

COMPARAISON DES PROCESSUS À L'INTERFACE DES CAPTEURS ÉLECTROCHIMIQUES PÂTE DE CARBONE ET PÂTE DE COMPOSITE SILICIUM-CARBONE EN MILIEU ALCALIN

Seiny Roger N'DRI^{1,2*}, Mariame COULIBALY¹,
N'guessan Alfred YAO¹, Kadjo Ambroise DIBY², Drissa BAMBA¹
et Guessan Elogne ZORO¹

¹Ecole Normale Supérieure d'Abidjan, Département des Sciences et Technologies, Laboratoire des Sciences Physiques Fondamentales et Appliquées, 08 BP 10 Abidjan 08 Abidjan, Côte d'Ivoire

²Université Félix Houphouët Boigny, UFR-SSMT, Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Technologies, 01 BP V 3, Abidjan, Côte d'Ivoire

(reçu le 19 Octobre 2020 ; accepté le 25 Novembre 2020)

* Correspondance, e-mail : rogesny@yahoo.fr

RÉSUMÉ

Ce travail porte sur le processus à l'interface solide/liquide du capteur électrochimique de mercure (II) réalisé avec l'électrode de composite silicium-carbone modifiée par l'indigo carmine (IC) en solution aqueuse à pH = 10. La technique utilisée est expérimentale. Elle repose sur les techniques voltamétriques notamment la voltamétrie à impulsion différentielle. Elle utilise trois électrodes plongées dans une cellule dont la plus importante partie est l'électrode de travail, siège de toutes les réactions redox. Dans cette technique une différence de potentiel est fournie à la cellule contenant l'indigo carmine grâce à un potentiostat sous forme de pulse. Sous l'effet de ce potentiel, l'indigo carmine subit une réaction d'oxydation forcée en produisant le dehydroindigo carmine, un bipolaron positif. La réaction d'oxydation produit un courant de pic de valeur plus grande en intensité dans le capteur de composite silicium-carbone pour une même concentration de 10^{-3} mol/L de IC. L'augmentation du courant induit une diminution de la résistance de la solution et de l'énergie du gap. L'ajout du mercure (II) dans le milieu réactionnel après un temps d'incubation de 10 mn entraîne la diminution du courant de pic. Sa diminution est induite par la formation du complexe Hg-IC électro-inactif qui s'adsorbe à la surface de l'électrode en occupant les sites sélectifs de la zone active. L'étude du courant de détection qui est un courant capacitif montre une augmentation de la capacité interfaciale C et de la charge du condensateur. L'épaisseur de la couche sensible augmente avec la charge du condensateur. L'incorporation du silicium dans la matrice graphite améliore les paramètres faradique et capacitif du capteur de composite silicium-carbone.

Mots-clés : capteur, indigo carmine, mercure (II), silicium, interface.

ABSTRACT

Comparison of processes at the interface of electrochemical sensors carbon paste and silicon-carbon composite paste in an alkaline medium

This work focuses on the process at the solid/liquid interface of the electrochemical mercury (II) sensor realized with the silicon-carbon composite electrode modified with indigo carmine (IC) in aqueous solution at pH = 10. The technique used is experimental. It is based on voltammetric techniques, in particular differential pulse voltametry. It uses three electrodes immersed in a cell of which the most important part is the working electrode, seat of all the redox reactions. In this technique a potential difference is supplied to the cell containing the indigo carmine thanks to a potentiostat in the form of a pulse. Under the effect of this potential, indigo carmine undergoes a forced oxidation reaction producing dehydroindigo carmine, a positive bipolaron. The oxidation reaction produces a higher peak current in the silicon-carbon composite sensor at the same concentration of 10^{-3} mol/L of IC. The increase in current induces a decrease in solution resistance and gap energy. The addition of mercury (II) to the reaction medium after an incubation time of 10 min results in a decrease of the peak current. Its decrease is induced by the formation of the electro-inactive Hg-IC complex which adsorbs on the electrode surface occupying the selective sites of the active zone. The study of the detection current, which is a capacitive current, shows an increase in the interfacial capacitance C and in the charge of the capacitor. The thickness of the sensitive layer increases with the charge of the capacitor. The incorporation of silicon in the graphite matrix improves the faradic and capacitive parameters of the silicon-carbon composite sensor.

Keywords : *sensor, indigo carmine, mercury (II), silicon, interface.*

I - INTRODUCTION

La présence des éléments traces métalliques comme le mercure dans l'eau est en augmentation à cause des activités humaines [1, 2]. Leur contrôle régulier demande l'acquisition d'appareils de mesure trop souvent onéreux [3 - 5]. Ces appareils sont insuffisants, voire même inexistant dans de nombreux pays en développement [5]. Pour assurer un contrôle régulier de la qualité des eaux nos états se tournent de plus en plus vers les techniques électrochimiques [6]. Ces dispositifs de haute précision possèdent un faible appareillage et leur protocole de mesure sont très simples [6]. Elles reposent pour la plupart sur les électrodes modifiées [7]. Ces électrodes ont leur partie solide constituée de matériaux ayant des spécificités en électroanalyse [6]. L'utilisation de nouveaux matériaux en électroanalyse est en progrès constant [8]. La recherche de matériaux actifs pour la détection de polluants métalliques a fait naître ces

dernières décennies les matériaux composites organo-minéraux [6, 9 - 12]. La plupart de ces matériaux utilise le carbone graphite comme matrice conductrice dans lequel est incorporé d'autres matériaux à faible proportion comme les matériaux inorganiques [8]. La réactivité de ces matériaux provient pour l'essentiel, de leurs propriétés de surface [8] où siègent des groupements sélectifs face aux cations métalliques. Notre étude porte sur la détection du mercure (II) par l'indigo carmine avec l'électrode de travail à pâte de carbone [13] et à pâte de composite silicium-carbone [8, 9]. Les facteurs qui influencent ces capteurs sont étudiés par la méthode de la voltamétrie [13]. Les processus à l'interphase solide /liquide sont étudiés dans le but d'optimiser les capteurs [13 - 15]. Connaître les processus à l'interface solide-polymère / électrolyte est un sujet d'intérêt pour la communauté scientifique depuis plusieurs années tant en recherche fondamentale qu'en recherche appliquée à l'industrie [16]. Ces phénomènes à l'interface couvrent plusieurs domaines d'activités et leur maîtrise est un atout pour l'optimisation et la performance des processus industrielles [16] et des capteurs appliqués à la lutte de la pollution des eaux par les éléments traces métalliques (ETM) [14]. Ces capteurs, pour être performants et sensibles à l'espèce cible, il faut à leur surface des substances qui piègent le polluant métallique par réaction de complexation. Ces substances générées à la surface des électrodes sont quelques fois liées au pH du milieu [15]. La réaction d'oxydation de l'indigo carmine produite dans la cellule électrochimique donne le dehydroindigo carmine [17]. Cette espèce s'adsorbe à la surface de l'électrode de travail. Son adsorption crée une fine couche de substance active à la surface de l'électrode ; c'est la couche sensible du capteur. Cette couche sensible dispose sur sa surface des sites de complexation ou de fixation du mercure. Une fois que les sites sont fixés par le mercure, il y a formation des complexes Hg-IC. Ces complexes sont inactifs. Au fur et à mesure que les complexes se forment le courant diminue jusqu'à atteindre un seuil. La formation des complexes produit le courant capacitif. L'interface du capteur se trouve influencer par deux courants de nature opposée : les courants faradique et capacitif. Ce phénomène se déroule simultanément avec le transport de masse par adsorption. L'objectif de cette étude est de comprendre l'effet de l'incorporation du silicium dans la matrice graphite en comparant les phénomènes à l'interface des capteurs pâte de carbone et pâte de composite silicium-carbone.

II - MATÉRIEL ET MÉTHODES

II-1. Appareillage

Les expériences électrochimiques sont réalisées avec un potentiostat Palm sens (d'Ecochemie Nertherlands) contrôlé par le logiciel pstrace et piloté par ordinateur. La méthode analytique est la voltamétrie à impulsion différentielle. Les électrodes à pâte de composite silicium-carbone et à pâte de carbone sont

utilisées comme électrode de travail (W). L'électrode Ag/AgCl/KCl_{sat} est utilisée comme électrode de référence (R) et le platine comme contre électrode (C). Le pH des solutions d'indigo carmine est mesuré avec un pH-mètre Hanna. Les courbes sont tracées avec le logiciel origine pro 8. Le corps de l'électrode de travail est fait d'un tube en verre de diamètre 2 mm ouvert sur les deux côtés dans lequel est inséré une tige métallique qui sert de contact, le tube est bourré chaque fois par la pâte de carbone et pâte de composite carbone. Elle est nettoyée chaque fois que c'est nécessaire par polissage manuel sur un papier propre et lisse. Les électrodes sont immergées dans une solution d'indigo carmine de Aldrich company inc. à pH = 10 de concentration 10^{-3} mol/L préparée avec de l'eau distillée. La solution de mercure est de MERCK, le silicium dopé p de PHOTOWATT SA. La méthode d'analyse est la voltamétrie à impulsion différentielle. Tous les réactifs sont d'une pureté analytique. Les paramètres du dispositif expérimental sont contenus dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Paramètres du dispositif expérimental

Grandeurs	V (V/s)	Es (V)	t_{pulse} (s)	A (cm ²)	r_0 (cm)	t_{in} (mn)	t_0 (s)
Valeur	0.03	0.1	0.07	0.07	0.15	10	23

avec, v étant la vitesse de balayage, E_s le potentiel de pulsation, t_{pulse} temps de pulsation, A aire de la surface active de l'électrode, r_0 le rayon de l'électrode, t_{in} temps d'incubation du mercure et t_0 durée de la réaction d'oxydation de l'indigo carmine.

II-2. Matériaux

II-2-1. Élaboration des électrodes de travail

Le matériau d'électrode de travail utilisé est de la poudre de graphite (ou du mélange silicium-carbone) mélangée à quelques gouttes d'huile de paraffine (environ 0,3 mL par gramme de poudre carbone), un liant hydrophobe chimiquement et électrochimiquement inactif. Le mélange est pilé dans un mortier à l'aide d'un pilon pour avoir une pâte homogène. La pâte mixée est mise dans le corps de l'électrode. La pâte est remplacée après chaque mesure. La même procédure d'élaboration est utilisée pour réaliser l'électrode à pâte de composite silicium-carbone. Dans cette électrode est incorporé 10 % de silicium à la masse de carbone-graphite. Les électrodes ainsi élaborées sont utilisées pour l'analyse des ions mercure de concentration 100 ppb injectés dans la solution de concentration 10^{-3} mol / L d'indigo carmine à pH = 10.

II-2-2. Procédure de mesure

La détection de mercure est réalisée avec la méthode de la voltamétrie à impulsion différentielle [13]. Le courant d'oxydation de la solution d'indigo carmine mesuré en absence du mercure est noté I [14, 15]. Ce courant d'oxydation pour les microélectrodes est un courant faradique qui obéit la loi de diffusion de Cottrell [18], solution de la seconde loi de diffusion de Fick. Elle est donnée par la **Relation (1)** suivante [12].

$$I(t) = nFSDC_{sol} \left(1/(\pi Dt)^{\frac{1}{2}} - 1/(r_0)^{\frac{1}{2}} \right) \quad (1)$$

avec, n étant le nombre d'électrons générés par la réaction, F la constante de Faraday ($F= 96,480$), S la surface de la zone active de l'électrode de travail, D le coefficient de diffusion, C_{sol} la concentration de l'espèce redox, t le temps de la réaction d'oxydation et r_0 le rayon de l'électrode de travail.

A cette solution est injectée une concentration de 100 ppb de mercure (II). Le courant anodique d'indigo carmine est ensuite relevé par intervalle de dix minutes. Les pics de courant sont enregistrés puis tracés à l'aide du logiciel origine pro 8. La courbe du courant en fonction du temps obtenue traduit l'évolution du courant capacitif. Ce courant est modélisé par la fonction mathématique exponentielle donnée par la **Relation (2)** ci-contre [19].

$$I_c = (E_s/R_s) \cdot e^{(-t/R_s C_a)} + nFSD_i C^{sol}/r_0 \quad (2)$$

où, E_s est le potentiel de pulse, R_s la résistance de la solution, C_a la capacité différentielle et C^{sol} la concentration en mercure (II).

Pour des temps plus importants le courant capacitif tend vers une valeur limite [18]. Cette valeur est exprimée par la **Relation (3)**.

$$I_{lim} = nFSD_i C^{sol}/r_0 \quad (3)$$

III - RÉSULTATS ET DISCUSSION

L'étude des phénomènes à l'interface des capteurs visent à maîtriser tous les facteurs qui pourraient influencer la sélectivité des capteurs dans le but d'obtenir un capteur optimal et plus sélectif. Cette étude se fait en prenant en compte les divers courants qui se déroulent au moment du processus de réaction. Il s'agit des courants faradique et capacitif. Ces deux courants sont en outre influencés par les phénomènes de transport de charge et de matière qui se déroulent simultanément [17]. En voltamétrie les électrolytes

(la solution à analyser) sont dans un large excès d'électrolyte support [17]. Cet électrolyte support à une incidence sur le transport par migration dû au champ électrique [17]. Il est négligé. D'autre part l'analyse avec la cellule électrochimique est réalisée avec des électrodes immobiles. Cela a pour conséquence de négliger la composante du transport due à la convection [17]. Les phénomènes de transport qui influencent donc notre cellule sont donc liés au transport de masse. Le transport de masse est donc influencé par la diffusion de l'indigo carmine sur la surface de l'électrode de travail et par l'adsorption du produit de la réaction redox : le dehydroindigo carmine. Les résultats du processus à l'interface de l'électrode à pâte de carbone (EPC) ont déjà été exposés [17]. Ce travail présente les résultats des processus à l'interface solide / liquide obtenus avec la pâte de composite silicium-carbone (EPC-Si).

III-1. Processus faradiques

La réaction d'oxydation de l'indigo carmine en dehydroindigo carmine est réalisée avec la voltamétrie à impulsion différentielle grâce à un potentiostat. Le potentiostat fournit une différence de potentiel (d.d.p) sous forme de pulse. Lorsque l'énergie délivrée est suffisante la réaction se produit. Il s'agit d'une réaction hors équilibre. Dans le cas présent les molécules d'indigo carmine diffusent de la frontière de la solution vers la surface de l'électrode, siège de la réaction. Le courant généré par la réaction obéit à la loi de Cottrell donnée par la **Relation (1)**. Il se présente sous forme Gaussienne. Les pics de courant obtenus sont respectivement 10,578 μA pour l'EPC et 11.728 pour l'EPC-Si pour une concentration de 10^{-3} mol/L d'indigo carmine à pH = 10. Le courant de pic de l'EPC-Si a une valeur plus grande devant celle de l'EPC, cela suggère que les transferts électroniques se font avec beaucoup de facilité. Le silicium incorporé réduit l'énergie du gap E_g . L'étude du courant d'oxydation à l'aide de la relation de Cottrell permet d'obtenir les paramètres du courant faradique contenus dans le **Tableau 2**. Ces paramètres sont obtenus en introduisant dans la **Relation (1)** les paramètres de réglage du **Tableau 1** et les **Formules** déduites de la littérature [17]. L'ensemble conduit à une équation du second degré où l'inconnu est le coefficient de diffusion D. Les valeurs entre parenthèses () sont celles de l'électrode à pâte de carbone (EPC). Ces paramètres ont une influence sur le transfert de charge et le transport de masse par diffusion.

Tableau 2 : Paramètres du courant faradique d'oxydation à l'interface électrode Hybride (EPC-Si)/indigo carmine

Grandeurs	Valeurs
Coefficient de diffusion de l'indigo carmine ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)	$1,47 \times 10^{-6}$ ($3,14.10^{-6}$)
Epaisseur de la couche de diffusion $\delta = \sqrt{\pi \cdot D \cdot t}$ (cm)	0,015 (0,015)
Charge électrique totale (Q)	$5,4 \times 10^{-4}$ ($2,4.10^{-4}$)
La résistance de transfert de charge R_t (Ω)	1100 (1215)
Impédance de Warburg $j^{-0,5}$ (Ωcm^2)	0,43 (0,82).
Constante cinétique de transfert électronique k^0 : cm/s	$1,24.10^{-5}$ ($1,7.10^{-5}$)

Les paramètres de l'impédance faradique déduite de l'application de la loi de Cottrel sont contenus dans le **Tableau 2**. Ce **Tableau** présente les grandeurs suivantes :

- le coefficient de diffusion ;
- l'épaisseur de la couche de diffusion ;
- la constante cinétique de charge ;
- la résistance de transfert de charge ;
- l'impédance de Warburg ;
- et la charge électrique totale à l'interface.

Le coefficient de diffusion caractérise le phénomène de transport par diffusion [18]. Les valeurs obtenues figurent dans la littérature pour les solutions aqueuses, lesquelles valeurs sont comprises entre 10^{-5} et $10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ [18]. La diminution du coefficient de diffusion traduit un ralentissement du transport de masse. La diffusion de l'indigo carmine semble plus lente, résultat de l'encombrement sphérique important qui rend les sites actifs du carbone plus difficiles d'accès. Dans la couche de diffusion se produit la réaction d'oxydation. Elle est superposée à la double couche électrochimique. Dans cette couche la concentration en réactif diminue et la concentration en produit formé augmente. L'épaisseur de la couche de diffusion du **Tableau 1** est inférieure au rayon de l'électrode ($r = 0.15 \text{ cm}$), les effets de bord sont alors négligés. L'électrode se comporte comme une électrode plane. La courbe de diffusion est plane [19,20]. Les faibles valeurs de la résistance de transfert de charge obtenues montrent que les électrons sont faiblement liés au matériau. Les électrons impliqués dans l'oxydation de l'indigo carmine sont les électrons π délocalisables. Il n'y a pas de changement de phase comme le suggère l'oxydation du fibrinogène [21] où les résistances de transfert de charge sont comprises entre 6500 - 11000 Ω [21]. Il n'y a donc pas de changement de phase, il s'opère une transition liquide-liquide. La décroissance de la résistance de la solution suggère une amélioration du transfert de charge de l'électrode composite. Le courant et la charge électrique sont augmentés. L'autre grandeur qui influence l'impédance faradique est l'impédance de Warburg. Cette

grandeur décrit les phénomènes diffusionnels provoqués par le déplacement des ions. Une valeur importante de l'impédance de Warburg [22, 23] traduit un pouvoir diffusionnel rapide à l'interface. Au contraire une diminution suggère un ralentissement de ce processus. La diminution de la valeur de l'impédance de Warburg ($0,43 \Omega\text{cm}^2$) obtenue à l'EPC-Si suggère un ralentissement du mouvement ionique à l'interface électrode / électrolyte. Le matériau comportant le silicium incorporé sous l'effet de la différence de potentielle génère un champ électrique qui entrave le mouvement des ions produits par la réaction d'oxydoréduction de la surface de l'électrode à la frontière de la solution. Une réaction d'oxydoréduction est toujours caractérisée par un transfert d'électrons. La vitesse de déplacement des électrons générés par la réaction d'oxydoréduction à l'intérieur de la double couche électrochimique est mesurée par la constante cinétique de transfert de charge. Les valeurs de constantes cinétiques obtenues en solution aqueuse avec une électrode à pâte de carbone activée sont de l'ordre de $10^{-5} \text{ cm.s}^{-1}$ [21]. Les valeurs de constantes cinétique décrites dans le **Tableau 2** montrent que l'EPC-Si est activé par l'indigo carmine. Dans le **Tableau 2** on observe une diminution de la constante cinétique au niveau de l'électrode EPC-Si. Cette diminution suggère que la distance parcourue par l'électron a augmenté. Cette distance est l'épaisseur de la double couche électrochimique. Les agrégats de silicium et de carbone liés par la paraffine augmentent l'épaisseur de la double couche électrochimique. Le silicium incorporé améliore les paramètres électriques du courant faradique.

III-2. Processus capacitifs

Le deuxième type de courant qui siège à l'interface est le courant capacitif. L'ajout du mercure entraîne une diminution du courant de pic. Les résultats obtenus avec les deux électrodes de travail sont présentés sur la **Figure 1**. Le courant de détection présente trois types d'allure :

- première partie : évolution rapide entre 0 et 20 mn
- deuxième partie : évolution lente entre 20 et 40 mn
- troisième partie : évolution quasi-linéaire entre 40 et 90 mn

La diminution du courant est due à la formation du complexe Hg-IC à la surface de l'électrode de travail [13]. Ce complexe est inactif. Il occupe les sites actifs des électrodes solides. Dans la première partie de la courbe (évolution rapide) les électrodes de travail ayant les sites actifs libres sont rapidement occupées par les ions Hg(II). Cela provoque une chute brutale du courant de pic. L'approche du mercure à la surface est obtenue grâce au transport par diffusion. L'occupation des sites actifs par l'ion mercure (II) donne le complexe Hg-IC. Ce complexe est prépondérant devant le complexe Hg₂-IC [13]. La diminution rapide suggère qu'une grande quantité d'ions

mercure (II) occupe en temps court les sites actifs. La deuxième partie de la courbe est une diminution lente du courant de détection. Au fur et à mesure que les sites sont occupés par l'ion Hg(II), le nombre de site disponible à la surface diminue. La quantité d'ion métallique pouvant se complexer diminue aussi, entraînant une diminution lente du courant de détection. Lorsque tous les sites actifs sont presque tous occupés, le courant de détection est quasi-linéaire. La courbe évolue vers une asymptote horizontale. Il s'agit du courant limite. Le courant limite est atteint lorsqu'il n'y a plus de sites à occuper par les ions mercure (II). L'électrode de travail est saturée par les complexes. Le courant de détection n'évolue plus après 40 mn [13]. Le fait que ce courant soit constant indépendamment du temps suggère qu'il n'y a pas de désorption des complexes Hg-IC à la surface des électrodes.

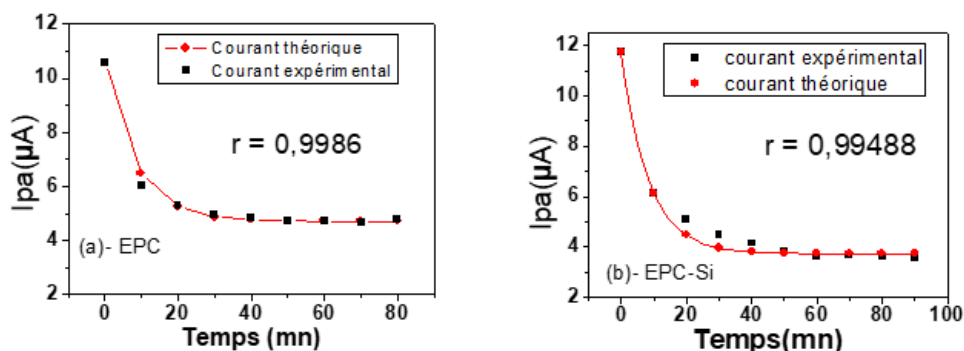


Figure 1 : Évolution du courant en fonction du temps (a) EPC (b) EPC-Si

Les courbes expérimentales obtenues sont modélisées par une fonction mathématique de type exponentielle. Les courbes expérimentales et théoriques ont une corrélation $r = 0,99$. Cette corrélation est grande. Elle traduit une conformité entre les deux courbes. Les relations 4 et 5 présentent le modèle mathématique déduite. La **Relation (4)** est pour la pâte de carbone et la **Relation (5)** pour l'électrode composite silicium-carbone.

$$I_C = 5,861 \cdot 10^{-6} \cdot e^{-0,002 t} + 4,717 \cdot 10^{-6} \text{ A} \quad (4)$$

$$I_C = 7,986 \cdot 10^{-6} \cdot e^{-0,002 t} + 3,742 \cdot 10^{-6} \text{ A} \quad (5)$$

L'étude des fonctions de modélisation donnent les valeurs des courants limites à l'interface égales à 4,717 μA pour la pâte de carbone et 3,742 μA pour la pâte de composite silicium-carbone. Le courant limite au niveau de l'électrode à pâte de composite silicium-carbone est plus petit que celle de l'autre électrode. Cela suggère qu'il y a plus de complexes Hg-IC qui occupent les

sites sélectifs de la zone active de l'électrode hybride. La zone active de cette électrode est donc de plus grande surface et de plus grande taille que l'autre électrode. Il contient donc plus de sites comparativement à l'électrode à pâte de carbone. Le silicium incorporé offre de nouveaux sites de complexation à l'électrode hybride. L'interprétation des phénomènes de transport suggérés par la **Figure 1** donne deux informations :

- Pour des temps courts la couche d'absorption est inférieure au rayon de l'électrode. L'électrode se comporte comme une électrode plane. La diffusion est linéaire. Les phénomènes à l'interface sont dépendants du temps.
- Pour des temps importants le courant tend vers une valeur limite. Les processus à l'interface sont indépendants du temps.

La mise en relation de l'équation du courant capacitif donnée à la **Relation (2)** et les fonctions modélisées par les **Relations (4) et (5)** permettent d'obtenir les paramètres du courant capacitif contenus dans le **Tableau 3**.

Tableau 3 : *Grandeurs électriques du courant capacitif du complexe Hg-IC sur une électrode d'aire géométrique ($A = 0,07 \text{ cm}^2$)*

Caractéristiques	Valeurs
Capacité différentielle (mF)	39,93 (29,31)
Capacité de double couche (μF)	25,40 (18,70)
Résistance de la solution (Ω)	12522 (17062)
La constante de temps, $\frac{1}{\tau}$ (s^{-1})	0,002 (0,002)
La charge du condensateur (mC/cm^2)	57,04 (41,90)

Les paramètres du courant faradique sont :

- La capacité différentielle ;
- La capacité de double couche ;
- La résistance de l'électrolyte ou de la solution ;
- La constante de temps ;
- La charge du condensateur.

De l'analyse du **Tableau 3**, l'on note qu'avec l'électrode à pâte de composite silicium carbone (EPC-Si) nous avons :

- les valeurs de capacité de différentielle obtenues sont très élevées de l'ordre du mF là où la littérature prévoit quelques μF [21, 24]. Cette capacité élevée suggère l'existence de phénomènes complexes à l'interface. Elle est la somme de la capacité de double couche fréquentielle et la capacité d'adsorption non fréquentielle [21, 24]. L'augmentation de la capacité différentielle, de la capacité de double couche et de la charge du condensateur suggère que l'incorporation du

silicium a un effet diélectrique. L'augmentation de la charge du condensateur entraîne une grande adsorption du dehydroindigo carmine. Implicitement l'épaisseur de la couche sensible du capteur s'en trouve augmenté. La surface du capteur est prête à recevoir plus d'ion mercure (II).

- les résistances des solutions sont élevées. Cela est dû au solvant utilisé. L'eau est un milieu à grande résistance [25]. Le silicium de résistance série plus grande que celle du carbone, placé en parallèle avec ce dernier comme le suggère le parcours du courant dans la configuration des agrégats de carbone et de silicium liés par la paraffine, donne en équivalence un matériau composite de résistance série plus faible ;
- la constante de temps est une grandeur homogène. Elle caractérise la rapidité de l'évolution d'une grandeur physique dans le temps [25, 26]. La constante de temps limite les variations de potentiel à l'électrode ou les mesures aux temps courts [27]. Le silicium incorporé améliore donc les paramètres du courant capacitif.

L'étude des phénomènes dans un analyseur voltamétrique demande la prise en compte de l'électrolyte (R_e) et des phénomènes à l'interface. Une interface électrode/électrolyte en régime dynamique est influencée par les phénomènes de transport de matière et de transfert de charge. L'impédance à l'interface prend en compte les composantes liées au courant faradique et au courant capacitif [28, 29]. En première approximation l'impédance au niveau de l'analyseur voltamétrique est la somme de la résistance de l'électrolyte et de l'impédance à l'interface [29]. Cela se traduit par des impédances en série. L'impédance à l'interface est la contribution des phénomènes faradique et capacitif. Le montage électrique équivalent de cette interface comprend la mise en dérivation de l'impédance faradique et de l'impédance capacitive. Il est traduit par la **Figure 2**.

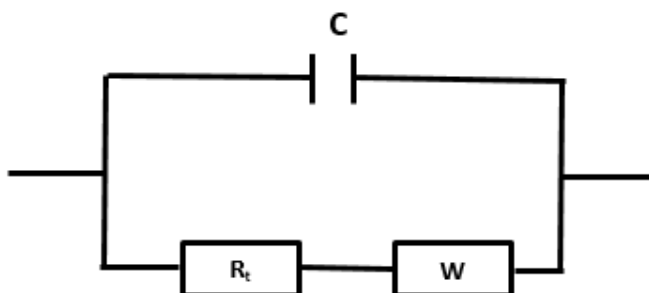


Figure 2 : Montage électrique équivalent de l'interface du capteur de mercure (II)

La capacité différentielle totale [21, 24] est la somme de la capacité de double couche C_{dl} et de la capacité due au phénomène d'adsorption : C_{ads} . La capacité différentielle totale est traduite par *la Relation (6)*.

$$C = C_{dl} + C_{ads} \quad (6)$$

Cette expression suggère au niveau du montage que les capacités de double couche et d'adsorption sont en dérivation. La prise en compte de cet aspect montre le montage du circuit électrique équivalent présenté sur la **Figure 3**

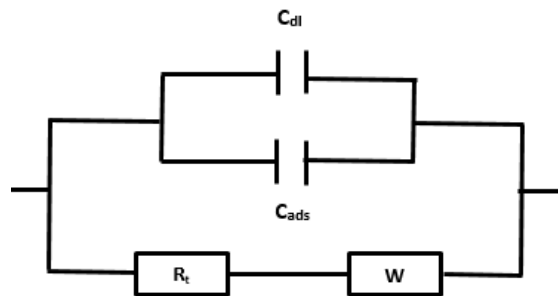


Figure 3 : Montage électrique équivalent de l'interface intégrant la capacité différentielle éclatée

A ce montage doit être ajoutée la contribution liée à l'électrolyte. La résistance équivalente du matériau composite est faible par rapport à celle de l'électrode à pâte de carbone cela voudrait dire que l'association des résistances est en dérivation ($R_{Si} // R_C$). L'intégration à ce montage de la contribution de l'impédance liée à l'électrolyte donne le montage électrique équivalent de la cellule électrochimique présentée à la **Figure 4**. Ce montage est similaire à celle présentée par Randles-Herchell [30, 31].

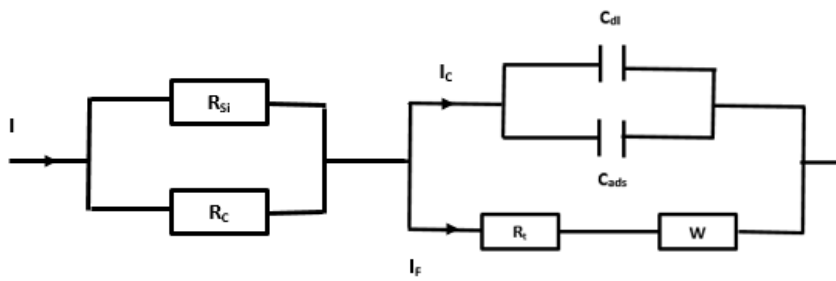


Figure 4 : Montage électrique équivalent du capteur électrochimique de mercure (II)

Dans *ce montage* le courant global I est la somme du courant faradique I_F et du courant capacitif I_C . *Ce montage* décrit tous les processus électrochimiques qui ont lieu dans la solution aqueuse et à l'interface électrode solide / indigo carmine / ion mercure (II). Tous ces phénomènes agissent simultanément sur la performance et la sélectivité du capteur électrochimique élaboré.

IV - CONCLUSION

La conception de capteur sensible pour le contrôle régulier de la qualité de l'eau requiert des matériaux d'électrode abondants et de faible coût. Ce besoin fait que le carbone et le silicium disponibles dans la nature en grande quantité peuvent constituer des matériaux d'électrode alternatifs. L'incorporation du silicium dans la matrice carbone augmente la conductibilité du matériau composite en réduisant sa résistance série. Un courant plus important entraîne l'augmentation de la charge électrique totale. L'évolution de la charge s'accompagne de l'augmentation de la capacité différentielle et de la capacité de la double couche. Leur augmentation provoque un accroissement de la charge du condensateur. Cette charge du condensateur accroît une adsorption importante de polymère à la surface de l'électrode. La surface est ainsi saturée de substance active induisant une augmentation de l'épaisseur de la couche sensible du capteur. La couche sensible est la partie essentielle d'un capteur. Le capteur de silicium-carbone est donc optimisé et plus sensible.

RÉFÉRENCES

- [1] - A. GENDRON et S. BURELLE, État de situation des rejets anthropiques de mercure dans l'environnement au Québec, ing.M.Sc. Service des matières résiduelles, Québec, (2007) 41 p.
- [2] - J. J. RYTUBA, Geogenic and mining sources of mercury to the environment Mercury : Sources, Measurements, Cycles and Effects, Vol. 34, (2005) 21 - 41
- [3] - M. C. BRUZZONITI, R. M DE CARLO et C. SARZANINI, Le rôle stimulant de la chromatographie dans les problèmes environnementaux, *Chromatographia*, Vol. 73, N°1 (2011) 15 - 28
- [4] - R. ZHANG et W. CHEN, Points quantiques de carbone dopé à l'azote : synthèse facile et application comme sonde fluorescente éteinte pour la détection des ions Hg^{2+} , *Biocapteurs et bioélectronique*, Vol. 55, (2014) 83 - 90
- [5] - I. L. S. ALMEIDA, M. D. R. OLIVEIRA, J. B. B. SILVA and N. M. M. COELHO, Suitable extraction of soils and sediments for mercury species and determination combined with the cold vapor generation atomic absorption spectrometry technique, *Microchemical Journal*, Vol. 124, (2016) 326 - 330

- [6] - A. WALCARIUS, M. ETIENNE, S. SAYEN et B. LEBEAU, Grafted silicas in electroanalysis: amorphous versus ordered mesoporous material, *Electroanalysis*, Vol. 15, N° 5-6 (2003) 414 - 421
- [7] - C. GAO and X. J. HUANG, Voltammetric determination of mercury (II), *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 51, (2013) 1 - 12
- [8] - C. DESPAS, thèse de doctorat, Analyse des propriétés de sorption de la silice vis-à-vis des bases et des espèces cationiques par des méthodes diélectriques et électrochimiques, Université Henri Poincaré, Nancy I : France, (1998)
- [9] - I. ŠVANCARA, K. VYTRAS, K. KALCHER, A. WALCARIUS and J. WANG, Carbon Paste Electrodes in Facts, Numbers and Notes: A Review on the Occasion of the 50-Years Jubilee of Carbon Paste in Electrochemistry and Electroanalysis, *Electroanalysis*, Vol. 21, N°1 (2009) 7 - 28
- [10] - S. GOUBERT-RENAUDIN, R. SCHNEIDER, A. WALCARIUS, Synthesis of new dithiocarbamate based organosilanes for grafting on silica, *Tetrahedron Letters*, Vol. 48, N°12 (2007) 2113 - 2116
- [11] - M. TAHAR, Développement de matériaux d'électrodes composites par incorporation de particules métalliques dans des films de polymères complexants, application en électroanalyse, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif -1 UFAS-Algérie, (2013) 131 p.
- [12] - W. YANTASEE, Y. LIN, X. LI, G. E. FRYXELL, T. S. ZEMANIAN & V. V. VISWANATHAN. Nanoengineered electrochemical sensor based on mesoporous silica thin-film functionalized with thiol-terminated monolayer, *Analyst*, Vol. 128, N°7 (2003) 899 - 904
- [13] - R. S. N'DRI, M. COULIBALY, A. N. YAO, D. BAMBA, E. G. ZORO, An Electrochemical Method for the Determination of Trace Mercury (II) by Formation of Complexes With Indigo Carmine Food Dye and Its Analytical Application, *Int. J. Electrochem. Sci*, Vol. 11, N°6 (2016) 5342 - 5350
- [14] - S. R. N'DRI, M. COULIBALY, N. A. YAO, Voltammetric Characterization of Composite Silicon- Carbon Electrode in Presence of Indigo Carmine, *IJSR*, Vol. 5, N°5 (2016) 1934 - 1939
- [15] - S. R. N'DRI, M. COULIBALY, N. A. YAO, K. A. DIBY, D. BAMBA, G. E. ZORO, Le silicium-carbone ; nouveau matériau composite modifié par l'indigo carmine pour la détection électrochimique du mercure en milieu aqueux, *Afrique Science*, Vol. 13, N°2, (2017)
- [16] - B. SAPOVAL, in *Fractals and Disordered Systems*, Eds. A. Bunde, S. Havlin, *Springer*, (1996) 233 - 261
- [17] - S. R. N'DRI, M. COULIBALY, N. A. YAO, D. BAMBA, G. E. ZORO, Study of Junction Carbon Paste Electrode / Indigo Carmine / Mercury (II) : Application of the Law Cottrell, *IJSR*, Vol. 5, N°1 (2016)
- [18] - F. MAQUERE, C. FRAPPART, Chronoampérométrie et transport de matière par diffusion, bulletin de l'union des physiciens, Vol. 96, (février 2002)
- [19] - C. CHRISTOPHE, thèse de doctorat de l'Université de Toulouse III-Paul Sabatier, Intégration de microcapteurs électrochimiques en technologies, Silicium et polymères pour l'étude du stress oxydant : Application à la biochimie cutanée, Toulouse (France), 14 Octobre (2010)

- [20] - F. SCHOLZ, Š. KOMORSKY-LOVRIC & M. A. LOVRIC, A new access to Gibbs energies of transfer of ions across liquid|liquid interfaces and a new method to study electrochemical processes at well-defined three-phase junctions, *Electrochemistry communications*, 2 (2) (2000) 112 - 118
- [21] - M. EL RHASZI, Thèse, Propriétés électrochimiques des électrodes modifiées par des films de fibrinogène ou de polymère, Université Mohamed V Rabat- Maroc, (8 mai 1996)
- [22] - H. IMEN, Thèse de doctorat, Etudes physico-chimique de capteurs à base de nanomatériaux pour des applications biomédicales, INSA Lyon (France), (2009)
- [23] - F. HENN, Cours d'électrochimie-L3 Chimie-Physique et M1 Matériaux concours, (Janvier 2006)
- [24] - V. D. JOVIC & B. M. JOVIC, EIS and differential capacitance measurements onto single crystal faces in different solutions : Part I : Ag (111) in 0.01 M NaCl, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 541 (2003) 1 - 11
- [25] - L. MIGNANO, Thèse de doctorat, Analyses ultramicroélectrochimiques des réactions dans l'acétonitrile et le dichlorométhane en absence d'électrolyte : Application aux réactions d'extraction liquide-liquide par paire d'ions et par complexation, Université de Nancy 1 France, (1995)
- [26] - L. BALDRIANANOVA, I. SVANÇARA, A. ECONOMOU And S. SOTIROPOULOS, *Analyte chimica Acta.*, Vol. 580, N° 1 (2006) 21 - 31 p.
- [27] - H. FRICKE, Theory of electrolytic polarization, *Philos. Mag.*, 14 (1932) 310 - 318
- [28] - V. V. DANIEL, Dielectric Relaxation, Academic Press : New York, (1967)
- [29] - K. S. COLE, R. H. COLE, Dispersion and adsorption in dielectrics I. Alternating current characteristics, *J. Chem. Phys.*, 9 (1941) 341 - 351
- [30] - J. E. RANGLES, A cathode ray polarograph. Part II, The current-voltage curves. Transactions of the Faraday Society, 44 (1948) 327 - 338
- [31] - A. ŠEVCIK, Oscillographic polarography with periodical triangular voltage. Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 13 (1948) 349 - 377