

COLLEGIUM SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Ecole Doctorale Lorraine de Chimie, Matériaux, Mécanique, Physique (C2MP)

## THÈSE

Présentée pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR de l'Université de Lorraine**

en Chimie

par

**Naoual ALLALI**

Fonctionnalisation de nanomatériaux carbonés pour des  
applications bioelectrochimiques

Soutenue le 6 Février 2019 devant le jury suivant :

---

Rapporteurs :

**Dr. Cécilia Menard-Moyon**, Institut de Biologie Moléculaire et Cellulaire, CNRS UPR 3572, Strasbourg, France.

**Pr. Thomas Wågberg**, Physics Department, Umeå University, Umeå, Sweden.

Examineurs :

**Dr. Alexander V. Soldatov**, Lulea University of Technology, Lulea, Sweden (co-directeur).

**Dr. Manuel Dossot**, LCPME, UMR CNRS-University of Lorraine n° 7564, Villers-lès-Nancy, France (directeur).

Invités :

**Dr. Victor Mamane**, Institut de Chimie de Strasbourg, UMR CNRS-University of Strasbourg n° 7177, Strasbourg, France (co-directeur).

**Pr. Mikael Sjö Dahl**, Lulea University of Technology, Lulea, Sweden.

---

UMR CNRS – Université de Lorraine 7053 L2CM équipe Hétérocycles et Matériaux Fonctionnels  
et UMR CNRS – Université de Lorraine 7564 LCPME, équipe Chimie et Spectrochimie des Interfaces

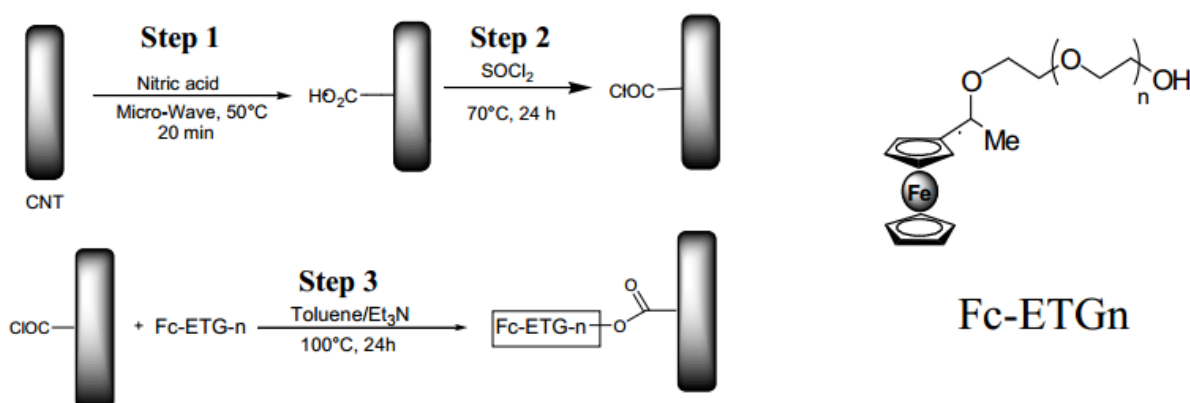
Faculté des Sciences et Technologie

Université de Lorraine

## Résumé de la thèse.

Les nanotubes de carbone (NTC) sont reconnus pour leurs propriétés électroniques et mécaniques exceptionnelles. Leur structure peut être considérée comme l'enroulement d'une feuille de graphène le long d'une direction cristallographique spécifique, conduisant à un confinement 1D de la fonction d'onde électronique sur le périmètre de la structure cylindrique ainsi obtenue. Ce confinement produit l'existence de pics définis de haute intensité dans la densité électronique des états (DoS), appelés singularités de van Hove. Ces singularités sont primordiales pour comprendre les propriétés optiques et électroniques des NTC par des processus de couplage électron-phonon. Si la DoS est différente de zéro au niveau de Fermi, le nanotube est métallique, sinon le nanotube est semi-conducteur. La synthèse des NTC produit toujours un mélange de nanotubes métalliques et semi-conducteurs, et ce matériau peut être utile pour être incorporé à la surface des électrodes des dispositifs électrochimiques. La grande surface spécifique, la grande stabilité mécanique et thermique des NTC et le faible seuil de percolation pour le transport d'électrons dans un tapis de NTC les rendent très attractifs pour ce type d'applications. L'utilisation de NTC bruts présente cependant un inconvénient : les fortes interactions de van der Waals entre les tubes les agglomèrent en fagots, peu dispersibles dans les solvants. Ainsi la modification de leur surface par voie chimique est nécessaire pour obtenir de bonnes suspensions afin de faciliter le dépôt à la surface de l'électrode et pour introduire des groupes fonctionnels spécifiques pour favoriser le transfert d'électrons. Ces groupements sont qualifiés de navettes ou relais électroniques.

L'objectif final de cette thèse est donc la fonctionnalisation covalente des NTC par navettes électroniques et leur incorporation à la surface des électrodes en carbone vitreux pour l'application à des dispositifs électrochimiques. Une stratégie de greffage chimique en trois étapes a été choisie : i) une étape d'oxydation contrôlée en milieu acide assistée par irradiation par micro-ondes afin de conserver l'intégrité structurale des NTC, de manière à sauvegarder leurs propriétés électroniques utiles ; ii) une étape de chloration pour produire des groupes chlorure d'acide plus réactifs et iii) la réaction de ces groupes acides avec des navettes électroniques modifiées par des espaceurs réactifs spécifiques (schéma 1).



*Schéma 1 : les trois étapes de fonctionnalisation de NTC par des dérivés de ferrocène choisis comme navettes à électrons.*

L'étude a d'abord été menée sur des NTC monoparois (SWNTC) HiPCO hautement purifiés. Ceci a permis d'éviter tout effet perturbateur des impuretés carbonées ou des particules catalytiques

résiduelles, leurs effets possibles étant extrêmement controversés dans la littérature. Une fois validée, cette approche a ensuite été réalisée avec des matériaux moins chers, par exemple des nanotubes de carbone à plusieurs parois (FWNTC). L'utilisation des FWNTC par rapport aux SWNTC n'a pas seulement été bénéfique pour la production de dispositifs électrochimiques économiques mais aussi pour une meilleure durabilité du dispositif final, les nanotubes internes n'étant pas fonctionnalisés et donc conservant une intégrité structurelle parfaite.

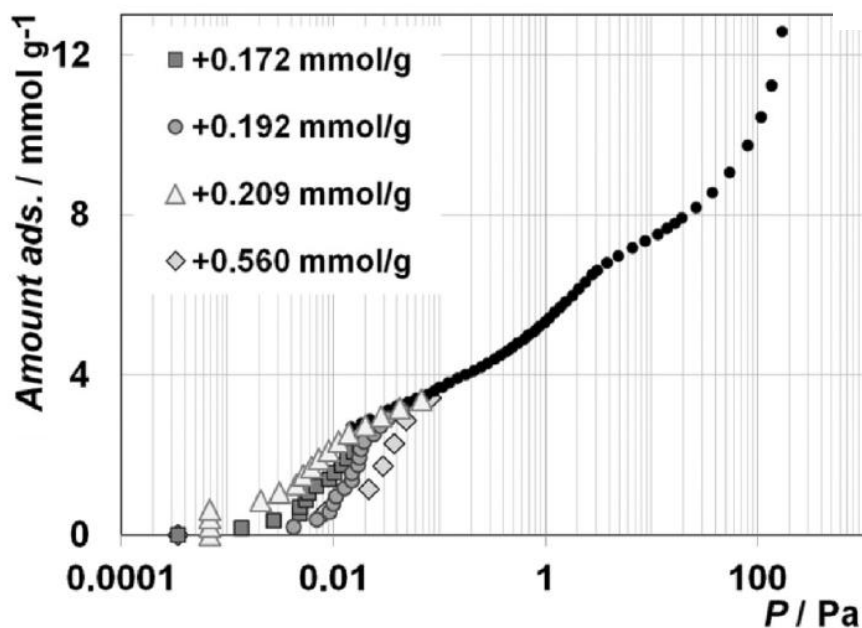
Le défi consistait à obtenir un procédé de fonctionnalisation avec suffisamment de navettes électroniques greffées pour obtenir une bonne activité électrocatalytique tout en maintenant au maximum l'intégrité de la structure des NTC. La première étape d'oxydation est prédominante pour atteindre cet objectif et exige une compréhension très précise de la nature et du nombre de défauts créés dans la structure des NTC par rapport aux conditions physico-chimiques utilisées. L'introduction de défauts dans la structure cristallographique des NTC a de fortes conséquences tant pour la DoS électronique que pour les propriétés phononiques du matériau. Les méthodes spectroscopiques sont essentielles pour sonder ces conséquences. La spectroscopie d'absorption dans le visible et le proche infrarouge est la méthode de choix pour sonder directement l'existence des singularités de van Hove et la force de l'oscillateur associée aux transitions électroniques autorisées entre ces singularités. Le greffage covalent de groupes chimiques à la surface des NTC modifie à la fois l'énergie et l'intensité de ces transitions. Cependant, cette méthode spectroscopique nécessite la solubilisation des NTC dans des solvants non absorbants à l'aide de surfactants adéquats. Les interactions entre les molécules de surfactant et les parois latérales des NTC peuvent également modifier la position et l'intensité des transitions électroniques entre les singularités de van Hove sans rapport avec les groupes chimiques greffés de façon covalente. Par ailleurs cette méthode sélectionne souvent les NTC les mieux fonctionnalisés, qui restent stables en suspension, au détriment des NTC moins fonctionnalisés, et ne représente donc pas nécessairement une vision globale de l'échantillon.

La spectroscopie Raman des NTC implique des processus de couplage électron-phonon par l'exaltation électronique résonante des modes Raman. Des processus de double résonance sont également observés dans le spectre Raman des NTC, par exemple avec le mode noté « D » qui est en fait lié à l'existence de défauts dans la structure graphène des NTC. Par conséquent, la spectroscopie Raman est une méthode analytique très répandue pour caractériser les défauts structurels créés par les processus de fonctionnalisation covalente. En effet, le rapport d'intensité des bandes D et G du spectre Raman est corrélé au nombre de défauts. Cependant, les NTC sont utilisés en fagots lors de la fonctionnalisation chimique, ce qui produit une distribution hétérogène des espèces chimiques greffées sur les NTC. Nous avons donc mis au point un nouveau protocole pour obtenir des données statistiquement significatives pour la plupart des échantillons prélevés dans le cadre de cette thèse. Néanmoins, cette approche statistique est encore limitée pour les échantillons légèrement fonctionnalisés, d'où l'idée d'introduire l'ellipsométrie spectroscopique comme méthode alternative pour caractériser ces échantillons.

Plus précisément, des données ellipsométriques ont été recueillies de la partie UV à la partie IR du spectre électromagnétique pour les NTC fonctionnalisés dans des conditions différentes. La fonction diélectrique complexe a été extraite des données expérimentales. Un modèle Drude a été utilisé pour modéliser la partie infrarouge des données pour les NTC bruts et oxydés par acide. La conductivité optique des échantillons a été obtenue. Ces résultats, combinés à d'autres informations recueillies à l'aide d'un ensemble de techniques analytiques complémentaires (diffusion Raman, absorption UV-visible-proche IR, spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS), analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse (ATG-MS), microscopie électronique à

transmission à haute résolution (HR-TEM) ou à balayage en transmission (STEM) et adsorption volumétrique de gaz rares), montrent que le procédé d'oxydation assistée par micro-ondes consiste en fait principalement à éliminer des dépôts carbonés amorphes à la surface des NTC, transformant les défauts déjà existants dans leur structure en des groupes oxygénés comme les acides carboxyliques.

L'adsorption volumétrique de gaz rares a également été utilisée pour comparer la distribution des groupes chimiques à la surface des fagots de NTC lorsque deux acides différents sont utilisés dans l'étape d'oxydation ( $\text{HNO}_3$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Lors de ces analyses, nous avons mis en évidence un phénomène inattendu, l'observation de marches (ou branches) multiples dans la partie basse pression de l'isotherme qui dépendent de la dose de Krypton (c'est-à-dire de l'incrément de pression) utilisée entre chaque point de mesure de l'isotherme, malgré une mise à l'équilibre entre chaque point bien évidemment. Ces expériences ont été reproduites de nombreuses fois et tout artefact de montage ou de réalisation des mesures a pu être éliminé. Nous avons mis en évidence ce phénomène sur nos séries de nanotubes monoparois HiPCo purifiés (qualité SuperPure de NanoIntegris). Le phénomène de branches multiples est indiqué à la figure 1 ci-dessous pour 4 incréments de pression différents :



**Figure 1 : le phénomène de multi-branches observé selon la dose incrémentielle de Krypton utilisée..**

Ce phénomène de branches multiples a été interprété comme résultant de l'existence de phases métastables condensées du Krypton dans des canaux interstitiels de tailles différentes existant entre les nanotubes au sein d'un fagot. En fonction de la dose de Krypton utilisée à chaque pas de l'isotherme, différentes zones des canaux interstitiels sont explorées, conduisant à des branches différentes sur l'isotherme. Une fois cet aspect original des isothermes bien compris, nous avons pu l'exploiter pour comprendre la différence de comportement des nanotubes HiPCo soumis à deux traitements acides différents : une oxydation en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dilué et une autre oxydation en milieu  $\text{HNO}_3$  dilué (l'oxydation étant assistée par une irradiation micro-ondes dans les deux cas).

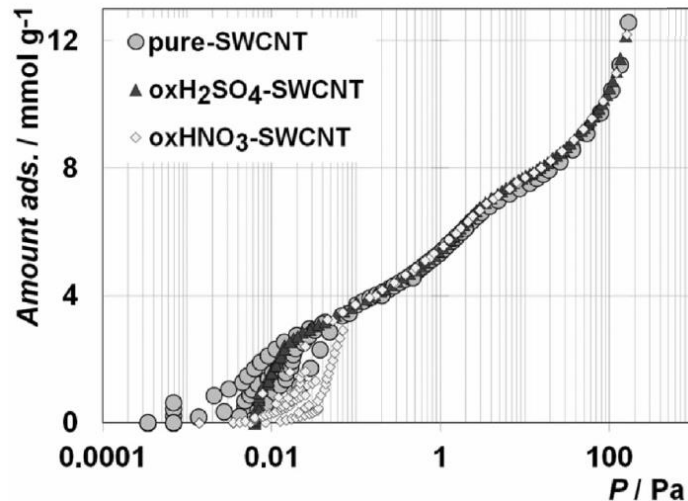


Figure 2 : isothermes d'adsorption du Kr à 77 K pour les trois échantillons étudiés.

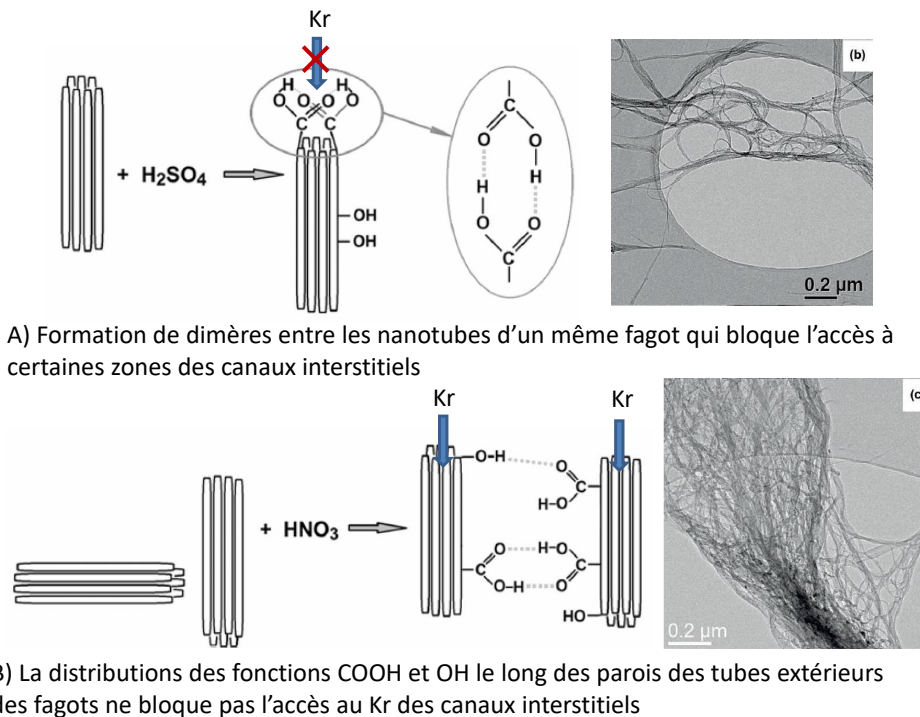
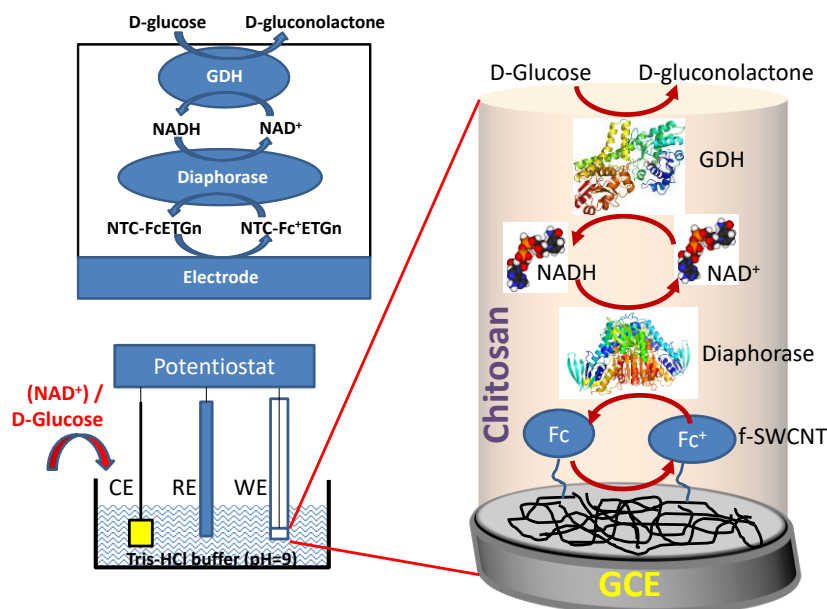


Figure 3 : l'origine de la différence de comportement entre les deux échantillons de nanotubes traités à l'acide sulfurique (A) ou à l'acide nitrique (B). Les images de microscopie électronique en transmission (MET) des échantillons montrent des faisceaux en interactions (formation de « voiles ») pour les nanotubes traités par acide nitrique en raison des interactions inter-faisceaux par liaison hydrogène.

Les mesures par adsorption du Krypton à 77 K (figure 2) révèlent que l'ajout de fonctions (C=O et -OH) par un traitement acide ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  à  $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ) change nettement les propriétés de surfaces des faisceaux de nanotubes par rapport aux nanotubes bruts ou à ceux traités par  $\text{HNO}_3$ . Le phénomène d'apparition de branches multiples par utilisation de doses incrémentielles différentes est supprimé dans le cas du traitement à l'acide sulfurique. Cela signifie que certaines zones des canaux interstitiels dans les faisceaux sont nettement moins accessibles à la condensation du Kr par rapport aux deux autres échantillons. Des études complémentaires de spectroscopie infrarouge, de microscopie électronique et de spectroscopie électronique ont permis de comprendre l'origine de cette

différence. Elle repose sur une nature chimique et une localisation des fonctions oxygénées différentes entre les nanotubes oxydés par acide sulfurique dilué et ceux oxydés par acide nitrique. La figure 3 donne un schéma explicatif des différences invoquées.

Dans un second temps, les NTC oxydés ont été greffés par des fonctions électroactives et déposés à la surface d'électrodes en carbone vitreux. Ils ont été utilisés comme médiateurs électroniques pour l'oxydation catalysée par la diaphorase du nicotinamide adénine dinucléotide (NADH). En effet, nous avons choisi de travailler sur un système couplant le transfert d'électron à une électrode de ces nanotubes greffés à une biomolécule cible extrêmement intéressante, le NADH. Ce dernier est le co-facteur de plus de 400 enzymes différentes dans le monde biochimique. Il peut être utilisé au sein de dispositifs bioélectrochimiques pour réaliser par exemple des capteurs de glucose. La Figure 4 introduit notre démarche scientifique : les nanotubes comportant des fonctions électroactives (ici des dérivées de Ferrocène) sont incorporés à une électrode sous forme de film afin de catalyser l'oxydation du NADH. Une enzyme intermédiaire, la diaphorase, permet d'augmenter l'efficacité de l'oxydation du NADH en  $\text{NAD}^+$  ; cette dernière réaction est elle-même couplée à l'oxydation d'une enzyme de type déshydrogénase, par exemple la Glucose Deshydrogénase (GDH) dans le cas de la figure 4.



**Figure 4 : principe d'un dispositif bioélectrochimique incorporant des nanotubes de carbone fonctionnalisés par des groupements ferrocéniques électroactifs.**

Il s'agit donc de fonctionnaliser les nanotubes par des groupements électroactifs stables (en milieux aqueux). Les groupements doivent préférentiellement être greffés de manière covalente pour éviter toute fuite dans le milieu étudié et toute perte d'efficacité du dispositif. Nous avons retenu le couple ferrocène/ferrocénium pour son caractère réversible de transfert d'électron, son efficacité vis-à-vis du NADH, et la relative stabilité de cette molécule dans le cadre des procédés de greffage envisagés sur les nanotubes.

Notre stratégie de fonctionnalisation assistée par micro-onde est résumée au schéma 1 vu précédemment. Nous avons mené une étude relativement exhaustive sur les différentes conditions d'oxydation en fonction des échantillons de nanotubes de carbone utilisés, qui proviennent essentiellement de deux sources commerciales:

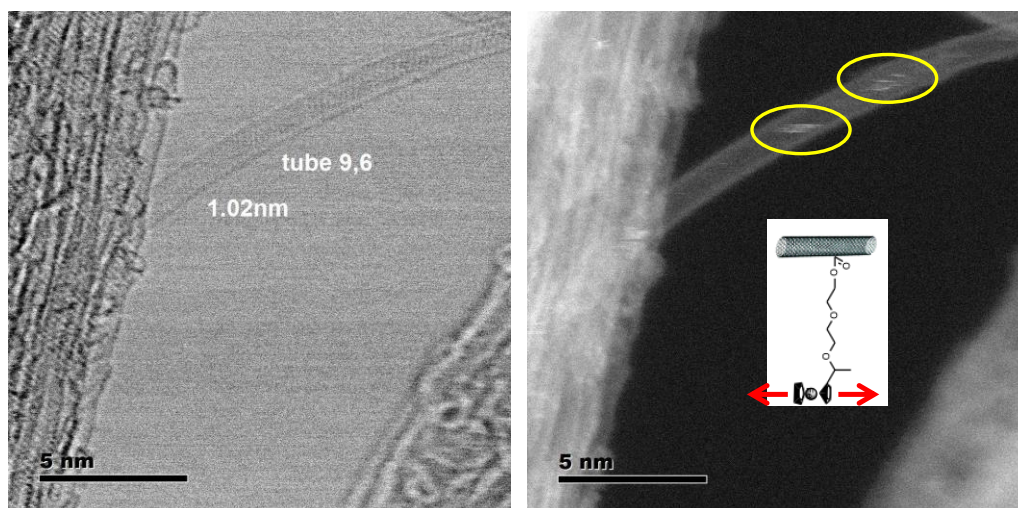
i) Echantillon de nanotubes monoparois synthétisés par procédé HiPCo et purifiés par voie chimique, fourni commercialement par NanoIntegris (grade SuperPure). Cet échantillon est particulièrement propre, les images HR-TEM montrant des faisceaux de tube monoparois et très peu d'impuretés métalliques (<2%) et carbonées (<5%).

ii) Echantillon de nanotubes de carbone « oxydés » Nanolabs. Des études préliminaires et des clichés de microscopie électronique à haute résolution (HR-MET) ont montré que cet échantillon contient un mélange de nanotubes double parois, triple parois, et quelques pourcents de nanotubes mono ou multi parois (avec plus de 3 parois). Le coût de cet échantillon est presque 10 fois plus faible que l'échantillon purifié HiPCo.

Nous avons choisi d'utiliser des nanotubes HiPCo extrêmement purs afin d'éliminer les contributions possibles des impuretés métalliques ou carbonées à l'activité électrocatalytique. Différents temps d'irradiation micro-onde et de températures de réaction ont été explorés. Sur chacun de ces échantillons, nous avons fait réagir les fonctions oxydées (COOH, lactones) créées sur les parois et les extrémités des nanotubes avec  $\text{SOCl}_2$  pour former les groupements fonctionnels  $\text{COCl}$  (schéma 1), puis ces derniers ont été placés en présence des dérivés de ferrocènes avec des espaceurs à différentes longueurs de chaîne spécifiquement synthétisés pour cette étude. Nous avons exploré des longueurs de chaîne polyéthylène glycol avec un indice de chaîne  $n$  variant de 1 à 7. Nous avons aussi étudié un autre type d'espaceur à base de chaîne alkyle à 6 groupements  $\text{CH}_2$ . Nous verrons l'importance de la nature chimique de cet espaceur sur le dispositif bioélectrochimique.

Les échantillons de départ (Nanolabs, NanoIntegris), les échantillons oxydés, ceux fonctionnalisés par les différentes molécules électroactives et un échantillon issu de l'étape de chloration par  $\text{SOCl}_2$  ont été ensuite analysés par spectroscopies Raman, de photoélectron X, microscopies HR-MET couplée à l'EDS et STEM couplée à la spectroscopie de perte d'énergie électronique (EELS), analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse (ATG-MS) et spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse (DRIFT). Nous ne donnerons pas ici l'ensemble des résultats de ces analyses mais plutôt les grandes conclusions obtenues.

Nous avons pu montrer en STEM couplé à la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) que les atomes de fer du ferrocène étaient répartis le long des parois des nanotubes, suggérant bien une fonctionnalisation efficace est assez homogène des nanotubes. La microscopie STEM à haute résolution couplée à de la spectroscopie électronique peut aussi apporter des renseignements extrêmement précieux sur les nanotubes fonctionnalisés. Ainsi nous montrons à la figure 5 les images sur le détecteur en champ clair (BF) et annulaire en champ sombre (HAADF) d'un nanotube isolé fonctionnalisé par un groupement ferrocène lié au nanotube par un espaceur à deux motifs polyéthylène glycol. Sur l'image HAADF à droite, nous voyons deux zones qui contrastent plus (correspondant donc à un atome lourd de numéro atomique élevé) mais qui semblent floutées et étalées. Il s'agit en réalité dans les deux cas d'un atome unique de fer d'une molécule de ferrocène qui oscille au bout du bras flexible constitué par le polyéthylène glycol dans le champ électrique du faisceau électronique. Ceci montre bien non seulement la nature covalente de la fonctionnalisation des nanotubes mais également confirme indirectement la présence de l'espaceur, et valide donc le mécanisme réactionnel de greffage du schéma 1.



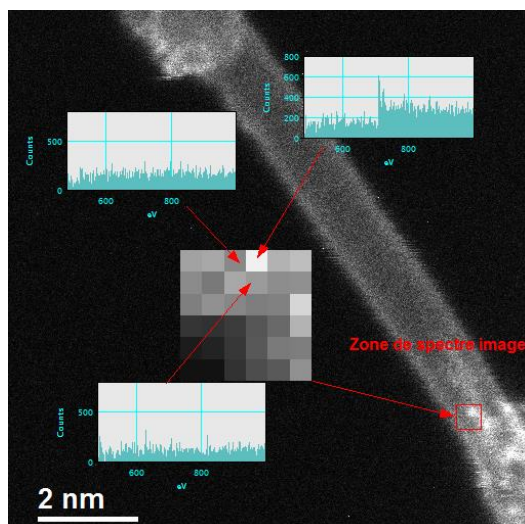
**Figure 5 : A) Image HR-STEM en transmission (BF) d'un nanotube HiPCo fonctionnalisé avec un ferrocène et un espaceur à deux motifs polyéthylène glycol (ETG2). B) Image HR-STEM sur le détecteur HAADF de ce même nanotube.**

Nous avons également mené des analyses chimiques en spectroscopie électronique de perte d'énergie (EELS) à l'échelle de l'atome unique sur ce même échantillon. La figure 6 montre une image HAADF à haute résolution de l'un des nanotubes fonctionnalisés par le ferrocène. Nous avons réalisé une cartographie EELS à très petite échelle de la petite zone de  $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$  indiquée par le petit carré rouge sur la figure. La cartographie comporte  $6 \times 6$  pixels, et nous avons donc des pixels de seulement  $0,08 \text{ nm}$  ( $0,8 \text{ Angström}$ ) de longueur. En comptant les électrons diffusés au seuil du Fer nous obtenons les spectres EELS indiqués sur la figure. Lorsque le fer est présent (pixel blanc de la cartographie), nous avons un spectre montrant clairement une marche au seuil du Fer, caractéristique de l'atome unique de Fer du groupement ferrocène greffé.

La spectroscopie XPS permettant d'identifier l'atome de fer du ferrocène (qui se trouve dans un état d'oxydation de type  $\text{Fe}^{2+}$ ), nous avons pu quantifier le nombre de fonction greffées, qui est de l'ordre de 1-2% en atomes pour 80% de carbone, soit un taux de fonctionnalisation de l'ordre de 1 atome de fer pour 60 à 120 atomes de carbone en fonction des conditions utilisées. Ce taux relativement faible, confirmé par des analyses de thermogravimétrie couplée à la spectrométrie de masse, permet de conserver intègre la structure et les bonnes propriétés électroniques des nanotubes au sein du dispositif. Il faut noter que l'élément fer est également uniquement détecté pour les nanotubes greffés et non dans l'échantillon brut. Bien que l'échantillon de Nanolabs par exemple contienne également des nanoparticules catalytiques de fer, celles-ci sont enrobées au sein d'une couche épaisse de carbone (en oignon) qui empêche leur détection en XPS.

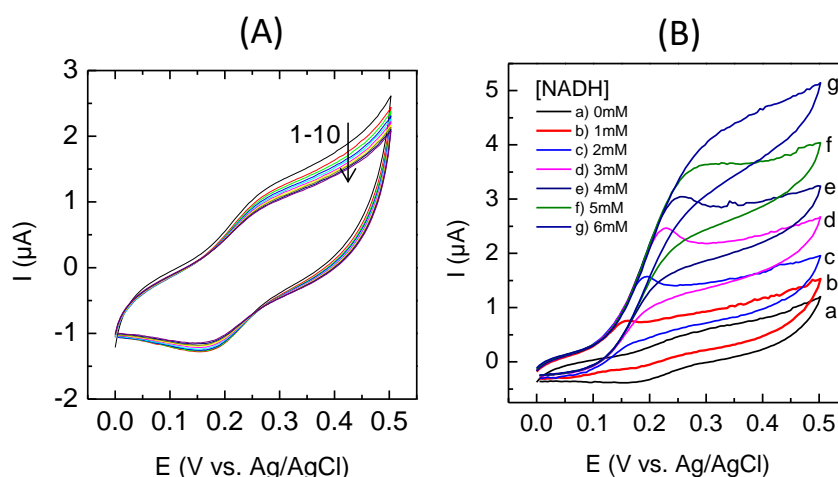
Ainsi l'un des résultats marquants de cette étude est la possibilité de quantifier le taux de fonctions greffées par la détection du signal du fer dans l'échantillon qui ne peut provenir que des dérivés ferrocéniques.



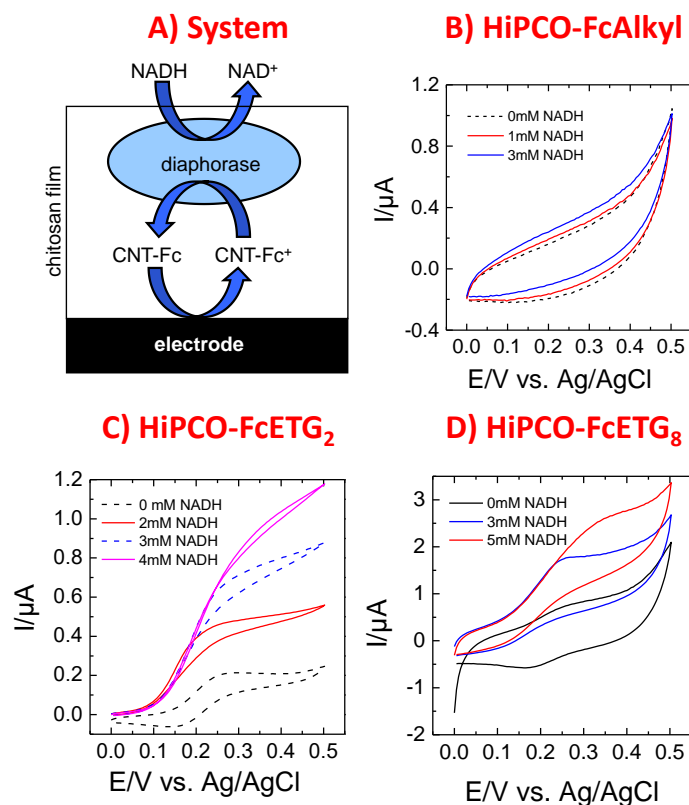


**Figure 6 : image HR-STEM sur le détecteur HAADF d'un nanotube HiPCo fonctionnalisé avec un ferrocène et un espaceur à deux motifs polyéthylène glycol. Une analyse en spectroscopie EELS a été réalisée dans le petit carré rouge indiqué, et les spectres EELS ont été pris avec des pixels de 8\*8 Angströms carrés. Trois spectres sont indiqués.**

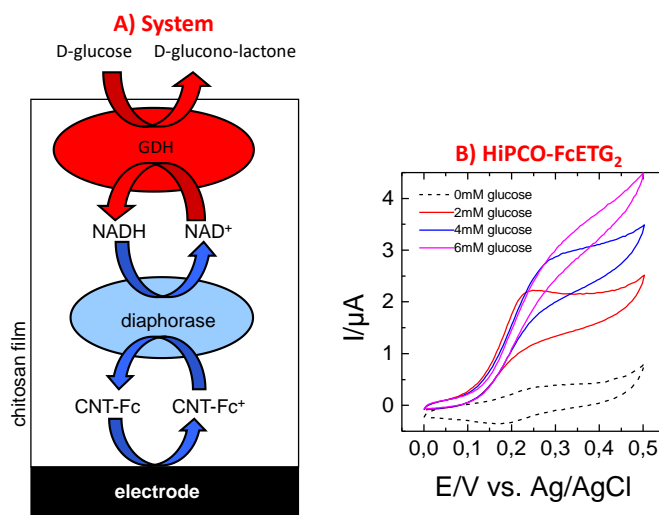
Des films de nanotubes fonctionnalisés ont été déposés à la surface d'une électrode en carbone vitreux (glassy carbon electrode, GCE) à partir d'une goutte de suspension contenant les nanotubes, des molécules de chitosan pour favoriser la mouillabilité de l'électrode et le dépôt d'un film homogène stabilisé en milieu aqueux, et une enzyme, la diaphorase, qui permet de recycler à l'électrode le  $\text{NAD}^+$  formé à partir du NADH et donc d'augmenter les courants mesurés et la stabilité du système. La Figure 7 (A) montre 10 voltampérogrammes cycliques successifs obtenus avec l'électrode GCE modifiée par le film de nanotubes fonctionnalisés Fc-ETG1 (un seul groupement glycol pour l'espaceur). Le signal électrochimique réversible du couple ferrocène/ferrocénium est parfaitement visible et stable lors du cyclage, ce qui est une autre indication forte de la nature covalente du greffage des fonctions ferrocéniques à la surface des nanotubes de carbone.



**Figure 7 (A) Voltampérogrammes cycliques successifs des nanotubes fonctionnalisés par les groupements Fc-ETG1 sans NADH (B) Voltampérogrammes cycliques en présence de concentrations croissantes en solution de NADH obtenus à une électrode GCE modifiée par un film de nanotubes greffés Fc-ETG4 formé en présence de chitosan et de diaphorase. Mesures effectuées dans un tampon  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  tris-HCl ( $\text{pH} = 9$ ) avec une vitesse de balayage de  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .**



**Figure 8 :** Voltampérogrammes cycliques de trois dispositifs bioélectrochimiques à base de nanotubes HiPCo purifiés et fonctionnalisés par des dérivés de ferrocène. A) Principe de fabrication de l'électrode modifié incorporant les nanotubes fonctionnalisés et la diaphorase au sein du film de chitosan. B) Absence de phénomène d'électrocatalyse vis-à-vis du NADH en solution avec l'espaceur alkyle. C,D) Electrocatalyse obtenue avec les espaceurs polyéthylène glycol.



**Figure 9 :** A) le dispositif bioélectrochimique complet incorporant la diaphorase, le NADH et l'enzyme GDH dans le film de chitosan B) Les voltampérogrammes cycliques obtenus en présence de concentrations croissantes de glucose en solution avec l'espaceur ETG2.

Le même type de résultats a été obtenu pour d'autres espaceurs ( $n=1$  à 7). La figure 7(B) montre les voltampérogrammes obtenus en présence de NADH en solution en fonction de la concentration en NADH. Ces résultats prouvent l'effet électrocatalytique des nanotubes greffés (Fc-ETG4) vis-à-vis des processus de transfert d'électrons avec le NADH en solution. Si l'électrode GCE incorpore soit les nanotubes bruts, soit les nanotubes oxydés par assistance micro-onde en milieu  $H_2SO_4$ , le signal du

couple ferrocène/ferrocénium n'est pas détecté et le transfert d'électron par rapport au NADH est totalement absent.

Ces résultats obtenus avec les nanotubes Nanolabs à plusieurs parois ont également été vérifiés avec les nanotubes monoparois HiPCo SuperPure de Nanointegris. La figure 8 montre sur un système incorporant uniquement la diaphorase, les résultats d'électrocatalyse obtenus vis-à-vis de concentrations croissantes en solution de NADH pour trois espaceurs différents, deux espaceurs polyéthylène glycol de taille différente et un espaceur alkyle à 6 groupements CH<sub>2</sub>. La Figure 8 montre bien que l'espaceur possède un rôle primordial dans l'efficacité de transfert d'électron. Nous avons émis l'hypothèse que l'espaceur alkyle étant hydrophobe, le groupement ferrocène n'était pas suffisamment éloigné de la paroi du nanotube de carbone greffé et ne pouvait échanger correctement un électron avec la diaphorase. A contrario, avec une chaîne polyéthylène glycol qui possède une affinité plus grande avec le milieu aqueux et le chitosan constituant le film, le groupement ferrocène est plus flexible et peut mieux se positionner de manière efficace pour réagir avec la diaphorase. Le changement de longueur de chaîne impacte le courant maximum obtenu pour une concentration donnée en NADH en solution : plus la chaîne est longue, plus le signal semble important. Ceci doit cependant être tempéré par des effets possibles de changement d'organisation des nanotubes dans le film en fonction de l'aspect plus ou moins homogène des fagots après fonctionnalisation.

Le dispositif complet a bien entendu été testé, la figure 9 donne le résultat avec un type d'espaceur donné. L'électrocatalyse vis-à-vis du glucose est parfaitement démontrée par les voltampérogrammes cycliques de cette figure. Il faut noter que les nanotubes non fonctionnalisés ou simplement oxydés puis traités par SOCl<sub>2</sub> ne conduisent pas à ce phénomène d'électrocatalyse, les impuretés ne pouvant donc jouer un rôle dans notre cas.

### **Conclusion.**

Le développement de techniques avancées (ellipsométrie spectroscopique, volumétrie d'adsorption du Krypton en dose incrémentielle, microscopie STEM à haute résolution) couplé aux méthodes plus traditionnelles de spectroscopies et d'analyse thermogravimétrique ont conduit à un faisceau de preuve indubitable de la nature covalente du greffage des NTC et à une compréhension approfondie de l'étape d'oxydation en fonction des acides utilisés.

Nous avons prouvé par l'étude sur les nanotubes HiPCo SuperPure que les impuretés carbonées ou les particules résiduelles de catalyseur ne jouent aucun rôle dans le cas d'un transfert d'électrons médié par des navettes à électron telles que le NADH. L'implication des enzymes dans le dispositif est sans aucun doute un frein à l'activité électrochimique des impuretés. Nous voyons en effet que le simple changement de nature chimique ou de longueur de l'espaceur influence l'efficacité du dispositif, parfois de manière importante puisque l'espaceur alkyle supprime l'électrocatalyse. Il est donc crucial de choisir un espaceur ayant une bonne affinité chimique avec le milieu utilisé dans le film déposé à l'électrode et avec une chaîne suffisamment flexible pour que le groupement électroactif s'oriente correctement par rapport au site actif de la diaphorase et transfère les charges de manière efficace. Notre méthode de fonctionnalisation douce assistée par micro-ondes se révèle également bien adaptée pour ce type d'étude car la structure des nanotubes reste intègre et notamment, les nanotubes métalliques conservent leurs bonnes propriétés électroniques dans le film.

Ces résultats, que nous avons étendus à des nanotubes multiparois moins coûteux, ouvrent la voie à l'application de ces nanotubes greffés au sein de capteurs ou d'actionneurs bioélectrochimiques.