

Concepts de base sur les capteurs électrochimiques

I - Les dispositifs faradiques

Pierre Fabry

Résumé	Les aspects fondamentaux permettant une meilleure compréhension des capteurs électrochimiques sont développés dans un ensemble de deux articles. Les concepts de base ainsi que quelques définitions générales appartenant au domaine des capteurs sont donnés dans le premier article. Les capteurs travaillant sous courant continu, avec transfert de matière d'espèces électroactives sont décrits dans cette première partie. La seconde partie est consacrée aux dispositifs travaillant sans transfert de matière, plus précisément en modes conductimétrique et potentiométrique. Des exemples de dispositifs et les principales applications sont mentionnés.
Mots-clés	Électrochimie, capteurs, ampérométrie, coulométrie, conductimétrie, potentiométrie, caractéristiques, applications.
Abstract	Basic concepts on electrochemical sensors. I- Faradaic devices The fundamental aspects allowing a better comprehension of electrochemical sensors are developed in two papers. In the first one, basic concepts and general definitions in the field of sensors are given and devices working under direct current, with a transfer of electroactive species, are described. The second part is devoted to devices working without transfer of species, more specially with conductimetric and potentiometric transducing phenomena. Typical devices are described and the main applications are mentioned.
Keywords	Electrochemistry, sensors, amperometry, coulometry, conductimetry, potentiometry, characteristics, applications.

Le terme « capteur » porte une légère ambiguïté dans le langage courant. Par exemple, les capteurs solaires sont des dispositifs qui piègent l'énergie des ondes électromagnétiques reçues (rayonnement solaire) pour les convertir en une autre forme d'énergie. Dans ce cas, le mot capteur découle directement du latin « *captor* », c'est-à-dire « celui qui prend » (en l'occurrence le rayonnement). De façon générale, on pourrait définir un capteur comme un dispositif qui prend une grandeur physique dans un but d'utilisation. De façon plus restrictive, ce mot désigne un composant (de petite taille) qui délivre une grandeur physique déterminable à des fins de mesure. On préfère généralement une grandeur mesurable sous forme électrique, soit directement, soit par transformation (transduction), cette forme se prêtant bien aux systèmes d'asservissement modernes et aux systèmes d'acquisition, moyennant un dispositif d'adaptation du signal.

On peut dire que les capteurs sont à l'intelligence artificielle ce que les sens sont aux êtres vivants. De ce point de vue, le terme « *senseur* » (traduction française de « *sensor* ») est nettement plus explicite. Les sens ne saisissent que les informations permettant d'évaluer un objet ou une situation. Certains sens sont non destructifs vis-à-vis de l'objet évalué (odorat, vue) ; d'autres (goût et toucher) auront quelques incidences sur cet objet (déformation, consommation partielle). Il en sera de même des capteurs qui perturbent plus ou moins le système analysé : ainsi un thermomètre, *a priori* inactif, échange toujours un minimum de chaleur avec le milieu mesuré lors de la mise en contact.

De façon générale, l'utilisateur préférera des capteurs qui ne **modifient que très peu** le système.

Dans la définition actuelle des capteurs, la situation doit être renversable (ou « réversible »), c'est-à-dire que le capteur revient à sa situation initiale après avoir subi l'influence de la grandeur à laquelle il est sensible (le « mesurande » en terminologie de métrologie), et ceci le plus rapidement possible. Cette propriété de renversabilité est absolument nécessaire pour les asservissements (mesures en temps réel), mais elle l'est moins pour des applications analytiques en différé, par exemple dans les applications médicales de type « mono-usage ».

L'utilisation du mot « **détecteur** », comme synonyme, est un léger abus de langage car le signal délivré par un tel dispositif est binaire (situation analysée vraie ou fausse) alors que celui d'un capteur est une fonction analogique. Les détecteurs sont également utilisables dans des asservissements, mais par traitement logique des situations (régulation par tout ou rien), comme par exemple les détecteurs de niveau, de seuil de température, etc. On peut très facilement convertir un capteur en détecteur par un circuit électronique simple (détecteur de seuil par utilisation d'un comparateur). En revanche, pour concevoir un capteur à partir de détecteurs, il faudrait un très grand nombre de détecteurs à seuils très rapprochés les uns des autres (capteur numérique) pour avoir une bonne résolution.

Pour bien appréhender l'utilité des capteurs, on peut se référer au fonctionnement d'un cerveau qui, pour engager

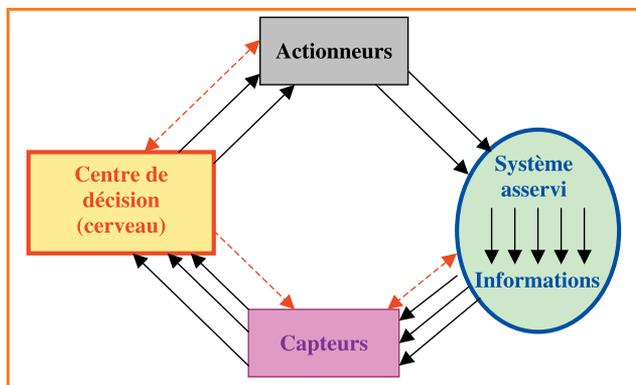


Figure 1 - Schéma de fonctionnement d'un système « intelligent ».

Dans la boucle de régulation, les décisions sont prises par le centre de décision, en tenant compte des informations délivrées par les capteurs (ou les détecteurs) sur l'état du système à réguler et sur son comportement aux actions engagées. Ces informations peuvent être délivrées en permanence par la panoplie de capteurs disponibles ou quand le cerveau le décide au moment venu, ou encore quand le capteur lui-même a besoin d'une consigne (action) pour effectuer sa mesure. Le sens des flèches indique celui de circulation des messages.

une action, doit prendre des décisions qui seront d'autant plus intelligentes qu'il dispose d'un maximum d'informations provenant du système où il intervient (figure 1). On conçoit aisément que le concept d'intelligence sans sens n'aurait pas de signification. Les expressions populaires comme « avoir des œillères », « faire la sourde oreille », « ne pas voir plus loin que le bout de son nez » ou « pratiquer la politique de l'autruche » sont très évocatrices de ce point de vue.

Situation générale des capteurs chimiques

De façon générale, les capteurs sont surtout utilisés dans les systèmes d'asservissement ou en analyse, mais ils sont appelés à se multiplier très fortement avec le développement de l'automatisme dans le domaine de la domotique. L'automobile est un exemple type où le nombre de capteurs (de l'ordre de la centaine) améliore la qualité et la sûreté.

On distingue habituellement deux grandes familles. Les **capteurs physiques** sont destinés à évaluer des mesurandes physiques (force, accélération, position, température, pression, ondes acoustiques ou rayonnements). Leurs principes de base sont assez variés : effets piézo-électrique, photoélectrique, ou grandeurs électriques (résistance, capacité, self) corrélées au déplacement...

Les seules grandeurs relevant de la chimie sont la concentration et la pression partielle, soit de façon plus générale, l'activité. Néanmoins, autant il existe de composés chimiques autant il faudrait concevoir de capteurs chimiques différents, c'est-à-dire une quasi-infinité. Les principes de fonctionnement des **capteurs chimiques** sont aussi assez variés : effets piézo-électriques, optiques, acoustiques, résistifs ou capacitifs, magnétiques et électrochimiques.

Comme le montre le *tableau 1*, nous disposons d'ores et déjà d'un certain nombre de composants relativement proches, dans leur fonction, des sens de l'Homme. Certains capteurs sont beaucoup plus performants que les nôtres, comme l'ouïe ou la vue : la bande passante des ondes électromagnétiques perçues par notre œil est par exemple très étroite comparée à celle des capteurs physiques (des grandes ondes aux rayonnements gamma) et il en est de

Tableau 1 - Récapitulatif des différents capteurs selon leur fonction sensorielle.

On remarquera que les capteurs chimiques n'interviennent que dans la simulation du nez et de l'odorat.

Fonction sensorielle	Exemples de capteurs artificiels	Type
Toucher (peau)	Capteurs thermiques	Physique
	Capteurs de pression	
	Capteurs de force	
Goût	Électrode à pH (ou ISFET ⁽¹⁾ , optodes, etc.)	Chimique
	ISE ⁽²⁾ de salinité (Na ⁺ , K ⁺ , Cl ⁻ ...)	
	Biocapteurs à sucres (glucose)	
Vue	Capteurs optiques (photocomposants, photopiles etc.)	Physique
	Capteurs de déplacement	
Odorat	Capteurs à gaz (différents types de transduction)	Chimique
	Capteurs d'humidité	
Oûie	Capteurs acoustiques (microphone)	Physique
	Capteurs piézo-électriques	

même des ondes acoustiques. Sur ce plan, l'Homme est loin d'être parfait. En revanche, les performances des capteurs actuels simulant l'odorat et le goût restent nettement moins performants que nos propres sens. Ceci est dû au fait que la réalisation de capteurs chimiques est très délicate, tant au niveau des technologies d'élaboration des matériaux que dans la maîtrise des phénomènes de sensibilité. En effet, les capteurs chimiques sont sujets aux interférences qui sont très difficiles à éliminer, problème quasi inexistant pour les capteurs physiques.

Les **grands secteurs d'application** des capteurs, tous types confondus, sont dans le contrôle des procédés et l'équipement. La part de marché à des fins de mesure ne dépasse pas 15 %, même ordre de grandeur que celle des applications « grand public ».

Les **capteurs chimiques** occupent bien entendu une place particulière dans les applications analytiques (analyse en laboratoire, environnement). Les fortes productions concernent essentiellement le capteur d'oxygène pour l'automobile (sonde lambda, flux annuel mondial de plusieurs millions d'unités) ou l'électrode à pH (quelques millions). Les électrodes sélectives, toutes confondues, ne couvrent actuellement qu'un marché mondial annuel de quelques dizaines de milliers [1].

Pour un **développement** étendu sur un vaste marché, les capteurs doivent être des composants à coût relativement faible. Les productions de masse doivent alors faire appel à des technologies simples, ce qui peut constituer un frein au développement. Dans un avenir proche, on peut penser que les capteurs chimiques seront appelés à se développer dans le domaine de l'agroalimentaire (suivi des fermentations, dosage de la salinité, de la teneur en sucre, etc.), et surtout en biomédical pour les diagnostics et la surveillance (contrôle du glucose, mesure du pH, des pressions partielles de O₂ ou de CO₂, de l'activité des halogénures et des alcalins ou du calcium). Au niveau de l'automobile, leur place est essentiellement dans le contrôle de la combustion et des gaz d'échappement nocifs (oxydes de carbone et d'azote), et le marché est très important, de l'ordre de la dizaine de millions de capteurs par an dans les pays à fort développement soucieux des problèmes environnementaux (Europe, Japon), mais ils concernent aussi l'habitat (qualité de l'air confiné). Par ailleurs, le développement des capteurs chimiques dans le domaine de la domotique est également à

fort potentiel, comme par exemple le contrôle de fuites de gaz (hydrocarbures), ou d'autres applications (machines à laver, fours de cuisson, contrôle de l'atmosphère de l'habitable, dureté de l'eau, etc.).

Les **critères de qualité** des capteurs chimiques dépendent de l'utilisation. Ainsi, le temps de réponse qui est déterminant pour le suivi en temps réel (contrôle d'un procédé), l'est moins pour une analyse en laboratoire. La robustesse sera primordiale pour les applications industrielles ou en domotique, mais elle n'est pas cruciale pour une application en laboratoire où le capteur sera manipulé par des spécialistes avertis. Le coût est clairement un critère draconien au niveau de la domotique, de même que la durée de vie et la simplicité d'utilisation.

La **limite de détection** (plus faible valeur mesurable) est une caractéristique très importante, mais aujourd'hui on admet volontiers qu'il suffit qu'elle soit spécifique à l'application. En revanche la reproductibilité (répétabilité) et la dérive sont des caractéristiques essentielles, un capteur devant rester fiable pour sa durée de vie sans étalonnages fréquents. La liberté de positionnement est une difficulté qui peut apparaître dans certaines applications (domotique ou contrôle des procédés). Ainsi, les électrodes à pH traditionnelles, comportant une solution interne liquide, imposent un positionnement proche de la verticale. Pour des positionnements horizontaux ou inversés dans les installations, des modifications deviennent nécessaires, par exemple en remplaçant la solution liquide interne par un gel ou un système solide adapté.

Comme cela a été évoqué, la **sélectivité** est la caractéristique des capteurs chimiques qui pose le plus de difficultés au niveau de leur développement. En effet, rares sont les applications où l'espèce chimique analysée est isolée, d'autres espèces présentes pouvant alors induire un effet similaire sur la réponse, ce qui donne lieu aux phénomènes d'interférence. La réponse à une activité réelle a_p de l'espèce « primaire » analysée p (cible) sera alors entachée d'une erreur (Δa généralement positif) et la valeur mesurée vaut :

$$a_{\text{mes}} = a_p + \Delta a = a_p + \sum_i K_{p,i} f(a_i) \quad (1)$$

où $K_{p,i}$ sont les coefficients dits « de sélectivité » du capteur sensible à l'espèce p en présence des espèces interférentes i . Cette terminologie respecte les recommandations de l'IUPAC. On remarquera cependant que plus les coefficients sont faibles et plus le capteur est sélectif, et il aurait été sans doute plus judicieux d'utiliser le terme de coefficient « d'interférence » de l'espèce i par rapport à p pour rester dans une logique de langage positive.

Les différents types de capteurs électrochimiques

Les capteurs électrochimiques délivrent directement une grandeur électrique mesurable ; néanmoins, une adaptation du signal aux dispositifs d'acquisition est souvent nécessaire (adaptation d'impédance ou d'amplitude, filtrage du bruit), ceci avec une électronique d'interfaçage relativement simple. Notons que tous les capteurs chimiques délivrant un signal électrique ne reposent pas toujours sur des phénomènes électrochimiques : par exemple, la sensibilité des capteurs à gaz utilisant un semi-conducteur (type « Figaro », cf. [2]) est basée sur la catalyse hétérogène.

La classification généralement adoptée est basée sur les différents modes de transduction électrochimique. On distingue alors les types suivants :

Conductimétrie (ou impédancemétrie)

Dans ce cas, le capteur est soumis à un signal électrique (généralement alternatif) et la réponse, qui dépend des propriétés de conduction du milieu étudié dans lequel est placé le capteur, est analysée. Le capteur a une fonction passive et un générateur électrique extérieur est nécessaire. Généralement, il ne modifie pas (ou très peu) le milieu analysé.

Potentiométrie

Ce terme est utilisé de façon restrictive car on devrait préciser « potentiométrie sous courant nul ». Le capteur subit des variations de potentiel par simple mise en contact d'un matériau avec les espèces présentes dans le milieu analysé. Son principe de base repose sur des propriétés thermodynamiques d'équilibre (échanges réversibles). Une électrode de référence, éventuellement intégrée, est toujours nécessaire. Le capteur, qui délivre lui-même le signal électrique, est un générateur. Sauf dans quelques cas que l'on précisera dans la deuxième partie de l'article (à paraître), ce type de capteur ne consomme pas de matière et ne perturbe qu'infiniment peu le milieu analysé.

Ampérométrie

Ce capteur perturbe *a priori* le milieu. La réaction d'électrode consomme (en proportion faible si le milieu est volumineux) des espèces électroactives, par oxydation ou réduction. Les conditions expérimentales sont adaptées pour que l'activité de l'espèce électroactive soit en relation directe avec le courant, ceci par un choix approprié de la configuration. Le capteur a une fonction passive et nécessite un générateur extérieur. Selon les modèles, la matière consommée à l'électrode de mesure est restituée ou non à la contre-électrode.

Coulométrie

Dans ce cas, le système contrôle un « pompage » électrochimique (transfert de matière) de l'espèce électroactive entre le milieu analysé et une petite enceinte. La connaissance de la quantité de courant donne accès à la composition du milieu. Un générateur électrique extérieur est également nécessaire. Le capteur consomme l'espèce électroactive mais la restitue dans un deuxième temps, il ne perturbe donc pas *a priori* le milieu de façon globale, mais localement et sur une faible durée.

Type « pile à combustible »

Le capteur est une pile qui est mise en court circuit sur une résistance extérieure. Son principe de sensibilité est relativement proche de celui d'un capteur ampérométrique, mais sa source de tension est intrinsèque. Il perturbe légèrement le milieu car il consomme l'espèce électroactive et ne la restitue pas.

Voltampérométrie

On utilise dans ce cas des caractéristiques de type polarographique ou voltampérométrique par balayage de tension et mesure simultanée du courant. On observe alors des vagues polarographiques, voire même des pics de

voltampérométrie, dont la position en tension contribue à l'identification de l'espèce électroactive et l'amplitude du courant donne accès à la concentration. Ce type de capteur demande une source de tension fonction du temps, donc plus élaborée. Le traitement des informations est plus complexe que celui des autres capteurs ; néanmoins, les évolutions de la microinformatique ouvrent la possibilité de systèmes autonomes. La littérature spécialisée montre que des travaux sont engagés dans ce sens, notamment dans la recherche de matériaux d'électrode destinés à remplacer le mercure (or, carbone, diamant dopé, polymères conducteurs) ou dans la mise en application des méthodes de polarographie modernes pour l'analyse de traces ou d'ultra-traces, jusqu'à des concentrations de l'ordre de 10^{-11} mol.L⁻¹, voire même inférieures [3]. On ne traitera pas ici ce type de capteur, car les concepts électrochimiques mis en jeu seraient trop longs à développer. Sur ce point, on pourra se référer à des ouvrages d'électrochimie plus généraux [4-5].

Bases théoriques

Une **interface** électrochimique est matérialisée par un contact entre deux phases conductrices, dont la nature des porteurs est différente, et qui permet un échange ou une transformation de matière. Ce sera le cas d'un contact entre deux conducteurs ioniques (jonction ionique) ou entre un conducteur ionique et un conducteur électronique (électrode).

Le **potentiel électrochimique** est un outil extrêmement commode pour décrire quantitativement les phénomènes électrochimiques, que ce soit à l'état d'équilibre ou hors équilibre. Pour une espèce k , de charge z_k et d'activité a_k , rappelons que le potentiel électrochimique, noté $\tilde{\mu}_k$, peut s'exprimer en fonction du potentiel chimique, μ_k , et du potentiel électrostatique, ϕ , de la phase où est située k . L'expression générale est :

$$\tilde{\mu}_k = \mu_k + z_k F \phi \quad (2)$$

le potentiel chimique pouvant par ailleurs se référer à un état standard μ_k° :

$$\mu_k = \mu_k^\circ + RT \ln a_k \quad (3)$$

En dehors des conditions d'équilibre, lorsque les espèces k sont soumises à des forces, elles sont appelées à se déplacer. En l'absence de convection (pour simplifier), on peut exprimer la force motrice (F_m), qui s'exerce sur une espèce chargée, à l'échelle molaire :

$$F_m = -\text{grad}(\tilde{\mu}_k) \quad (4)$$

De façon schématique, la définition du potentiel électrochimique montre que l'espèce chargée peut être considérée comme soumise à deux types de **force** : l'une d'origine **chimique**, l'autre d'origine **électrique**. Lors du déplacement dans un milieu visqueux, l'espèce subit une force équivalente à un frottement, fonction de la vitesse ($F_f = \alpha v$). En régime stationnaire (à vitesse constante), la résultante de ces forces est nulle et on obtient alors :

$$v_k = -\frac{\text{grad} \tilde{\mu}_k}{\alpha_k} = -\tilde{u}_k \text{grad} \tilde{\mu}_k \quad (5)$$

où α_k est le coefficient de frottement de l'espèce k dans le milieu considéré et \tilde{u}_k (qui est l'inverse de ce coefficient) est appelée **mobilité électrochimique**.

Le flux molaire d'espèce soumise à ces forces est le produit de la vitesse élémentaire par la concentration C_k et

on obtient alors :

$$J_k = -C_k \tilde{u}_k \text{grad} \tilde{\mu}_k \quad (6)$$

La densité de courant (flux de charges) due à cette espèce k est égale à :

$$i_k = z_k F J_k = -z_k F C_k \tilde{u}_k \text{grad} \tilde{\mu}_k \quad (7)$$

où F est la constante de Faraday (charge d'une mole d'électrons, soit 96 486 C.mol⁻¹).

De ces relations, on peut distinguer un **cas limite** lorsque l'espèce n'est pas chargée ($z_k = 0$), ou que le potentiel électrique ne varie pas selon la position, par exemple en présence d'électrolyte support concentré. Cette relation devient alors :

$$J_k = -C_k \tilde{u}_k \text{grad} \mu_k = -C_k RT \tilde{u}_k \text{grad} (\ln a_k) \quad (8)$$

et si on assimile activité et concentration (une telle relation n'est donc qu'une approximation), on obtient la première loi de Fick, avec la définition du coefficient de diffusion $D_k = RT \tilde{u}_k$, soit :

$$J_k = -D_k \text{grad} C_k \quad (9)$$

où D_k s'exprime en m².s⁻¹ ($\tilde{u}_k = \frac{D_k}{RT}$ s'exprime donc en mol.m².s⁻¹.J⁻¹).

Il est important de noter que ces relations ne sont valables que pour de **faibles concentrations**. Dans le cas plus général, le passage de l'activité à la concentration peut se faire en première approche par la théorie de Debye Hückel, mais les relations ne sont plus linéaires vis-à-vis de la concentration, comme par exemple la loi de Kohlrausch (cf. [5]).

Exploitation de la limitation des flux d'apport

La consommation faradique d'une espèce électroactive à la surface d'une électrode entraîne un profil de concentration modélisable par les lois de Fick (cf. [4-6]). En l'absence de phénomène de migration (cas limite évoqué ci-dessus), le flux d'apport à l'électrode est proportionnel au gradient de concentration au voisinage de l'interface (eq. 9). Une loi similaire sera obtenue pour le courant. La linéarisation du profil de concentration sur une distance δ (figure 2a), épaisseur de la couche dite de « diffusion-convection », conduit à la relation :

$$I = z_{e,k} F S D_k \frac{C_{x=\infty} - C_{x=0}}{\delta} \quad (10)$$

où D_k est le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive k , $z_{e,k}$ est le nombre d'électrons échangés pour consommer cette espèce et S est l'aire de la section de la zone où se produit le flux de diffusion. $C_{x=0}$ est la concentration à la surface de l'électrode et $C_{x=\infty}$ est à distance infinie par rapport à l'électrode, celle-ci étant égale à la concentration sous courant nul (initiale) que l'on écrira aussi C_k° .

Lorsque C_k devient nulle à l'électrode (situation limite), le courant prend une valeur appelée « **courant limite de diffusion** » (ou « diffusion-convection » de façon plus générale). On obtient la relation simple :

$$I_{lim} = \frac{z_{e,k} F S D_k}{\delta} C_k^\circ = \alpha_k C_k^\circ \quad (11)$$

où α_k sera une constante dépendant de l'espèce analysée, mais aussi des conditions de mesure (écoulement, température, surface d'échange, etc.).

L'allure typique d'une courbe de courant en fonction du potentiel appliqué à l'électrode est donnée sur la figure 2b.

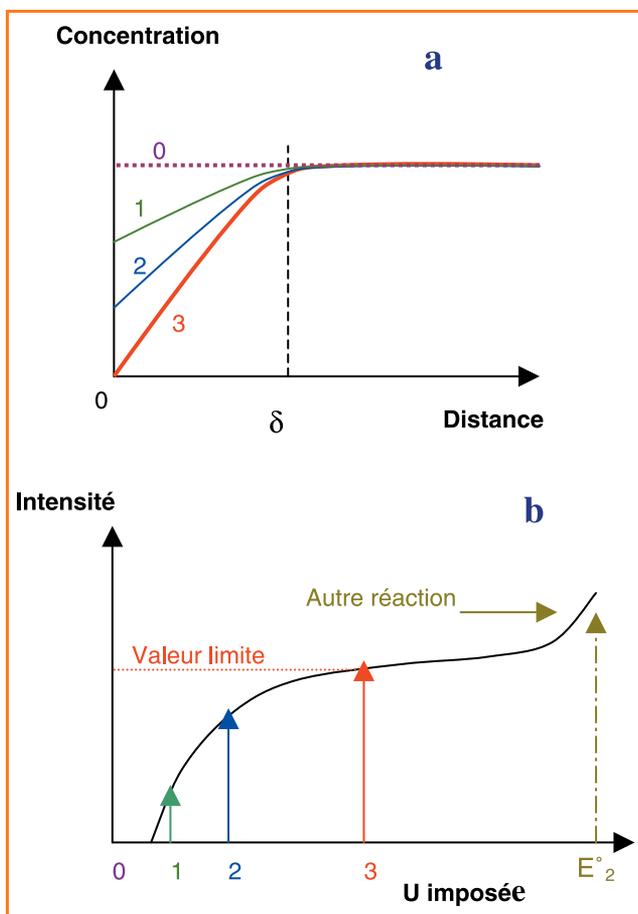


Figure 2 - Principe des capteurs ampérométriques.

(a) Évolution du profil de concentration de l'espèce électroactive selon la distance par rapport à l'électrode et pour différentes valeurs de tension imposée.

(b) Allure de la caractéristique $I(U)$. On voit que lorsque $C = 0$ à la surface de l'électrode, le courant atteint une valeur limite (cas 3).

Dans le cas où **plusieurs espèces électroactives** sont présentes dans le milieu analysé, plusieurs paliers sont observés dans des zones de potentiel propres à chaque espèce (en relation avec la tension standard E° des couples considérés). Lorsque les réactions ne sont pas concurrentes, les courants dus à la consommation des différentes espèces sont additifs et de façon générale on peut alors écrire :

$$I_{\text{mes}} = \alpha_k (C^{\circ}_p + K_{p,i}^{\text{amp}} C^{\circ}_i) \quad (12)$$

où $K_{p,i}^{\text{amp}}$ est le coefficient de **sélectivité ampérométrique** du capteur, pour l'espèce analysée principale p en présence de l'interfèrent i . Il en résulte généralement une erreur par excès sur la mesure. Néanmoins, si l'interfèrent joue un rôle d'inhibiteur, il peut en résulter un abaissement de la réponse, donc une erreur sur la mesure par défaut.

Comme le montre la *figure 2b*, la **tension** appliquée aux bornes du capteur est un **paramètre à contrôler** pour limiter autant que possible les phénomènes d'interférence. Plus les tensions E° des couples sont éloignées et meilleure sera la sélectivité.

Dans la réalisation de ce type de capteur, il faut parfaitement maîtriser la valeur du paramètre δ , propre à l'espèce électroactive et dépendant des conditions de convection du milieu analysé. Celles-ci peuvent être imposées en régime stationnaire par des conditions

contrôlées d'écoulement du fluide : régime laminaire dans des cellules à géométrie adaptée, électrode à disque tournant, etc. Ce type de capteur a par exemple été développé pour le dosage des espèces chlorées dans les eaux de distribution ou de piscine [7]. Mais la méthode la plus simple pour contrôler δ consiste à introduire une **barrière physique** limitant l'apport sur l'électrode. Cette barrière peut être réalisée par une perforation dans un matériau étanche ou par la porosité d'une couche déposée sur l'électrode. L'exemple le plus connu est l'**électrode de Clark** utilisée pour déterminer la teneur en oxygène dans l'eau ou dans le sang (*figure 3*).

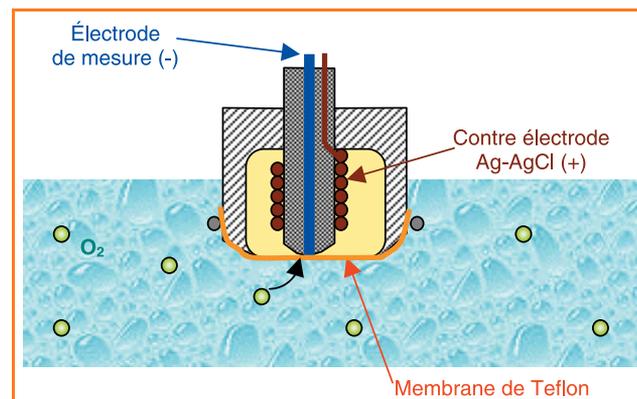
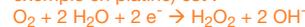


Figure 3 - Schéma de réalisation d'une électrode de Clark.

L'oxygène est consommé dans une petite enceinte étanche à l'eau mais perméable aux gaz (Teflon). La réaction d'électrode à la cathode (par exemple en platine) est :



et celle à la contre électrode (anode) :



Le peroxyde d'hydrogène est instable et s'autodétruit lentement. La quantité de AgCl déposée sur Ag croît avec le temps d'utilisation du capteur, mais si la contre électrode est de grande surface, l'effet sur l'épaisseur est faible. Par ailleurs, plus la surface de la contre électrode est grande et plus sa polarisation est faible lors du passage du courant. Il n'est donc pas utile de disposer d'une troisième électrode (de comparaison) pour positionner le potentiel à appliquer sur une valeur correspondant au palier de diffusion de la courbe $I(E)$.

De façon générale, les capteurs ampérométriques en phase liquide sont très utilisés dans les installations de chromatographie. De nombreux composés organiques peuvent ainsi être analysés [1, 7]. La **limite de détection** d'un capteur ampérométrique peut être très faible si l'on parvient à mesurer de très faibles courants ; mais en réalité, elle est fixée par l'amplitude du bruit électrique, que l'on peut tolérer jusqu'à un niveau maximal de 1/3 à 1/5 du courant mesuré.

Il existe également des capteurs ampérométriques à électrolyte solide fonctionnant à haute température, plus particulièrement pour l'analyse de **l'oxygène** [2, 8]. Pour cela, on utilise les propriétés conductrices par les ions O^{2-} de la zircone, grâce aux lacunes créées par le dopage (ZrO_2 dopée par Y_2O_3). Les molécules de O_2 sont réduites en ions O^{2-} à la cathode (sur un dépôt de platine poreux) selon la réaction :



et sont régénérées à l'anode selon la réaction inverse. Le milieu analysé n'est donc perturbé que localement, mais pas globalement. Dans certains dispositifs, l'arrivée de O_2 est ralentie par un couvercle perforé (de taille adaptée), créant ainsi un régime limite de diffusion à travers cet orifice

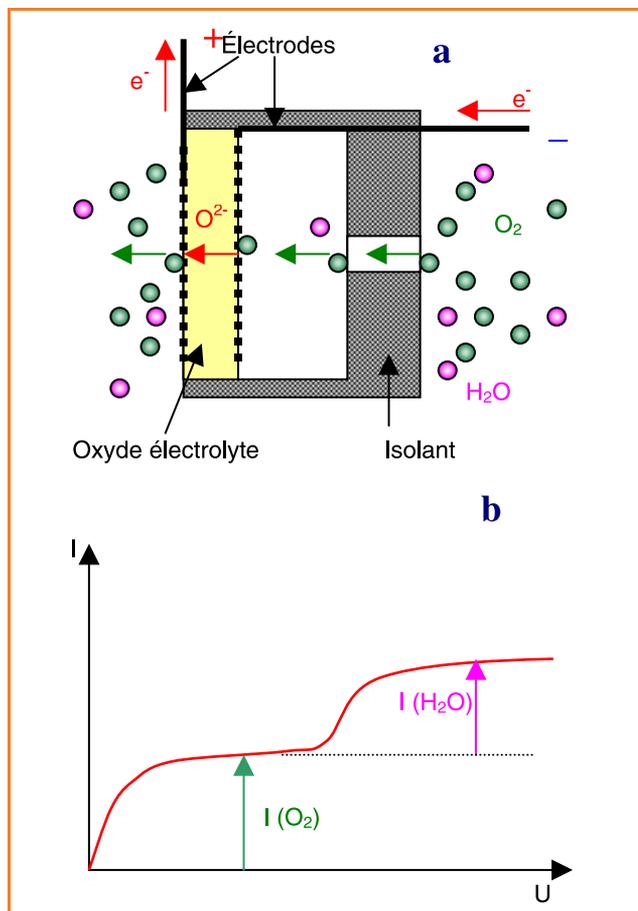


Figure 4 - Capteur ampérométrique à oxygène à électrolyte solide (zircone yttrée).

(a) Schéma de principe. (b) Exemple de courbe de réponse en présence de \$H_2O\$.

(figure 4a). L'intérieur de l'enceinte comportant l'électrode est maintenu par le courant à une très faible pression partielle et le flux est alors directement proportionnel à la pression à l'extérieur. Dans d'autres dispositifs, le flux d'apport est ralenti par un matériau inerte et poreux déposé sur l'électrode [2, 8]. Pour une pression partielle en \$O_2\$ donnée, le courant mesuré dépend bien entendu des conditions d'apport, c'est-à-dire du facteur géométrique de l'orifice (ou de la porosité). Il est certain que si ce paramètre évolue, suite à un vieillissement ou un encrassement du système, il en découle une modification de la sensibilité.

Des capteurs basés sur un principe similaire ont également été proposés pour l'analyse de \$Cl_2\$, \$H_2O\$ ou des oxydes d'azote \$NO_x\$. Dans le cas par exemple d'analyse de traces d'eau en présence d'oxygène, il devient nécessaire de mesurer le courant limite propre à l'oxygène, puis de le soustraire à celui mesuré pour l'eau (figure 4b). Pour s'affranchir de cette opération, il est possible de réduire d'abord électrochimiquement toutes les espèces présentes en appliquant une tension suffisante, puis d'oxyder en aval sélectivement l'espèce la plus réductrice en choisissant convenablement la tension. Le fonctionnement devient alors un peu plus complexe.

Les **biocapteurs ampérométriques** sont basés sur un principe relativement similaire, mais en détection indirecte, décrit sur la figure 5. Un bio-organisme, par exemple une enzyme, fixé à la surface d'une électrode, réagit de façon

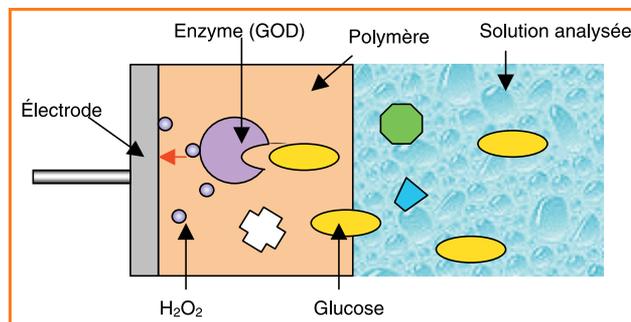


Figure 5 - Représentation simplifiée de fonctionnement d'un biocapteur ampérométrique.

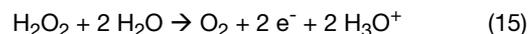
L'enzyme, fixée près de la surface d'une électrode (par exemple maintenue dans un polymère), réagit sélectivement avec une molécule cible (ici, le glucose) avec une vitesse de réaction approximativement proportionnelle à la concentration. Le produit de réaction est consommé par l'électrode et le courant est alors proportionnel à la concentration en espèce cible (le glucose).

sélective avec une substance cible et génère un produit de réaction selon une cinétique globalement lente. La loi de cinétique de la réaction enzymatique est du type [1, 9] :

$$v = k_{cin} \frac{[Cible]}{K_{eq} + [Cible]} \quad (14)$$

où \$K_{eq}\$ est une constante en relation avec la complexation de l'espèce cible avec l'enzyme.

Dans le cas du capteur à glucose (le plus développé), la glucose-oxydase (GOD) réagit avec ce composé, en présence d'oxygène, et produit \$H_2O_2\$ au voisinage de l'électrode. Ce produit de réaction diffuse autour de l'enzyme et est oxydé à l'électrode selon :



Le dosage s'effectue par ampérométrie. La diffusion du peroxyde d'hydrogène au voisinage de l'électrode et celle des espèces réactives jusqu'au site réactionnel de l'enzyme sont généralement des processus relativement rapides, donc non limitants, et le courant mesuré obéit à une loi similaire à celle de la vitesse de réaction enzymatique. Dans le cas des faibles concentrations en espèce cible principale \$p\$ (ici le glucose), la loi de sensibilité se simplifie et devient linéaire, comme dans le cas de la relation (11), avec un coefficient de proportionnalité propre au système.

Ce type de capteur est très prometteur car il trouve de nombreuses applications dans le domaine du biomédical, de l'agroalimentaire et dans l'environnement. La littérature spécialisée est très riche dans ce domaine [1, 9]. La difficulté majeure au niveau du développement est la fixation du bio-organisme à la surface de l'électrode et sa bonne conservation. Le principal avantage des biocapteurs est la **grande sélectivité** des bio-organismes utilisés. Néanmoins, lorsqu'une espèce interférente réagit, elle peut donner le même produit et l'électrode n'est pas en mesure de faire la distinction. C'est le cas de l'acide ascorbique ou de l'acide urique sur l'analyse du glucose. Pour améliorer la sélectivité, il a par exemple été proposé d'ajouter des couches filtrantes à la surface de l'électrode afin de ralentir le flux d'interférent au niveau des sites réactionnels du bio-organisme [1, 10].

Il existe d'autres variantes de capteurs ampérométriques, que l'on désigne sous le générique « **pile à combustible** ». Dans ces derniers, la dissymétrie de construction du capteur forme un générateur électrochimique (cf. potentiométrie développée dans la deuxième partie) et le

capteur fournit lui-même une tension électrique. Quand le capteur est mis en court-circuit, l'espèce analysée est consommée à une électrode avec un apport ralenti par une barrière. On peut donner l'exemple d'un capteur à oxygène fonctionnant sur ce principe (figure 6). Il existe un certain nombre de capteurs similaires, par exemple pour l'analyse de gaz tels que NH_3 et H_2 utilisant des conducteurs protoniques solides [8, 11]. Dans ce type de capteur, l'espèce électroactive est consommée à l'électrode de mesure et le matériau de la contre-électrode est consommé proportionnellement (loi de Faraday), ce qui détermine la durée de vie théorique du capteur. En réalité, c'est la perte du solvant de l'électrolyte (généralement l'eau) qui, par évaporation à travers la membrane poreuse, limite cette durée de vie.

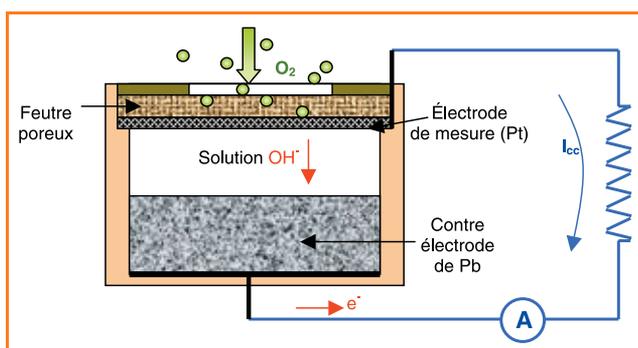


Figure 6 - Schéma de principe d'un capteur de type pile à combustible.

A la cathode de Pt poreuse (pôle +), il se produit la réduction de O_2 , à flux d'apport ralenti par le feutre poreux, selon la réaction :



A l'anode de plomb (pôle -), le plomb est oxydé selon :



Dans ce capteur, la composition de la solution n'est globalement pas modifiée (pas de consommation de OH^-). La loi de réponse est linéaire si le point de fonctionnement se positionne bien sur le palier de limite d'apport de O_2 , ce qui est le cas si l'anode reste faiblement polarisable (poudre compactée ou filasse de plomb, etc.) et si l'écart des tensions thermodynamiques entre les deux couples est élevé.

La coulométrie

Le principe consiste à relier la quantité de courant correspondant au passage entre deux états dans un système de volume déterminé : le vide et l'équilibre par rapport au milieu analysé. Pour cela, on dispose d'une membrane étanche permettant de véhiculer électrochimiquement de la matière électroactive par « pompage ». Il n'existe actuellement que quelques capteurs de gaz, plus spécialement d'oxygène [8], fonctionnant sur ce principe. La zircone yttrée est bien adaptée de ce point de vue (à température élevée pour que la conduction soit suffisante). On peut schématiquement distinguer deux types de fonctionnement.

Dans le premier mode (figure 7a), une enceinte comporte une **petite ouverture** permettant de laisser s'établir l'équilibre avec l'extérieur. L'enceinte est ensuite rapidement épurée par passage d'un courant à travers la membrane ionique. Si le courant est suffisamment grand et/ou l'orifice suffisamment petit, le flux d'apport en matière par l'ouverture est négligeable devant le flux de consommation engendré par le pompage électrochimique. La quantité de courant (Q) pour atteindre l'épuration, selon la loi de Faraday, est alors égale à :

$$Q = \int I dt = \frac{n_e F V^\circ P_g}{RT} \quad (16)$$

où P_g est la pression partielle en espèce électroactive g , n_e est le nombre d'électrons nécessaire par molécule de g ($n_e = 4$ pour O_2) et V° est le volume de l'enceinte. On admet que le comportement est celui du gaz parfait. Si l'expérience est conduite à courant constant, on obtient une relation de linéarité entre le temps d'épuration et la pression partielle. Le contrôle du taux d'épuration de l'enceinte peut se faire par la tension aux bornes du générateur de courant. Il est relativement approximatif et empirique car la différence de potentiel obéit à la relation générale d'électrochimie :

$$U = E_{th} + RI + \pi_a - \pi_c \quad (17)$$

où E_{th} est la tension thermodynamique permettant de connaître le taux d'épuration (cf. potentiométrie, deuxième partie), π_a et π_c sont les polarisations qui apparaissent aux deux électrodes sous le passage du courant et R est la résistance de l'électrolyte. Les polarisations sont d'autant plus fortes que la pression partielle de l'espèce g est faible. Elles sont assez difficilement contrôlables. C'est pourquoi certains capteurs comportent deux parties : l'une pour le pompage, l'autre comme capteur potentiométrique, appelé jauge, qui permet de contrôler le taux d'épuration (un facteur 1 000 correspond à quelques centaines de mV).

Dans un autre mode de fonctionnement (figure 7b), **l'enceinte est totalement close** et dans ce cas, il ne peut y avoir *a priori* aucun flux d'apport parasite perturbant la mesure, contrairement au cas précédent. Le capteur travaille également en deux temps. L'enceinte est tout d'abord épurée par pompage électrochimique jusqu'à un taux d'épuration jugé suffisant (contrôle par la partie « jauge »). Le courant est ensuite inversé et l'enceinte est enrichie jusqu'à obtenir une différence de pression partielle nulle entre l'intérieur et le milieu analysé, ce qui conduit à une tension nulle au niveau de la partie potentiométrique du dispositif. On obtient exactement la même relation entre le courant nécessaire pour atteindre cet état et la pression partielle analysée.

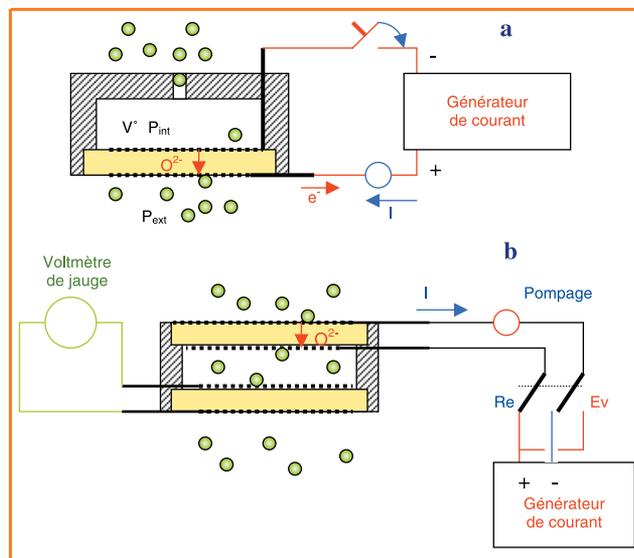


Figure 7 - Principe de fonctionnement des capteurs coulométriques à oxygène.

La mesure du temps de pompage dans le volume V° permet d'avoir accès à la pression partielle.

(a) Fonctionnement en évacuation rapide de l'oxygène par pompage électrochimique, après mise en équilibre, grâce à l'orifice.

(b) Fonctionnement par voie électrochimique alternativement en évacuation (EV, position droite du double interrupteur) et remplissage (Re, position gauche), avec contrôle de pression par la partie jauge indépendante.

Pour ces deux types de capteur, le délai global nécessaire à la mesure est assez mal adapté pour une utilisation dans des suivis en temps réel de systèmes rapides. Ils ne conviendront bien qu'aux mesures réalisées à intervalles de temps relativement éloignés.

De façon générale, on remarquera que les capteurs décrits dans cette partie ont des réponses linéaires en fonction de la concentration (ou de la pression partielle). Ils seront donc bien adaptés au contrôle autour d'une valeur nominale et ils auront une sensibilité constante. En revanche, pour les variations de plusieurs ordres de grandeur, ils nécessitent des changements de calibre au niveau de la mesure, ce qui donne moins de souplesse d'utilisation.

La deuxième partie de cet article traite des systèmes non faradiques et sera publiée dans le prochain numéro de L'Actualité Chimique.

Notes et références

A signaler, *L'Actualité Chimique* a publié en 1998 (partie I en août-septembre et II en octobre) un numéro spécial sur l'électrochimie organique où l'on trouve notamment les outils électrochimiques de base.

- (1) ISFET : « Ion Sensitive Field Effect Transistor », soit en français « Transistor à effet de champ sensible aux ions ».
- (2) ISE : « Ion Selective Electrode ».
- [1] *Microcapteurs chimiques et biologiques. Applications en milieu liquide*, P. Fabry, J. Fouletier (éds), Hermes-Lavoisier, Paris, **2003**.
- [2] Jaffrezic-Renaud N., Pijolat C., Pauly A., Brunet J., Varenne C., Bouvet M., Fabry P., Les matériaux pour capteurs chimiques, *L'Act. Chim.*, mars **2002**, p. 157.
- [3] Buffle J., Tercier-Waeber M.L., *In situ voltametry concepts and practice for trace analysis and speciation, In situ monitoring of aquatic system chemical analysis and speciation*, Chap. 9, J. Buffle, G. Howai (éds),

- IUPAC Series in Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems, Wiley, Chichester, **2000**.
- [4] Bard A.J., Faulkner L.R., *Électrochimie, principes, méthodes et applications*, Masson, Paris, **1983**.
 - [5] Girault H.H., *Électrochimie physique et analytique*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, **2001**.
 - [6] Devilliers D., Mahé E., Cellules électrochimiques : aspects thermodynamiques et cinétiques, *L'Act. Chim.*, janv. **2003**, p. 31.
 - [7] Oehme F., Liquid electrolyte sensors: potentiometry, amperometry and conductometry, *Sensors a comprehensive Survey, Part I Chemical and Biochemical Sensors*, vol. 2, W. Göpel, J. Hesse, J.N. Zemel (éds), VCH, Weinheim, **1991**, p. 239.
 - [8] Kleitz M., Siebert E., Fabry P., Fouletier J., Solid state electrochemical sensors, *Sensors a comprehensive Survey, Part I Chemical and Biochemical Sensors*, vol. 2, W. Göpel, J. Hesse, J.N. Zemel (éds), VCH, Weinheim, **1991**, p. 341.
 - [9] Schmidt H.L., Schumann W., Scheller F.W., Schubert F., Specific features of biosensors, *Sensors a comprehensive Survey, Part II Chemical and Biochemical Sensors*, vol. 3, W. Göpel, J. Hesse, J.N. Zemel (éds), VCH, Weinheim, **1991**, p. 717.
 - [10] Wang J., Selectivity coefficients for amperometric sensors, *Talanta*, **1994**, *41*, p. 857.
 - [11] Hobbs B.S., Tantram A.D.S., Chan-Henry R., Techniques and Mechanisms: Liquid electrolyte fuel cells, *Gas sensing*, P.T. Moseley, J.O.W. Norris, D.E. Williams (éds), Adam Higler, Bristol, **1991**, p. 161.



Pierre Fabry

est professeur à l'Université Joseph Fourier (Grenoble 1)*.

* Laboratoire d'électrochimie et de physico-chimie des matériaux et des interfaces (LEPMI), UMR CNRS-INPG-UJF 5631,

ENSEEG, BP 75, 38402 Saint-Martin-d'Hères Cedex.

Tél. : 04 76 82 65 66. Fax : 04 76 82 67 77.

Courriel : Pierre.Fabry@lepmi.inpg.fr



PUBLICATION
RÉGIE PUBLICITAIRE
EDITION
FINANCEMENT

Depuis 1988

Les Editions **D'Ile de France**

Expérience,
la différence

www.edif.fr

Notre société est spécialisée dans l'édition d'annuaires et de revues professionnelles pour sociétés savantes, associations d'anciens élèves d'écoles d'ingénieurs, fédérations professionnelles,...

Notre présence depuis plus de 17 ans dans un secteur d'activités en mutation permanente, la transparence de nos résultats régulièrement positifs depuis la création de notre société, la fidélité de nos partenaires éditoriaux sont autant de preuves du professionnalisme de notre équipe et constituent de fait notre meilleure « carte de visite ».

Notre atout majeur, et c'est aussi notre spécialité, est de vous garantir la gratuité de vos ouvrages papiers en contrepartie de l'exclusivité de la régie publicitaire entièrement assurée par notre service commercial.

Editions D'Ile de France

102, avenue Georges Clémenceau • 94700 Maisons-Alfort

Tél. : 33 1 43 53 64 00 • Fax : 33 1 43 53 48 00

e-mail : edition@edif.fr

Régisseur exclusif
de la Revue **L'ACTUALITE CHIMIQUE**