre est mécaniquement fragile. Des tests de traction mécanique donnent des modules élastiques (module d'Young) d'environ 3 GPa;
- l'élimination du PVA induit une forte porosité au sein de la fibre, caractéristique avantageuse pour des applications en électrochimie où la recherche de matériau développant une grande surface, est recherchée.

En particulier, une structure hiérarchique au sein des fibres fût montrée [5]. Lors de la synthèse des fibres, les NTC organisés en faisceaux de 10 à 30 nm de diamètre forment des filaments élémentaires de 0.2 à 2  $\mu\text{m}$  de diamètre. Ces filaments élémentaires constituent principalement la surface externe de la fibre tandis que le cœur est constitué principalement par des faisceaux de NTC. La figure I.2.2 est une bonne représentation de la structure hiérarchique de la fibre en présence de PVA. Des mesures réalisées par la méthode BET, donnent des surfaces spécifiques développées par les fibres de  $160 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  à  $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . La porosité de la fibre est associée à la présence de mésopores en surface externe mais également au cœur de la fibre, entre les faisceaux de NTC. Des micropores sont formés par les espaces interstitiels au sein des faisceaux. Cependant, l'acquisition d'isothermes d'adsorption et de désorption sur des fibres de NTC traitées thermiquement, a montré une absence de micropores inférieurs 1.5 nm environ.

Le volume total des pores calculé est de  $\approx 0.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et la taille des pores varie entre  $\approx 1.5 \text{ nm}$  et  $\approx 20 \text{ nm}$  avec une valeur moyenne de  $\approx 8 \text{ nm}$ .

## II.2.2 Traitement mécanique

Dans le but d'améliorer l'orientation des NTC au sein des fibres, des traitements mécaniques ont été effectués sur certaines fibres, avant d'être traitées thermiquement. Ce traitement peut être exécuté selon deux protocoles différents, par voie humide ou « à chaud » et met à profit la structure composite de la fibre alors que le polymère est encore présent.

### II.2.2.1 Étirement par voie humide

Ce traitement consiste à étirer les fibres dans un solvant [6, 7] selon la représentation schématique de la figure II.2.2. Le PVA étant fortement adsorbé à la surface des NTC, lorsque les fibres sont étirées, les chaînes de polymère sont soumises à une contrainte qui tend à améliorer l'orientation des NTC. En jouant sur la nature du solvant, c'est-à-dire sur son côté bon ou mauvais solvant du PVA, et sur la contrainte appliquée par la masse  $m$  de quelques grammes, il est possible de contrôler et d'ajuster les étirements de la fibre. De manière générale, les expériences sont réalisées dans un mélange eau/acétone à 50/50 en volume. L'eau étant un très bon solant du PVA, un tel mélange permet de limiter le glissement des chaînes de PVA sur les NTC, tout en laissant la fibre suffisamment gonflée en eau pour que les tubes aient la possibilité de se réorienter. Il est ainsi possible d'étirer les fibres jusqu'à des valeurs maximales comprises entre 50 et 200 % grâce à des masses appliquées allant de 0.5 g à 40 g environ. Les fibres sont ensuite extraites du bain et séchées sous la tension mécanique dernièrement appliquée.

### II.2.2.2 Étirement à chaud

L'étirement des fibres nécessite une certaine mobilité des chaînes de PVA. Dans le cas des étirements en solvant, cette mobilité est obtenue par le gonflement de la matrice par le solvant. Dans le cas des étirements à chaud, cette mobilité est obtenue par élévation de la température [8]. En plaçant une fibre de nanotubes dans un flux d'air à 180 °C et en appliquant une tension mécanique à l'aide d'une masse de quelques dizaine de grammes, il est possible d'atteindre des étirements de plusieurs centaines de pourcent.

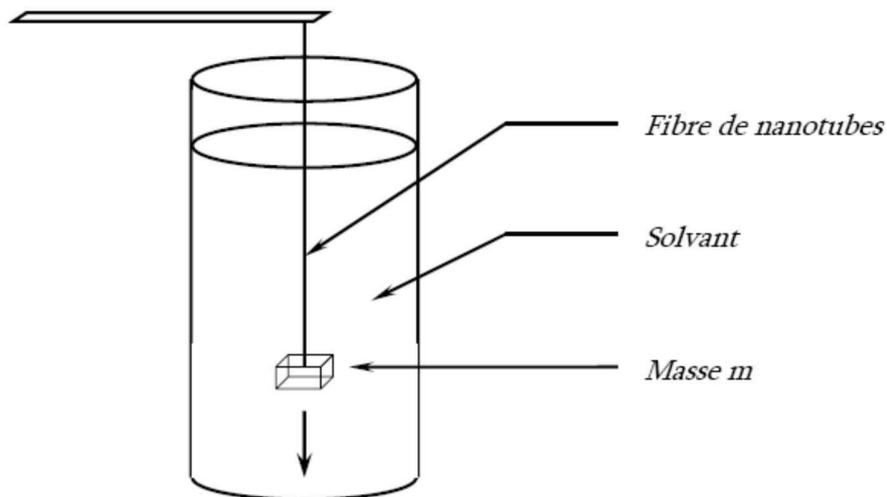


FIGURE II.2.2 – Représentation schématique du dispositif employé pour le traitement mécanique des fibres par voie humide. Une masse  $m$  de quelques grammes est attachée à une extrémité de la fibre plongée dans un solvant (mélange eau/acétone typiquement). Selon la masse  $m$  appliquée différents taux d'étirement peuvent être atteints.

### II.2.3 Caractérisation de l'alignement des NTC au sein des fibres

Les orientations sont déduites d'expériences de diffraction des rayons X. Elles correspondent à la largeur à mi-hauteur du regroupement angulaire de l'intensité diffractée à un vecteur d'onde propre aux nanotubes [6,9]. L'orientation des NTC fut mesurée au sein de fibres non étirées et étirées par voie humide à 100 % et 200 % selon le procédé décrit au paragraphe § II.2.2. Les NTC au sein de fibres non étirées traitées thermiquement sont orientés à  $\pm 40^\circ$  par rapport à l'axe de la fibre. Les NTC au sein de fibres étirées à 100 % et 200 % sont orientés à  $\pm 20^\circ$  et  $\pm 10^\circ$  respectivement par rapport à l'axe de la fibre. Les orientations mesurées après le traitement thermique sont identiques. Ce dernier n'engendre pas de perte d'orientation au sein du matériau.

Badaire et al. et Miaudet et al. ont étudié l'influence de l'orientation des NTC au sein de

fibres sur leurs propriétés mécaniques et électriques [7,8]. Ils confirment bien l'efficacité des traitements mécaniques sur l'optimisation de l'alignement des nanotubes au sein des fibres, comme l'illustre la figure II.2.3-A. Ils démontrent une nette amélioration des propriétés mécaniques des fibres. La conductivité électrique des fibres étirées par voie humide est améliorée également (voir figure II.2.3-B).

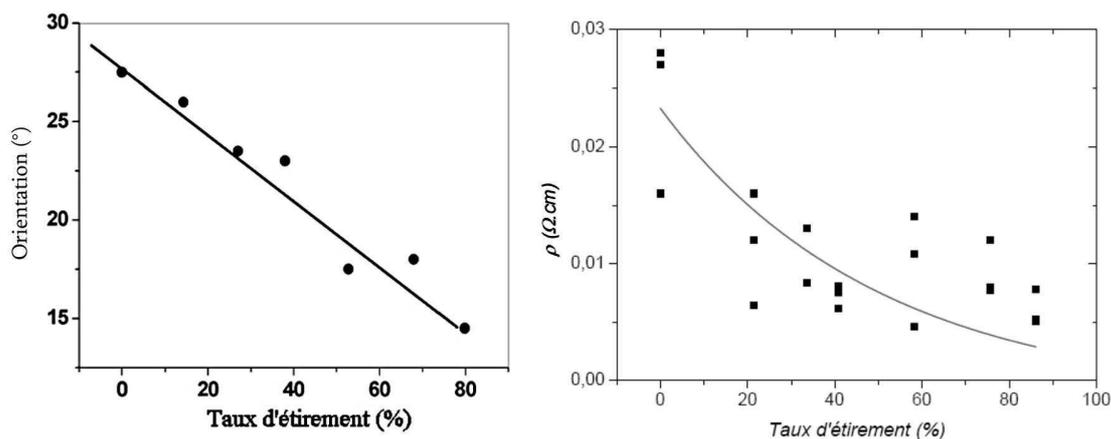


FIGURE II.2.3 – Évolution de l'orientation des NTC (A) au sein des fibres et de la résistivité des fibres (B) en fonction du taux d'étirement (par voie humide) [3].

De plus, le traitement mécanique d'étirement des fibres de NTC « à chaud » engendre éventuellement un glissement des faisceaux les uns par rapport aux autres allant dans certains cas jusqu'à affiner les faisceaux eux-mêmes. Ainsi, ce type de traitement peut selon les cas induire naturellement une augmentation de la surface spécifique des fibres, ce qui développe une fois de plus un point intéressant dans l'utilisation des fibres de NTC pour des applications en électrochimie. Ce point sera discuté à plusieurs reprises dans cette étude, notamment au paragraphe § III.2.3.2.

## II.3

# Conclusion

Les deux premières parties de ce manuscrit ont été l'occasion de développer brièvement quelques outils de compréhension pour la suite. Les NTC sont des matériaux présentant un grand intérêt dans beaucoup de domaines scientifiques. Ils suscitent déjà de nombreuses mises en application de part leurs propriétés intrinsèques. Cette étude concerne la mise en forme de NTC pour des applications en tant que matériau d'électrode et matériau actionneur. Ces deux types d'application s'inscrivent dans une thématique scientifique basée sur le comportement électrochimique de fibres de NTC. La troisième partie sera consacrée à la fabrication et la caractérisation de microélectrodes de fibre de NTC. La quatrième partie se focalisera sur la caractérisation électromécanique de fibres de NTC et l'optimisation de ce matériau en tant qu'actionneur.



# Références bibliographiques

- [1] I.W. Chiang, B.E. Brinson, A.Y. Huang, P.A. Willis, M.J. Bronikowski, J.L. Margrave, R.E. Smalley, and R.H. Hauge. Purification and characterization of single-wall carbon nanotubes (swnts) obtained from the gas-phase decomposition of co (hipco process). *Journal of Physical Chemistry B*, 105(35) :8297–8301, 2001.
- [2] B. Vigolo. Rubans de v2o5 et nanotubes de carbone : De l' étude des suspensions à leur mise en forme. *Thèse - Université Bordeaux I*, 2002.
- [3] S. Badaire. Etude de suspensions et de fibres de nanotubes de carbone. *Thèse - Université Bordeaux I*, 2005.
- [4] R.J. Berne and R. Pecora. *Dynamic light scattering : With applications to chemistry, biology and physics*. Dover, 2000.
- [5] A.V. Neimark, S. Ruetsch, K.G. Kornev, P.I. Ravikovitch, P. Poulin, S. Badaire, and M. Maugey. Hierarchical pore structure and wetting properties of single-wall carbon nanotube fibers. *Nano Letters*, 3(3) :419–423, 2003.
- [6] B. Vigolo, P. Poulin, M. Lucas, P. Launois, and P. Bernier. Improved structure and properties of single-wall carbon nanotube spun fibers. *Applied Physics Letters*, 81(7) :1210–1212, 2002.
- [7] S. Badaire, V. Pichot, C. Zakri, P. Poulin, P. Launois, J. Vavro, C. Guthy, M. Chen, and J. E. Fischer. Correlation of properties with preferred orientation in coagulated and stretch-aligned single-wall carbon nanotubes. *Journal of Applied Physics*, 96(12) :7509–7513, 2004.

- [8] P. Miaudet, S. Badaire, M. Maugey, A. Derre, V. Pichot, P. Launois, P. Poulin, and C. Zakri. Hot-drawing of single and multiwall carbon nanotube fibers for high toughness and alignment. *Nano Lett.*, 5(11) :2212–2215, 2005.
- [9] P. Launois, A. Marucci, B. Vigolo, P. Bernier, A. Derre, and P. Poulin. Structural characterization of nanotube fibers by x-ray scattering. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 1(2) :125–128, 2001.

## Troisième chapitre

# Microélectrodes de Fibre de Nanotubes de Carbone



## III.1

# Généralités & Problématique

Nous proposons dans ce chapitre une introduction générale aux notions développées sur les microélectrodes au cours de cette étude. Les processus généraux aux électrodes ne seront que brièvement rappelés en annexe A, le lecteur intéressé trouvera des notions plus détaillées dans la littérature [1,2]. Un état de l'art (non exhaustif) intéressé par l'utilisation des nanotubes de carbone en tant que matériau d'électrode est présenté avant de conclure sur une problématique.

### III.1.1 Microélectrode

#### III.1.1.1 Définition

Lorsque le potentiel de l'électrode passe d'une valeur où aucune réaction ne se produit à une valeur où le courant est limité par le transport de masse, la concentration en espèces électroactives présentes à la surface de l'électrode décroît vers zéro. Il se forme alors un gradient de concentration sur une certaine distance allant de la surface de l'électrode jusqu'au cœur de la solution électrolytique. Le volume de la solution où règne le gradient de concentration à l'interface de l'électrode est appelé « couche de diffusion » et son épaisseur  $\delta$  croît avec le temps d'électrolyse [1,2]. La géométrie et la dimension caractéristique de l'électrode sont des paramètres gouvernant  $\delta$ . Cependant, la cinétique employée, comme la

vitesse de balayage  $v$  dans le cas de la voltammétrie cyclique par exemple, est également déterminante [3].

Certaines électrodes relativement larges peuvent sous certaines conditions cinétiques ( $v$  très faible) se comporter comme des microélectrodes alors qu'il faudrait diminuer leur taille par deux ordres de grandeur pour atteindre le même régime à  $v$  élevé. La frontière séparant les microélectrodes des électrodes classiques est de cette manière un continuum. Cependant, la communauté s'accorde sur la définition suivante :

**Une microélectrode est une électrode dont la dimension caractéristique  $r$  est, sous les conditions expérimentales considérées, comparable ou inférieure à l'épaisseur  $\delta$  de la couche de diffusion [1, 4].** Typiquement, des dimensions comprises entre quelques centaines de nm et quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  sont considérées. Le profil de diffusion à une microélectrode est considéré comme étant fini, semi-sphérique. Les espèces diffusant par les bords ne sont plus négligées. Cet effet de bord autorise un flux continu de matière à l'électrode (voir fig. III.1.1)

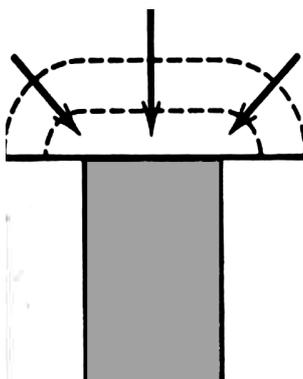


FIGURE III.1.1 – Représentation schématique de la couche de diffusion considérée finie et semi-sphérique à l'interface d'une microélectrode. Le flux d'espèces électroactives est homogène dans le temps distribué dans l'espace, il n'est plus linéaire unidimensionnel comme dans le cas des électrodes « macro ».

L'épaisseur de la couche de diffusion  $\delta$  peut être estimée à  $2\sqrt{D_i t}$ , avec  $t = RT/Fv$  où  $R$  est la constante des gaz parfait,  $T$  la température,  $F$  la constante de Faraday et  $v$  la vitesse de balayage.

Dans les conditions où  $r$  est comparable ou inférieur à  $\delta$ , un régime stationnaire est atteint rapidement et le courant  $I_{stat}$  est décrit par :

$$I_{stat} = \frac{4nFAD_iC_i}{\pi r} \quad (\text{III.1.1})$$

Avec  $n$  le nombre d'électron transféré au cours de la réaction se produisant à la surface de l'électrode,  $F$  la constante de Faraday,  $A$  l'aire de l'électrode,  $D_i$  le coefficient de diffusion des espèces  $i$ ,  $C_i$  la concentration en espèces  $i$  et  $r$  la dimension caractéristique de l'électrode [1].

A titre indicatif, le courant stationnaire établi à la surface d'une microélectrode de type disque, dont  $r$  est le rayon caractéristique du disque, s'exprime par :

$$I_{stat} = 4nFD_iC_i r \quad (\text{III.1.2})$$

Différentes géométries de microélectrodes peuvent être rencontrées en fonction du domaine d'application. Nous ne les détaillerons pas ici, cependant le lecteur intéressé pourra se reporter à la littérature [1,5]. La géométrie de fibre (fil métallique ou fibre de carbone) est assez pratique pour la fabrication de microélectrodes de type disque ou cylindre. Les films métalliques ou de nanoparticules assemblés par la technique de Langmuir-Blodgett sont utilisés quant à eux pour la fabrication de microélectrodes de type bande. Enfin, une goutte de mercure déposée sur une microélectrode de type disque offrira une géométrie sphérique, hémisphérique ou disque en fonction du substrat. La fabrication de réseaux de microélectrodes relève le plus souvent de techniques de photolithographie.

### III.1.1.2 Propriétés

Naturellement, le régime de diffusion établi spécifiquement à la surface des microélectrodes leur confère des propriétés intéressantes, que l'on peut tenter d'énumérer :

- L'état stationnaire lors des processus faradiques est atteint très rapidement. Des temps caractéristiques de l'ordre de la ms sont facilement envisageables ;
- Le rapport signal/bruit, défini par le rapport du courant faradique ( $I_{stat}$ ) sur le courant capacitif (nommé également courant de charge,  $I_c$ ), est augmenté.  $I_{stat}$  étant

proportionnel à la dimension caractéristique  $r$  de l'électrode (voir éq. III.1.2) et  $I_c$  à l'aire de la surface, soit  $r^2$ ; le rapport  $I_{stat}/I_c$  croît selon l'inverse de la dimension de l'électrode. Les microélectrodes sont ainsi dotées d'une meilleure sensibilité que les électrodes traditionnelles et les détections à l'échelle de la ppm sont tout à fait atteignables;

- La chute ohmique du potentiel,  $IR$ , caractéristique de la cellule électrochimique devient négligeable du fait de la faible amplitude des courants mesurés [6];
- Le potentiel appliqué à la cellule peut être balayé rapidement, compte tenu du faible courant de charge de l'électrode;
- Enfin, la taille de ces objets autorise les mesures dans de très petits volumes.

De ces caractéristiques, les microélectrodes offrent une fenêtre *spatio-temporelle* importante, jusqu'alors inaccessible par l'utilisation d'électrodes traditionnelles [7].

Ces propriétés favorables ne furent réellement reconnues qu'à partir du moment où le développement de la technologie microélectronique a rendu possible la mesure de très faibles courants et la fabrication de microélectrodes au comportement reproductible. Ce n'est qu'à partir des années 1980 que l'on commença à étudier ces nouveaux outils électroanalytiques et à exploiter leurs propriétés.

### III.1.1.3 Applications

À l'heure actuelle, les microélectrodes sont utilisées en grande majorité en chimie analytique et en biochimie en tant que capteurs [8]. Les applications des microélectrodes sont nombreuses et découlent principalement des propriétés décrites précédemment, en voici quelques exemples :

- **L'étude des cinétiques et des mécanismes de réactions électrochimiques.** Du fait de la faible résistivité des microélectrodes et de leur courant de charge, les techniques voltammétriques employant des vitesses de balayage en potentiel très élevées (de l'ordre de  $10^6 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ ) sont alors accessibles ainsi que les mesures dans des milieux hautement résistifs (solvants organiques, polyélectrolytes, colloïdes). Ainsi,

- L'utilisation des microélectrodes devient essentielle pour le suivi des processus rapides aux électrodes mais aussi l'étude de réactions chimiques à transfert de charge impliquant la formation de produits intermédiaires instables, par exemple [9];
- **L'analyse électrochimique de traces.** Le rapport  $I_{stat}/I_c$  permet d'améliorer grandement la sensibilité des capteurs et la faible résistivité électrique permet également l'analyse de trace en des milieux jusqu'alors inaccessibles en électrochimie;
  - **Les capteurs analytiques.** L'utilisation de microélectrodes est principalement avantageuse du fait de leur taille mais surtout de l'établissement rapide d'un état stationnaire. Ceci participant à une réponse rapide du capteur;
  - **Les mesures in vivo en milieux biologiques.** La taille des outils est très appréciée pour ce type d'application [7, 8, 10];
  - **Les techniques de microscopie électrochimique à balayage (SECM)** utilisent également des microélectrodes pour cartographier, par exemple les centres rédox présents dans des films très minces [11].

## III.1.2 Matériaux d'électrode

Divers matériaux d'électrode existent. Parmi les plus courants on peut citer le platine, l'or et le carbone. Ce sont des matériaux reconnus pour être stables chimiquement dans de nombreux électrolytes. Ils offrent ainsi une grande fenêtre de potentiel pour l'analyse de composés en solution. Le platine et l'or sont des métaux nobles et coûteux, le carbone est communément utilisé pour la fabrication d'électrodes. On peut trouver différents matériaux d'électrode carbonés selon le précurseur et le protocole de synthèse. Le carbone vitreux, par exemple, en fait parti. Il est obtenu à l'issue de la décomposition thermique de résines thermodurcissables comme le phénol-formaldéhyde et l'alcool poly(furfuryl) [12]. Le carbone vitreux est dur mécaniquement, stable chimiquement et thermiquement, enfin il présente une faible adsorption des gaz. Ce matériau d'électrode est très fréquemment utilisé dans le domaine de l'électrochimie analytique et la construction des capteurs. Le graphite fait, également, parti des favoris. Ce matériau a subi une longue graphitisation à haute

température (3000 °C) pour former une structure graphitique quasi-parfaite d'atomes de carbone. Les plans de graphite peuvent être orientés parallèlement ou perpendiculairement au plan de la surface de l'électrode.

Cependant, même si ces matériaux sont considérés stables et inertes chimiquement, tous présentent une chimie de surface qui doit être prise en considération. Ainsi, la préparation des électrodes et notamment le contrôle de leur état de surface est un paramètre important pour une bonne reproductibilité. En ce qui concerne le carbone, les surfaces sont assez sensibles à leur environnement et des groupes fonctionnels oxygénés peuvent se créer en des sites réactifs du matériau après une exposition prolongée à l'air ambiant. Les sites réactifs dans une structure carbonée sont les défauts de liaisons entre atomes de carbone (du à une lacune, par exemple) ou les atomes de carbone en périphérie de plans (liaison pendante). La création de ces sites et leur présence à la surface de l'électrode peut engendrer des propriétés catalytiques aléatoires aux électrodes. Ce point sera discuté ultérieurement.

La recherche de nouveaux matériaux d'électrode est un domaine en pleine effervescence. De nouvelles propriétés sont attendues pour obtenir de meilleures performances. *Quels sont alors les caractéristiques requises pour obtenir un « bon » matériau d'électrode ?*

Le matériau doit être **bon conducteur électrique** bien évidemment, présenter une **stabilité chimique** raisonnable et avoir un comportement inerte dans un certain nombre de solvants aqueux et organiques. **La surface spécifique offerte par le matériau est également un paramètre critique.**

À ces critères, on peut ajouter l'**affinité chimique** du matériau pour certaines molécules. En fonction de l'interaction plus ou moins favorisée chimiquement entre le couple électrode/espèce électroactive, on peut observer un comportement sélectif, des cinétiques de réactions accrues mais aussi des propriétés électrocatalytiques intéressantes. La réduction des surpotentiels d'oxydation de certaines molécules par exemple, est au cœur de nombreux efforts de recherche.

## III.1.3 Les NTC en tant que matériau d'électrode

### III.1.3.1 Intérêt

L'intérêt d'utiliser les NTC en tant que matériau d'électrode a été présenté en première partie de ce manuscrit au paragraphe (§ I.1.2.3), il s'articule sur plusieurs points que nous rappelons ici brièvement :

- bon conducteurs, favorisant le transfert de charge ;
- inertes chimiquement, ils offrent ainsi une large fenêtre de potentiel accessible ;
- grande surface spécifique développée par une structure unidimensionnelle nanométrique ;
- structure graphitique courbée pouvant apporter un comportement électrochimique nouveau aux électrodes.

L'utilisation des NTC en tant que matériau d'électrode date du milieu des années 1990 [13]. Les premières électrodes étaient de type composite constituées de NTC multi parois mélangés dans une matrice conductrice et caractérisées par l'oxydation de la dopamine. Les résultats obtenus furent remarquables (voir fig. III.1.2) : l'oxydation de la dopamine à la surface de l'électrode composite/NTC est un processus redox à deux électrons, réversible et quasi-idéal alors que ce même processus s'avère généralement irréversible à la surface d'autres électrodes. De plus, l'oxydation de la dopamine s'effectue à un potentiel moins élevé et à une vitesse plus importante que celles observées aux électrodes de graphite.

Depuis ces premières contributions, les NTC n'ont cessé de générer un fort engouement pour la conception de nouvelles électrodes. De nombreuses études ont été conduites concernant la mise en œuvre et la caractérisation de leur comportement électrochimique.

Nous proposons de dresser un état de l'art non exhaustif compilant les différentes stratégies employées pour l'intégration des NTC dans des systèmes analytiques et les performances obtenues à travers l'utilisation de ces nouvelles électrodes en tant que capteurs et biocapteurs.

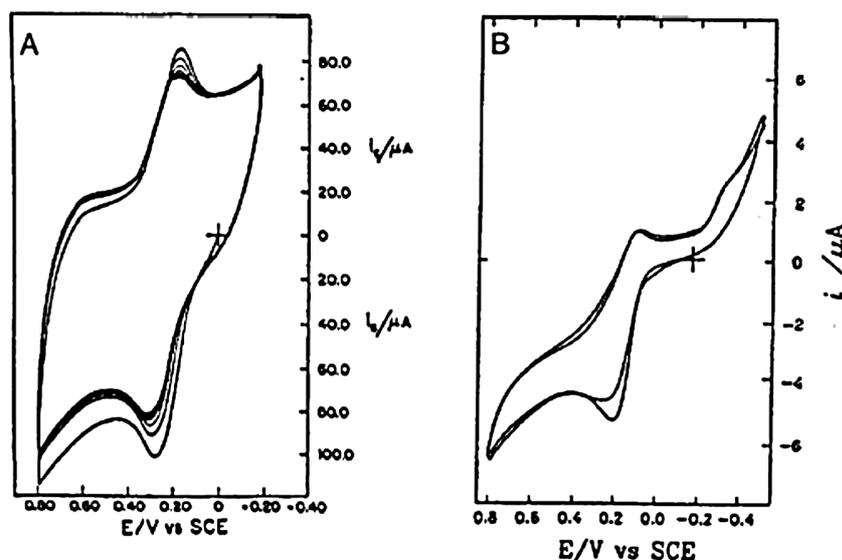


FIGURE III.1.2 – Voltamogrammes cycliques d'électrode composite intégrant des NTC (A) et d'électrode de pâte de carbone (B) dans une solution tampon contenant de la dopamine à 5 mM.  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Ref. SCE. [13].

### III.1.3.2 Les électrodes de NTC

Dans la littérature, on dénombre tout un panel de configurations intéressantes pour l'intégration de NTC dans des systèmes de détection électrochimique [14–16]. On peut tenter de les classer selon trois grandes stratégies (voir fig. III.1.3) :

- la mise en œuvre de système de détection à l'échelle du NTC individuel ;
- la modification de surface d'électrodes conventionnelles par un réseau de NTC plus ou moins orientés ;
- l'intégration de NTC dans des matrices pour former un matériau d'électrode type composite.

### Des nanosondes et des transistors pour la détection électrochimiques

De part leur taille, leur conductivité électrique et leur résistance mécanique combinée à une certaine flexibilité, les NTC pourraient devenir des candidats de choix pour le développement des nanosondes [17,18]. Beaucoup d'applications telles que l'imagerie à haute

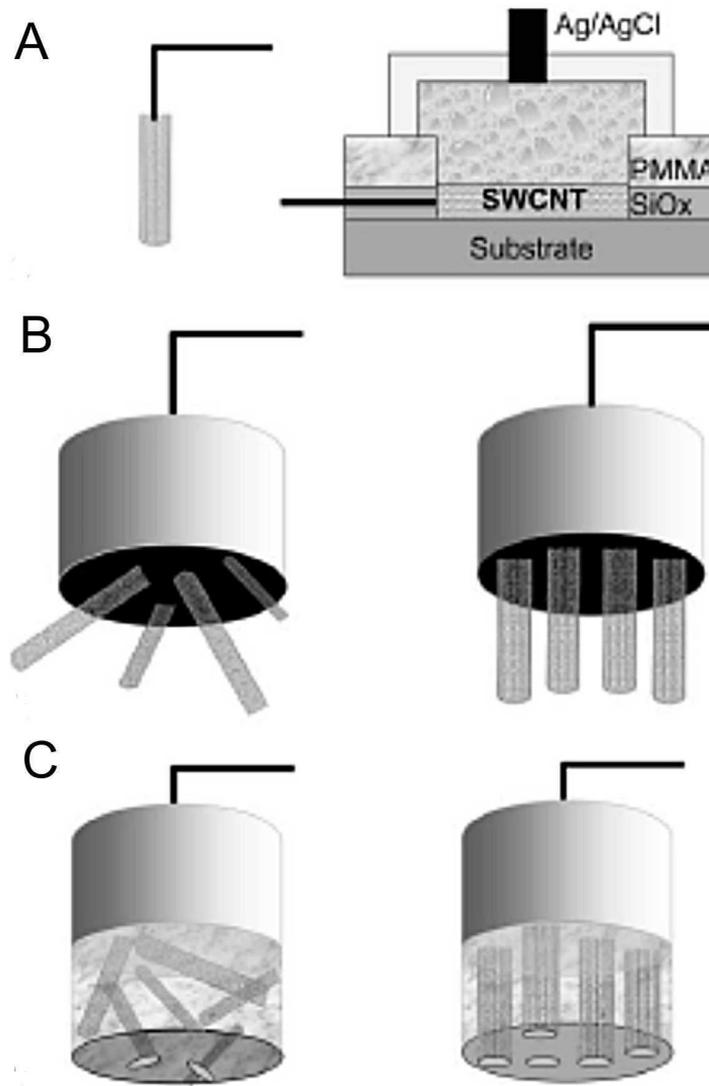


FIGURE III.1.3 – Représentation schématique des trois principales configurations de capteurs électrochimiques intégrant des NTC que l'on peut trouver dans la littérature [16]. (A) Utilisation du NTC individuel pour des pointes AFM (gauche) ou la construction de transistor pour la détection électrochimique (droite). (B) Électrodes modifiées en surface par un réseau de NTC orienté (droite) ou non (gauche). (C) Électrodes composites intégrant dans une matrice un réseau de NTC orienté (droite) ou non (gauche).

résolution, les techniques de nanolithographie, mais aussi les capteurs seraient particulièrement friandes de nanotubes. Des résultats expérimentaux ont montré que les NTC simple paroi pouvaient conduire des courants allant jusqu'à  $10^9 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  alors que les densités de courant maximales transportées par les métaux usuels ne dépassent pas  $10^5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  [19]. L'intégration de NTC dans des transistors pour la détection de molécules a été rapportée [20–22]. Les NTC sont connectés individuellement par nanolithographie ou déposés en réseaux percolés entre la source et la grille. Le système est par la suite exposé à un milieu réactif, l'adsorption de molécules à la surface des NTC engendre une variation du courant. Cependant, même si la fabrication de systèmes à l'échelle du NTC individuel est de plus en plus maîtrisée à l'heure actuelle, les performances mesurées sont loin de celles prédites. Le point critique, auquel sont confrontées les équipes de recherche, est la diminution des résistances de contact entre le NTC et le système intégratif. Les courants engendrés à cette échelle étant de l'ordre du nano ou pico ampère, les mesures sont assez délicates et ne garantissent pas leur fiabilité. De plus, l'adsorption de certaines molécules est très souvent irréversible et le système est souvent pollué par des interactions annexes hors du champ d'intérêt.

### Électrodes de NTC composite

Un autre type d'électrode à base de NTC est également décrit dans la littérature. Ce procédé utilise les méthodes classiques de fabrication des électrodes de pâte de carbone [13, 23–25]. Au sein d'une matrice polymère (huile minérale, Téflon ou résine époxy), les NTC constituent un réseau percolé et conducteur, organisé ou non. Les études reportées de ce type d'électrode NTC/composite montrent un comportement électrochimique plus stable que celui des électrodes de pâte de carbone, avec de plus grandes densités de courant, une bonne réversibilité et une plus grande sensibilité [26].

### Électrode conventionnelle modifiée en surface par un réseau de NTC

L'utilisation des NTC pour modifier les surfaces des électrodes conventionnelles est le concept le plus rapporté dans la littérature. Les électrodes de carbone vitreux sont le plus fréquemment utilisées [27–29]. Plusieurs techniques sont employées pour modifier en surface les électrodes : la plus simple à mettre en œuvre étant le dépôt d'une solution de NTC à la surface de l'électrode [30, 31]. Après évaporation du solvant, on obtient un réseau désorganisé de NTC adsorbé à la surface. Il est possible également de déposer couche par couche les NTC au préalable fonctionnalisés. Un assemblage organisé à la surface de l'électrode est obtenu grâce aux forces d'interaction mises en jeu [32]. Le dépôt par électrophorèse est aussi envisageable et cité dans la littérature [33]. Dans tous les cas cités, l'électrode modifiée est utilisée en l'état.

Li et al. [34] ont introduit l'idée de « nanostructuration » des surfaces. L'orientation des NTC pouvant être effectivement un paramètre critique à l'égard des propriétés électrochimiques des électrodes modifiées. À l'inverse de l'approche « Top Down » décrite précédemment, ils ont procédé à la croissance directe d'une forêt de NTC multi parois alignés verticalement à la surface d'une électrode de carbone vitreux. Après encapsulation du réseau dans un polymère isolant, les bouts de nanotubes sont laissés exposés à la surface pour former un réseau de microélectrodes (voir fig. III.1.4). Celui-ci fût caractérisé en voltammétrie cyclique, il présenta un comportement quasi-réversible et une très grande sensibilité. Les performances ont également été évaluées en fonction de la technique de synthèse et d'assemblage des NTC à la surface des électrodes [33]. De nombreuses études, depuis, concernent la croissance de NTC orientés à la surface d'électrodes de nature différente : tungstène [35], or [30, 36], platine [37] pour l'élaboration de réseaux de microélectrodes [38] performantes en terme de sensibilité, stabilité et reproductibilité.

#### III.1.3.3 L'exploitation des propriétés électrochimiques des NTC

Les NTC sont utilisés dans de nombreux dispositifs électroanalytiques aux configurations différentes. Les propriétés des NTC y sont exploitées et apportent aux électrodes de

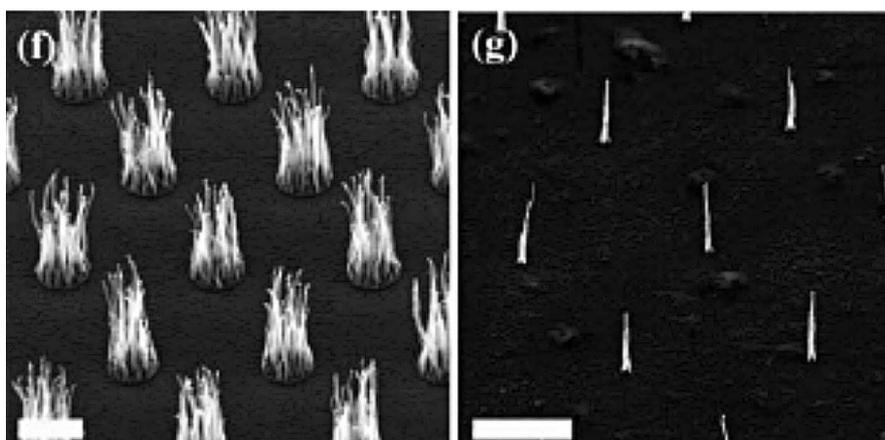


FIGURE III.1.4 – Clichés de MEB de réseaux de NTC [34]. Échelle : 2  $\mu\text{m}$ , 5  $\mu\text{m}$ .

nouveaux comportements électrocatalytiques. Il est possible de dresser un aperçu rapide de ces nouvelles propriétés de matériau d'électrode selon trois aspects :

- les propriétés intrinsèques des NTC sont suffisantes pour détecter en solution les espèces à analyser, aucune modification ou fonctionalisation des NTC n'est nécessaire au préalable ;
- les NTC sont fonctionnalisés puis intégrés à l'électrode pour apporter une certaine sélectivité vis à vis de l'espèce à détecter. La grande surface spécifique développée par les NTC est dans ce cas un atout majeur ;
- les propriétés électrochimiques propres aux NTC sont exploitées ainsi que les avantages qu'offrent leur structure et leur dimension pour connecter directement le centre actif de la molécule à détecter avec la surface de l'électrode.

### Exploitation des propriétés propres aux NTC

Bien que les NTC soient considérés comme des structures généralement inertes en solution, leurs propriétés électroniques sont néanmoins sensibles au dopage chimique par de nombreuses molécules. Le principe le plus souvent utilisé pour la construction de ce type de dispositif repose sur le changement des propriétés électriques des NTC induit par les interactions avec les molécules. La variation de la résistance électrique d'un tapis de NTC

peut être utilisé, par exemple pour la détection du dioxyde d'azote, de l'ammoniaque, et autres vapeurs de solvants organiques [39]. Il est montré un gain en sensibilité essentiellement.

Certaines études se sont intéressées à l'influence du caractère métallique ou semi-conducteur des NTC sur leurs propriétés électrochimiques. Pour le moment, il est difficile d'établir des éléments de réponse évidents. Les tubes métalliques au sein d'un échantillon sont généralement présents en plus grande quantité que les tubes semi-conducteurs (2/3, 1/3) et peuvent de cette manière dominer l'électrochimie. De plus, le traitement de purification des tubes peut engendrer un dopage chimique, faussant ainsi les interprétations [40].

Certaines espèces ont pu être oxydées à des potentiels plus faibles qu'à la surface d'autres matériaux d'électrode : la dopamine [13], l'acide ascorbique [24], le NADH [23, 41, 42], le peroxyde d'hydrogène [24, 43]. Ces espèces sont des molécules importantes dans un contexte biologique. Le NADH et le peroxyde d'hydrogène particulièrement car ils sont impliqués dans de nombreux processus enzymatiques.

Wang et al. [43] ont observé l'oxydation du peroxyde d'hydrogène à +0.2 V, à la surface d'un réseau de NTC dispersé dans du Nafion (polymère) puis déposé à la surface d'une électrode de carbone vitreux. Cette oxydation se produit à +0.65 V à la surface d'électrode de platine et +1V à la surface d'autres types d'électrodes de carbone. Ces résultats sont en accord avec d'autres observations [24], à la surface d'une électrode NTC composite, l'oxydation du peroxyde d'hydrogène se produit à +0.3 V. La diminution des surpotentiels d'oxydation est un objectif permanent dans le développement des capteurs car il permet de minimiser l'énergie nécessaire à fournir pour la détection et de minimiser les risques d'interférences avec d'autres molécules s'oxydant avant le potentiel d'intérêt.

### Construction de biocapteurs

Les biocapteurs sont généralement des électrodes, à la surface desquelles une entité biologique est immobilisée. L'entité biologique ou biorécepteur est douée de propriétés de reconnaissance moléculaire. L'association du biorécepteur à sa partie complémentaire, la

molécule cible, engendre une réaction chimique et la formation de produits. Ce processus participe grandement aux métabolismes, à la reproduction, au traitement de l'information, mais aussi à la défense des organismes vivants.

Ces associations complémentaires sont d'une grande spécificité, et les biocapteurs mettent à profit le principe de reconnaissance moléculaire, pour identifier et/ou doser une substance unique dans un milieu en contenant plusieurs. L'électrode joue le rôle de support et de transducteur chargé de convertir le signal biologique issu de la reconnaissance moléculaire en un signal analogique.

On peut distinguer deux types de biocapteurs selon la nature de l'interaction entre le biorécepteur et sa cible. Les capteurs relevant l'information suite à une réaction d'affinité chimique entre les molécules (exemple : les immunocapteurs et les capteurs à ADN) et les capteurs enzymatiques relevant l'information par une réaction d'oxydoréduction produite lors de la reconnaissance moléculaire.

Dans le cas des capteurs enzymatiques par exemple, une enzyme est adsorbée à la surface de l'électrode afin d'induire une sélectivité pour un substrat particulier tel le glucose, l'urée, l'insuline, les acides aminés... En réponse à la présence de ces substrats, une réaction chimique d'oxydoréduction est générée à la surface de l'électrode, il y a un transfert d'électrons et un produit est formé à un potentiel donné. La détection du matériel biologique est effectuée et quantifiée par ampérométrie. La densité de courant transférée au capteur est directement liée à la concentration en substrat. Par la suite, nous réaborderons ce point et nous verrons de quelle manière.

Plusieurs études présentent l'utilisation et l'introduction des NTC dans les biocapteurs comme étant prometteuses [44–46]. De part la grande surface spécifique offerte, l'adsorption d'une grande quantité de biorécepteurs est rendue possible. Ainsi ils contribuent à l'obtention d'une meilleure sensibilité lors de la détection [47]. En général, un travail de fonctionnalisation des NTC est nécessaire pour rendre l'interaction avec les molécules à adsorber plus efficace. Un transfert d'électrons entre la protéine et l'électrode de NTC est observé. Les électrodes composites sont assez pratiques à mettre en œuvre en tant que biocapteurs, les NTC fonctionnalisés en surface, en bout, ou à l'intérieur sont modifiés par

des enzymes puis inclus directement dans une pâte de carbone. Concernant les réseaux de NTC alignés, il est possible de fonctionnaliser les bouts des tubes puis d'adsorber chimiquement les biomolécules. L'enzyme peut être immobilisée physiquement sur le réseau de NTC, par encapsulation dans un gel ou par électropolymérisation.

### Un transfert direct

Le paramètre déterminant lors de la conception de capteurs enzymatiques est l'établissement d'un transfert électronique rapide entre le centre actif de l'enzyme et le matériau d'électrode. Dans la pratique, le centre actif de l'enzyme est le plus souvent entouré d'une gangue protéique affaiblissant la cinétique de transfert électronique à l'électrode. Cette difficulté devient encore plus délicate à surmonter lorsque la sensibilité des capteurs enzymatiques est limitée par des phénomènes d'interférences avec d'autres espèces biologiques [48]. L'application des NTC en tant que matériau d'électrode suscite beaucoup d'intérêt dans ce domaine. Il permettrait effectivement de profiter de leurs bonnes propriétés électrochimiques mais aussi de leur taille et de leur structure tubulaire nanométrique pour mettre en œuvre un transfert d'électron dit alors « direct » avec le centre redox de l'enzyme (voir fig.III.1.5). Les NTC seraient utilisés en tant que câble moléculaire traversant la gangue protéique pour venir s'insérer directement au cœur du centre actif sans perturber l'activité biologique du complexe.

Guisseppi-Elie et al. par exemple ont réussi, de part l'utilisation d'un réseau de NTC alignés, à établir un transfert d'électron direct au centre redox de la glucose oxydase [49]. Celui-ci n'est normalement pas accessible par électrochimie. Gooding et al. ont montré également que le transfert de charge ne variait pas en fonction de la longueur des NTC du réseau [31]. Ainsi, les performances de transfert électronique à l'électrode seraient conservées même si la molécule se trouve à plusieurs nanomètres de distance de l'électrode reliée par un nanotube.

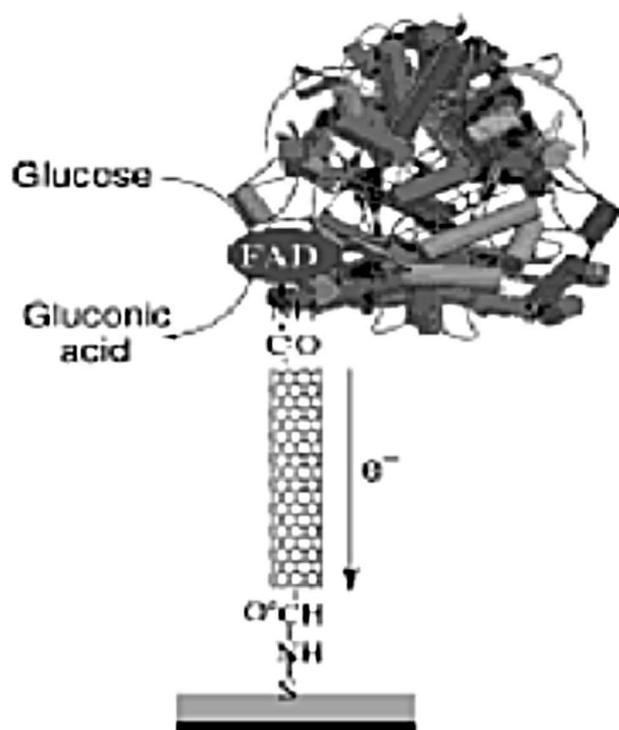


FIGURE III.1.5 – Représentation schématique de la connection directe du centre rédox (FAD) de l'enzyme glucose oxydase à l'électrode via l'exploitation de la structure tubulaire nanométrique des NTC [46].

### Précaution

Les propriétés électrocatalytiques d'électrodes de graphite aux plans de graphène hautement orientés modifiées avec des NTC ont été comparées à celles modifiées avec de la poudre de graphite [41]. Les électrodes modifiées avec des NTC donnent des densités de courant plus importantes que les électrodes non modifiées. Une réduction significative du potentiel de séparation des pics de réduction et d'oxydation est également observée avec les électrodes intégrant des NTC. Cependant, ce comportement est également observé avec les électrodes intégrant de la poudre de graphite.

Cette étude n'est pas la seule à montrer l'existence de comportements électrocatalytiques similaires entre NTC et autres structures graphitiques hautement orientées à la surface de l'électrode (voir fig. III.1.6-A & -B).

Nuggent et al. [51] ont observé une différence de potentiel  $\Delta E_p$  idéale (égale à 59 mV) entre le pic anodique et le pic cathodique, lors de l'oxydation et la réduction du couple  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  à la surface d'un réseau de NTC alignés. Selon les mêmes conditions,  $\Delta E_p$  est mesuré pour des électrodes de plan de graphite hautement orientés, perpendiculairement à la surface de l'électrode (eppg) ( $\Delta E_p = 70$  mV) ou parallèlement (bppg) à la surface de l'électrode ( $\Delta E_p \geq 700$  mV).  $\Delta E_p$  est aussi mesuré pour des électrodes bppg traitées au préalable à l'acide ( $\Delta E_p \geq 100$  mV).

De leur côté, Li et al. [52] ont observé, à l'interface d'un réseau aligné de NTC multi parois une séparation de pic deux fois plus importante qu'à l'interface d'un réseau désorganisé de NTC simple paroi.

Ces deux études prises pour exemple, illustrent la réelle difficulté de compréhension des processus électrochimiques à l'interface des NTC.

La purification des NTC est de première importance, surtout lorsque l'on veut exploiter ce matériau pour des applications en électrochimie. La présence d'impuretés catalytiques peut effectivement influencer le comportement électrochimique du matériau et nuire grandement à la reproductibilité des résultats [50]. Cependant, le traitement chimique en condition oxydante forte, nécessaire à la purification des NTC, engendrent la création de

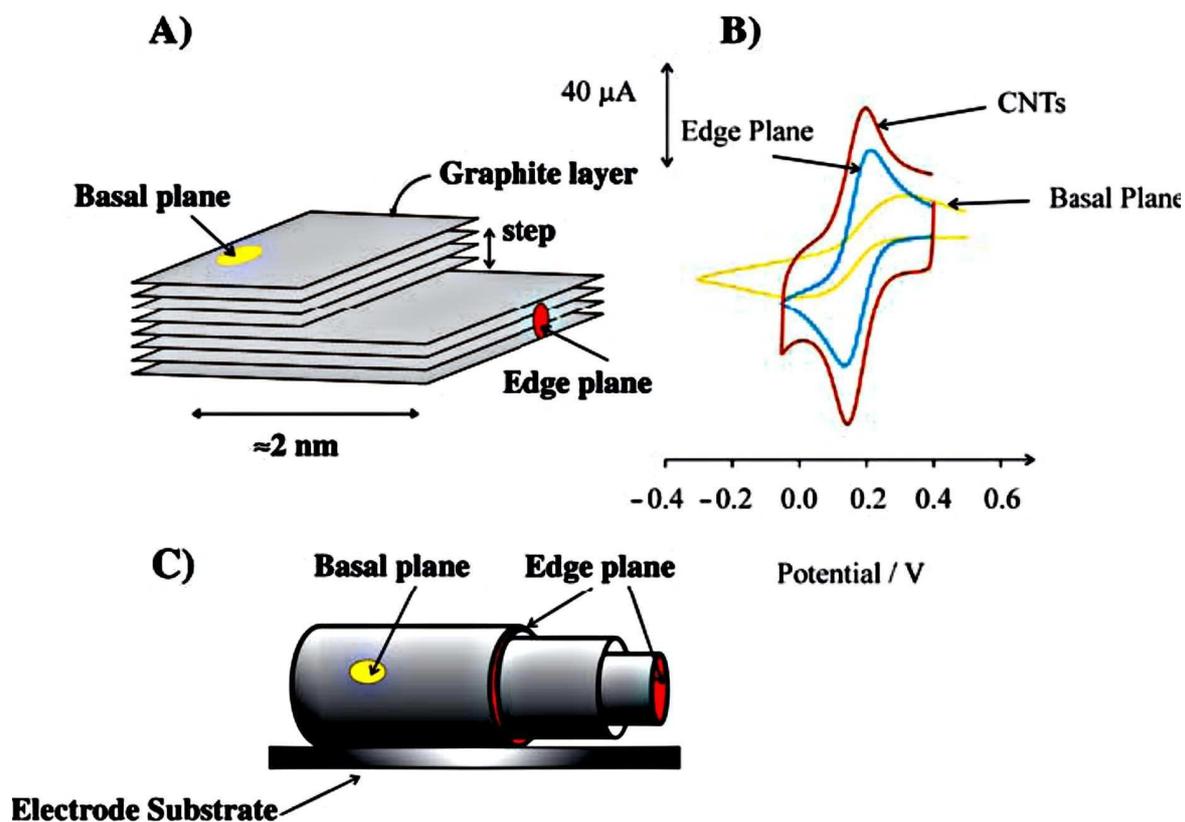


FIGURE III.1.6 – (A) Représentation schématique d'un ensemble de plans de graphène hautement orientés, espacés de  $3.35 \text{ \AA}$ . (B) Voltamogrammes cycliques d'électrodes de graphite orienté suivant le plan ou les cotés des plans dans une solution aqueuse de ferrocyanure. On note un comportement similaire entre l'électrode de graphite orienté suivant les côtés des plans et l'électrode modifiée par des NTC. (C) Représentation schématique d'un NTC multiparois déposé à la surface d'une électrode, les sites réactifs sont indiqués [50].

groupement fonctionnels oxygénés pour la plupart [53]. Ces nouvelles fonctions sont présentes préférentiellement aux sites réactifs des structures graphitiques (voir fig. III.1.6-C). Gooding et al. ont montré que la différence des comportements électrochimiques des électrodes pouvait s'expliquer par la taille des tubes employés et le traitement de purification effectué [30]. Ils expliquent que les taux de transfert de charges aux électrodes dépendent beaucoup plus du nombre d'espèces oxygénées présentes à la surface que de la grande aire de surface accessible offerte par le matériau.

La présence d'espèces oxygénées à la surface des NTC ou en bouts, peut donner effectivement aux électrodes modifiées un comportement électrochimique propre. Par exemple, Luo et al. ont attribué les pic redox observés à - 0.2 V et 0.2 V, au processus de réduction à 4 électrons de l'acide carboxylique [27]. Et Barisci et al. ont montrés que les grandes capacités électriques développées par les électrodes modifiées par des NTC étaient également dépendantes de processus faradiques présents à la surface des NTC [27].

Ainsi, les propriétés électrochimiques des électrodes modifiées par des NTC et notamment les transfert d'électrons observés sont sensibles aux méthodes de prétraitement et de purification des tubes [23] mais aussi au type de NTC et du procédé de synthèse employé [54].

*Quelle est la part apportées par le caractère electrocatalytique des groupes fonctionnels présents en bouts ou aux défauts des tubes sur les transferts électroniques ? La nature structurale des NTC, différente de celle d'autres matériaux carbonés, influe-t-elle réellement sur les performances observées ?*

#### III.1.3.4 Conclusion

Les NTC de part leur taille et leur dimension présentent de nombreux avantages pour la conception de nouveaux matériaux d'électrode. Ils offrent la possibilité de construire des réseaux de microélectrodes dont on peut contrôler le diamètre et l'espacement. De plus, leurs propriétés électrochimiques semblent être originales. Les NTC confèrent aux capteurs dans lesquels ils sont intégrés des cinétiques de transfert de charge rapides dues principalement à la diminution de la résistance ohmique. Une sensibilité accrue et une diminution importante des surpotentiels d'oxydation font partie également des comportements observés à la surface d'électrodes intégrant des NTC.

À partir des nombreux travaux déjà parus dans la littérature, trois points principaux peuvent être dégagés pour orienter les efforts de recherche à venir :

1. une meilleure compréhension des mécanismes électrochimiques mis en jeu donnant aux NTC leurs excellentes performances ;
2. développer des stratégies contrôlées et robustes, pour nanostructurer les électrodes efficacement et qui soient compatibles avec une production à grande échelle ;
3. caractériser le comportement de ces électrodes nanostructurées dans des systèmes biologiques pour ouvrir un vaste champ d'applications.

### III.1.4 Problématique

*De quelle manière l'utilisation des NTC en tant que matériau d'électrode apporte-elle un gain en performance ? Comment évaluer de façon significative l'apport des NTC à la qualité des nouveaux outils de détection ? Existe-t-il un réel intérêt à utiliser les NTC comme matériau d'électrode ?*

Les NTC assemblés en réseaux désorganisés n'apportent pas réellement de meilleures performances aux électrodes modifiées. Il en est de même pour les réseaux de NTC désorganisés au sein d'une électrode composite. De plus, l'utilisation d'une matrice carbonée en tant que liant entre nanotubes pourrait mettre en jeu des interactions venant altérer de la même façon les propriétés électroniques des tubes [16].

Cependant, les NTC peuvent s'avérer très intéressants dans certaines configurations et présenter des avantages par rapport aux autres électrodes de carbone. On cherchera alors à exploiter leur structure tubulaire courbée, leur taille, la surface spécifique qu'ils développent et quelquefois leur grande électroactivité en bout de tubes [15]. L'effort de recherche actuel se focalise sur des études concernant des réseaux organisés et orientés de NTC. La construction de réseaux de nanoélectrodes alignés pour des applications en tant que biocapteurs en est un exemple représentatif [45].

Wang et al. ont, pour la première fois, élaboré des microélectrodes de fibres de NTC [55].

Ils montrent un caractère électrocatalytique intéressant par l'oxydation de composants biomoléculaires d'intérêt (NADH, dopamine, peroxyde d'hydrogène) à des surpotentiels fortement réduits par rapport aux électrodes conventionnelles. Ce dispositif de microélectrode est particulièrement innovant puisqu'il met en jeu un matériau uniquement constitué de NTC qui de plus est organisé en une structure alignée selon l'axe de la fibre.

Dans cette étude, nous combinons les avantages qu'offre la géométrie de fibre avec les propriétés intéressantes des NTC pour l'élaboration simple et robuste de **microélectrodes constituées à 100 % de NTC**, au comportement fiable et reproductible. L'intérêt est d'évaluer le potentiel des NTC en tant que nouveau matériau d'électrode. De plus, ces microélectrodes constituées uniquement de NTC, présentent l'avantage d'intégrer une structure organisée de NTC orientés, pouvant être contrôlée et modulée. Nous avons utilisé un seul et unique lot de NTC afin de limiter l'influence que pourrait avoir la chimie de surface des NTC sur le comportement global de l'électrode.

Le comportement électrochimique de ces nouvelles microélectrodes est caractérisé par la construction de dispositifs sensoriels modèles à l'égard de substrats biologiques (glucose et dopamine) et leurs performances sont comparées à celles des microélectrodes de fibre de carbone, communément utilisées par la communauté.



## III.2

# Fabrication

Cette partie est consacrée à la procédure de fabrication de microélectrodes de fibre de nanotubes de carbone. Différentes méthodes ont été explorées avant d'établir un protocole satisfaisant pour l'obtention d'un outil répondant aux critères de qualité attendus.

La fabrication de microélectrodes de fibres de nanotubes de carbone (MFNTC) nécessitent naturellement deux étapes : la fabrication du matériau d'électrode, c'est-à-dire la synthèse et la préparation des fibres de NTC, puis la fabrication de la microélectrode en tant qu'outil analytique. La première étape de synthèse et de préparation des fibres de NTC en tant que matériau d'électrode, a déjà été décrite (voir chapitre II). Après un traitement thermique à 600°C sous atmosphère inerte, les fibres sont constituées exclusivement de nanotubes de carbone (NTC) et exemptes de toutes traces de polymère. Ces fibres sont bonnes conductrices de courant. Des mesures de conductivités donnent des valeurs comprises entre 30 et 60 S · cm<sup>-1</sup>.

La deuxième étape consiste à fabriquer une microélectrode de type « section disque ». La surface de travail de la microélectrode sera un disque d'une dimension de l'ordre d'une dizaine de micromètres. On cherche à définir au mieux une surface de travail convenable et à isoler le plus efficacement possible la section de la fibre. Ceci est un premier critère de qualité qui ne sera obtenu que par un bon sertissage. Pour cela, un matériau isolant doit

venir au plus près en contact avec les parois de la fibre et laisser uniquement la section apparente. La surface de travail ainsi définie doit être propre et exempte d'impuretés, ceci pour s'affranchir de réactions parasites ou d'obstacles à la diffusion des espèces à la surface. Ces critères seront évalués par microscopie optique et électronique à balayage (MEB) et par voltammétrie cyclique dans une cellule électrochimique. Grâce à cette dernière méthode de contrôle, les signaux de réponse obtenus permettront de juger de la qualité de la microélectrode en terme de vitesse de réponse par exemple. Ils permettront également d'accéder à leurs dimensions. Ces caractérisations seront décrites au fur et à mesure de la présentation des résultats.

## III.2.1 Technique I

### III.2.1.1 Capillaire en verre et sertissage à chaud

Dans une première approche, l'idée fut d'isoler la fibre de NTC à l'aide d'un capillaire en verre. En étirant le capillaire jusqu'à venir en contact avec les parois de la fibre, il serait possible de dégager la section après un polissage et d'obtenir une surface de travail propre et bien définie. La fibre de NTC est insérée dans un capillaire en borosilicate de diamètre interne 0,69 mm puis connectée à un fil de cuivre par une extrémité à l'aide d'une pâte de carbone conductrice. Le système est fixé et consolidé par de la colle. A l'aide d'un dispositif de « sertissage » à chaud (PC 10 - Narishige, Tokyo - Japon), l'extrémité opposée est chauffée localement à l'aide d'une résistance à filament. En appliquant un poids au capillaire, la section du capillaire s'affine et vient sertir la fibre (voir fig. III.2.1). L'observation au microscope optique des échantillons obtenus, montre la fibre sectionnée en petits segments à l'intérieur du capillaire. La fibre étant constituée uniquement de NTC, les forces d'interaction entre NTC sont de type van der Waals. Aussi, lors de leur manipulation, les fibres sont fragiles et cassent très facilement. Les propriétés mécaniques de ces fibres nous permettent d'en juger : module d'Young = 3 GPa, contrainte à la rupture = 50 MPa, allongement à la rupture = 0.5 %. Ainsi, lorsque le capillaire en verre s'étire pour entrer

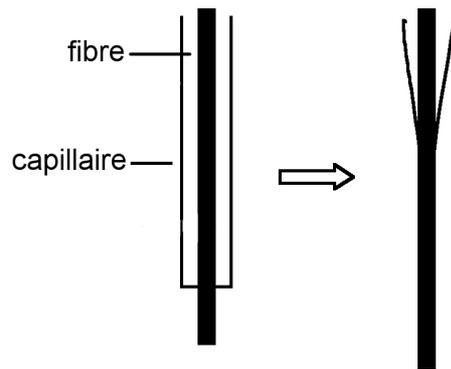


FIGURE III.2.1 – Schéma représentatif du principe de sertissage à chaud

en contact avec la fibre de NTC, celle-ci est entraînée aux parois et subit un allongement. Cet allongement engendre une contrainte mécanique supérieure à celle que peut supporter la fibre. Cette procédure a donc été repensée.

### III.2.1.2 Capillaire en Teflon et sertissage à chaud

L'idée a été alors de remplacer les capillaires en verre par des capillaires en Teflon référencés dans la littérature [56]. Pour étirer le polymère et venir sertir la fibre, une température beaucoup moins élevée est nécessaire. La fluidité du polymère laisse attendre des contraintes mécaniques moins importantes. Les fibres de NTC ont été introduites dans des capillaires en Teflon selon la même procédure que décrite précédemment. L'extrémité de l'échantillon est inséré dans le dispositif de sertissage à chaud (PC 10 - Narishige, Tokyo - Japon) puis chauffé à l'aide d'une résistance. Le Teflon se ramollit. À cet instant la matière visqueuse est tirée délicatement jusqu'à venir au plus près de la fibre. La fibre n'est pas rompue et semble supporter les contraintes mécaniques engendrées lors du sertissage à chaud. L'étape suivante consiste alors à découvrir la section de la fibre, et nettoyer la surface de travail. Pour cela, un polissage fin à l'alumine est effectué à l'aide d'une micro polisseuse. L'extrémité des échantillons est délicatement polie jusqu'à faire apparaître la section de la fibre. Les échantillons sont par la suite soumis aux ultrasons quelques minutes

pour évacuer les résidus de Téflon issus du polissage, puis testés en voltammétrie cyclique (voir fig. III.2.2), quelques uns sont observés au MEB (voir fig. III.2.3).

**Caractérisation du comportement électrochimique** La préparation de surface et donc sa structure sont des paramètres critiques dans les performances des électrodes. Leur stabilité mais surtout la reproductibilité des résultats en dépendent. Les réactions aux électrodes sont également très sensibles aux effets de modification de surface. La qualité des microélectrodes est contrôlée en voltammétrie cyclique dans le couple ferrocyanure/ferricyanure de potassium : couple redox classique et communément utilisé en électrochimie pour la calibration des instruments, la détermination des coefficients de diffusion et les mesures d'aire de surface électroactives.  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  est proche d'un système idéal quasi-réversible, spécialement aux électrodes de carbone où les interactions sont minimales entre le matériau et les ions en solution. Il nous a permis de caractériser les microélectrodes en terme de reproductibilité, cinétique de transfert d'électron et nous a autorisé également de mesurer l'aire de la surface de travail soit la section de la fibre de NTC.

**Interprétation des résultats** Le voltamogramme cyclique - I présenté en figure III.2.2 montre une réaction lente à l'électrode. L'établissement d'un plateau de courant stationnaire n'est pas observé dans cette fenêtre de potentiel, pourtant centrée autour du potentiel d'oxydoréduction du ferricyanure de potassium. Ceci nous indique que la surface active de la microélectrode est encombrée. La diffusion des espèces à la surface est encombrée par des résidus de Téflon. Le cliché MEB présenté en figure III.2.3-A est une bonne illustration : on observe des plaques de Téflon venant se positionner juste au dessus de la section de la fibre, celles-ci viennent « ombrager » la surface créant un obstacle à la diffusion des espèces. Cette observation indique l'importance de l'étape de polissage. Ici, le polissage à l'alumine de grain fin n'est pas efficace. Il « étale » la matière plutôt que de l'arracher et l'extraire. Un polissage dur à grain plus gros est alors nécessaire pour venir dégager efficacement la surface de travail.

Le voltamogramme cyclique - II présenté également en figure III.2.2 montre une réaction

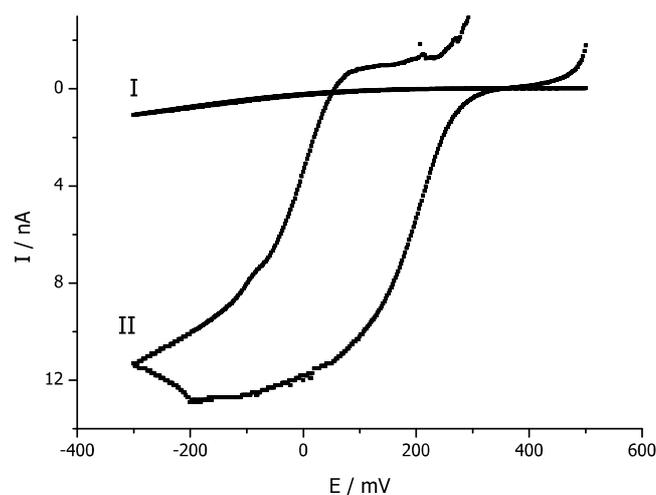


FIGURE III.2.2 – Voltamogrammes cycliques de MFNTC, issus de deux échantillons obtenus selon la procédure de fabrication décrite précédemment (§ III.2.1.2), dans une solution de  $\text{KNO}_3$  ( $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) contenant  $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ . Vitesse de balayage :  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Ref.Ag/AgCl.

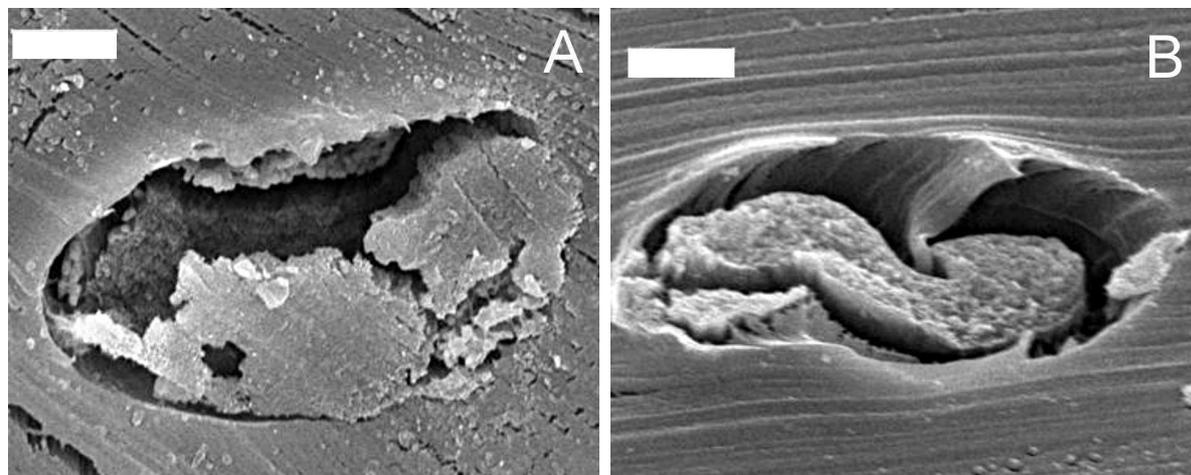


FIGURE III.2.3 – Clichés de MEB. A & B : Surfaces de travail de MFNTC issues de la procédure de fabrication : sertissage à chaud dans capillaire de Teflon et polissage fin à la micro polisseuse. Échelle :  $10 \mu\text{m}$ .

rapide à +0.2 V et l'établissement de deux plateaux de courant stationnaire. La différence d'intensité observée reflète les dimensions de la section de la fibre. Cependant on remarque une forte hystérèse entre l'aller et le retour en potentiel. Ce retard peut être causé par une accessibilité difficile en des zones confinées. Les espèces peuvent y diffuser et se réduire mais les contraintes géométriques conduisent à l'hystérèse observée. Le cliché MEB présenté en figure III.2.3-B est une bonne illustration de ce phénomène. Le Téflon n'est pas au contact de la fibre, il n'y a pas de sertissage efficace ici.

Cette procédure de fabrication amène difficilement à l'obtention de microélectrodes de qualité, au comportement reproductible. Un bon sertissage et un polissage efficace sont des points déterminants à optimiser. Pour cela, une autre stratégie a été développée, celle-ci est présentée par la suite.

## III.2.2 Technique II

### III.2.2.1 Capillaire en verre et sertissage résine

Afin d'optimiser le sertissage de la fibre, nous avons choisi une manière indirecte pour y parvenir. Les fibres sont coupées en morceaux de 2 cm de longueur. Chaque morceau de fibre est inséré dans un capillaire en verre de même longueur et de diamètre interne 0.69 mm, puis plongé par une extrémité dans un mélange résine et durcisseur (Araldite CY230/durcisseur HY956 - ESCIL France). Par capillarité, la résine s'introduit à l'intérieur du capillaire et enveloppe la fibre jusqu'à 2 mm de son extrémité. La fibre est connectée avec de la pâte de carbone conductrice, à un fil de cuivre. Les échantillons sont par la suite laissés à l'air à température ambiante environ 72 heures pour s'assurer d'une réticulation complète de la résine.

Les connexions électriques sont consolidées avec de la colle à séchage rapide (de type cyanoacrylate) et les extrémités opposées sont polies pour dégager la section de la fibre. La phase de polissage est un point critique pour la qualité des microélectrodes. Ainsi afin d'optimiser cette étape, deux types de polissage sont envisagés, un premier qualifié de

« grossier » effectué à la meule diamant puis un deuxième dit polissage « fin » effectué à l'aide d'une micro polisseuse. Après un passage aux ultrasons de quelques minutes, les microélectrodes sont observées au MEB et testées en voltammétrie cyclique dans le couple rédox  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ .

**Caractérisation du comportement électrochimique** Les voltamogrammes cycliques présentés en figure III.2.4 montrent le comportement d'une MFNTC avant et après chaque étape de polissage.

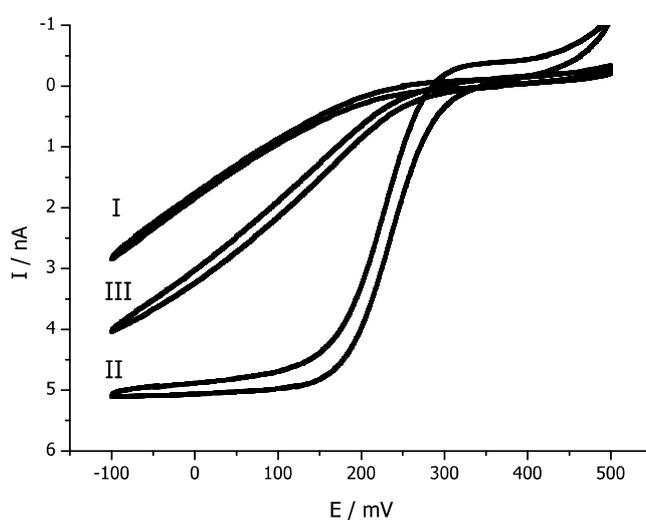


FIGURE III.2.4 – Voltamogrammes cycliques de MFNTC avant(I) et après (II) un polissage « grossier » à la meule diamant, puis suite aux polissages « grossier » et « fin » (III), dans une solution de  $\text{KNO}_3$  ( $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) contenant  $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ . Vitesse de balayage :  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Ref.Ag/AgCl.

Le voltamogramme cyclique - I présenté en figure III.2.4, est représentatif du comportement des échantillons avant polissage, on observe une cinétique lente en réduction. Ce comportement a déjà été observé au paragraphe § III.2.1.2 et est provoqué par un encombrement de la surface active.

Suite à un polissage à la meule diamant, le voltamogramme cyclique - II présenté en fi-

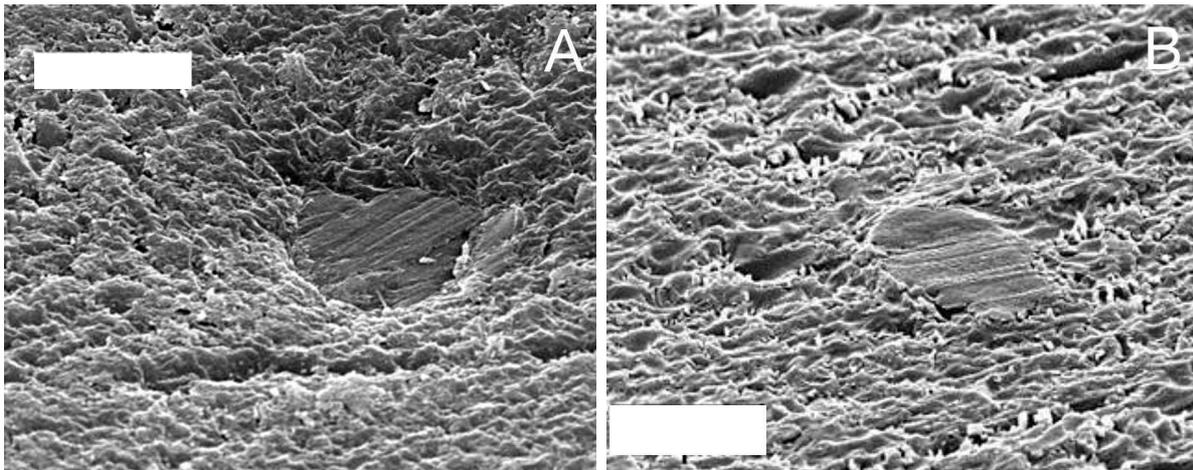


FIGURE III.2.5 – Clichés de MEB de MFNTC polie à la micro polisseuse (A) ou à un grain plus gros (B). Le cliché A montre la section de la fibre presque recouverte par la résine, elle se trouve effectivement au fond d'un creux. La matière dans ce cas n'a pas été arraché par l'alumine comme dans le cas du diamant illustré par le cliché B. Échelle : 20  $\mu\text{m}$ .

gure III.2.4 montre une cinétique de réduction rapide et l'établissement d'un plateau de courant stationnaire caractéristique du comportement d'une microélectrode.

Enfin, si un micropolissage fin est effectué par la suite, le voltamogramme cyclique - III présenté en figure III.2.4 montre une cinétique de réduction devenue à nouveau très lente. Ces observations confortent nos conclusions précédentes. Le polissage fin à l'alumine n'est pas efficace, la surface reste encombrée. Les grains fins d'alumine étalent la résine ce qui engendre inévitablement le recouvrement de la surface, tandis que le polissage « grossier » au diamant arrache la matière de façon plus nette laissant une section mieux définie. Les clichés MEB présentés en figure III.2.5 illustrent les deux types de polissage. Dans le cas d'un polissage « grossier » (voir fig. III.2.5-(B)), la surface active est parfaitement dégagée et le sertissage naturel à la résine est montré également efficace. Ce type de polissage est retenu et sera effectué systématiquement pour la fabrication des microélectrodes.

### III.2.3 Etude de caractérisation

La procédure de fabrication décrite précédemment consiste à inclure des fibres dans une matrice époxy puis à dégager la section de la fibre à l'aide d'un polissage à la meule dia-

mant. La figure III.2.6 présente des clichés de microscopies optiques d'une microélectrode fabriquée suivant cette procédure.

### III.2.3.1 Comportement de microélectrode & reproductibilité

Afin d'évaluer le comportement des électrodes et de juger de la reproductibilité de la méthode de fabrication, plusieurs séries d'échantillons ont été préparées avec des fibres de NTC simple et multi parois ainsi que des fibres de carbone (MFC) (Goodfellow F180 précurseur Brai). Les diamètres des sections sont mesurés par microscopie optique. On obtient typiquement des diamètres respectifs d'environ 20  $\mu\text{m}$  et 30  $\mu\text{m}$  pour les MFNTC simple et multi parois. Les MFC ont des diamètres de 10  $\mu\text{m}$ .

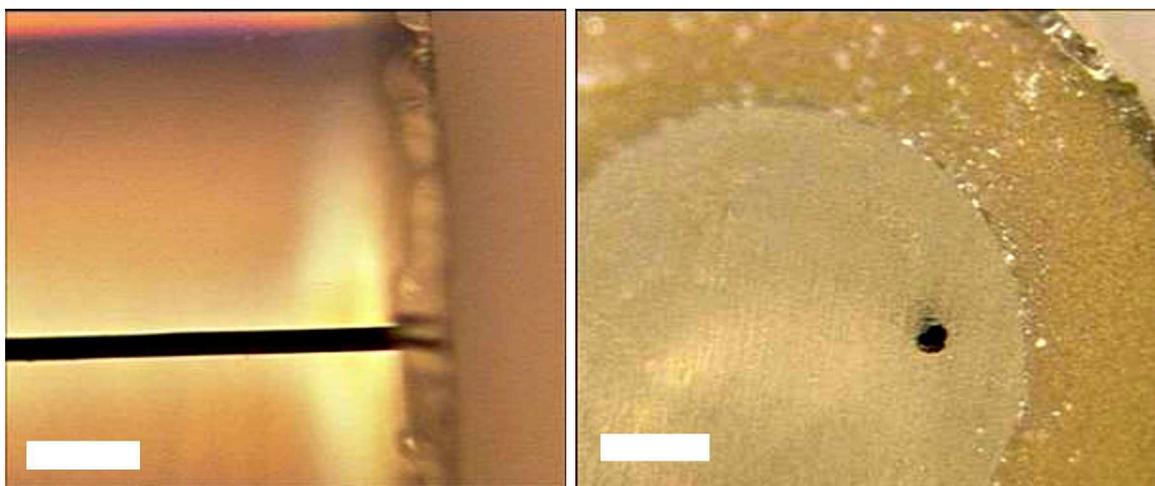


FIGURE III.2.6 – Clichés de microscopie optique d'une microélectrode vue de profil et en section. On distingue nettement la fibre et sa section, de diamètre  $\approx 20 \mu\text{m}$ , qui est la surface active de la microélectrode. Échelle : 100  $\mu\text{m}$ .

Les séries de microélectrodes, ont été testées en voltammétrie cyclique dans le couple rédox classique  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ . Les VC obtenus sont présentés en figure III.2.7. On observe pour chaque type de microélectrode l'établissement rapide de plateaux de courant stationnaire. Ceci est le comportement typique de microélectrodes.

La superposition des voltamogrammes cycliques et leur faible hystérèse, nous informent

sur la bonne reproductibilité de la méthode de fabrication.  $\Delta I$  et sa déviation standard entre les plateaux de courant stationnaire peuvent être mesurés pour chaque type de microélectrode. Concernant les MFNTC simple paroi,  $\Delta I = 3.1 \pm 0.5$  nA et  $\Delta I = 5.1 \pm 0.5$  nA pour les MFNTC multi parois. Concernant les MFC,  $\Delta I = 1.48 \pm 0.1$  nA. Les diamètres de surface active déduits de ces mesures sont respectivement de  $20 \pm 1.6$   $\mu\text{m}$ ,  $32 \pm 1.6$   $\mu\text{m}$  et  $9 \pm 0.3$   $\mu\text{m}$  environ (avec  $D = 8 \times 10^{-6}$   $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $C = 1$   $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , et  $n = 1$  (voir § III.1.1)). Les sections mesurées au microscope optique et celles déduites des mesures électrochimiques sont donc en très bon accord. Cette procédure de fabrication permet donc de définir avec précision une surface active de travail.

Note : La déviation standard observée entre les MFNTC d'une même série s'explique par le procédé utilisé pour la synthèse des fibres de NTC. Effectivement, ce procédé de filage ne permet à l'heure actuelle d'obtenir des fibres de diamètre strictement identique.

D'après ce qui a été décrit au paragraphe § III.1.1, l'épaisseur  $\delta$  de la couche de diffusion peut être estimée à  $\approx 2\sqrt{D_i \cdot t}$  avec  $t = RT/Fv$  où  $R$  est la constante des gaz parfait,  $T$  la température,  $F$  la constante de Faraday,  $v$  est la vitesse de balayage [1].

Considérant les conditions expérimentales utilisées ci-dessus, on évalue  $\delta \approx 91$   $\mu\text{m}$  pour une vitesse de balayage  $v$  de  $10$   $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $\delta \approx 30$   $\mu\text{m}$  à  $v$  plus élevé ( $100$   $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Or les rayons caractéristiques des MFNTC simple et multi parois et des MFC sont de  $10$   $\mu\text{m}$ ,  $16$   $\mu\text{m}$  et  $4.5$   $\mu\text{m}$ , respectivement. Ils sont inférieurs à l'épaisseur  $\delta$  de la couche de diffusion pour les temps  $t$  considérés. Les MFNTC et les MFC engendrent alors un profil de diffusion hémisphérique qui permet l'établissement rapide d'un régime stationnaire, les VC présentés en figure III.2.7 illustrent ce régime de diffusion.

### III.2.3.2 Comportement capacitif

Nous avons procédé à des mesures des capacités électrique des MFNTC. La capacité des électrodes à accumuler les charges à leur surface permet d'obtenir de manière indirecte

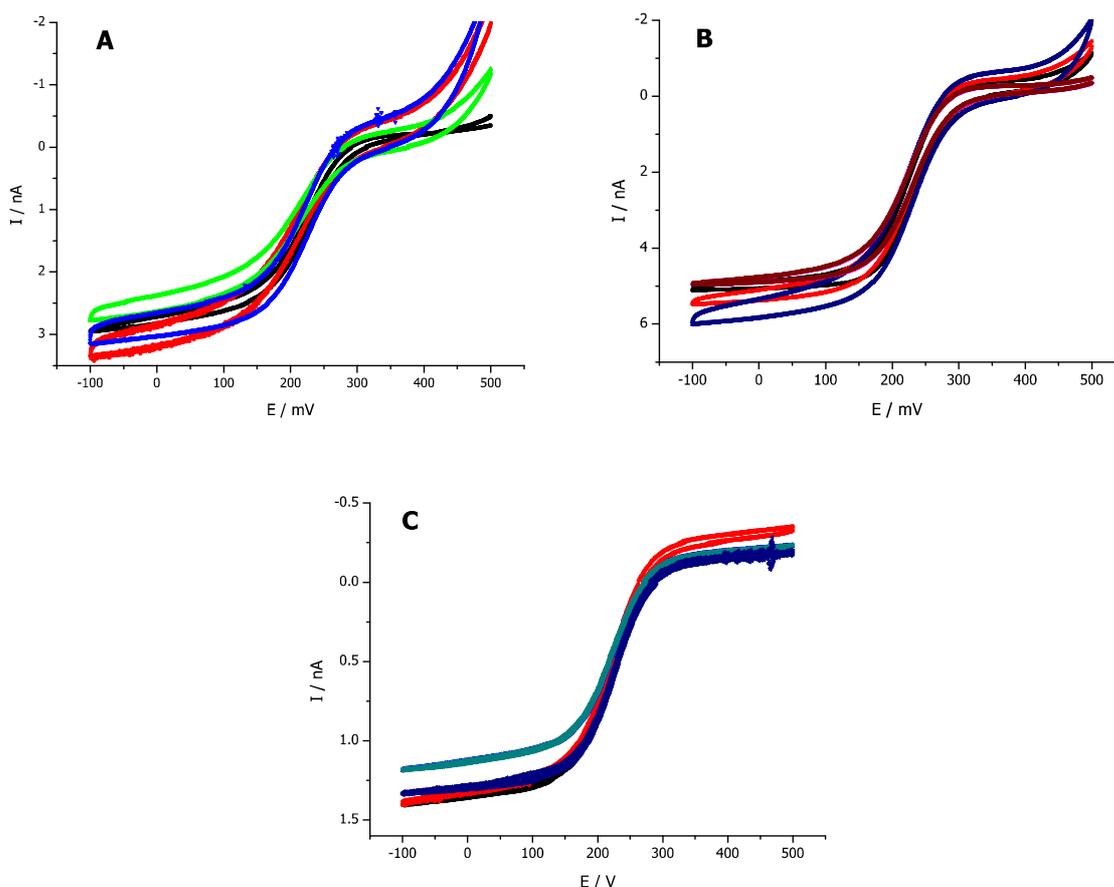


FIGURE III.2.7 – Voltamogrammes cycliques de MFNTC simple paroi (A), multiparoi (B) et de MFC (C) dans une solution de  $\text{KNO}_3$  ( $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) contenant  $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ . Vitesse de balayage :  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Ref. Ag/AgCl.

une information relative concernant la surface accessible aux ions et donc la surface active développée par l'électrode. Ainsi, si la capacité des électrodes croît, l'aire de la surface spécifique aussi [1].

La table III.2.1 récapitule les capacités électriques mesurées pour différents types de microélectrodes : MFC, MFNTC simple et multi parois, étirée ou non. La fibre de NTC, dans cet exemple, a été étirée à 500% selon le procédé dit « à chaud » (voir § II.2.2).

Les courants capacitifs sont mesurés par voltammétrie cyclique à différentes vitesses de balayage en potentiel. La capacité électrique de l'électrode pour un potentiel donné, est

calculée avec la relation suivante [1] :

$$I = 2C \cdot v$$

Avec  $I$  le courant capacitif total mesuré sur les voltamogrammes cycliques et  $v$  la vitesse de balayage.

TABLE III.2.1 – Capacité électrique de différents types de microélectrodes (à  $E = +0.4$  V), exprimée en  $\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Type de microélectrode	Fibres non étirées	Fibres étirées à 500%
MFNTC simple paroi	4.4	13.4
MFNTC multi paroi	1.6	7.1
MFC	0.6	

Trois points importants peuvent être déduits de ces mesures :

- Tout d’abord, les MFNTC développent une surface spécifique nettement supérieure à celle offerte par les MFC. Les capacités électriques des microélectrodes sont augmentée d’au moins un ordre de grandeur. Cette observation peut être appuyée en comparant visuellement les clichés MEB présentés en figure III.2.8 et figure III.2.9. On remarque effectivement une nette différence de structuration de la surface, dévoilant dans le cas des MFNTC une surface développée plus importante.
- Les MFNTC simple paroi présentent une surface spécifique plus importante que celle des MFNTC multi parois. On mesure une capacité électrique augmentée d’un facteur deux à trois.
- Enfin, le traitement mécanique des fibres engendre une augmentation significative de la capacité électrique des MFNTC. Suite à un étirement de la fibre à 500 %, on mesure une augmentation de la capacité électrique d’un facteur 3 dans le cas des MFNTC simple paroi et d’un facteur 4 dans les cas des MFNTC multi parois. Cette observation rejoint le point déjà énoncé à ce propos au paragraphe (§ II.2.2). L’étirement des fibres à plusieurs centaines de % peut entraîner le glissement des

NTC les uns par rapport aux autres au sein de la fibre. Ce glissement affine les faisceaux de NTC simple parois. Ce phénomène est observé à travers les clichés de MEB C et D présentés en figure III.2.9. Les faisceaux de NTC sont plus fins pour une fibre étirée « à chaud ». Ces derniers offrent aux fibres étirées, une plus grande surface spécifique que les fibres de NTC non étirées.

### Renouvellement des électrodes

Les réactions aux électrodes sont très sensibles à l'état de surface. Il est donc indispensable de s'assurer du bon nettoyage des surfaces actives avant la réutilisation éventuelle des électrodes. Le renouvellement de la surface ne doit pas changer le comportement électrochimique initial de l'électrode. Ici, grâce à la procédure de fabrication des microélectrodes, les surfaces de travail peuvent être facilement nettoyées en effectuant un polissage à la meule diamant. À titre d'exemple, la surface d'une MFNTC a été modifiée par l'adsorption de trinitrofluorenone (discuté par la suite). La figure III.2.10 présente les voltamogrammes cycliques d'une MFNTC avant et après modification de surface, puis précédent et suite au polissage à la meule diamant. Le polissage renouvelle la surface de l'électrode. Le pic d'adsorption des molécules disparaît et lorsqu'une nouvelle modification de la surface est effectuée le comportement initial est retrouvé. Les pics d'adsorption sont quasi identiques.

### III.2.4 Conclusion

Une procédure de fabrication permettant d'obtenir des microélectrodes constituées uniquement de NTC a été mise en place à travers l'utilisation de fibres de NTC [57]. La surface de travail est bien définie par un sertissage et un polissage efficace. Les microélectrodes présentent un comportement électrochimique reproductible avec une réponse rapide. Enfin, un simple polissage suffit à renouveler les électrodes, ce qui présente un avantage certain. L'utilisation de NTC en tant que matériau d'électrode peut être avantageuse, comparée aux microélectrodes conventionnelles de fibre de carbone. Effectivement, la différence de structuration de la surface active et le net accroissement des aires de surface spécifique dans

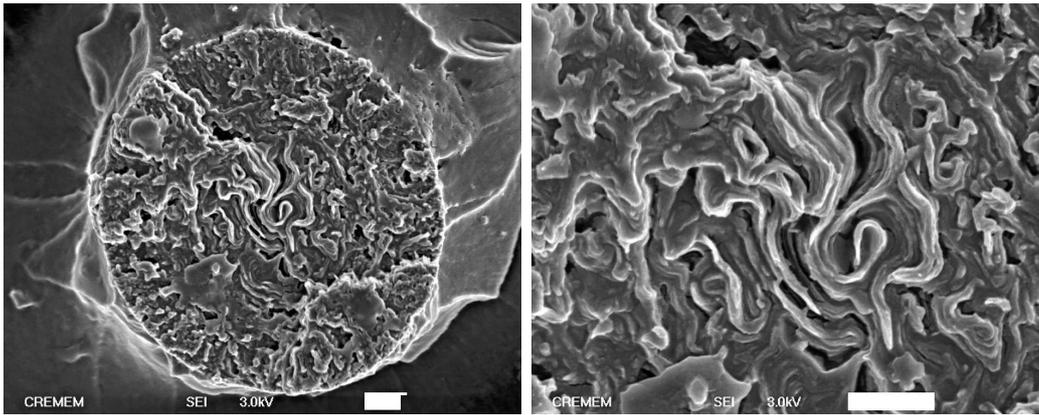


FIGURE III.2.8 – Clichés de MEB d'une microélectrode de fibre de carbone (MFC) à différents grossissements. Échelle :  $1\mu\text{m}$ .

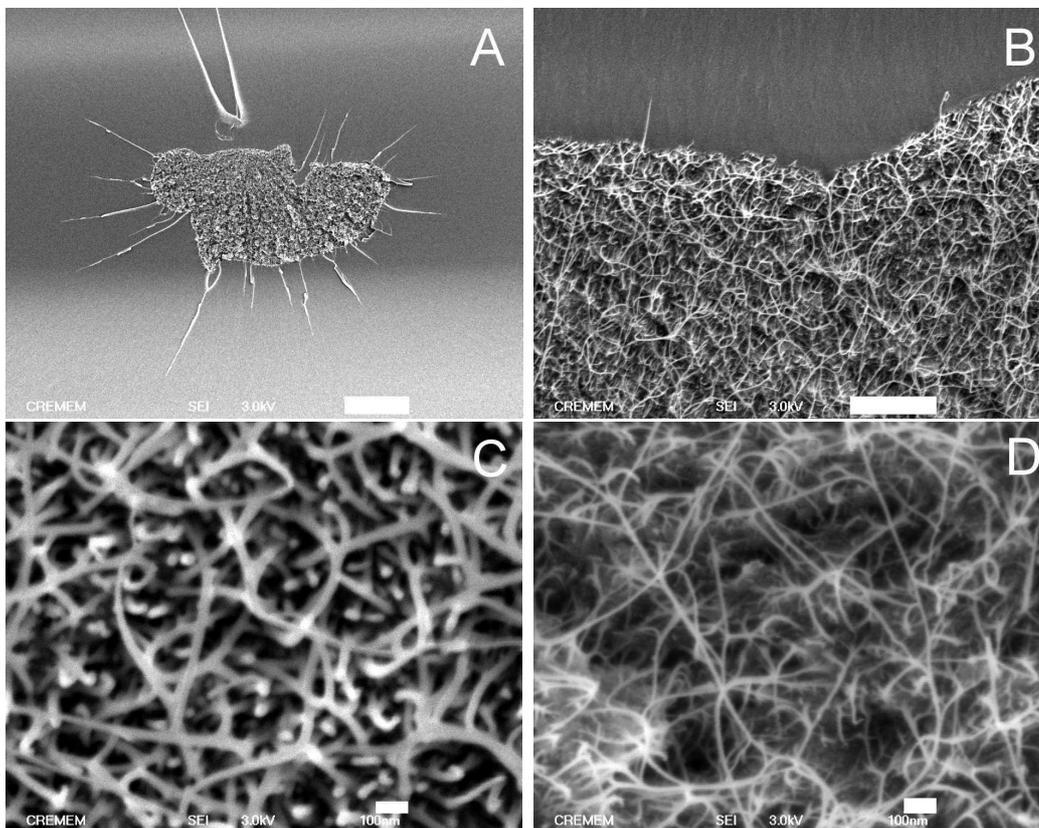


FIGURE III.2.9 – Clichés de MEB de la surface active d'une MFNTC à différents grossissements. Le cliché D concerne une MFNTC étirée « à chaud ». On distingue (cliché C) les faisceaux de NTC dont une majorité pointent à la surface. Les faisceaux de NTC sont plus fins sur le cliché D. Échelles : A :  $10\mu\text{m}$ , B :  $1\mu\text{m}$ , C et D :  $100\text{nm}$ .

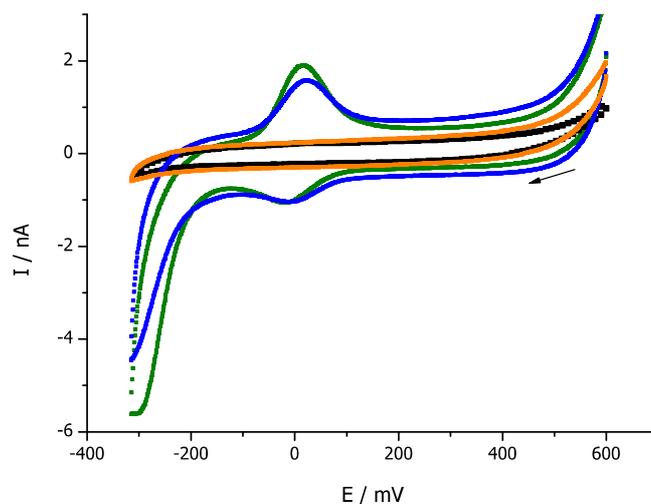


FIGURE III.2.10 – Voltamogrammes cycliques de MFNTC avant (orange et bleu) et après (noir et vert) modification de surface et polissage. Tampon TRIS (0.1 M, pH 8). Vitesse de balayage :  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Ref. Ag/AgCl.

le cas des MFNTC, peuvent jouer un rôle déterminant dans la réactivité spécifique des électrodes et l'adsorption de molécules à leur surface. De plus, le fait de pouvoir moduler les propriétés des fibres en fonction du traitement appliqué laisse entrevoir le développement d'outils électroanalytiques originaux.

Les chapitres suivants concernent l'utilisation des caractéristiques propres de ces nouvelles surfaces d'électrode pour la construction de dispositifs sensoriels.



## III.3

# Comportement électrocatalytique intrinsèque des MFNTC

De nombreux travaux dans la littérature mettent en évidence le caractère catalytique intrinsèque des NTC (voir § III.1.3.3). Cependant, ces propriétés extraordinaires sont observées pour des électrodes composites NTC ou des électrodes uniquement modifiées en surface par des NTC. Ces résultats sont à analyser avec prudence étant donné que les NTC ne sont pas les seuls constituants du matériau d'électrode. Les additifs ou liants (résine carbonée, pâte de carbone) présents à la surface de l'électrode peuvent influencer la réponse électrocatalytique.

Dans ce chapitre, nous voulons examiner le pouvoir catalytique intrinsèque des NTC en utilisant des électrodes constituées à 100 % de NTC : *Quelles est notamment le comportement intrinsèque des MFNTC vis à vis de l'oxydation de certaines biomolécules d'importance ?* Nous avons choisi deux types de biomolécules, très étudiées dans le domaine, car elles interviennent dans de nombreux processus biologiques. Leur détection est primordiale pour la compréhension du vivant mais aussi pour l'analyse médicale. Nous proposons dans une première partie d'étudier la détection de la dopamine en présence d'une grande concentration d'acide ascorbique. Ceci constitue un réel défi aujourd'hui. Puis dans une deuxième partie, nous proposons d'examiner l'oxydation électrocatalytique du coenzyme NADH à la surface des MFNTC.

### III.3.1 Détection de la dopamine en présence d'acide ascorbique

La dopamine (DA) est un neurotransmetteur de la catégorie des catécholamines. Ces molécules, largement présentes dans le système nerveux central, jouent un rôle important dans la transmission de l'information neuronale. Depuis que des scientifiques ont montré que les variations de concentration en DA affectaient certaines fonctions cérébrales, comme la mémoire et les fonctions d'apprentissage, et intervenaient également dans des processus physiologiques et pathologiques, comme la maladie de Parkinson ou la schizophrénie, des méthodes et des outils de détection sensibles et sélectifs vis à vis de la DA sont vivement attendus par la communauté des biologistes et neurobiologistes [48]. Les méthodes électrochimiques sont aujourd'hui considérées comme les plus prometteuses pour répondre à cet objectif du fait de leur sensibilité et simplicité de mise en œuvre. Ces techniques couplées à l'utilisation de microélectrodes [58] offrent une information spatio-temporelle sans précédent ce qui est essentiel pour l'analyse des processus chimiques se produisant dans des milieux biologiques. Leurs dimensions autorisent l'accès et l'implantation dans de très petites régions du cerveau, tout en étant capables de surveiller et de détecter en temps réel (inférieur à la ms) les processus d'oxydation, de diffusion des espèces dans le vivant, en particulier la DA.

Cependant, la coexistence de l'acide ascorbique (AA) à des concentrations 100 à 1000 fois plus élevées que celle de la DA dans les tissus biologiques (typiquement de l'ordre du  $\mu\text{M}$ ), rend sa détection difficile [59]. En effet, l'AA et la DA s'oxydent à des potentiels très proches. Il a été observé également que la DA oxydée (DA-O-quinone) peut être réduite par l'AA, qui à son tour s'oxyde. Les produits d'oxydation de l'AA se décomposent très facilement entraînant quelquefois la passivation des électrodes. La figure III.3.1 est une représentation schématique des molécules de DA et AA et leur processus d'oxydation.

De nombreuses techniques ont été et sont développées pour tenter de répondre à ce problème majeur et à une forte demande de la part de la communauté des (neuro-)biologistes.

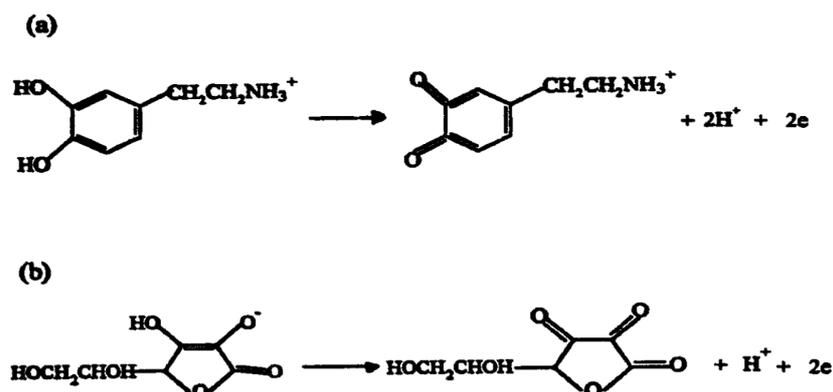


FIGURE III.3.1 – Représentation schématique des molécules de DA (a) et AA (b) et leur processus d'oxydation.

On peut citer parmi celles-ci, la technique la plus répandue à l'heure actuelle pour détecter la DA in-vivo : l'utilisation de membranes échangeuses d'ions (typiquement du Nafion) permettant de supprimer les interférences liées à l'AA [60].

La chimie de surface (modification, fonctionalisation) est très utilisée également pour tenter de rendre les électrodes sélectives. Le choix [61] et la préparation [58] du matériau d'électrode jouent un rôle essentiel dans ces considérations. Le traitement thermique des fibres de carbone ou le traitement électrochimique exercé à des potentiels élevés peuvent rendre les électrodes de fibre de carbone plus sélectives [62].

L'adsorption de molécules avec des groupes carboxyliques à la surface d'électrodes en or a rendu ces dernières sélectives vis à vis de la DA [63,64]. La DA ( $pK_a = 8.87$ ) étant protonée à pH physiologique ( $\approx 7$ ), beaucoup de stratégies reposent sur le bénéfice que peut apporter la création d'une barrière électrostatique à la surface de l'électrode [65,66]. La modification des surfaces par des groupements quinones a montré également une certaine sélectivité vis à vis de la DA [67].

Et depuis peu, l'adsorption de NTC à la surface d'électrodes conventionnelles est une stratégie prometteuse et de plus en plus développée dans le domaine, de même que l'utilisation d'électrodes de type NTC-composite. Les NTC intégrés à des matériaux d'électrodes semblent promouvoir la sélectivité de celles-ci vis à vis de nombreuses biomolécules

et particulièrement la DA. Suivant la nature et la taille des tubes [25], leur purification ou leur éventuelle fonctionnalisation [33] ainsi que le mode de dépôt à la surface des électrodes [68, 69], des décalages plus ou moins importants des potentiels d'oxydation sont généralement observés autorisant la détection simultanée de DA en présence d'une concentration élevée en AA. Valentini et al. observent quant à eux une réactivité nulle vis à vis de l'AA à la surface d'électrode de métal fonctionnalisées avec des NTC [33]. Ces observations laissent entrevoir un potentiel prometteur pour les MFNTC, car ces dernières sont constituées à 100 % de NTC.

Dans cette étude, nous voulons examiner le réel bénéfice à utiliser des NTC comme matériau d'électrode sélectif vis à vis de la DA. Le comportement des MFNTC, lors de l'oxydation de la dopamine en présence d'acide ascorbique, a été caractérisé par voltamétrie à impulsion différentielle (DPV). Cette technique permet de s'affranchir des courants capacitifs des électrodes, qui souvent « noient » les courants issus des processus faradiques lorsque ceux-ci sont d'une amplitude très faible. Comparée à la voltammétrie cyclique, la DPV permet d'obtenir une plus grande sensibilité et une meilleure résolution.

### III.3.1.1 Détails expérimentaux

Nous avons utilisé la procédure de fabrication des MFNTC, validée au chapitre précédent (voir § III.2.2.1). Les fibres ont été synthétisées selon la procédure décrite au paragraphe § I.2.2, à partir d'une dispersion de NTC *Elicarb* de *Thomas Swan* ( $0.3\%_{masse}$ ) / SDS ( $1\%_{masse}$ ) dans l'eau. Puis, les fibres furent traitées thermiquement. Certaines, au préalable du traitement de recuit, ont été étirées à 200 % dans une solution eau/acétone (1 : 1) selon la procédure décrite précédemment au paragraphe § II.2.2. Concernant la DPV nous avons utilisé une impulsion paramétrée en modulation à +50 mV, sur une durée de 50 ms et à une période de 0.5 s. La fenêtre de potentiel est comprise entre  $-0.2$  V et  $+0.8$  V. Afin de dresser un comparatif, les caractérisations ont été réalisées avec une électrode de carbone vitreux (BAS - MF 2012) de diamètre 3 mm (soigneusement polie à l'alumine) et plusieurs spécimens de MFNTC et de MFNTC étirées. Les solutions de tampon phosphate

(PBS, 0.1 M) sont à pH neutre et contiennent 20  $\mu\text{M}$  de DA et/ou 200  $\mu\text{M}$  de AA. Dans tous les cas, avant chaque caractérisation, un voltamogramme est enregistré dans la solution tampon seule afin de vérifier l'état de surface des électrodes et l'absence de réactions faradiques dans la fenêtre de potentiel considérée.

### III.3.1.2 Résultats

#### Electrode de carbone vitreux & oxydation de la dopamine

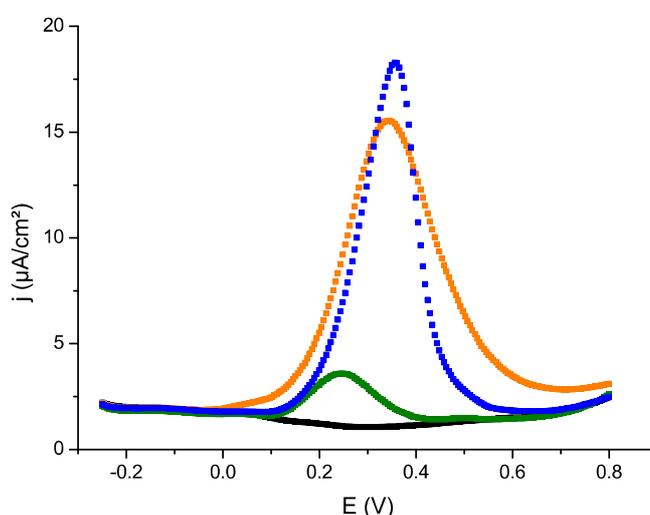


FIGURE III.3.2 – Réponses voltamétriques d'une électrode de carbone vitreux dans une solution de PBS (0.1 M, pH 7) (noir) contenant 20  $\mu\text{M}$  de DA (vert), 200  $\mu\text{M}$  de AA (orange), et une solution contenant les deux espèces (20  $\mu\text{M}$  de DA et 200  $\mu\text{M}$  de AA) (bleu). Ref.Ag/AgCl. DPV (50ms) : modulation : +50 mV, période : 0.5 s.

Après avoir effectué un voltamogramme dans une solution de PBS, les réponses de l'électrode de carbone vitreux sont enregistrées dans différentes solutions contenant soit de la DA uniquement, soit de l'AA uniquement, soit un mélange des deux espèces. Les voltamogrammes obtenus sont présentés en figure III.3.2. L'oxydation respective de la DA et de l'AA à la surface de l'électrode de carbone vitreux fait apparaître des pics assez proches

à +248 mV et à +342 mV (vs Ag/AgCl) respectivement. Lorsque les deux espèces sont présentes en solution, seulement un pic d'oxydation est observé à +355 mV représentant la convolution des deux signaux obtenus séparément. Cette première expérience illustre bien la réelle difficulté à détecter la DA dans des fluides biologiques, principalement due à des phénomènes d'interférences avec d'autres composants biologiques comme l'AA, venant noyer le signal d'intérêt soit l'oxydation de la DA [59].

### MFNTC & oxydation de la dopamine

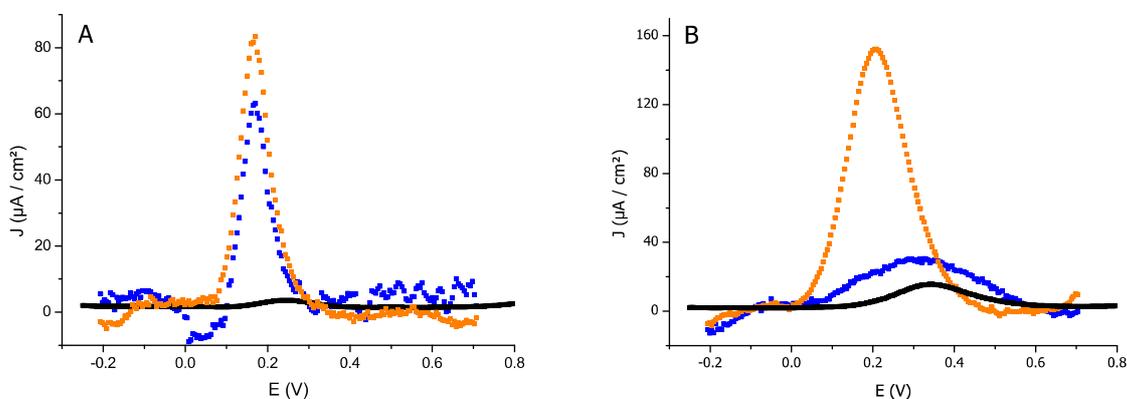


FIGURE III.3.3 – Réponses voltammétriques de MFNTC étirée (orange) ou non (bleu) et d'une électrode de carbone vitreux (noir) dans une solution de PBS (0.1 M, pH 7) contenant 20  $\mu\text{M}$  de DA (A) ou 200  $\mu\text{M}$  de AA (B). Les réponses d'une électrode de carbone vitreux sont ajoutées à titre de comparaison (noir). Ref.Ag/AgCl.

Les MFNTC étirées ou non ont tout d'abord été caractérisées dans une solution de PBS (0.1 M, pH 7) contenant de la DA puis une solution contenant de l'AA uniquement. Les voltamogrammes (DPV) enregistrés au cours de cette expérience sont présentés en figure III.3.3.

L'oxydation de la DA (voir fig. III.3.3-A) à la surface des MFNTC est observée à +166 mV, faisant apparaître un décalage en potentiel de  $-80$  mV par rapport au même processus se produisant à la surface d'électrode de carbone vitreux.

On note également l'augmentation significative de la densité de courant générée d'un ordre de grandeur comparée à celle de l'électrode de carbone vitreux. Même si aucune différence significative de comportement électrocatalytique n'est observée entre les MFNTC étirée et non étirée, les MFNTC de manière générale présentent une meilleure sensibilité vis à vis de la détection de la DA que les électrodes conventionnelles. Ceci est principalement dû à la grande surface spécifique que les MFNTC peuvent offrir.

Lorsque l'on s'intéresse à l'oxydation de l'AA (voir fig. III.3.3-B), une différence de comportement est observée entre les deux types de MFNTC (étirée ou non). Bien que les MFNTC étirées présentent un pic d'oxydation bien défini à +206 mV, représentant un décalage en potentiel de -136 mV par rapport à l'électrode de carbone vitreux ; on observe une oxydation très lente voire inexistante à la surface des MFNTC non étirées. Même si la fenêtre de potentiel est agrandie, aucun pic d'oxydation de grande amplitude n'apparaît. Pour illustrer ce phénomène, un voltamogramme cyclique (VC), présenté en figure III.3.4, a été enregistré dans les mêmes conditions. Le processus est lent, aucun pic d'oxydation n'apparaît. Le comportement des MFNTC vis à vis de l'oxydation de l'AA devient alors intéressant dans notre cas, ce type de microélectrode semble « quasi-aveugle » à la présence d'AA. Par la suite, nous procédons à la caractérisation des MFNTC vis à vis des deux espèces présentes en solution. Les voltamogrammes obtenus sont présentés en figure III.3.5.

Les MFNTC étirées présentent un comportement similaire à l'électrode de carbone vitreux. Même si des décalages en potentiel vers des potentiels plus négatifs ont été observés quant à l'oxydation de la DA et de l'AA, la séparation de 40 mV entre les pics ne permet pas, lorsque les deux espèces sont présentes en solution, de les détecter individuellement. On observe donc un pic d'oxydation à +218 mV résultant de la convolution des deux pics d'oxydation observés séparément.

En revanche, le comportement des MFNTC non étirées diffère grandement. Un pic d'oxydation est observé à +172 mV, potentiel sensiblement égal au potentiel d'oxydation de la DA observé précédemment et d'amplitude équivalente (voir fig. III.3.3). Même si l'AA est présente dans la solution à une concentration supérieure d'un ordre de grandeur, seule une

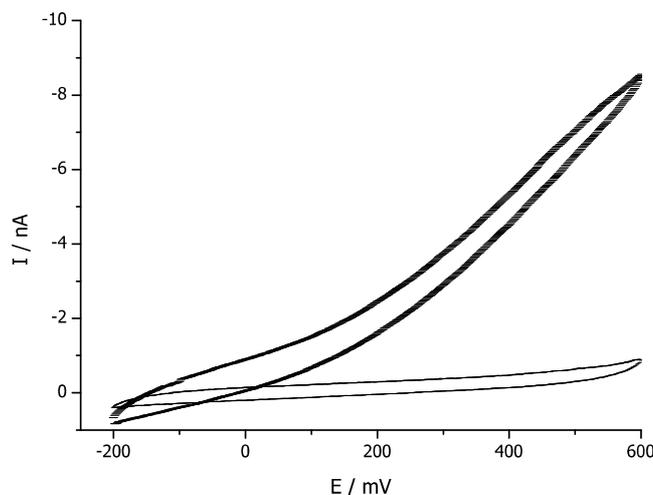


FIGURE III.3.4 – Voltammogrammes cycliques d'une MFNTC non étirée dans une solution de PBS (trait fin) contenant 200  $\mu\text{M}$  de AA (trait épais). 0.1 M, pH 7. Vitesse de balayage :  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Ref. Ag/AgCl.

faible interférence est observée. L'oxydation de la DA est provoquée au potentiel attendu, la détection de la DA en présence d'AA est alors possible. Les MFNTC non étirées semblent donc présenter une sélectivité naturelle vis à vis de la DA.

### III.3.1.3 Discussion

Il a été montré par différents travaux [61, 70] concernant les microélectrodes d'or et de carbone, qu'à pH physiologique, les composés biomoléculaires dotés de groupements amine protoné (DA, sérotonine, norepinephrine, 3-MT) montraient en voltamétrie des pics d'oxydoréduction bien définis, tandis que les autres (épinephrine, DOPAC, AA, acide urique) exemptes de groupement amine protonés, présentaient des VC inertes dans les fenêtres de potentiel considérées. On en conclut que les composés présentant un groupe amine protoné, comme la DA, s'accumule automatiquement à la surface de l'électrode avant même le processus d'oxydation. Le  $\text{pK}_a$  de la DA est égal à 8.87, à pH neutre la DA est donc chargée positivement tandis que l'AA est chargé négativement ( $\text{pK}_a = 4.10$ ). Or les NTC

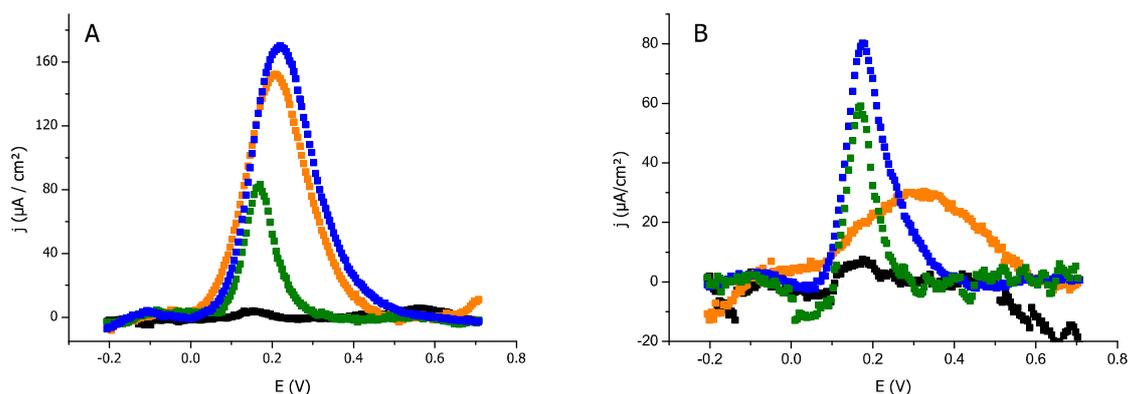


FIGURE III.3.5 – Réponses voltammétriques des MFNTC étirée (A) ou non (B) dans une solution de PBS (0.1 M, pH 7) (noir) contenant 20  $\mu\text{M}$  de DA (vert), 200  $\mu\text{M}$  de AA (orange) ou 20  $\mu\text{M}$  de DA et 200  $\mu\text{M}$  de AA (bleu). Ref. Ag/AgCl.

sont hydrophobes présentant de nombreux défauts topologiques le long de leur structure, principalement causés par des défauts de liaison et des fonctions de surface [41, 71]. Ces défauts constituent des sites réactifs, le plus souvent oxygénés suite au traitement de purification. Des groupes oxydes, hydroxyles et carboxyles sont les plus souvent représentés, ces sites sont favorables à l'adsorption d'espèces cationiques comme la DA, protonée à pH neutre [33, 63].

L'oxydation de la DA à la surface des MFNTC est amorcée par la présence de ces sites réactifs, le groupe amine ( $\text{NH}_3^+$ ) actif de la DA pourrait créer une liaison avec les groupes  $-\text{COO}^-$  présents à la surface des tubes. De plus, il est tout à fait envisageable que la DA aient des interactions de type  $\pi - \pi$  avec les cycles aromatiques constituant les NTC. Ceci n'est pas possible avec l'AA.

Les groupes  $-\text{COO}^-$  présents à la surface des tubes pourraient également créer une barrière électrostatique, reoulant les espèces chargées négativement et notamment l'AA présentant le groupe  $-\text{O}^-$ . La présence de cette barrière électrostatique expliquerait le processus lent et de faible amplitude de l'oxydation de l'AA observé à la surface des MFNTC non étirées. Si l'on considère que cette hypothèse est raisonnablement juste, qu'en est-il alors des

MFNTC étirées? L'oxydation de l'AA à la surface des MFNTC étirées ne semble pas être retardée par d'éventuels phénomènes électrostatiques se produisant à la surface. La nivelation de réactivité pourrait être expliquée par le nombre moins important de sites aromatiques exposés dans le cas des MFNTC étirées. Cependant, à cette question il est difficile d'amener des éléments de réponse et seule une étude plus approfondie sera à même d'apporter des éléments de réponse. Ces premiers résultats sont toutefois prometteurs [72].

### III.3.2 Electrocatalyse du NADH

La régénération du coenzyme nicotinamide adenine dinucleotide (NADH/NAD<sup>+</sup>) à la surface des électrodes est un point clé pour le développement de biocapteurs enzymatiques performants. A l'heure actuelle, environ 5 % de la population des nations industrialisées est victime de diabète, cette constatation provoque naturellement une forte demande en systèmes de détections performants et viables destinés à la détection et quantification de glucose en milieu physiologique [73].

#### III.3.2.1 Biocapteur enzymatique

Le principe des biocapteurs enzymatiques repose sur la reconnaissance sélective et spécifique d'un substrat par une enzyme. En règle générale, chaque enzyme ne transforme qu'un seul type de substrat. Ainsi, l'enzyme ( $ENZ_{ox}$ ) oxyde un substrat particulier, puis sa forme réduite ( $ENZ_{red}$ ) en s'oxydant à l'électrode, fournit un flux d'électrons directement proportionnel à la quantité de substrat oxydé. Néanmoins, le transfert électronique entre l'électrode et l'enzyme est difficilement réalisable du fait de la dénaturation éventuelle de la biomolécule à l'intérieur de la couche diffuse et de la distance importante entre la surface de l'électrode et le site actif de l'enzyme, isolé par sa gangue protéique. Par conséquent, de telles réactions se produisent uniquement à de grands surpotentiels, ce qui est rédhibitoire pour son exploitation dans des systèmes de détection en milieu biologique. Pour diminuer ce surpotentiel, des catalyseurs sont immobilisés à la surface des électrodes, appelés aussi

« médiateurs de transfert d'électrons » ou médiateur redox [74], jouant le rôle de navette d'électrons entre l'enzyme et l'électrode. Ces médiateurs permettent d'augmenter la vitesse de transfert électronique et d'éviter la dénaturation de l'enzyme au contact de l'électrode. Une fois le substrat oxydé, l'enzyme réduite est oxydée par le médiateur rédox qui se réduit à son tour. La forme réduite de ce dernier est elle-même oxydée à la surface de l'électrode et fournit alors un flux d'électrons directement proportionnel à la quantité de substrat ayant réagi avec l'enzyme. Cependant, pour certaines enzymes, cette réaction avec le substrat n'est rendue possible qu'à travers la présence d'une molécule spécifique et de faible poids moléculaire : le coenzyme. Les réactions d'oxydoréduction les plus courantes en milieu biologique font intervenir des coenzymes de deux types : pyridiniques ( $\text{NAD}^+$ ,  $\text{NADP}^+$ ) et flaviniques (FMN, FAD).

Dans cette étude, nous nous intéresserons essentiellement au coenzyme  $\text{NAD}^+/\text{NADH}$  (nicotinamide adenine dinucleotide) et, par conséquent, à la famille des enzymes déshydrogénases à  $\text{NAD}^+$ . Ce coenzyme joue un rôle essentiel dans l'organisme en tant que relais électronique dans de nombreux processus biologiques, notamment dans la respiration cellulaire fournissant l'énergie nécessaire aux nombreuses fonctions vitales [75]. Il intervient dans plus de 300 réactions enzymatiques, ce qui représente plus de 17 % des réactions enzymatiques connues, et en fait un cofacteur majoritaire sur l'ensemble des autres cofacteurs existants (PQQ, Flavines...) [75].

Ainsi l'oxydation électrochimique de la forme réduite du coenzyme (NADH) constitue un grand intérêt dans le développement des biocapteurs, puisqu'il peut se fixer sur un centre actif commun à plus de 300 déshydrogénases. Sa régénération par une électrode permettrait la mise en œuvre de 300 enzymes et le dosage sélectif de leur substrat respectif par ampérométrie. La détection du glucose en présence du coenzyme et de l'enzyme spécifique pour ce substrat (la glucose déshydrogénase (GDH)), se fait par la conception d'une chaîne électrocatalytique à la surface de l'électrode, représentée schématiquement en figure III.3.6.

NADH est oxydé à un potentiel important ( $\approx +800$  mV) à la surface des électrodes de carbone, platine ou or, ce qui constitue le problème majeur à beaucoup d'applications. Les efforts de recherche [76, 77] se focalisent essentiellement sur la réduction du surpotentiel

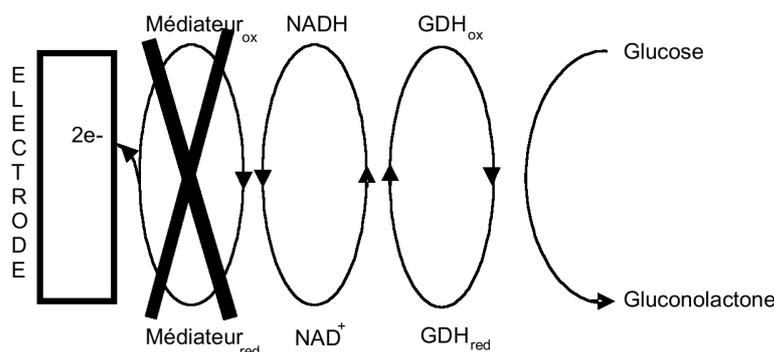


FIGURE III.3.6 – Schéma représentatif du dispositif enzymatique pour la détection du glucose en solution. L'idée ici est de s'affranchir du médiateur rédox habituellement nécessaire dans la conception des biocapteurs enzymatiques.

d'oxydation du NADH afin de concevoir des biocapteurs robustes et fiables fonctionnant à un potentiel le plus faible possible.

Dans ce contexte, plusieurs études ont montré de par le caractère électrocatalytique « exceptionnel » des NTC qu'il était possible d'oxyder NADH à des potentiels raisonnables proche de 0 V (vs Ag/AgCl), à la surface d'électrode composite-NTC [23, 25, 42, 78] ou à la surface d'électrode conventionnelles modifiées par des NTC [28, 54, 79].

En particulier, Wang et al. [55] ont montré qu'à la surface de MFNTC, le processus d'oxydation pour NADH démarrait à +100 mV pour atteindre un courant stationnaire à +400 mV. L'utilisation des NTC permettrait également de fournir un transfert électronique direct entre le centre actif de l'enzyme et la surface de l'électrode grâce à leur structure unidimensionnelle nanométrique [46, 49].

Dans cette étude nous avons voulu caractériser le pouvoir électrocatalytique « intrinsèque » des MFNTC vis à vis de l'électrooxydation de NADH, dans le but de s'affranchir de médiateur rédox pour la conception d'un biocapteur enzymatique de glucose.

Les MFNTC issues de la procédure de fabrication décrite en paragraphe § III.2.2.1 sont passées quelques minutes aux ultrasons, puis rincées. Mise à part cette préparation, les surfaces ne sont nullement modifiées ici.

### III.3.2.2 Résultats & Discussion

Le voltamogramme cyclique (VC) présenté en figure III.3.7 est le comportement d'une MFC vis à vis de l'électrooxydation du coenzyme NADH dans une solution tampon phosphate à pH physiologique. On observe un courant anodique à partir de +550 mV (Ref.Ag/AgCl). La réaction est lente et aucun état stationnaire ne s'établit. Ce comportement est caractéristique de tous les autres matériaux d'électrode et reflète bien l'objectif commun à de nombreuses équipes de recherches : abaisser le surpotentiel et rendre l'oxydation du coenzyme plus facile cinétiquement.

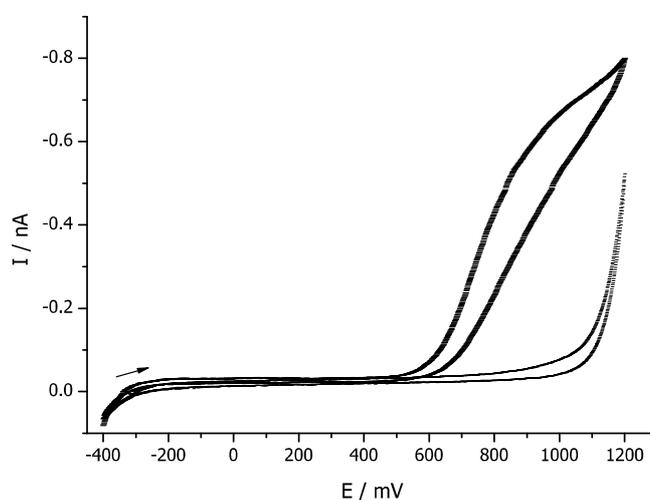


FIGURE III.3.7 – Voltamogrammes cycliques de MFC avant (trait fin) et après (trait épais) addition de 1 mM de NADH. Tampon Tris(0.1 M, pH 8). Vitesse de balayage :  $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Ref.Ag/AgCl.

Des MFNTC ainsi que des MFNTC étirées, ont été introduites de la même façon dans une solution tampon phosphate contenant le coenzyme NADH. Les VC correspondants sont présentés en figure III.3.8. Pour les deux systèmes de MFNTC (étirées ou non), on observe un courant anodique croissant autour de +500 mV. La diminution du surpotentiel d'oxydation du NADH en des valeurs presque nulles, observée majoritairement dans la littérature [55] à travers des systèmes intégrant des NTC, n'est pas observée ici à la surface des MFNTC.

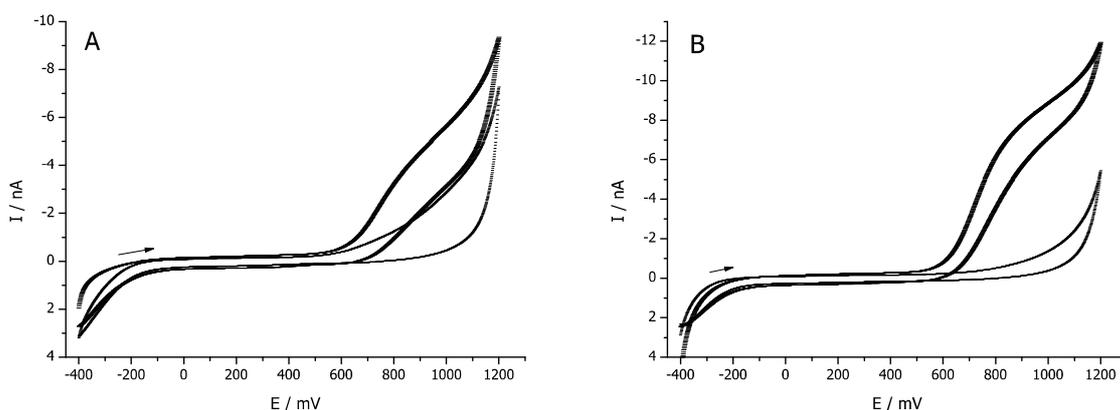


FIGURE III.3.8 – Voltammogrammes cycliques de MFNTC étirée (A) ou non étirée (B), avant (trait fin) et après (trait épais) addition de 1 mM de NADH. Tampon Tris(0.1 M, pH 8). Vitesse de balayage :  $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Ref.Ag/AgCl.

### III.3.2.3 Conclusion

Le comportement intrinsèque des MFNTC a été caractérisé vis à vis de l'électrooxydation du coenzyme NADH. Le gain en potentiel, reporté par d'autres études impliquant des électrodes de NTC, n'est pas observé ici. L'oxydation du NADH à la surface des MFNTC est un processus lent démarrant à des potentiels élevés de  $\approx +500 \text{ mV}$ . Ce constat pourrait s'expliquer par les différences de protocole expérimental employé, le type de tubes utilisé, le traitement de purification et enfin la conception des électrodes.

Dans notre cas, la construction d'un biocapteur enzymatique de glucose nécessite la présence d'un médiateur rédox pour diminuer le surpotentiel d'oxydation du coenzyme. Par la suite, nous proposons une étude sur le comportement électrochimique des MFNTC suite à une modification de leur surface par un catalyseur inorganique ou un catalyseur organique. Nous verrons, que ce dernier est primordial pour la construction de la chaîne électrocatalytique décrite précédemment pour finalement détecter et quantifier le glucose.

## III.4

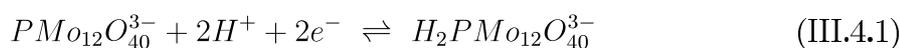
# Modification des MFNTC et construction d'un biocapteur

Nous voulons étudier le comportement des MFNTC comme support pour la construction d'un biocapteur et évaluer l'intérêt à utiliser les NTC comme matériau d'électrode (voir § III.1.3.3). Dans une première partie, nous mettons en évidence les propriétés d'adsorption des MFNTC vis à vis de catalyseurs inorganiques comme les polyoxométalates. Puis dans une deuxième partie, nous présentons l'adsorption de catalyseurs organiques à la surface des MFNTC pour la construction d'un dispositif sensoriel autorisant la détection et la mesure du glucose en milieu biologique.

### III.4.1 Catalyseurs inorganiques : les Polyoxométalates

Les microélectrodes de fibre de NTC (MFNTC) et de fibre de carbone (MFC) ont été modifiées en surface par des molécules inorganiques afin de caractériser leur stabilité et leur activité catalytique en tant que matériau d'électrode. Les polyoxométalates appartiennent à la famille des composants inorganiques d'amas d'oxydes de métaux. Ces molécules sont le sujet de nombreux efforts de recherche [80] du fait de leurs propriétés structurales et électroniques prometteuses pour des applications en catalyse [81] et dans des systèmes

électrochromiques. En particulier, Li et al. [82] ont montré que la combinaison de polyoxométalates et de NTC peut conduire à des améliorations dans le domaine des capteurs composites électrochimiques. Le polyoxométalate utilisé dans cette étude est l'acide phosphomolybdique  $H_3PMo_{12}O_{40}$  (POM) qui s'adsorbe fortement et irréversiblement sur toute surface carbonée et en particulier aux bouts et aux zones de défauts le long des parois des NTC [83, 84]. Les groupes hydroxyles des POM favorisent leur chimisorption. Les POM subissent successivement deux électroréductions réversibles à deux électrons accompagnées d'une protonation aux potentiels respectifs de +0.350 V et +0.2 V (vs Ag/AgCl) :



### III.4.1.1 Modification de surface

#### Technique expérimentale

Avant toute modification de surface, les électrodes sont polies, rincées et passées sous ultrasons quelques minutes afin d'éliminer toutes traces d'impuretés à la surface. L'électrode est ensuite modifiée en surface dans une solution de  $H_2SO_4$  (0.5 M) contenant 5 mM de  $H_3PMo_{12}O_{40}$ . Cette procédure est appelée « adsorption spontanée » et le temps de modification varie de quelques dizaines de minutes à plusieurs heures selon l'activité de la surface à modifier. Dans le but d'accentuer le processus d'adsorption des POM à la surface de l'électrode, le potentiel de l'électrode fût également cyclé entre 0 V et +0.6 V (vs Ag/AgCl) dans la même solution. Cette procédure sera appelée « adsorption forcée ».

#### Résultats

Des MFNTC simple paroi et multi parois ainsi que des MFC ont été modifiées en surface selon les deux procédures décrites précédemment. On obtient, de manière reproductible, les voltammogrammes cycliques (VC) présentés en figure III.4.1.

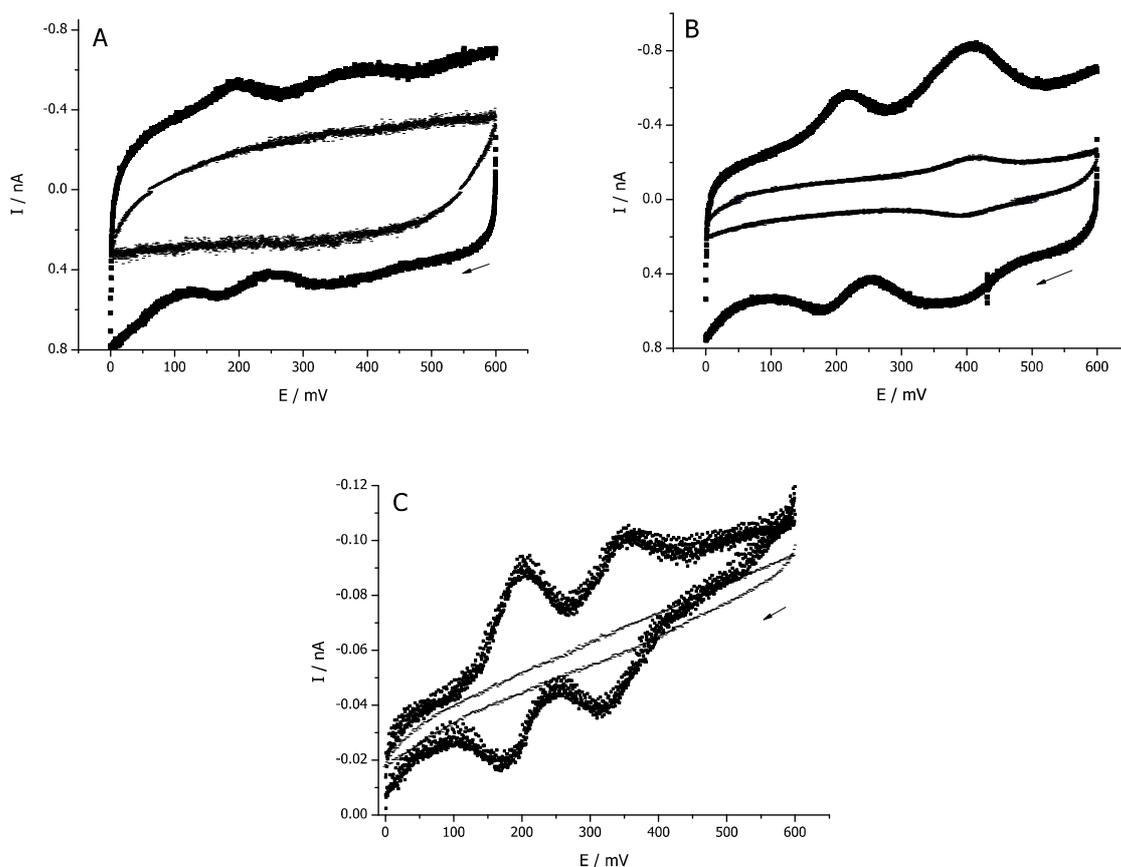


FIGURE III.4.1 – Voltamogrammes cycliques de MFNTC simple paroi (A), multi parois (B) et de MFC (C) avant (trait fin) et après (trait épais) adsorption de POM selon la procédure dite « forcée », dans  $H_2SO_4$  (0.5 M). Vitesse de balayage :  $10\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Ref. Ag/AgCl.

De même, nous avons procédé à la modification en surface des MFNTC étirées simple et multi parois. Le traitement mécanique des fibres de NTC a été effectué selon le procédé d'étirement dit « à chaud » décrit au paragraphe § II.2.2. Les VC obtenus sont présentés en figure III.4.2.

Dans une démarche quantitative, il est possible de mesurer, à partir des VC obtenus, la quantité de molécules adsorbées à la surface de l'électrode avec l'aide de l'équation de Laviron [85] :

$$I_p = \frac{n^2 F^2 A \Gamma v}{4RT} = \frac{nFQv}{4RT}$$

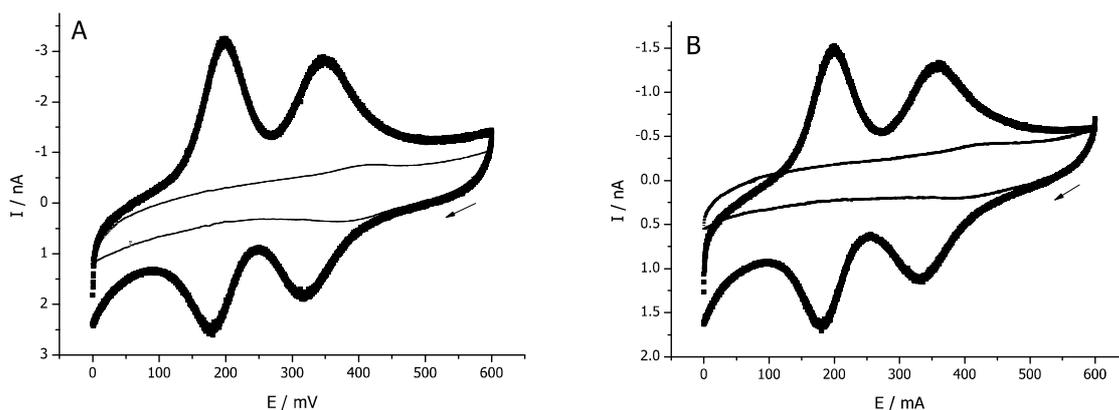


FIGURE III.4.2 – Voltamogrammes cycliques de MFNTC étirée simple paroi (A), multi paroi (B) avant (trait fin) et après (trait épais) modification « spontanée » par les POM, dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0.5 M). Vitesse de balayage :  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Ref.Ag/AgCl.

Le taux de recouvrement  $\Gamma$  exprimé en  $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$  se déduit de la façon suivante :

$$\Gamma = \frac{Q}{nFA} \quad (\text{III.4.3})$$

Où  $A$  ( $\text{cm}^2$ ) est l'aire de la surface,  $Q$  (C) la quantité de charge mesurée à travers l'aire intégrée sous les pics d'adsorption,  $n$  le nombre d'électrons transférés au cours des réactions d'oxydoréduction (ici  $n = 2$ ) et  $F$  la constante de Faraday égale à  $96500 \text{ C}$ .

Le taux de recouvrement théorique  $\Gamma_{theo}$ , correspond à l'adsorption d'une couche monomoléculaire de POM à la surface d'une électrode. Il peut être estimé en faisant l'approximation suivante :

La molécule de POM occupe une surface carrée de  $10.8 \text{ \AA}$  de côté. Ainsi, un arrangement dense de POM adsorbé à la surface d'une électrode devrait amener à  $\Gamma_{theo} = 1.4 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$  au maximum.

La table III.4.1 récapitule les taux de recouvrement mesurés pour chaque type de microélectrode selon une procédure d'adsorption dite « spontanée » ou « forcée ».

TABLE III.4.1 – Taux de recouvrement mesurés sur différent types de microélectrodes.  $\Gamma$  est exprimé en  $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ 

Type de microélectrode	Fibres non étirées		Fibres étirées	
	Spontanée	Forcée	Spontanée	Forcée
MFNTC simple paroi	non défini	$1.21 \cdot 10^{-9}$	$6.49 \cdot 10^{-9}$	$4.73 \cdot 10^{-9}$
MFNTC multi paroi	non défini	$0.7 \cdot 10^{-9}$	$1.32 \cdot 10^{-9}$	$3.02 \cdot 10^{-9}$
MFC	$0.91 \cdot 10^{-9}$			

### Discussion

De manière générale on observe, de part les VC obtenus, une augmentation significative du courant capacitif suite à une adsorption de POM à la surface des MFNTC tandis que ce phénomène n'est pas présent dans le cas des MFC. Ce point sera discuté ultérieurement au paragraphe § III.4.1.2.

Si on compare le taux de recouvrement théorique à ceux calculés pour chaque type de microélectrode, on observe une différence d'un ordre de grandeur environ,  $\Gamma_{theo}$  est inférieur à  $\Gamma_{mes}$ . Ceci s'explique par le fait que la rugosité de la surface de l'électrode n'est pas considérée dans le calcul théorique de  $\Gamma$ , mais seulement une surface lisse.

En ce qui concerne les MFC, les VC présentés en figure III.4.1-C et issus d'une procédure de modification « spontanée », montrent deux pics d'adsorption distincts. Le signal voltamétrique est bruité et un fort courant ohmique s'y superpose. Cette observation est fréquente et reflète une certaine instabilité des MFC après modification de leur surface. Ce point sera discuté ultérieurement.

Dans le cas des MFNTC non étirée, la procédure dite « spontanée » n'aboutie pas à l'observation de pic d'adsorption. Une modification identique sur un temps plus long de 14 h a été effectuée sans apporter de réelles améliorations. Des cycles voltamétriques successifs sont alors enregistrés dans une solution contenant les POM. On favorise l'adsorption des molécules par voie électrostatique à venir rencontrer la surface. On force, de cette manière, l'adsorption des molécules.

Les figures III.4.1-A et III.4.1-B présentent les VC obtenus avant et après modification en surface des MFNTC suivant l'adsorption dite « forcée ». On distingue des pics de réduction et d'oxydation faibles qui autorisent cependant la mesure des taux de recouvrement de la surface des MFNTC non étirées (voir table III.4.1).

Les voltamogrammes cycliques obtenus suite à la modification des surfaces des MFNTC étirées et présentés en figure III.4.2, montrent une nette augmentation de l'amplitude des pics d'adsorption. Étirer les fibres de NTC offrent aux MFNTC une meilleure capacité d'adsorption. Les NTC sont des matériaux anisotropes présentant de meilleures propriétés lorsqu'ils sont organisés en une structure orientée. L'étirement des fibres améliore l'orientation des tubes selon un axe privilégié. En favorisant cette orientation, on exploite au mieux les propriétés électroniques des NTC. De plus, l'étirement des fibres à plusieurs centaines de % peut entraîner une augmentation significative de leur surface spécifique (voir paragraphe § II.2.2 et § III.2.3.2).

Pour résumer, les MFC et les MFNTC non étirées présentent des taux de recouvrement similaires d'environ  $1.10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Pour atteindre ces valeurs, la procédure de modification de surface « forcée » est nécessaire.

Les MFNTC étirées présentent quant à elles de meilleurs taux de recouvrement à l'issue d'une adsorption dite « spontanée » que les MFNTC non étirées. Une augmentation d'un facteur 6 pour les MFNTC simple paroi et d'un facteur 3 pour les MFNTC multi parois est observée. Dans ce cas, il n'est pas nécessaire de forcer les molécules à s'adsorber, la réactivité de surface des MFNTC étirées est suffisante pour favoriser cette adsorption. Effectivement, des modifications de surface « forcées » ont été effectuées sur les MFNTC étirées, sans apporter une augmentation significative des taux de recouvrements.

## Conclusion

L'adsorption de polyoxométalates à la surface des MFNTC est vérifiée. L'utilisation de ces nouvelles microélectrodes constituée à 100 % de NTC pourrait être avantageuse,

comparé à celles des MFC, en terme de surface spécifique développée. Le comportement des MFNTC vis à vis de l'adsorption de POM est contrôlé par deux facteurs :

- le type de NTC utilisé (simple ou multi parois) et,
- le traitement mécanique d'étirement des fibres de NTC, induisant l'amélioration des propriétés électroniques du matériau et l'augmentation de l'aire de la surface spécifique de l'électrode.

L'avantage de pouvoir traiter, modifier et restructurer les fibres de NTC apporte un intérêt certain à ce nouveau type de microélectrodes. Les caractéristiques peuvent être maîtrisées et adaptées à leurs applications. Les MFNTC apportent de réels gains en performance, comparées à celles déjà existantes sur le marché, les MFC en particulier.

### III.4.1.2 Tumescence de surface

Les signaux voltamétriques présentés en figures III.4.1 et figure III.4.2, montrent une augmentation considérable du courant capacitif suite à l'adsorption des POM à la surface des MFNTC. Si l'on procède à une désorption de ces molécules, l'amplitude du courant capacitif reste la même. Or une augmentation du courant capacitif signifie une augmentation de la surface spécifique de l'électrode. Dans notre cas, l'adsorption et la désorption de POM à la surface des MFNTC augmenteraient leur surface spécifique. Afin de mettre en évidence ce phénomène, des cycles successifs d'adsorption et de désorption de POM ont été réalisés à la surface des MFNTC.

#### Procédure expérimentale

Les MFNTC sont modifiées en surface selon la procédure dite « spontanée » décrite précédemment au paragraphe § III.4.1.1. Puis une étape de désorption des molécules est effectuée par hydrolyse des POM. Les MFNTC sont trempées quelques dizaines de minutes dans une solution à pH 8 avant d'être rincée à l'eau pure. Ce cycle d'adsorption et de désorption des POM est répété plusieurs fois. La capacité électrique est mesurée par voltamétrie cyclique au potentiel +0.4 V (vs Ag/AgCl), avant chaque nouveau cycle.

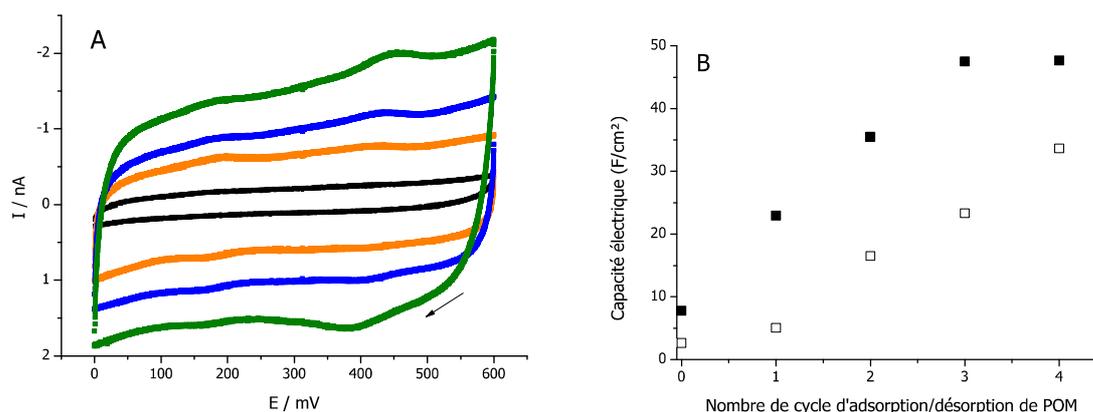


FIGURE III.4.3 – (A) Voltammogrammes cycliques d'une MFNTC simple paroi avant (noir), puis suite à une 2<sup>e</sup> (orange), 3<sup>e</sup> (bleu) et 4<sup>e</sup> (vert) adsorption/désorption de POM. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.5 M). Vitesse de balayage : 10 mV · s<sup>-1</sup>. Ref. Ag/AgCl. (B) Évolution de la capacité électrique d'une MFNTC simple paroi (carré noir) et multi parois (carré blanc) en fonction du nombre de cycle d'adsorption/désorption de POM.

## Résultats

Cinq cycles consécutifs d'adsorption/désorption de POM ont été réalisés à la surface de MFNTC simple paroi (voir fig. III.4.3) et multi parois (non représentés ici). Les capacités électriques mesurées sont récapitulées dans la table III.4.2.

On observe une augmentation du courant capacitif après chaque cycle d'adsorption et de désorption de POM. Suite à quatre cycles successifs, la capacité électrique des MFNTC est augmentée d'un facteur 11 pour les simple paroi et d'un facteur 20 pour les multi paroi. Il existe cependant une limite à partir de laquelle la capacité n'augmente plus, typiquement à partir de 4 ou 5 cycles d'adsorption/désorption.

Note : Les signaux peuvent faire apparaître, au fur et à mesure des cycles d'adsorption et de désorption consécutifs, des pics résiduels de très faible amplitude, aux potentiels rédox des POM. Ceci indique que des molécules resteraient confinées à la surface des MFNTC en des endroits apparemment difficilement accessibles pour une hydrolyse totale des POM. Même si la durée de la procédure de désorption est prolongée, l'observation de ces pics subsiste. Cependant, l'amplitude des pics d'adsorption précédemment observés à travers les VCs présentés en figures III.4.1 et III.4.2, nous permet d'affirmer que seule une infime quantité de molécules reste présente en des endroits très confinés. Ce qui peut être considéré comme étant négligeable.

TABLE III.4.2 – Capacité électrique des MFNTC simple paroi et multi parois avant, puis suite à un premier et à un cinquième cycle d'adsorption/désorption de POM, exprimée en  $\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Type de microélectrode	Capacité électrique initiale	Capacité électrique suite au 1 <sup>er</sup> cycle	Capacité électrique suite au 5 <sup>e</sup> cycle
MFNTC simple paroi	4.4	7.8	47.7
MFNTC multi paroi	1.6	2.7	33.7
MFC	0.6		

### Discussion

L'adsorption et la désorption de POM à la surface des MFNTC n'est pas sans conséquence sur l'état de surface de l'électrode. La surface des MFNTC subit une action de la part de ces molécules provoquant une augmentation significative du courant capacitif. L'aire développée serait donc plus importante. Une étude récente de Rohlfing et al. [86] concernant la préparation et la caractérisation de feuillets de graphène en utilisant des POM, montre que ces derniers exfolient partiellement les structures graphitiques hautement orientées. Ce phénomène résulterait du processus naturel connu de forte chimisorption des polyoxométalates sur le carbone. Un phénomène similaire pourrait également se produire dans le cas des MFNTC. Le POM adsorbé puis désorbé à la surface des MFNTC contribuerait à une *exfoliation partielle* des faisceaux de NTC et créerait de cette manière une plus grande surface spécifique.

Afin de mettre en évidence cette éventuelle exfoliation des faisceaux de NTC suite à un traitement au POM, des caractérisations par spectroscopie Raman ont été réalisées en collaboration avec E. Anglaret du Laboratoire des Colloïdes, Verres et Nanomatériaux (LCVN) de l'Université de Montpellier. La spectroscopie Raman est une technique fiable et très utilisée dans le domaine des NTC, elle permet d'obtenir une information précise sur la structure et le mode de structuration des NTC, la présence de défauts ou de dopants par exemple. Les NTC selon leur nature, leur chiralité, leur rayon ont une signature très distincte et très reproductible en résonance Raman.

Malheureusement, aucune information concernant une éventuelle exfoliation n'a pu être mise en évidence dû, principalement, à un manque de reproductibilité de part les différents spectres acquis, et une grande difficulté à repérer les sections des MFNTC. Cette étude n'a pu amener d'éléments pertinents à la compréhension du phénomène lié au traitement par les POM.

En parallèle, plusieurs séries de MFNTC traitées ou non au POM par des cycles d'adsorption/désorption, ont été observées en MEB et les clichés présentés en figure III.4.4 et III.4.5 sont représentatifs de ceux généralement obtenus.

L'observation comparative de ces clichés nous renseigne sur l'état de surface des MFNTC. Suite à une adsorption et désorption de POM (voir fig. III.4.5), on observe la formation d'une multitude d'arborescences à la surface des MFNTC. Il est évident que ces arborescences ne sont pas présentes avant traitement (voir fig. III.4.4). Elles pourraient résulter d'une exfoliation partielle des faisceaux de NTC suite à une intercalation des POM lors de leur adsorption à la surface des MFNTC.

Lors de la désorption des POM, les faisceaux restent partiellement exfoliés en solution puis lorsque l'on sèche la surface (pour effectuer des observations MEB, par exemple), les NTC se réorganisent en faisceaux « structurés » formant ainsi de fines arborescences.

Notons que lorsqu'une MFNTC traitée au POM est exposée plusieurs heures à l'air, elle présentera un courant capacitif diminué par rapport à celui mesuré directement après le traitement. Ce phénomène peut-être dû à une réagrégation partielle des NTC lors du séchage. Le courant capacitif obtenu suite au traitement sera rétabli seulement après quelques cycles dans l'électrolyte, le temps de « regonfler » à nouveau la surface de la MFNTC. On observe également le même phénomène à la surface de MFNTC étirées. Les clichés MEB obtenus avant et après adsorption et désorption de POM sont présentés en figure III.4.6 et figure III.4.7.

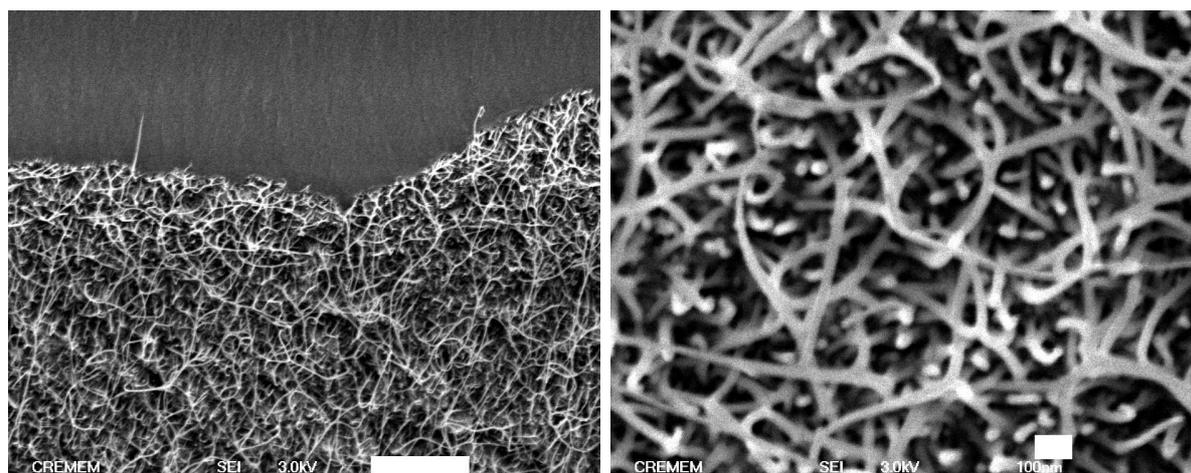


FIGURE III.4.4 – Clichés de MEB d'une MFNTC simple paroi. Échelles : 1  $\mu\text{m}$ , 100 nm.

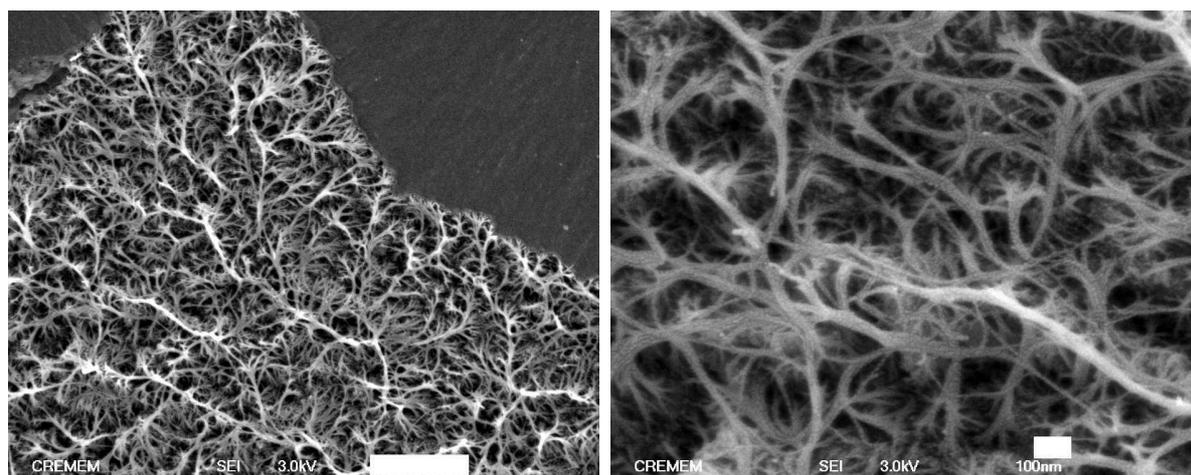


FIGURE III.4.5 – Clichés de MEB d'une MFNTC simple paroi suite à une adsorption puis une désorption de POM. Échelles : 1  $\mu\text{m}$ , 100 nm.

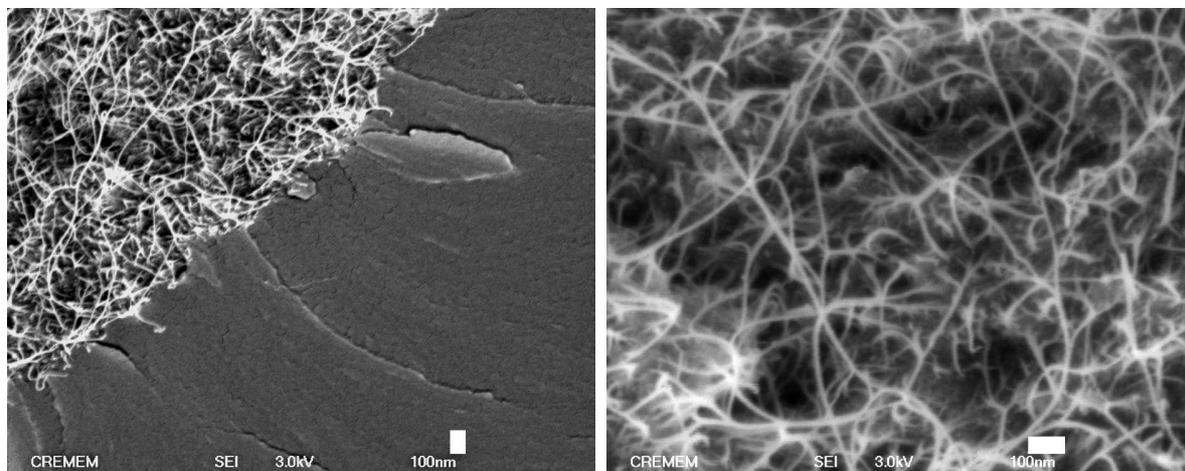


FIGURE III.4.6 – Clichés de MEB d'une MFNTC simple paroi étirée à 500%. Échelle : 100 nm.

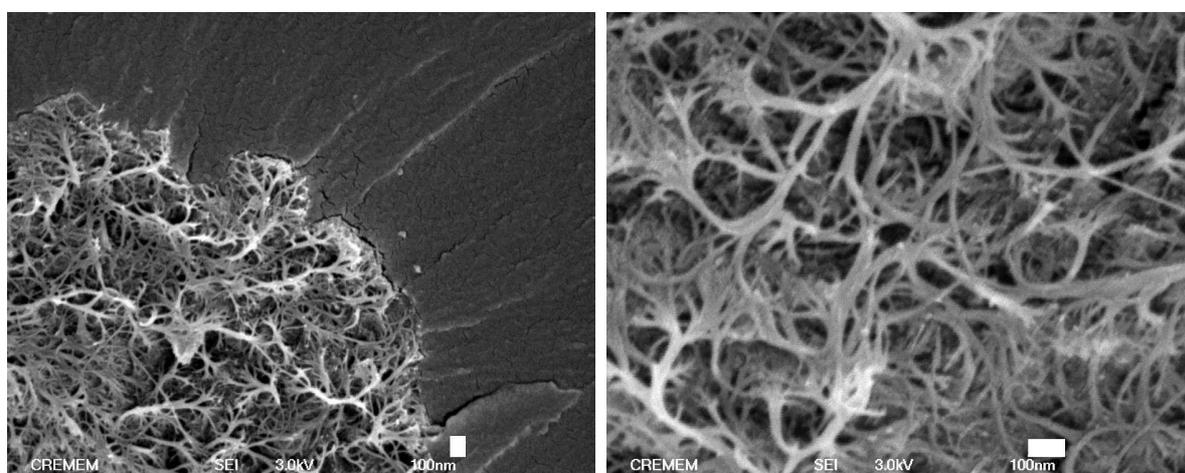


FIGURE III.4.7 – Clichés de MEB d'une MFNTC simple paroi étirée à 500% suite à une adsorption puis une désorption de POM. Échelle : 100 nm.

### Conclusion

L'adsorption et la désorption de POM à la surface des MFNTC entraîne de manière très reproductible une augmentation significative et irréversible de leur surface spécifique. Cette augmentation résulte d'une *exfoliation partielle* des faisceaux de NTC engendrée par l'intercalation de POM dans les sites interstitiels inter NTC. Ce phénomène est très intéressant lorsque l'on tente de développer des outils analytiques aux grandes surfaces spécifiques.

Nous mettons en valeur ce phénomène pour la conception de nouveaux types de MFNTC. Dans ce qui suit, nous profitons des propriétés des MFNTC pour l'adsorption de catalyseurs organiques et la construction d'un dispositif sensoriel permettant de détecter et de doser le glucose.

## III.4.2 Adsorption de catalyseurs organiques et biocapteur enzymatique

Dans cette étude, nous avons caractérisé les performances des MFNTC lorsque celles-ci sont modifiées en surface par un catalyseur organique. Ceci nous a mené à concevoir un dispositif enzymatique modèle autorisant la détection du glucose via l'électrooxydation et la régénération du nicotinamide adenine dinucleotide (NADH/NAD<sup>+</sup>). Le principe de fonctionnement des biocapteurs enzymatiques et le défi à relever quant à leur conception ont été discutés précédemment au paragraphe § III.3.2.1. La régénération de ce coenzyme est un point important pour le développement de biocapteurs enzymatiques performants [87] et le catalyseur organique utilisé ici est particulièrement bien adapté à cet objectif. Nous avons mis en parallèle les performances des MFNTC avec celles de microélectrodes traditionnelles de fibre de carbone (MFC), pour essayer d'identifier l'apport que peuvent offrir les NTC dans la conception de biocapteurs enzymatiques entre autres.

### III.4.2.1 Catalyseur organique et médiateur rédox : la Trinitrofluorénone

NADH est oxydé à un potentiel important ( $\approx +800$  mV) à la surface des électrodes de carbone, platine ou or, ce qui constitue le problème majeur à beaucoup d'applications. Les efforts de recherche [76, 77] se focalisent essentiellement sur la réduction du surpotentiel d'oxydation du NADH afin de concevoir des biocapteurs robustes et fiables fonctionnant à des potentiels plus faibles.

Les travaux de Mano et al. [88, 89] sur la famille des nitrofluorénones ont permis d'élaborer un des médiateurs redox les plus performants à l'heure actuelle en terme de stabilité, de cinétique et de constante de transfert de charge, pour l'électrooxydation du NADH à un surpotentiel fortement réduit. Nous utilisons dans cette étude le médiateur tri (2,4,7)-nitro-9-fluorénone, dont les performances semblent les plus optimisées pour l'oxydation

du NADH et la construction d'une chaîne électrocatalytique permettant la détection et le dosage du glucose.

**Procédure expérimentale de modification de surface et processus électrochimique mis en jeu.**

Les MFNTC sont polies, rincées abondamment, mises sous ultrasons et séchées. Après avoir effectué un cycle de potentiel dans une solution tampon Tris à pH 8, la microélectrode est introduite quelques dizaines de minutes dans une solution de Tétrahydrofurane (THF) contenant le médiateur à 6 mM avant d'être rincée à l'eau. Le rinçage permet d'éliminer le solvant miscible à l'eau et de conserver une couche moléculaire insoluble adsorbée à la surface de l'électrode.

La figure III.4.8 montre le voltamogramme cyclique (VC) d'une MFCNT modifiée en surface par le 2,4,7-trinitro-9-fluorenone. Le premier cycle en balayage fait apparaître des pics de réduction irréversible successifs à  $-315$  mV,  $-450$  mV et  $-620$  mV correspondant aux transformations des trois groupes nitro ( $-\text{NO}_2$ ) en hydroxylamine ( $-\text{NHOH}$ ), selon l'équation suivante :



Lors du retour en potentiel, on observe la réoxydation de l'hydroxylamine en groupe nitroso ( $-\text{NO}$ ) dans une zone comprise entre  $-100$  mV et  $0$  V. Le second cycle et les cycles suivants font apparaître un signal redox réversible établi dans la même zone de potentiel, correspondant aux trois couples redox nitroso/hydroxylamine ( $-\text{NO}/-\text{NHOH}$ ). L'équilibre est décrit par l'équation :



Les couples redox nitroso/hydroxylamine adsorbés à la surface de l'électrode engendrent individuellement des processus de réduction et d'oxydation à deux électrons et deux protons (voir eq. III.4.5). Ces processus sont particulièrement bien adaptés dans l'électrooxydation

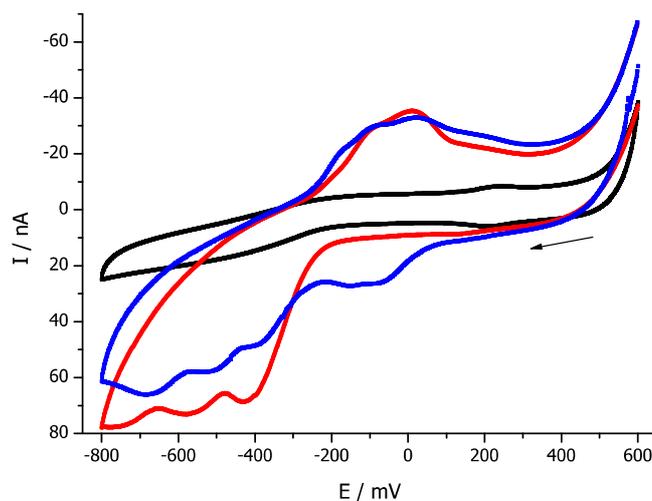
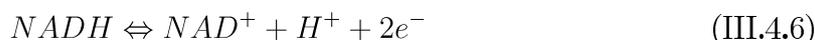


FIGURE III.4.8 – Voltammogrammes cycliques d'une MFNTC avant (noir) et après (rouge) adsorption de 2,4,7-trinitro-9-fluorenone à la surface. Le premier VC (rouge) montre l'activation des trois groupes nitro, le second VC (bleu) puis les suivants (non représentés) révèlent la présence du couple redox nitroso/hydroxylamine. Tampon Tris (0.1 M, pH 8). Vitesse de balayage :  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Ref.Ag/AgCl.

du NADH, dont l'équilibre est décrit par l'équation III.4.7, car ce dernier nécessite un transfert à deux électrons.



La 2,4,7-trinitro-9-fluorénone est un médiateur de choix pour l'électrooxydation du NADH et cette oxydation est provoquée à un potentiel quasiment nul, diminué d'environ 800 mV par rapport à une électrode non modifiée (voir fig. III.3.8).

Les travaux de Mano et al. ont montré que l'activation d'un seul groupe nitro est suffisante et même préférable pour une électrocatalyse rapide.

Dans la suite de l'étude, un seul groupe nitro sera activé en réduisant la fenêtre de potentiel à  $[-315 \text{ mV}, +600 \text{ mV}]$ . Les MFC et différents types de MFNTC seront caractérisées vis à vis de l'adsorption de la trinitrofluorénone. Certaines fibres de NTC seront aussi traitées mécaniquement selon le procédé d'étirement dit « à chaud » décrit au paragraphe § II.2.2.

## Résultats

Le voltamogramme cyclique présenté en figure III.4.9 met en évidence un pic redox correspondant à la transformation du premier groupe nitro en un couple redox réversible nitroso/hydroxylamine. L'allure du pic nous indique l'existence d'une mono couche moléculaire adsorbée à la surface de l'électrode. Connaissant les dimensions de la molécule de 2,4,7-trinitro-9-fluorenone (environ  $15 \text{ \AA} \times 11 \text{ \AA}$ ), il est possible d'estimer un taux de recouvrement théorique correspondant à la formation d'une couche monomoléculaire à la surface de l'électrode,  $\Gamma_{tho} \approx 1.2 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Le taux de recouvrement des molécules à la surface de l'électrode est quantifié selon la méthode présentée au paragraphe § III.4.1.1, utilisant l'équation de Laviron (eq. III.4.3). À noter que le transfert de charge considéré ici est un processus à deux électrons. Les taux de recouvrement mesurés sur différents types de microélectrodes sont présentés dans la table III.4.3.

TABLE III.4.3 – Taux de recouvrement  $\Gamma$  mesuré sur différents types de microélectrode suite à l'adsorption de 2,4,7-trinitro-9-fluorenone et activation d'un seul groupe nitro.

Type de microélectrode	Taux de recouvrement $\Gamma$ en $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$
MFC	$0.6 \cdot 10^{-9}$
MFNTC simple paroi	$5 \cdot 10^{-9}$
MFNTC multi paroi	$3 \cdot 10^{-9}$
MFNTC étirée simple paroi	$10 \cdot 10^{-9}$

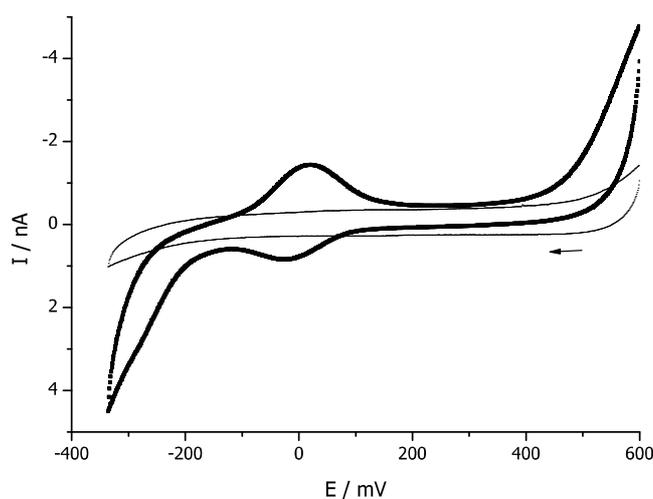


FIGURE III.4.9 – Voltamogrammes cycliques de MFNTC simple paroi avant (trait fin) et après (trait épais) adsorption 2,4,7-trinitro-9-fluorenone et activation du premier groupe nitro, dans un tampon TRIS (0.1 M, pH 8). Vitesse de balayage :  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Ref. Ag/AgCl.

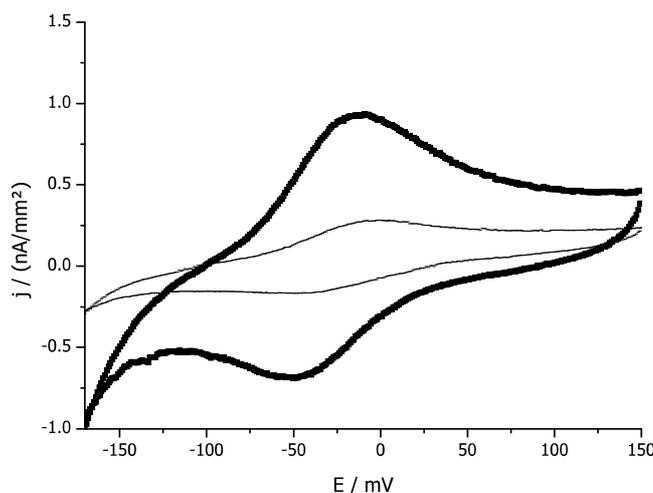


FIGURE III.4.10 – Densité de courant de MFNTC simple paroi étirée (trait épais) ou non (trait fin) après adsorption de 2,4,7-trinitro-9-fluorenone en leur surface et activation du premier groupe nitro. Tampon TRIS (0.1 M, pH 8). Vitesse de balayage :  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Ref.Ag/AgCl.

### Discussion

L'adsorption du médiateur à la surface des MFNTC est très reproductible et on observe des pics redox bien établis et réversibles (voir fig. III.4.9). D'une façon générale, les taux de recouvrement sont nettement supérieurs (un ordre de grandeur) à celui calculé théoriquement. Ceci peut être expliqué, de la même manière que précédemment (dans le cas des POM), par l'existence d'une rugosité de surface non considérée dans le calcul théorique. Par rapport aux taux de recouvrement mesurés à la surface des MFC (voir table III.4.3), on note une augmentation de  $\Gamma$  d'un ordre de grandeur pour les MFNTC simple paroi et d'un facteur 5 environ pour les MFNTC multi parois. On observe une augmentation de plus d'un ordre de grandeur pour les MFNTC étirées, soit une amélioration d'un facteur deux par rapport aux MFNTC simple paroi non traitées mécaniquement. La figure III.4.10 présente les pics d'adsorption du médiateur à la surface d'une MFNTC étirée ou non, est illustre l'augmentation de  $\Gamma$  mesurée.

L'adsorption d'un catalyseur organique à la surface des MFNTC est vérifiée. Ces micro-électrodes peuvent se montrer intéressantes en adsorption comparées à des microélectrodes

traditionnelles comme les MFC. Cette observation déjà discutée au paragraphe (§ III.2.4) à travers les clichés MEB (voir fig. III.2.9 et fig. III.2.8) mais également démontrée en paragraphe (§ III.4.1.1) par l'adsorption de POM, est une nouvelle fois confirmée ici. Les MFNTC développent une surface spécifique nettement plus importante que les MFC. Cette surface spécifique peut être aussi rendue plus importante en traitant mécaniquement les fibres de NTC.

L'adsorption des tri (2,4,7)-nitro-9-fluorénone à la surface des MFC est extrêmement délicate et non reproductible. Il est difficile d'observer pour chaque échantillon modifié un pic rédox bien établi et stable. L'adsorption du médiateur à la surface des MFC n'est pas fiable.

Par la suite, nous voulons vérifier que l'adsorption de ce médiateur redox à la surface des électrodes provoque effectivement la régénération de la coenzyme et ce à un potentiel quasiment nul. Étant donné le caractère non reproductible de l'adsorption du médiateur à la surface des MFC, il fût difficile de mettre en œuvre ce type d'électrode.

### III.4.2.2 Oxydation électrocatalytique du NADH

L'activité du médiateur adsorbé à la surface des MFNTC peut être rapidement vérifiée si l'on ajoute à la solution tampon une certaine quantité de NADH.

#### Mesures

La figure III.4.11 présente le voltamogramme cyclique (VC) caractéristique obtenu après addition de 3 mM de NADH. On observe une augmentation brutale du courant d'oxydation à partir de  $-100$  mV (vs Ag/AgCl) pour atteindre un courant quasi-stationnaire à  $\approx 0$  V (vs Ag/AgCl). Les molécules adsorbées à la surface de la MFNTC sont actives d'un point de vue catalytique, car l'oxydation du NADH, normalement provoquée à des potentiels supérieurs à  $+500$  mV (vs Ag/AgCl) à la surface d'électrodes non modifiées, est ici provoquée aux alentours de  $-10$  mV (vs Ag/AgCl).

À différentes concentrations en NADH, l'intensité électrocatalytique a été mesurée et une courbe de calibration fût construite pour des MFNTC simple paroi et des MFNTC étirée simple paroi (voir fig. III.4.12).

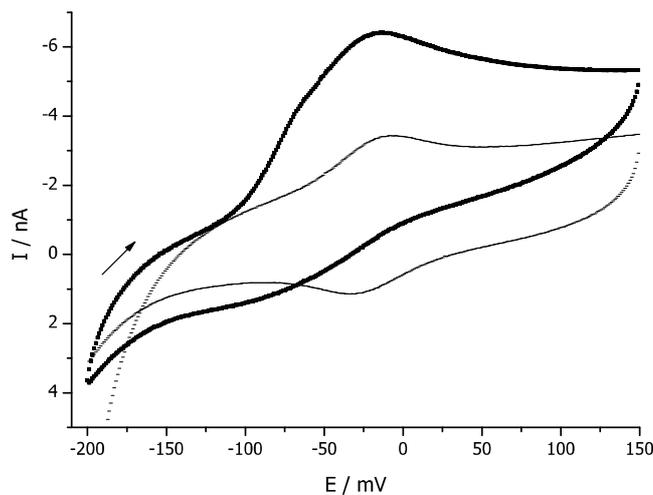


FIGURE III.4.11 – Voltamogrammes cycliques de MFNTC étirée simple paroi modifiée en surface par 2,4,7-trinitro-9-fluorenone, avant (trait fin) et après (trait épais) ajout de 3 mM de NADH. Tampon TRIS (0.1 M, pH 8). Vitesse de balayage :  $5\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Ref.Ag/AgCl.

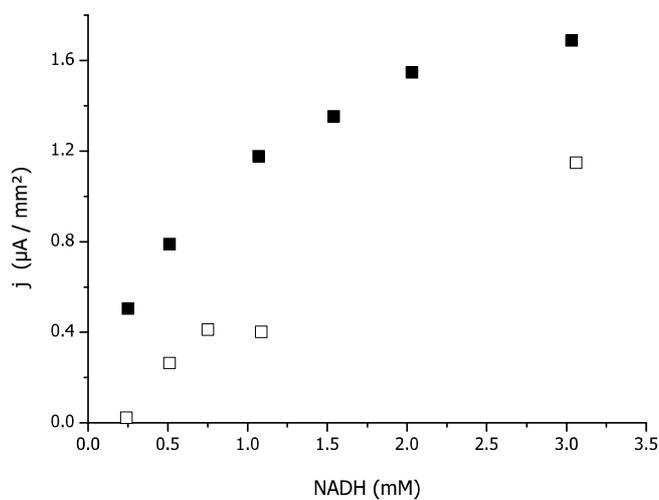


FIGURE III.4.12 – Courbes de calibration du NADH d'une MFNTC simple paroi (carré ouvert) et d'une MFNTC étirée simple paroi (carré noir).

## Discussion

On remarque que les MFNTC non étirées présentent un comportement beaucoup moins stable et reproductible vis à vis du dosage du NADH que les MFNTC étirées. Le traitement mécanique effectué sur les fibres de NTC, améliore la stabilité de l'électrode mais également sa sensibilité. Les courbes de calibration présentent un transfert électronique meilleur entre le médiateur et la microélectrode. L'électrooxydation du NADH est plus efficace et le courant catalytique est augmenté d'un facteur 2.

La suite de l'étude concerne l'élaboration d'un dispositif enzymatique modèle basé sur la régénération du coenzyme  $NAD^+$  à la surface des MFNTC, pour la détection et le dosage sélectif du glucose en solution.

### III.4.2.3 Détection du glucose

Avant d'envisager la construction d'un biocapteur, nous devons nous assurer que le  $NAD^+$  formé lors de l'électrooxydation de NADH est capable d'assurer la connection électrique entre le médiateur et l'enzyme (voir fig. III.4.13). Pour cela les microélectrodes sont modifiées en surface par le médiateur rédox selon la procédure décrite au paragraphe § III.4.2.1. Puis, le substrat, l'enzyme et la forme oxydée du coenzyme sont ajoutés à l'électrolyte support. Pour effectuer la détection du glucose, nous avons choisi l'enzyme glucose déshydrogénase (GDH) provenant d'une source *Bacillus megaterium* ayant une activité de 50 à 150 unités par mg. Cette enzyme catalyse l'oxydation du D-glucose en gluconolactone selon la réaction suivante :



*Note : L'activité enzymatique est habituellement exprimée en « unité ». Ces dernières représentent la quantité d'enzyme nécessaire pour la transformation d'une micromole de substrat par minute et selon des conditions spécifiquement définies.*

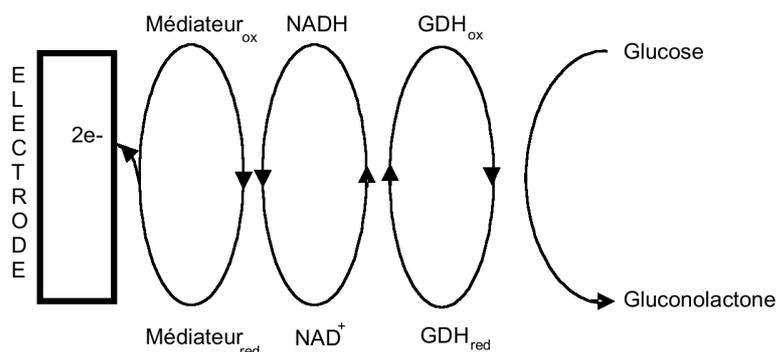


FIGURE III.4.13 – Schéma représentatif de la chaîne électrocatalytique permettant de concevoir un biocapteur de glucose à la surface d’une électrode.

### Mesures & discussions

La figure III.4.14 présente le voltamogramme cyclique (VC) d’une MFNTC modifiée en surface par le tri (2,4,7)-nitro-9-fluorenone dans une solution tampon contenant la forme oxydée du coenzyme  $\text{NAD}^+$ , l’enzyme GDH et des concentrations variables de glucose. On observe une augmentation significative du courant d’oxydation après addition du glucose. De cette manière, on vérifie que le courant d’oxydation est lié à la présence de glucose. L’enzyme joue bien son rôle de catalyseur pour l’oxydation du glucose en gluconolactone. On vérifie également que la chaîne électrocatalytique, présentée en figure III.4.13, fonctionne à la surface des MFNTC.

En augmentant la concentration de glucose dans la solution, le courant catalytique croît. Cela confirme que le  $\text{NAD}^+$  généré à la surface de l’électrode est électrochimiquement actif et que le signal d’oxydation est directement relié à la concentration de glucose.

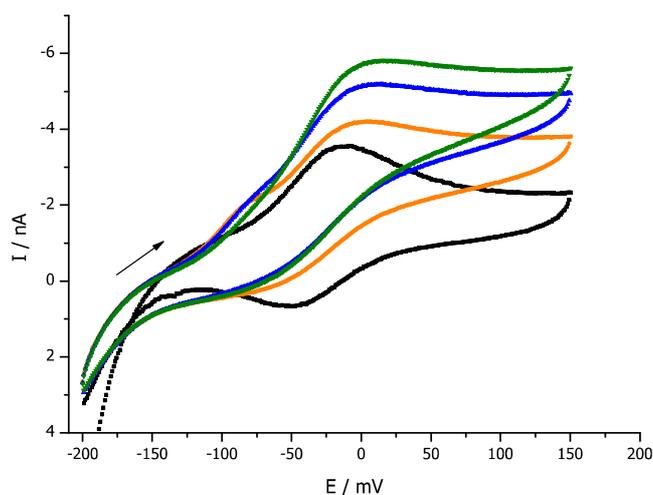
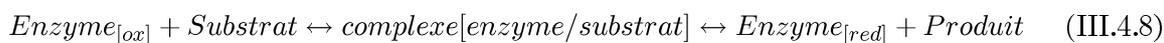


FIGURE III.4.14 – Voltamogrammes cycliques de MFNTC modifiée en surface par 2,4,7-trinitro-9-fluorenone dans une solution tampon TRIS (pH 8, 0.1 M) contenant 1 mM de  $\text{NAD}^+$  et 10 unités de GDH avant (noir) et après addition de 2 mM (orange), 6 mM (bleu) et 12 mM (vert) de glucose. Vitesse de balayage :  $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Ref.Ag/AgCl.

Note : La cinétique des réactions enzymatiques est gouvernée par la formation d'un complexe enzyme/substrat intermédiaire avant la formation du produit final, selon l'équation suivante :



La vitesse de la réaction est donc régie par la vitesse de complexation [enzyme/substrat] et la cinétique de décomposition de ce complexe. À vitesse maximale, lorsque l'enzyme se trouve à concentration constante, un phénomène de saturation apparaît. L'enzyme se trouve uniquement sous la forme de complexe [enzyme/substrat] dans le milieu et la concentration en enzyme devient le facteur limitant la réaction. Cette cinétique est appelée cinétique de Michaelis-Menten et décrit les cinétiques des réactions catalysées par des enzymes.

La concentration en coenzyme doit être également bien adaptée pour que la régénération de l'enzyme ne devienne alors le processus limitant. Le ratio [coenzyme]/[enzyme] est un paramètre à ne pas négliger pour la caractérisation des réactions enzymatiques [76].

Nous avons fixé pour cette étude un rapport [coenzyme]/[enzyme] raisonnable de 1 mM de NAD<sup>+</sup> et 10 unités de GDH, déjà expérimenté sur d'autres dispositif intégrant des électrodes de carbone vitreux. Il serait bien évidemment possible de générer de plus grands courants catalytiques et d'aboutir ainsi à une plus grande sensibilité si le ratio [NAD<sup>+</sup>]/[enzyme] était optimisé. Cependant, nous sommes restés dans la démarche pragmatique consistant à vérifier que la chaîne électrocatalytique fonctionne à la surface des MFNTC. Et nous avons focalisé notre intérêt sur l'optimisation du matériau d'électrode en lui-même.

### **Comportement électrocatalytique des MFNTC étirées.**

Précédemment, nous avons observé une réelle amélioration des performances des MFNTC lorsque les fibres de NTC sont traitées mécaniquement : meilleure adsorption du médiateur à leur surface et plus grande stabilité lors de l'oxydation du NADH. La figure III.4.15 présente les courbes de calibration établies à l'aide de MFNTC traitées mécaniquement ou non. Le comportement instable des MFNTC non traitées est observé une nouvelle fois, tandis que les MFNTC dont les fibres ont été étirées présentent un comportement caractéristique

d'une cinétique de Michaelis-Menten [90]. Une relation linéaire entre la densité de courant catalytique et la concentration de glucose est observée pour des concentrations allant jusqu'à 10 mM. Ce comportement couvre une plage de concentrations significative pour des applications médicales. De plus, comme il a été mentionné précédemment, il serait possible d'accéder à des plages de concentrations plus grandes avec un ratio [coenzyme]/[enzyme] optimisé. Toutefois, la constante de Michaelis  $K_m$  peut nous apporter une bonne indication sur les performances des MFNTC étant donné qu'elle décrit l'affinité de l'enzyme pour le substrat.  $K_m$  est la concentration en substrat correspondant à la moitié de la vitesse maximale de la réaction atteinte à saturation. Plus  $K_m$  est grand, plus son affinité avec le substrat est diminuée. D'après les courbes de calibration établies en figure III.4.15, on mesure  $K_m = 3$  mM et l'établissement du plateau stationnaire se fait à un courant catalytique maximale  $j_{max} = 0.94 \mu\text{A} \cdot \text{mm}^{-2}$ . On note dans la littérature, des valeurs apparentes de  $K_m$  comprises entre 1 mM et 8 mM suivant le pré-traitement des électrodes, le médiateur rédox utilisé et la nature des interactions avec la surface [91].  $j_{max}$  est dépendant de la cinétique de la réaction mais également de la nature de l'électrode c'est à dire l'interface électrode/électrolyte. C'est pourquoi, il est assez difficile de faire une confrontation directe avec les valeurs citées dans d'autres études.

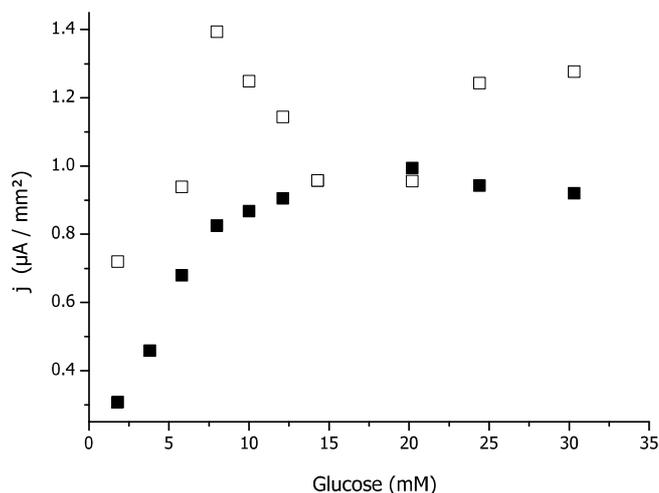


FIGURE III.4.15 – Courbes de calibration du glucose de MFNTC simple paroi traitée mécaniquement (carré noir) ou non (carré ouvert). Les MFNTC étirées présentent une cinétique de Michaelis-Menten tandis que les MFNTC présentent un comportement très instable.

### Comportement électrocatalytique des MFNTC étirées et « gonflées ».

Une autre voie d'optimisation des MFNTC a été empruntée. L'étude sur la modification de surface des MFNTC via les catalyseurs inorganiques POM, développée au paragraphe § III.4.1.2, a montré des phénomènes pouvant se révéler intéressants dans le développement de capteur enzymatique. Notamment, l'augmentation de l'aire de la surface active de la microélectrode après un traitement au POM. Pour cela, nous avons procédé au « gonflement » de la surface des MFNTC avant de les caractériser en tant que dispositifs enzymatiques pour la détection du glucose.

**Procédure expérimentale** Les MFNTC traitées mécaniquement ont été introduites plusieurs heures dans une solution de POM à 5 mM ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0.5 M). Les MFNTC sont par la suite plongées quelques dizaines de minutes dans une solution à pH 8 afin d'hydrolyser et désorber les molécules de la surface des microélectrodes. La figure III.4.16 montre les voltamogrammes cycliques caractéristiques de MFNTC étirée avant et après traitement au POM. Dans cet exemple, la capacité électrique initiale de  $7.4 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$  est augmentée d'un facteur 3 pour atteindre finalement après traitement  $22.2 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

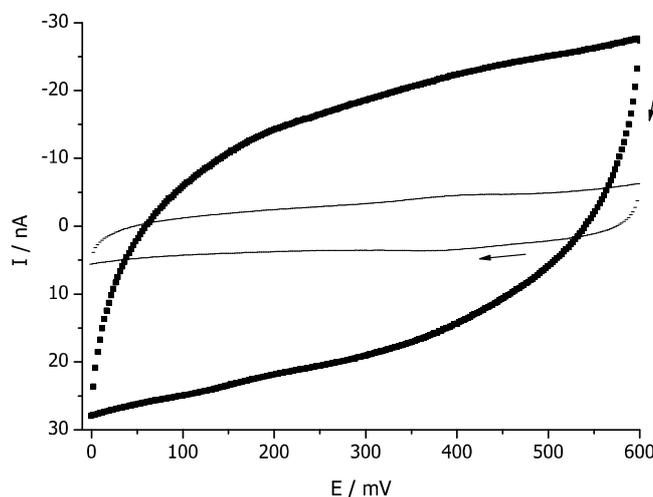


FIGURE III.4.16 – Voltamogrammes cycliques de MFNTC simple paroi traitée mécaniquement avant (trait fin) et après (trait épais) adsorption/désorption de  $\text{PMo}_{12}$  à la surface de l'électrode, dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0.5 M). Vitesse de balayage :  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Ref. Ag/AgCl.

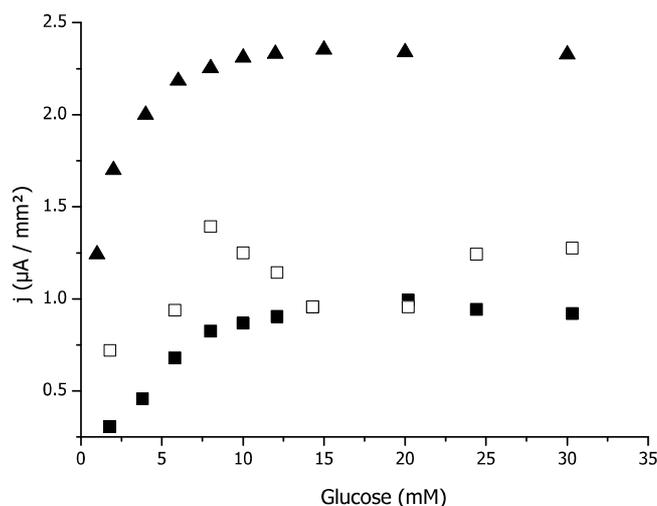


FIGURE III.4.17 – Courbes de calibration du glucose de MFNTC simple paroi non traité (carré ouvert), traitée mécaniquement uniquement (carré noir) et, traitée mécaniquement puis aux POM (triangle noir).

Suite à ce traitement, les MFNTC sont modifiées en surface par le tri (2,4,7)-nitro-9-fluorénone puis plongées dans une solution tampon contenant la forme oxydée du coenzyme ( $\text{NAD}^+$ ), l'enzyme GDH et le glucose. On observe en voltamétrie cyclique la vague d'oxydation du glucose similaire à la figure III.4.14. Puis pour différentes concentrations en glucose, nous construisons une courbe de calibration que nous superposons aux courbes déjà relevées précédemment. La figure III.4.17 présente les courbes de calibration représentatives du comportement des MFNTC suivant le traitement d'optimisation effectué.

Une relation linéaire entre la densité de courant catalytique et la concentration de glucose est observée pour des concentration allant jusqu'à 3 mM. Ce domaine de linéarité est diminué par rapport aux MFNTC étirées mais reste optimisable par un meilleur ratio [coenzyme]/[enzyme]. Le traitement aux POM apporte essentiellement une plus grande sensibilité. Pour une plage de concentration identique, la densité de courant catalytique est plus importante ( $j_{max} = 2.37 \mu\text{A} \cdot \text{mm}^2$ ) et la stabilité des signaux est conservée. On calcule, pour les MFNTC traitées mécaniquement puis traitées aux POM, une constante de Michaelis-Menten,  $K_m = 1 \text{ mM}$ , améliorée par rapport à celle relevée aux MFNTC traitée mécaniquement ( $K_m = 3 \text{ mM}$ ).

### III.4.3 Conclusion

Dans cette étude, nous avons montré que les MFNTC se prêtent bien au développement de biocapteurs [92].

L'adsorption de tous les constituants de la chaîne (médiateur, coenzyme, enzyme) à la surface de l'électrode, pour la construction du biocapteur de glucose, n'a pas été réalisée. L'objectif essentiel fût la caractérisation du matériau d'électrode en tant que tel et le bénéfice apporté de part son utilisation. Nous avons démontré que le principe de détection était réalisable et que la chaîne électrocatalytique fonctionnait à la surface des MFNTC. Les fibres de NTC sont un nouveau type de matériau d'électrode dont la structure contrôlée peut être modulée pour apporter de meilleures performances aux microélectrodes en terme de stabilité et de sensibilité. Les MFNTC étirées présentent une plus grande stabilité en adsorption et le traitement supplémentaire au POM apporte un accroissement en sensibilité. Ces propriétés sont supérieures à celles des MFC étant donné qu'aucune adsorption du médiateur redox n'a été observé à la surface de ces dernières. Il devient ainsi évident que les NTC présentent un intérêt en tant que nouveau matériau d'électrode.



# Références bibliographiques

- [1] J. Bard and R. Faulkner. *Electrochemical methods - Fundamentals and applications*. John Wiley et Sons, Somerset, New Jersey, U.S.A, second edition, 2001.
- [2] H.H. Girault. *Électrochimie physique et analytique*. Presses polytechniques et universitaires romandes, 2001.
- [3] K.B. Oldham. Steady-state voltammetry at microelectrodes of arbitrary shape. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 323(1-2) :53–76, 1992.
- [4] Z. Galus. *Fundamentals of Electrochemical Analysis*. E.Horwood and polish scientific publishers PWN, New York, second revised edition, 1994.
- [5] K. Stulík, C. Amatore, K. Holub, V. Marecek, and W. Kutner. Microelectrodes. definitions, characterization, and applications (technical report). *Pure and Applied Chemistry*, 78(8) :1483, 2000.
- [6] J.B. Cooper, A.M. Bond, and K.B. Oldham. Microelectrode studies without supporting electrolyte - model and experimental comparison for singly and multiply charged ions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 331(1-2) :877–895, 1992.
- [7] E.R. Travis and R.M. Wightman. Spatio-temporal resolution of exocytosis from individual cells. *Annual Review of Biophysics and Biomolecular Structure*, 27 :77–103, 1998.
- [8] R.A. Clark, S.E. Zerby, and A.G. Ewing. Electrochemistry in neuronal microenvironments. In A.J. Bard and I. Rubinstein, editors, *Electroanalytical Chemistry*, volume 20, pages 227–294. Marcel Dekker, New York, 1998.

- [9] D. Michael, E.R. Travis, and R.M. Wightman. Color images for fast-scan cv. *Analytical Chemistry*, 70(17) :586A–592A, 1998.
- [10] F. Bedioui and N. Villeneuve. Electrochemical nitric oxide sensors for biological samples - principle, selected examples and applications. *Electroanalysis*, 15(1) :5–18, 2003.
- [11] A.J. Bard, F.R.F. Fan, D.T. Pierce, P.R. Unwin, D.O. Wipf, and F.M. Zhou. Chemical imaging of surfaces with the scanning electrochemical microscope. *Science*, 254(5028) :68–74, 1991.
- [12] E. Fitzer, W. Schaefer, and S. Yamada. The formation of glasslike carbon by pyrolysis of polyfurfuryl alcohol and phenolic resin. *Carbon*, 7 :643–648, 1969.
- [13] P.J. Britto, K.S.V. Santhanam, and P.M. Ajayan. Carbon nanotube electrode for oxidation of dopamine. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 41(1) :121–125, 1996.
- [14] B.S. Sherigara, W. Kutner, and F. D’Souza. Electrocatalytic properties and sensor applications of fullerenes and carbon nanotubes. *Electroanalysis*, 15(9) :753–772, 2003.
- [15] J.J. Gooding. Nanostructuring electrodes with carbon nanotubes : A review on electrochemistry and applications for sensing. *Electrochimica Acta*, 50(15) :3049–3060, 2005.
- [16] A. Merkoci, M. Pumera, X. Llopis, B. Perez, M. del Valle, and S. Alegret. New materials for electrochemical sensing vi : Carbon nanotubes. *Trends in Analytical Chemistry*, 24(9) :826–838, 2005.
- [17] J.K. Campbell, L. Sun, and R.M. Crooks. Electrochemistry using single carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 121(15) :3779–3780, 1999.
- [18] M. Sagnes, J.M. Broto, B. Raquet, C. Vieu, V. Conedera, P. Dubreuil, T. Ondarcuhu, C. Laurent, and E. Flahaut. Nanodevices for correlated electrical transport and structural investigation of individual carbon nanotubes. *Microelectronic Engineering*, 73-74 :689–694, 2004.
- [19] Z. Yao, C.L. Kane, and C. Dekker. High-field electrical transport in single-wall carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 84(13) :2941, 2000.

- [20] I. Heller, J. Kong, H.A. Heering, K.A. Williams, S.G. Lemay, and C. Dekker. Individual single-walled carbon nanotubes as nanoelectrodes for electrochemistry. *Nano Letters*, 5(1) :137–142, 2005.
- [21] H.R. Byon and H.C. Choi. Network single-walled carbon nanotube-field effect transistors (swnt-fets) with increased schottky contact area for highly sensitive biosensor applications. *Journal of the American Chemical Society*, 128(7) :2188–2189, 2006.
- [22] A. Star, E. Tu, J. Niemann, J.C.P. Gabriel, C.S. Joiner, and C. Valcke. Label-free detection of dna hybridization using carbon nanotube network field-effect transistors. *Proceeding of the National Academy of Science USA*, 103(4) :921–926, 2006.
- [23] F. Valentini, A. Amine, S. Orlanducci, M.L. Terranova, and G. Palleschi. Carbon nanotube purification : Preparation and characterization of carbon nanotube paste electrodes. *Analytical Chemistry*, 75(20) :5413–5421, 2003.
- [24] M.D. Rubianes and G.A. Rivas. Carbon nanotubes paste electrode. *Electrochemistry Communications*, 5(8) :689–694, 2003.
- [25] G.A. Rivas, M.D. Rubianes, M.L. Pedano, N.F. Ferreyra, G.L. Luque, M.C. Rodriguez, and S.A. Miscoria. Carbon nanotubes paste electrodes. a new alternative for the development of electrochemical sensors. *Electroanalysis*, 19(7-8) :823–831, 2007.
- [26] F. Valentini, S. Orlanducci, M.L. Terranova, A. Amine, and G. Palleschi. Carbon nanotubes as electrode materials for the assembling of new electrochemical biosensors. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 100(1-2) :117–125, 2004.
- [27] H. Luo, Z. Shi, N. Li, Z. Gu, and Q. Zhuang. Investigation of the electrochemical and electrocatalytic behavior of single-wall carbon nanotube film on a glassy carbon electrode. *Analytical Chemistry*, 73(5) :915–920, 2001.
- [28] M. Musameh, J. Wang, A. Merkoci, and Y. Lin. Low-potential stable nadh detection at carbon-nanotube-modified glassy carbon electrodes. *Electrochemistry Communications*, 4(10) :743, 2002.
- [29] A.G. Krivenko, V.I. Matyushenko, E.V. Stenina, L.N. Sviridova, A.V. Krestinin, G.I. Zvereva, V.A. Kurmaz, A.G. Ryabenko, S.N. Dmitriev, and V.A. Skuratov. Peculiarities of the electrochemical behavior of carbon nanotubes paste electrodes. *Electrochemistry Communications*, 4(10) :743, 2002.

- liarities of the electrochemical behavior of modified electrodes containing single-wall carbon nanotubes. *Electrochemistry Communications*, 7(2) :199, 2005.
- [30] J. Liu, A. Chou, W. Rahmat, M.N. Paddon-Row, and J.J. Gooding. Achieving direct electrical connection to glucose oxidase using aligned single walled carbon nanotube arrays. *Electroanalysis*, 17(1) :38–46, 2005.
- [31] J.J. Gooding, R. Wibowo, J.Q. Liu, W. Yang, D. Losic, S. Orbons, F.J. Mearns, J.G. Shapter, and D.B. Hibbert. Protein electrochemistry using aligned carbon nanotube arrays. *Journal of the American Chemical Society*, 125(30) :9006–9007, 2003.
- [32] Y. Zhang, Y. Pan, S. Su, L. Zhang, S. Li, and M. Shao. A novel functionalized single-wall carbon nanotube modified electrode and its application in determination of dopamine and uric acid in the presence of high concentrations of ascorbic acid. *Electroanalysis*, 19(16) :1695–1701, 2007.
- [33] F.G. Valentini, E. Palleschi, S. Lopez Morales, E. Orlanducci, M. Tamburri, and L. Terranova. Functionalized single-walled carbon nanotubes modified microsensors for the selective response of epinephrine in presence of ascorbic acid. *Electroanalysis*, 19(7-8) :859–869, 2007.
- [34] J. Koehne, J. Li, A.M. Cassell, H. Chen, Q. Ye, H.T. Ng, J. Han, and M. Meyyappan. The fabrication and electrochemical characterization of carbon nanotube nanoelectrode arrays. *Journal of Materials Chemistry*, 14 :676–684, 2004.
- [35] F. Valentini, S. Orlanducci, E. Tamburri, M.L. Terranova, A. Curulli, and G. Palleschi. Single-walled carbon nanotubes on tungsten wires : A new class of microelectrochemical sensors. *Electroanalysis*, 17(1) :28–37, 2005.
- [36] X.J. Huang, H.S. Im, O. Yarimaga, J.H. Kim, D.Y. Jang, D.H. Lee, H.S. Kim, and Y.K. Choi. Electrochemical behavior of needle-like and forest-like single-walled carbon nanotube electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 594(1) :27–34, 2006.
- [37] M. Kaempgen and S. Roth. Ultra microelectrodes from mwcnt bundles. *Synthetic Metals*, 152(1-3) :353, 2005.

- [38] K. Wang, H.A. Fishman, H. Dai, and J.S. Harris. Neural stimulation with a carbon nanotube microelectrode array. *Nano Letters*, 6(9) :2043–2048, 2006.
- [39] C. Cantalini, L. Valentini, I. Armentano, J.M. Kenny, L. Lozzi, and S. Santucci. Carbon nanotubes as new materials for gas sensing applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(6) :1405–1408, 2004.
- [40] S.N. Kim, J.F. Rusling, and F. Papadimitrakopoulos. Carbon nanotubes for electronic and electrochemical detection of biomolecules. *Advanced Materials*, 19(20) :3214–3228, 2007.
- [41] R.R. Moore, C.E. Banks, and R.G. Compton. Basal plane pyrolytic graphite modified electrodes : Comparison of carbon nanotubes and graphite powder as electrocatalysts. *Analytical Chemistry*, 76(10) :2677–2682, 2004.
- [42] J. Wang and M. Musameh. Carbon nanotube/teflon composite electrochemical sensors and biosensors. *Analytical Chemistry*, 75(9) :2075–2079, 2003.
- [43] J. Wang, M. Musameh, and Y. Lin. Solubilization of carbon nanotubes by nafion toward the preparation of amperometric biosensors. *Journal of american chemical society*, 125(9) :2408–2409, 2003.
- [44] K. Balasubramanian and M. Burghard. Biosensors based on carbon nanotubes. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 385(3) :452, 2006.
- [45] Y. Yun, Z. Dong, V. Shanov, W.R. Heineman, H.B. Halsall, A. Bhattacharya, L. Conforti, R.K. Narayan, W.S. Ball, and M.J. Schulz. Nanotube electrodes and biosensors. *Nano Today*, 2(6) :30–37, 2007.
- [46] E. Katz and I. Willner. Biomolecule-functionalized carbon nanotubes : Applications in nanobioelectronics. *Chemical & Physical Chemistry*, 5(8) :1084–1104, 2004.
- [47] B.R. Azamian, J.J. Davis, K.S. Coleman, C.B. Bagshaw, and M.L.H. Green. Bioelectrochemical single-walled carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 124(43) :12664–12665, 2002.
- [48] R.N. Adams. Probing brain : Chemistry with electroanalytical. *Analytical Chemistry*, 48(14) :1130A–1138A, 1976.

- [49] A. Guiseppi-Elie, C. Lei, and R.H. Baughman. Direct electron transfer of glucose oxidase on carbon nanotubes. *Journal of Nanotechnology*, 13(5) :559–564, 2002.
- [50] C.E. Banks, A. Crossley, C. Salter, S.J. Wilkins, and R.G. Compton. Carbon nanotubes contain metal impurities which are responsible for the 'electrocatalysis' seen at some nanotube-modified electrodes. *Angewandte Chemie*, 45(16) :2533–2537, 2006.
- [51] J.M. Nugent, K.S.V. Santhanam, A. Rubio, and P.M. Ajayan. Fast electron transfer kinetics on multiwalled carbon nanotube microbundle electrodes. *Nano Letters*, 1(2) :87–91, 2001.
- [52] J. Li, A M. Cassell, L. Delzeit, J. Han, and M. Meyyappan. Novel three-dimensional electrodes : Electrochemical properties of carbon nanotube ensembles. *Journal of Physical Chemistry B*, 106 :9299–9305, 2002.
- [53] J.N. Barisci, G.G. Wallace, and R.H. Baughman. Electrochemical studies of single-wall carbon nanotubes in aqueous solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 488(2) :92–98, 2000.
- [54] M. Musameh, N.S. Lawrence, and J. Wang. Electrochemical activation of carbon nanotubes. *Electrochemistry Communications*, 7(1) :14, 2005.
- [55] J. Wang, R.P. Deo, P. Poulin, and M. Mangey. Carbon nanotube fiber microelectrodes. *Journal of the American Chemical Society*, 125(48) :14706–14707, 2003.
- [56] X. Zhang and B. Ogorevc. Poly(tetrafluoroethylene) film housing of carbon fibers using capillary-pull technology for one-stage fabrication of carbon disk ultramicroelectrodes and their characterization. *Analytical Chemistry*, 70(8) :1646–1651, 1998.
- [57] L. Viry, Derré A., P. Garrigue, N. Sojic, P. Poulin, and A. Kuhn. Carbon nanotube fiber microelectrodes : Design, characterization, and optimization. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 7 :3373–3377, 2007.
- [58] B.D. Bath, D.J. Michael, B.J. Trafton, J.D. Joseph, P.L. Runnels, and R.M. Wightman. Subsecond adsorption and desorption of dopamine at carbon-fiber microelectrodes. *Analytical Chemistry*, 72(24) :5994–6002, 2000.

- [59] J.A. Stamford. In vivo voltammetry : Promise and perspective. *Brain Research Reviews*, 10(2) :119–135, 1985.
- [60] K.T. Kawagoe and R.M. Wightman. Characterization of amperometry for in-vivo measurement of dopamine dynamics in the rat-brain. *Talanta*, 41(6) :865–874, 1994.
- [61] M.K. Zachek, A. Hermans, R.M. Wightman, and G.S. McCarty. Electrochemical dopamine detection : Comparing gold and carbon fiber microelectrodes using background subtracted fast scan cyclic voltammetry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 614(1-2) :113–120, 2008.
- [62] F. Gonon, C. Fombarlet, M. Buda, and J.F. Pujol. Electrochemical treatment of pyrolytic carbon fiber electrodes. *Analytical Chemistry*, 53 :1386–1389, 1981.
- [63] A. Dalmia, C.C. Liu, and R.F. Savinell. Electrochemical behavior of gold electrodes modified with self-assembled monolayers with an acidic end group for selective detection of dopamine. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 430(1-2) :205–214, 1997.
- [64] F. Malem and D. Mandler. Self-assembled monolayers in electroanalytical chemistry : application of .omega.-mercapto carboxylic acid monolayers for the electrochemical detection of dopamine in the presence of a high concentration of ascorbic acid. *Analytical chemistry*, 65(1) :37–41, 1993.
- [65] A. Suzuki, T.A. Ivandini, K. Yoshimi, A. Fujishima, G. Oyama, T. Nakazato, N. Hattori, S. Kitazawa, and Y. Einaga. Fabrication, characterization, and application of boron-doped diamond microelectrodes for in vivo dopamine detection. *Analytical Chemistry*, 79(22) :8608–8615, 2007.
- [66] G. Alarcon-Angeles, S. Corona-Avendano, M. Palomar-Pardave, A. Rojas-Hernandez, M. Romero-Romo, and M.T. Ramirez-Silva. Selective electrochemical determination of dopamine in the presence of ascorbic acid using sodium dodecyl sulfate micelles as masking agent. *Electrochimica Acta*, 53(6) :3013–3020, 2008.
- [67] L. Lin, J. Chen, H. Yao, Y. Chen, Y. Zheng, and X. Lin. Simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid and uric acid at poly (evans blue) modified glassy carbon electrode. *Bioelectrochemistry*, 73(1) :11–17, 2008.

- [68] M. Zhang, K. Gong, H. Zhang, and L. Mao. Layer-by-layer assembled carbon nanotubes for selective determination of dopamine in the presence of ascorbic acid. *Biosensors and Bioelectronics*, 20(7) :1270–1276, 2005.
- [69] Y. Zhao, Y. Gao, D. Zhan, H. Liu, Q. Zhao, Y. Kou, Y. Shao, M. Li, Q. Zhuang, and Z. Zhu. Selective detection of dopamine in the presence of ascorbic acid and uric acid by a carbon nanotubes-ionic liquid gel modified electrode. *Talanta*, 66(1) :51–57, 2005.
- [70] M. Heien, P.E.M. Phillips, G.D. Stuber, A.T. Seipel, and R.M. Wightman. Overoxidation of carbon-fiber microelectrodes enhances dopamine adsorption and increases sensitivity. *Analyst*, 128(12) :1413–1419, 2003.
- [71] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348) :56–58, 1991.
- [72] L. Viry, A. Derré, P. Poulin, and A. Kuhn. Controlled discrimination between dopamine and ascorbic acid using carbon nanotube fiber microelectrodes. *Soumis*, 2008.
- [73] J. Wang. Electrochemical glucose biosensors. *Chem. Rev.*, 108(2) :814–825, 2008.
- [74] E. Simon and P.N. Bartlett. *Modified electrodes for the oxidation of NADH*. Marcel Dekker : J.F. Rusling, 2002.
- [75] H.B. White. *Evolution of coenzymes and the origin of pyridine nucleotides*. Academic Press, New York, 1982.
- [76] I. Katakis and E. Dominguez. Catalytic electrooxidation of nadh for dehydrogenase amperometric biosensors. *Microchimica Acta*, 126(1) :11–32, 1997.
- [77] M.J. Lobo, A.J. Miranda, and P. Tunon. Amperometric biosensors based on nad(p)-dependent dehydrogenase enzymes. *Electroanalysis*, 9(3) :191–202, 1997.
- [78] M. Zhang, A. Smith, and W. Gorski. Carbon nanotube-chitosan system for electrochemical sensing based on dehydrogenase enzymes. *Analytical Chemistry*, 76(17) :5045–5050, 2004.

- [79] N.S. Lawrence and J. Wang. Chemical adsorption of phenothiazine dyes onto carbon nanotubes : Toward the low potential detection of nadh. *Electrochemistry Communications*, 8(1) :71, 2006.
- [80] A. Muller, F. Peters, M.T. Pope, and D. Gatteschi. Special issue on polyoxometalates polyoxometalates : very large clusters - nanoscale magnets. *Chemical Reviews*, 98(1) :1–390, 1998.
- [81] D. Pan, J. Chen, W. Tao, L. Nie, and S. Yao. Polyoxometalate-modified carbon nanotubes : New catalyst support for methanol electro-oxidation. *Langmuir*, 22(13) :5872–5876, 2006.
- [82] Z. Li, J. Chen, D. Pan, W. Tao, L. Nie, and S. Yao. A sensitive amperometric bromate sensor based on multi-walled carbon nanotubes/phosphomolybdic acid composite film. *Electrochimica Acta*, 51(20) :4255, 2006.
- [83] Z. Kang, Y. Wang, E. Wang, S. Lian, L. Gao, W. You, C. Hu, and L. Xu. Polyoxometalates nanoparticles : synthesis, characterization and carbon nanotube modification. *Solid State Communications*, 129(9) :559, 2004.
- [84] C. Warakulwit, J. Majimel, M.H. Delville, P. Garrigue, J. Limtrakul, and A. Kuhn. Controlled purification, solubilisation and cutting of carbon nanotubes using phosphomolybdic acid. *Journal of Materials Chemistry*, 18 :4056–4061, 2008.
- [85] E. Laviron. The use of linear potential sweep voltammetry and of a.c. voltammetry for the study of the surface electrochemical reaction of strongly adsorbed systems and of redox modified electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 100 :263–270, 1979.
- [86] D.F. Rohlifing and A. Kuhn. Preparation and characterization of polyoxometalate-modified carbon nanosheets. *Carbon*, 44 :1942, 2006.
- [87] L. Gorton and E. Dominguez. *NAD<sup>+</sup>/NADH Electrochemistry*, volume 9. A.J.Bard : Wiley-VCH, 2001.
- [88] N. Mano and A. Kuhn. Immobilized nitro-fluorenone derivatives as electrocatalysts for nadh oxidation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 477(1) :79–88, 1999.

- [89] N. Mano and A. Kuhn. Electrodes modified with nitrofluorenone derivatives as a basis for new biosensors. *Biosensors and Bioelectronics*, 16(9-12) :653–660, 2001.
- [90] D.J. Williams. *Biochemistry*. Gower Medical Publishing, 1988.
- [91] E.J. D’Costa, I.J. Higgins, and A.P.F. Turner. Quinoprotein glucose dehydrogenase and its application in an amperometric glucose sensor. *Biosensors*, 2(2) :71–87, 1986.
- [92] L. Viry, A. Derré, P. Garrigue, N. Sojic, P. Poulin, and A. Kuhn. Optimized carbon nanotube fiber microelectrodes as potential analytical tools. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 389(2) :499–505, 2007.

## Quatrième chapitre

# Actionneurs de fibre de Nanotubes de Carbone



## IV.1

# Généralités & État de l'Art

Un actionneur est un dispositif qui sous une stimulation (en température, de nature électrique ou autres) exerce une action mécanique. Les premiers actionneurs et les plus communément utilisés sont de loin les moteurs électriques et à combustion. Cependant notre intérêt ici ne se porte pas sur les moteurs mais sur les matériaux dits « actionneurs » et particulièrement les actionneurs électromécaniques capables de convertir une énergie électrique en une énergie mécanique. Ce type de matériau répond à un signal électrique par une variation de ses dimensions pour générer une force et/ou une déformation. De manière générale, les années 1980 marquent le début de l'engouement pour la conception de systèmes « intelligents » et le développement de robots autres que pour des applications industrielles. Plus rapides et performants, légers, précis et de taille réduite, les matériaux actionneurs depuis, ne cessent d'évoluer et de nouveaux apparaissent. Certains sont présents sur le marché depuis plus de 40 ans, d'autres y préparent leur entrée. Des outils microchirurgicaux au développement du prochain muscle artificiel, des manipulateurs d'objets à l'échelle nanométrique aux futurs robots biomimétiques [1], ce domaine de recherche très excitant ouvre chaque jour de nouvelles voies d'applications. Nous proposons de présenter de manière non exhaustive, ce qu'a pu être le développement et l'émergence de ces matériaux. En se limitant aux matériaux actionneurs les plus connus et les plus étudiés, nous ten-

terons de dresser un état de l'art de la technologie actuelle avant de nous intéresser plus spécifiquement aux actionneurs de nanotubes de carbone.

### IV.1.1 Les actionneurs d'aujourd'hui et de demain

**Les piezocéramiques** sont des matériaux qui sous l'application d'un champ électrique s'allongent ou se rétractent par effet piézoélectrique dit « inverse ». Le début des années 1980 marque l'apogée des matériaux « piézo » bien que le phénomène physique ait été découvert il y a plus d'un siècle par Pierre et Jacques Curie en 1880.

La technologie aboutie et disponible sur le marché [2] permet, aujourd'hui, aux meilleures céramiques de type titane-zirconium (PZT) surtout, de générer des déformations relatives de l'ordre du pourcent et des contraintes d'environ 70 MPa [3]. Même si le muscle humain peut se déformer de plus de 10 %, les piezocéramiques génèrent des contraintes mécaniques 20 fois supérieures. Cependant, ces matériaux de masse volumique élevée ( $\approx 7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) nécessitent des tensions dépassant souvent le kV.

Les micromanipulateurs ou les contrôleurs de vibrations intègrent généralement ce type de matériau. Cependant, certaines applications réclamant l'intégration dans des structures souples et légères, par exemple, sont pratiquement inenvisageables pour les céramiques piézoélectriques.

**Les alliages métalliques à mémoire de forme (AMF)** changent de structure cristalline avec la température ou sous l'action d'un champ magnétique [4]. Les AMF induisent des déformations plus importantes que les PZT mais ne dépassent pas 8 % d'élongation au mieux. Ils génèrent des contraintes assez élevées comprises entre 150 et 300 MPa. Depuis une quarantaine d'années, les applications de ce type d'actionneur existent mais sont assez limitées. La masse volumique des AMF ( $\approx 7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) est en général trop élevée pour envisager leur intégration dans des structures légères. De plus, les réponses lentes ( $\approx 1 \text{ s}$ ) de type « tout ou rien » sont difficilement contrôlables et l'apparition cycle après cycle

d'une forte hystérèse, rend leur temps de vie relativement faible. Enfin, le coût élevé de ces matériaux, représente à lui seul une limitation pour de nombreuses applications.

**Les polymères à mémoire de forme.** L'effet à mémoire de forme de certains polymères (PMF) fut observé pour la première fois en 1941, dix ans avant la découverte des AMF. Ce n'est que dans les années 1960, que les industriels y trouvèrent un intérêt. Depuis les années 1980, les efforts de recherche orientés principalement vers des applications industrielles sont de plus en plus intensifs et une douzaine de nouveaux polymères ont été modélisés et synthétisés [5]. Ce type de polymère emmagasine les contraintes mécaniques qu'il subit au cours de sa déformation lors d'un cycle en température supérieure à sa température de transition vitreuse ( $T_g$ ). Une fois refroidi ( $T < T_g$ ), il peut les restituer si il est exposé une nouvelle fois à une température dépassant sa  $T_g$ .

Les PMF présentent de meilleures propriétés que les AMF. Ils peuvent être bio-compatibles et bio-dégradables, ils sont peu chers. De masse volumique bien plus faible ( $\approx 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ), ils se déforment d'environ 200 %. Certains polymères peuvent atteindre jusqu'à 800 % d'élongation. Cependant, les contraintes générées sont de l'ordre du MPa dues à la diminution du module élastique une fois franchi la  $T_g$  ( $\approx 1 \text{ MPa}$ ). Et le temps de réponse, de quelques secondes à plusieurs minutes, de type « tout ou rien » reste trop long pour certaines applications.

L'application historique des PMF et la plus connue également réside dans les gaines thermo-rétractables et d'emballage. L'utilisation des PMF se situe désormais dans les dispositifs à usage médical (délivrance contrôlée de médicaments, sutures commandées, outils chirurgicaux). Une autre application envisagée est la conception de structures déployables pour l'aéronautique et l'aérospatial.

**Les élastomères diélectriques (DEA)** sont constitués d'une fine couche d'élastomère à constante diélectrique élevée (couche de silicone ou d'acrylique chargée avec des particules d'oxyde de titane, par exemple) comprise entre deux électrodes flexibles [6].

Lorsqu'un champ électrique est appliqué à travers le dispositif capacitif, les charges opposées de chaque électrode s'attirent, l'épaisseur diminue avec une elongation rapide dans le plan. Des elongations de 380 % ont déjà été observées mais généralement celles-ci sont comprises entre 10 % et 100 %. Des contraintes de quelques MPa sont générées à des tensions particulièrement élevées ( $\geq 1$  kV), constituant le principal inconvénient de ce type d'actionneur. Les efforts de recherche sur l'optimisation des DEA se focalisent donc essentiellement sur la diminution de l'épaisseur de la couche d'élastomère et l'augmentation de sa constante diélectrique pour diminuer les tensions de fonctionnement.

Les DEA représentent l'actionneur polymère le plus étudié aujourd'hui et les applications en développement sont sur le point d'aboutir à une mise en place sur le marché pour des coûts relativement faibles. Parmi celles-ci on peut citer les pompes électroactives, la conception d'interfaces pour de futurs écrans Braille, l'apparition des robot-insectes (voir fig. IV.1.1), les autofocus vidéo autorisant des réglages optiques à la centaine de microns près [7].

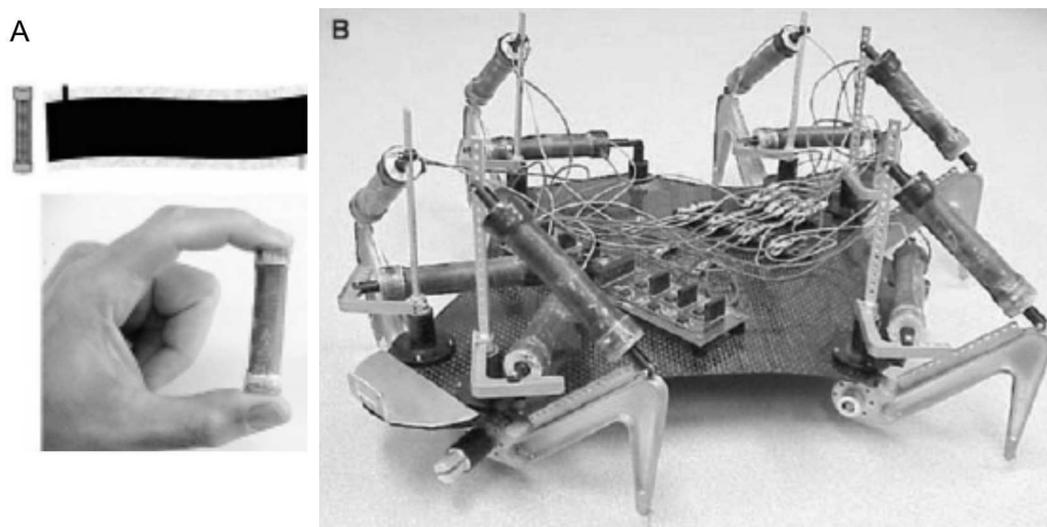


FIGURE IV.1.1 – (A) Membrane d'élastomère diélectrique roulée sur elle-même pour former un tube générant des déformations selon son axe. (B) SRI's FLEX 2 est un robot araignée à 6 pattes constituées de ce type de tube actionneur [8].

**Les polymères ferroélectriques** génèrent quant à eux, sous l'action d'un champ électrique, des contraintes élevées ( $\approx 45$  MPa) et des déformations modérées ( $\approx 7\%$ ) [9]. La présence de groupements électronégatifs (de type fluorine) apporte à la chaîne de polymère (PVDF par exemple) un comportement polaire.

Lorsqu'un champ électrique est appliqué dans une orientation perpendiculaire à la chaîne, les groupements polaires s'alignent en une direction préférentielle et induisent un changement de conformation de la structure. Une contraction du système est observée dans la direction de polarisation ainsi qu'une elongation dans la direction perpendiculaire à celle-ci. Ces matériaux sont particulièrement intéressants car leur module élastique de l'ordre du GPa, est 1000 fois plus élevé que celui rapporté sur les DEA pour une constante diélectrique 20 fois supérieure. Cependant, leurs applications restent limitées, les inconvénients de ces matériaux polymères rejoignent ceux des DEA : une tension élevée supérieure au kV est nécessaire à leur déformation. De plus leur temps de vie est limitée, au fur et à mesure des cycles de déformation, une forte hystérèse et une fatigue du matériau est observée.

Les actionneurs décrits par la suite sont des systèmes particulièrement intéressants car ils fonctionnent à des tensions relativement faibles comparés aux DEA ou aux piézocéramiques, par exemple. Ils sont constitués de deux phases hétérogènes : un matériau conducteur électronique (électrode) et un matériau autorisant la mobilité ionique (électrolyte liquide ou solide). Le champ électrique appliqué au système génère des charges électroniques à la surface des électrodes et induit le déplacement des ions au sein de l'électrolyte pour venir contre-balancer les charges à l'interface (double couche électrochimique). Ce mécanisme crée ainsi des champs électriques locaux très intenses du fait de la grande quantité de charges pouvant être injectées.

**Les polymères conducteurs(PC)** furent mis en évidence en 1977 [10]. Leur utilisation en tant qu'actionneur a été démontrée pour la première fois en 1990 par Baughman et al. [11, 12] et ce type d'application constitue un domaine de recherche très actif aujourd'hui.

d'hui [13–17].

Le principe d'actionnement des PC repose sur l'insertion ou la désinsertion d'ions au sein du matériau par voie électrochimique mais aussi sur les changements de configurations de la chaîne polymère dues à des réactions d'oxydoréduction. Les PC les plus utilisés en tant qu'actionneurs sont les dérivés de polypyrrole, polyaniline et polythiophène. Les performances observées se situent entre 2 % et 10 % d'élongation pour des contraintes générées de plusieurs MPa. Les modules élastiques de ces polymères sont de quelques GPa. Ils représentent ainsi des matériaux robustes et des actionneurs à grande densité de travail fonctionnant sous des tensions faibles (2 V).

La vitesse d'insertion/désinsertion ionique est le facteur qui limite les temps de réponse. Et les processus faradiques génèrent rapidement une dégradation du matériaux. De plus, une encapsulation de ces matériaux, non stables à l'air, est le plus souvent nécessaire pour conserver leurs propriétés. Cependant, à faible coût de production, les PC pourraient devenir des composants nouveaux pour la conception d'écrans Braille, de vannes et de robots cathéters en vue d'applications médicales.

**Les composites métal/polymère ionique (IPMC)** sont constitués d'une membrane polyélectrolyte comprise entre deux électrodes métalliques flexibles de grande aire de surface spécifique [18].

Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée entre les deux électrodes, les cations solvatés migrent vers l'électrode de charge opposée. Il en résulte un gonflement de la zone proche de l'électrode négative et une diminution du volume proche de l'électrode positive. Le système se courbe en conséquence. Les déformations générées par les IPMC sont de 3 % environ pour des tensions inférieures à 4 V. Des contraintes allant jusqu'à 30 MPa ont déjà été rapportée [19, 20]. Une encapsulation du dispositif pour éviter les fuites du solvant est indispensable à la conservation des bonnes propriétés.

Les futures applications envisagées concernant les IPMC sont les interrupteurs mécaniques, les valves de compteurs et leur intégration dans des systèmes robotiques plus complexes.

L'intérêt particulier pour ces actionneurs est qu'ils peuvent fonctionner dans des environnements extrêmes, sous fortes pressions et à des températures très basses.

**Les nanotubes de carbone** se déforment sous injection de charge, et des elongations de 1 % peuvent être atteintes. Ces elongations, évaluées à travers des modèles théoriques [21,22], semblent, certes, assez faibles comparées à d'autres matériaux actionneurs. Cependant, une faible déformation couplée au module élastique d'un NTC seul et isolé ( $\approx 1$  TPa) pourrait générer des contraintes mécaniques considérables ( $\approx 10$  GPa) et fournir un travail par cycle impressionnant. Les calculs théoriques montrent également que des temps de réponse à l'échelle de la nanoseconde peuvent être atteints [23], ce qui place les actionneurs de NTC loin devant les technologies déjà existantes.

Les performances théoriques de ce matériau associées à une masse volumique de  $1.3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , sous des tensions de fonctionnement de l'ordre du volt seulement, font des NTC des matériaux prometteurs pour la conception de nouveaux actionneurs à structure légère et à grande capacité de travail. Parmi les applications envisagées, on peut citer les outils microchirurgicaux, les muscles oculaires artificiels, les prothèses, les systèmes intelligents embarqués... De plus, la taille nanométrique de ces objets laisse entrevoir également de nombreuses applications dans le domaine de développement de la microfluidique (vannes mécaniques) et des « micro- » et « nano- » robots (MEMs/NEMs).

Tout l'enjeu est d'exploiter expérimentalement ces propriétés. Il est notamment nécessaire d'assembler les NTC. Ce défi sera discuté en détail par la suite.

TABLE IV.1.1 – Tableau récapitulatif des propriétés électromécaniques des différents types d'actionneurs discutés [24–27].

CARACTÉRISTIQUES	Muscle humain	PZT	AMF	PMF	DEA	PF	PC	IPMG	NTC th.
Déformation (%)	20	$\leq 1$	5 - 8	200 - 800	120 - 380	3,5 - 7	2 - 10	$\leq 3$	1
Contrainte générée (MPa)	0,1	70	150 - 300	$\approx 1$	0,3 - 1,6 max. <sup>7</sup>	20 - 45	5 - 34	$\approx 3$	6400
Densité de travail ( $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-3}$ )	8		1000		10 - 150	320	100	$\leq 5,5$	30 000
Masse volumique ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	1	7	6 - 8	1	1,1	1,8		1,5	1
Temps de vie (cycles)	$\geq 10^9$		300 @ 5 %		$\geq 10^7$ @ 5 % $\geq 10^6$ @ 10 %	$\geq 10^7$	28 000	dépend électrode	
Module d'Young (MPa)	10 - 60	64 000	20 000 - 83 000 fc de T <sub>g</sub>	10	$\approx 1$	400 - 1 200	800	50 - 100	640 000
Tension de fonctionnement (V)		$\geq 1 000$	dépend du contact		$\geq 1 000$	$\geq 1 000$	1 - 2	1 - 4	1 - 2
Commentaires	100 % biodégradable	rigide	cher lent «tout ou rien» hystérèse	peu cher biocompatibles biodégradables «tout ou rien»	précontrainte nécessaire peu cher	hystérèse bonne combinaison haut module et déformation modérée	lent encapsulation peu cher	encapsulation aboutie aboutie	intégrée si matériau macro- approche propriétés du NTC individuel

## IV.1.2 Les actionneurs de NTC

### IV.1.2.1 Principe de fonctionnement

L'insertion d'électrons ou de trous, dans un plan de graphène, engendre une déformation des liaisons covalentes C - C. Si on assimile le NTC à un plan de graphène enroulé sur lui-même, les études théoriques prédisent un phénomène d'origine « quantique » similaire suite à une injection de charge au sein des NTC. Des déformations de l'axe du tube de 1 % peuvent être attendues si 15 électrons sont transférés à 100 atomes de carbone [21]. D'autres études théoriques ont été menées à ce sujet [28–33]. Ces démonstrations rejoignent les premières sur un point seulement : les NTC, effectivement, se déforment mécaniquement sous une injection de charge. Cependant, en fonction du modèle utilisé, les études théoriques ne convergent pas toutes vers une description mécanique unique du phénomène. Différents paramètres semblent entrer en jeu, comme par exemple le type de tube, leur chiralité, leur taille et leur diamètre (voir fig.IV.1.2). Le caractère électronique, semi-conducteur ou métallique, tient évidemment une grande importance vis à vis de la compréhension de ces processus de déformation.

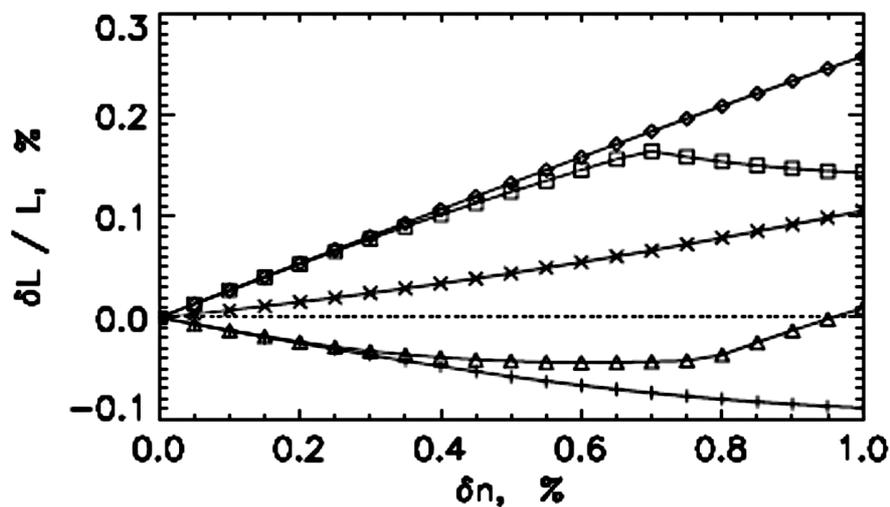


FIGURE IV.1.2 – Changement dimensionnel longitudinal, calculé théoriquement, pour des NTC de chiralité différente en fonction du niveau d'injection d'électrons [28].

## IV.1.2.2 Observations expérimentales

### À l'échelle du NTC individuel

Des études expérimentales ont été réalisées à l'échelle du nanotube individuel afin de mettre en évidence un phénomène électromécanique et de quantifier les réelles performances du matériau [22,34,35]. Bien que la mise en œuvre de ce type de mesure soit extrêmement délicate, des techniques de lithographie ont permis de construire un dispositif expérimental dans lequel un seul NTC est suspendu et connecté par ses deux extrémités. Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée au système, la déformation du tube est mesurée à l'aide d'une pointe AFM. Les résultats obtenus montrent effectivement un phénomène électromécanique mais le mécanisme en lui-même reste controversé. Des effets électrostatiques peuvent éventuellement intervenir avec le substrat et jouer un rôle dominant par rapport au phénomène « quantique » attendu.

Malgré cela, les propriétés électromécaniques et la taille des NTC restent tout de même d'un intérêt particulier pour le développement des MEMs (MicroElectroMechanical devices) et des NEMs de dimension d'un ordre de grandeur inférieur [36]. Des travaux ont été réalisés sur l'utilisation de NTC individuels pour des applications telles que les interrupteurs nanométriques de type « ON/OFF » ou des pinces permettant la manipulation d'objets à l'échelle du nanomètre (voir fig. IV.1.3) [37–39].

Ce type de nouvelle nanotechnologie est en plein essor à l'heure actuelle mais reste délicate à mettre en œuvre. Le principe essentiel du fonctionnement de ces MEMs/NEMs repose uniquement sur des phénomènes électrostatiques.

### Les actionneurs macroscopiques

L'assemblage macroscopique de NTC le plus communément utilisé et le plus simple à mettre en œuvre, est un « papier » de NTC. Ce film est obtenu par la filtration sous vide d'une solution de NTC à travers une membrane poreuse. La première démonstration physique des propriétés électromécaniques des NTC fut reporté par Baughman et al. [40] en 1999, avec des assemblages macroscopiques de NTC de type papier au sein d'une cellule

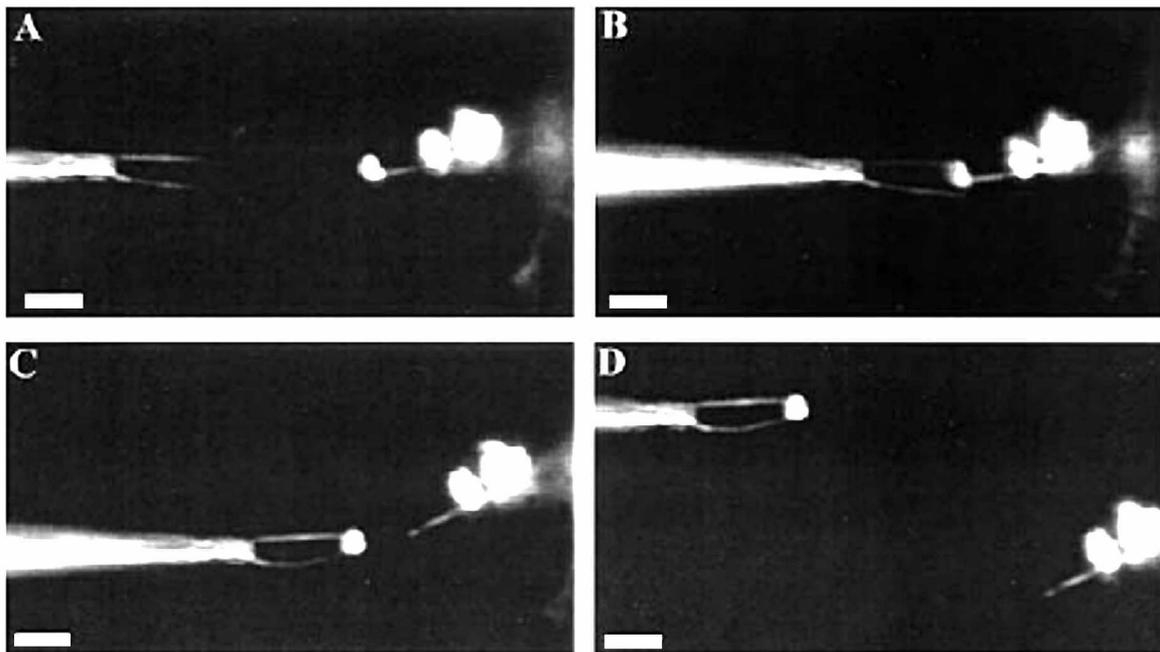


FIGURE IV.1.3 – Clichés de microscopie électronique de nanomanipulation de nanoclusters fluorescents de polystyrène de diamètre  $\approx 310\text{nm}$ ) grâce à une pince constituée de deux nanotubes de carbone [37]. Échelle :  $2\ \mu\text{m}$ .

électrochimique. L'injection de charge par voie électrochimique permet d'injecter un grand nombre de charges au sein du matériau tout en maintenant des tensions de l'ordre du volt. Dans une cellule électrochimique classique (2 ou 3 électrodes et un électrolyte), l'assemblage de NTC est l'électrode de travail et l'électrolyte est un sel autorisant l'accessibilité à une large fenêtre de potentiel sans apparition de processus rédox. La cellule fonctionne en mode capacitif. Lorsqu'une différence de potentiel est imposée à la cellule, l'électrode de NTC se charge et présente un excédent d'électrons (ou de trous) à sa surface. Cet excédent est contre-balançé par les ions de charges opposées présentes dans l'électrolyte. Il se forme alors à l'interface NTC/électrolyte, une couche d'espèces chargées appelée « couche diffuse ». Des répulsions électrostatiques apparaissent entre ions de même charge et génèrent à la surface des NTC des contraintes mécaniques provoquant alors la déformation des NTC.

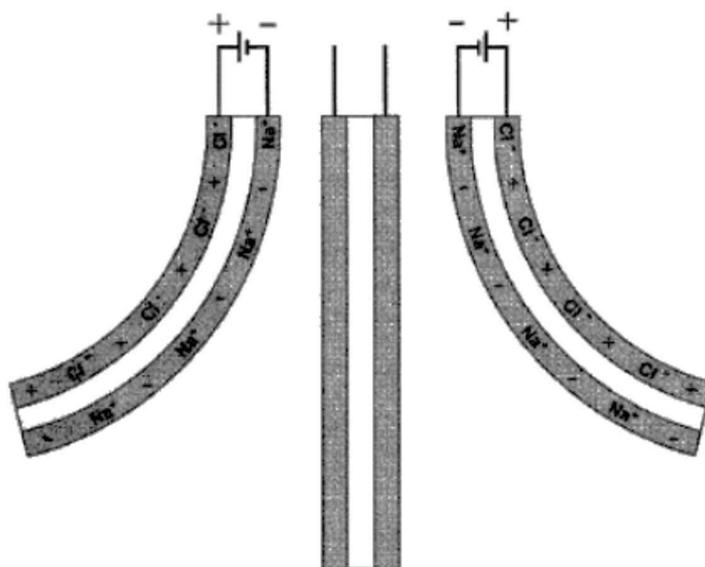


FIGURE IV.1.4 – Schéma représentatif du fonctionnement d'assemblage macroscopique de NTC « trilame » (en tant qu'actionneur) dans un électrolyte, typiquement NaCl [40].

**Des phénomènes de répulsions électrostatiques présents au sein de la couche diffuse participent au mécanisme d'actionnement des NTC, au même titre que le principe d'origine « quantique » du changement de longueur des liaisons covalentes C - C.**

La figure IV.1.4 est une illustration du principe de fonctionnement du dispositif actionneur. Deux papiers de NTC sont collés de chaque côté d'une bande adhésive isolante, non conductrice puis connectés à un générateur de potentiel périodique. Ce dispositif appelé « trilame » est installé dans une cellule électrochimique conventionnelle avec un électrolyte, ici une solution aqueuse de chlorure de sodium. Initialement, le trilame n'est pas chargé. Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée, une des faces se charge négativement, l'excès d'électrons est équilibré par la formation d'une double couche diffuse à l'interface, principalement formée par des ions sodium. Il est observé une déformation du trilame. Il y a allongement du côté chargé négativement. Si on inverse le potentiel, le phénomène est observé dans l'autre sens.

Cet actionneur composé de papier de NTC simple paroi génère des déformations de 0.07 % et des contraintes de 0.75 MPa, soit deux fois supérieures à celles du muscle hu-

main [40]. Ces premières démonstrations sont très encourageantes. Elles confirment la possibilité de concevoir des actionneurs de NTC et d'accéder à des performances déjà supérieures à d'autres systèmes sous des conditions plus avantageuses (faible tension électrique, légèreté, performances électromécaniques). Cependant, les performances mesurées sont loin de celles prédites théoriquement.

Les modèles théoriques concernent un **NTC seul, isolé et de structure atomique considérée parfaite** [21]. Le comportement des assemblages de NTC peut différer et être **limité par des interactions antagonistes au sein d'un faisceau de NTC** ou entre tubes internes et externes dans le cas des NTC multi parois.

La **qualité des NTC** (absence de défauts, d'impuretés) aussi est importante pour de bonnes propriétés mécaniques et de conduction. La présence de résidus de catalyseur peut influencer grandement les processus électrochimiques [41], par exemple. Nous en avons discuté précédemment au paragraphe § III.1.3.3. En fonction du traitement de purification exercé, la chimie de surface des NTC peut induire des comportements électrochimiques nouveaux difficilement contrôlables [42, 43]. Le comportement électromécanique des actionneurs de NTC en dépend également.

Enfin, **les NTC sont des matériaux au rapport d'aspect très élevé** ( $\approx 1\,000$ ), de bonnes propriétés seront obtenues si l'on sait profiter de cette anisotropie par la **conception de structures macroscopiques alignées et organisées**. Or, les papiers sont des assemblages de NTC enchevêtrés, non organisés aux propriétés mécaniques relativement faibles. Il est donc nécessaire de trouver des voies d'optimisation par la conception d'assemblages macroscopiques organisés.

### Critères pour obtenir un bon actionneur de NTC

On peut définir deux paramètres essentiels pour obtenir des actionneurs de NTC aux bonnes propriétés électromécaniques :

- L'injection de charge doit être privilégiée, une **bonne conductivité électrique** est donc nécessaire ainsi qu'une **importante capacité à accumuler les charges**.

- Le matériau actionneur doit être doté de **bonnes propriétés mécaniques**, les contraintes générées étant directement proportionnelles au module élastique.

**Une grande capacité électrique sera obtenue grâce au développement d'une grande surface accessible aux ions et donc l'existence d'une porosité importante au sein du matériau. Or, de manière générale, les matériaux poreux présentent de faibles propriétés mécaniques.**

Depuis 1999, nombre de travaux ont été réalisés pour répondre à ce paradoxe. On observe dans la littérature différents travaux tout à fait complémentaires sur la conception de nouveaux assemblages de NTC et l'optimisation des conditions de stimulation.

Les travaux de Barisci et al. montrent que la capacité électrique des électrodes de papier de NTC ne change pas avec le pH. La taille des ions et le type de cations ou d'anions utilisés en milieu aqueux n'ont pas d'effets majeurs notables sur les performances électromécaniques. Et les différentes vitesses de balayage employées en voltamétrie cyclique n'ont pas fait émerger de facteur limitant à la charge de l'électrode [42, 44–46].

Ils montrent ainsi que les pores de l'électrode sont suffisamment grands pour laisser pénétrer les ions quelle que soit leur taille, et que la charge de l'électrode sera limitée par sa résistance et sa capacité plutôt que par la diffusion des ions au sein du matériau.

La nature du solvant (aqueux ou organique) sur une fenêtre de potentiel identique ne semble pas influencer sur la capacité des électrodes, ni sur leur temps de réponse. Cependant, le temps de charge de l'électrode dépend de la concentration en sel [47]. Lorsque la concentration en sel augmente, la capacité augmente et la résistance diminue. L'électrode se charge plus rapidement.

Note : Le courant de charge de l'électrode en fonction du temps est exprimé par la relation suivante,

$$I(t) = I_0 \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right)$$

avec  $\tau$  le temps de charge caractéristique de l'électrode ( $\tau = R \cdot C$ ) soit le temps que met l'électrode à atteindre 63 % de sa charge maximale. Ce temps caractéristique, représente dans le cas présent le temps de réponse de l'actionneur.

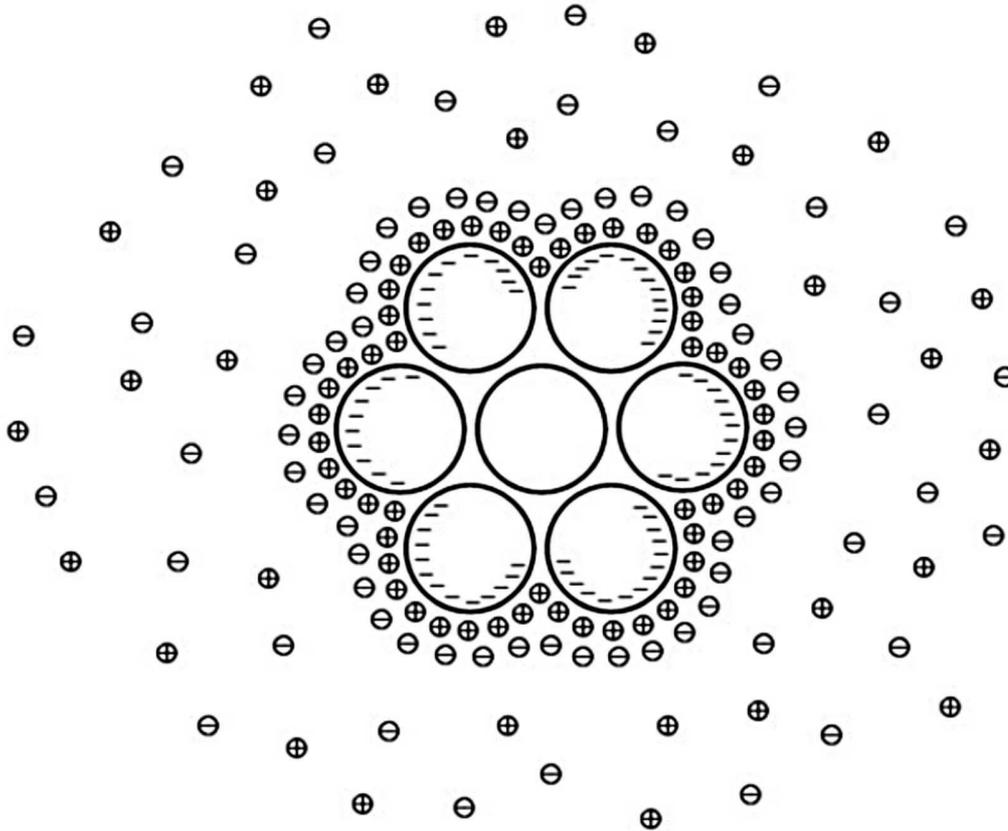


FIGURE IV.1.5 – Schéma représentatif d'un faisceau de NTC chargé négativement. Une double couche diffuse se crée et est formée principalement d'ions positifs. L'accès aux espaces interstitiels à l'intérieur du faisceau semble inaccessible [40].

Des investigations *in-situ* en spectroscopie Raman ont permis de mieux comprendre les mécanismes d'injection de charge [48, 49]. Des divergences par rapport aux calculs théoriques ont été observées, notamment en ce qui concerne les phénomènes « quantiques » mis en jeu et leur influence sur le changement dimensionnel des liaisons covalentes. Ils confirment que les mécanismes de déformation tiennent à plusieurs paramètres. Ces études ont montré également que les ions ne pouvaient accéder aux espaces interstitiels existants entre les NTC d'un même faisceau. Seule l'aire de la surface externe des faisceaux de NTC participe à la formation de la couche diffuse (voir fig. IV.1.5).

Des études parallèles focalisent leurs efforts sur la conception du matériau à savoir l'assemblage macroscopique des NTC en tant que tel. L'objectif principal de ces travaux est l'obtention de bonnes propriétés mécaniques se rapprochant au plus près des performances d'un NTC seul et isolé.

Des études sur les performances des papiers de NTC se sont succédées [23, 43, 50]. An et al. [51] ont étudié la porosité des papiers de NTC en fonction de différents traitements thermiques dans l'objectif d'améliorer la capacité électrique du matériau. Ces assemblages de NTC se déforment d'environ 0.2 % dans des électrolytes de type aqueux [52]. Au cours de plusieurs cycles de déformation une relaxation est observée, assimilée à un phénomène de fatigue du matériau actionneur.

Afin de limiter ce phénomène de fatigue, des études ont été menées sur des matériaux « hybrides ». Ces systèmes incluent des matrices polymères (epoxy, alcool polyvinylique (PVA)) pour apporter un renfort mécanique au réseau de NTC [53, 54]. Les propriétés mécaniques sont généralement améliorées mais des tensions élevées ( $\approx 10$  V) sont nécessaires à leur fonctionnement. Dans ce type de système, d'autres phénomènes physico-chimiques autre que l'injection de charge, non contrôlables, seraient le moteur des déformations. Effectivement, des phénomènes dits « pneumatiques » peuvent participer à l'actionnement, si la fenêtre de potentiel laisse apparaître des régimes faradiques.

Spinks et al. ont observé des élongations de 3 % et des gonflements de l'épaisseur du papier de NTC allant jusqu'à 300 % suite à l'application d'un potentiel de +1.5 V (vs SCE) dans une solution aqueuse de chlorure de sodium 5 M [55]. Ces performances sont dues à des effets pneumatiques issus de la formation de dichlorure gazeux à +1.12 V (vs SCE) et de dioxygène gazeux à +0.99 V (vs SCE). Même si ce type d'actionneur peut devenir compétitif [56] comparé aux actionneurs diélectriques car les tensions appliquées restent faibles, ce qui est également valable pour les meilleures piézocéramiques (PZT) en terme de déformation, la formation de bulles génère des fractures au sein du réseau de NTC qui affaiblissent la structure et font apparaître une fatigue précoce du matériau.

**Une voie d'optimisation des actionneurs macroscopiques de NTC est la structuration du matériau par l'obtention d'organisation des tubes.** Il est im-















































































































































