

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

3 153 155

②1 N° d'enregistrement national : 23 09728

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : G 01 N 27/28 (2023.01)

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 14.09.23.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 21.03.25 Bulletin 25/12.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : Buerkert Werke GmbH & Co. KG  
Société de droit allemand — DE et Burkert Société par  
actions simplifiée (SAS) — FR.

⑦2 Inventeur(s) : DA MOTA Nicolas.

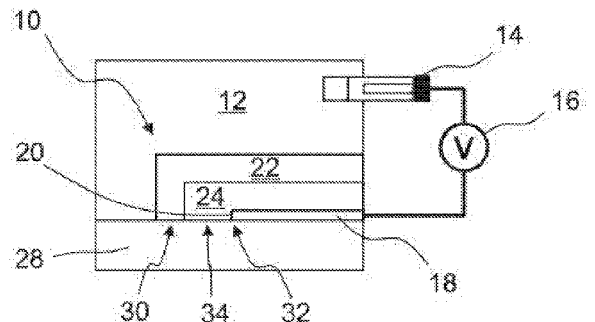
⑦3 Titulaire(s) : Buerkert Werke GmbH & Co. KG Société  
de droit allemand, Burkert Société par actions simplifiée  
(SAS).

⑦4 Mandataire(s) : CABINET GERMAIN ET MAUREAU.

⑤4 CAPTEUR ELECTROCHIMIQUE.

⑤7 L'invention se rapporte à un capteur électrochimique  
(10) présentant au moins trois éléments (18, 20, 22, 24, 28),  
comprenant un élément transducteur (20) et un élément  
membranaire (22) qui est sélectif pour au moins une espèce  
cible, dans lequel l'élément membranaire (22) et un autre  
élément (18, 20, 24, 28) du capteur électrochimique (10)  
sont en contact direct et liés l'un à l'autre par des liaisons  
chimiques covalentes au niveau d'une interface entre eux,  
et dans lequel au moins deux éléments (18, 20, 24, 28) dif-  
férents de l'élément membranaire (22) sont en contact direct  
et liés l'un à l'autre par des liaisons chimiques covalentes  
au niveau d'une interface entre eux

Figure 4



FR 3 153 155 - A1



## Description

### Titre de l'invention : Capteur électrochimique

- [0001] L'invention se rapporte à un capteur électrochimique.
- [0002] Les capteurs électrochimiques courants, par exemple les électrodes sélectives d'ions, comprennent un élément membranaire qui est sélectif pour au moins une espèce cible et un élément transducteur qui convertit la présence de l'espèce cible (également nommée analyte) en un signal électrique, en particulier la concentration en un potentiel ou un courant électrique.
- [0003] De tels capteurs électrochimiques peuvent être utilisés à de nombreuses fins différentes, par exemple pour détecter des ions, des molécules, des protéines, des bactéries, des enzymes ou d'autres espèces pour des utilisations dans le domaine clinique, biologique, pharmaceutique ou similaire.
- [0004] La durée de vie de ces capteurs est cependant habituellement limitée. La fonctionnalité du capteur peut se détériorer au fil du temps en raison d'une délamination de couches et/ou une accumulation d'eau au niveau des interfaces des éléments du capteur.
- [0005] L'objet de l'invention consiste à prévoir un capteur électrochimique présentant une durée de vie et une durabilité améliorées.
- [0006] L'objet de l'invention est atteint par un capteur électrochimique présentant au moins trois éléments, comprenant un élément transducteur et un élément membranaire qui est sélectif pour au moins une espèce cible. L'élément membranaire et un autre élément du capteur électrochimique sont en contact direct et liés l'un à l'autre par des liaisons chimiques covalentes au niveau d'une interface entre eux. Au moins deux éléments différents de l'élément membranaire sont en outre en contact direct et liés l'un à l'autre par des liaisons chimiques covalentes au niveau d'une interface entre eux.
- [0007] L'invention est basée sur la conclusion que des liaisons chimiques covalentes peuvent améliorer le contact et l'adhésion entre les éléments individuels, en particulier des couches des capteurs électrochimiques. En d'autres termes, les couches peuvent être greffées les unes aux autres pour améliorer la robustesse du capteur électrochimique. Il a été constaté qu'en plus de la durée de vie, la résistance des capteurs électrochimiques à la température peut être considérablement améliorée en liant non seulement la membrane sélective d'ions, mais également d'autres éléments du capteur électrochimique les uns aux autres par des liaisons chimiques covalentes. La liaison de l'interface permet en outre l'amélioration des propriétés de transport du signal et/ou de la charge à travers les éléments individuels.
- [0008] Dans une variante, le capteur électrochimique comprend un élément conducteur qui est en contact direct avec et lié à l'élément transducteur par des liaisons chimiques co-

valentes au niveau d'une interface entre les deux éléments. L'élément conducteur ou l'élément transducteur ions-électrons peut en particulier être un matériau conducteur ou semi-conducteur. Il est possible d'utiliser des matériaux tels que le métal ou le métalloïde et leur dérivés (par exemple des formes oxydées ou halogénées) ou d'autres matériaux dopés de manière intrinsèque par des éléments chimiques pour influencer leur conductivité électrique, par exemple une électrode en platine (Pt), en or (Au), en carbone (C), en oxyde d'indium-étain (ITO), en argent/chlorure d'argent (Ag/AgCl), en oxyde de tantale ( $Ta_2O_5$ ), en oxyde d'iridium ( $IrO_x$ ), en un silicium de type n ou de type p. L'élément transducteur ions-électrons peut également comprendre des structures telles que des regroupements de molécules individuelles à l'échelle nanométrique, ou des polymères qui sont intrinsèquement électriquement conducteurs ou semi-conducteurs. Il peut s'agir de polymères conducteurs organiques et de leurs copolymères, par exemple le polyacétylène (PAC), le polyphénylène-vinylène (PPV), le polypyrrole (PPY), la polyaniline (PANI), le polysulfure de phénylène (PPS), le polythiophène (PT), leurs dérivés correspondants et/ou leurs mélanges, tels que le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) polystyrène sulfonate (PEDOT:PSS). L'élément transducteur et l'élément conducteur sont des exemples pour deux éléments différents de l'élément membranaire, lesquels peuvent être liés l'un à l'autre pour augmenter la stabilité et la durée de vie globales du capteur.

- [0009] En supplément ou en alternative, l'élément conducteur peut être en contact direct avec et lié à l'élément membranaire par des liaisons chimiques covalentes au niveau d'une interface entre les deux éléments.
- [0010] Il est également possible que le l'élément transducteur et l'élément conducteur soient réalisés en un matériau identique, par exemple en matériaux à base de platine conducteur ou de carbone. Ceci facilite la fabrication du capteur, étant donné que le transducteur et le conducteur peuvent être fabriqués en une seule étape de traitement.
- [0011] Il est aussi concevable que le capteur électrochimique comprenne un substrat isolant, l'élément conducteur, l'élément transducteur et/ou l'élément membranaire sélectif recouvrant partiellement le substrat. Dans une zone du substrat qui n'est pas recouverte par l'élément conducteur, le substrat est en contact direct avec et lié à un autre élément, en particulier l'élément membranaire ou l'élément transducteur ou un élément hydrophile, par des liaisons chimiques covalentes au niveau d'une interface entre le substrat et l'élément en contact direct.
- [0012] Le substrat sert de porteur pour le capteur électrochimique. Les liaisons chimiques covalentes entre le substrat et d'autres éléments en contact améliorent en outre la stabilité mécanique et la durée de vie du capteur.
- [0013] Le substrat peut en outre servir d'isolant électrique. Il peut être réalisé en un matériau inorganique, par exemple un matériau céramique ou de verre (p. ex. le quartz, le mica,

la porcelaine, le  $\text{SiO}_2$ , l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , l' $\text{AlN}$ , le  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) ou un matériau composite, par exemple un matériau de carte de circuit imprimé en fibres de verre et en plastique époxy (p. ex. FR-4). Ces matériaux présentent différentes combinaisons intéressantes entre l'inertie chimique, la robustesse et/ou d'excellentes propriétés d'isolation électrique, évitant ainsi des interférences indésirables avec le signal de détection.

- [0014] Dans une variante avantageuse, l'élément conducteur et/ou l'élément transducteur comprend/comprennent un matériau électriquement conducteur ou semi-conducteur structuré, en particulier organisé de manière aléatoire ou spécifique. Il est possible d'utiliser des matériaux tels que des particules cristallines agrégées, dendritiques ou auto-assemblées, des nanotubes, des nanofeuillets, des nanoflocons, des nanocubes, des nanotiges, des nanofils ou tout composé dans une morphologie spécifique présentant une aire de surface spécifique élevée (p. ex. une forme poreuse ou en nanofleur). Les matériaux susmentionnés, les composites ou également les mélanges sont bien sûr possibles.
- [0015] L'interface de contact avec d'autres éléments peut être agrandie en utilisant un matériau structuré. Les propriétés de transport de charge et électriques peuvent en outre être améliorées.
- [0016] Dans un autre mode de réalisation préféré, l'élément conducteur est réalisé en un matériau électrique conducteur solide présentant une interface fonctionnalisée, en particulier silanisée, avec un élément voisin. Le conducteur et/ou le transducteur peut/peuvent par exemple être un contact solide et plat en graphite, graphène, en carbone (C), or (Au), platine (Pt), cuivre (Cu) ou argent (Ag) dopé ou vitreux. La fonctionnalisation, en particulier la silanisation est techniquement facile à mettre en œuvre et permet et/ou améliore la formation de liaisons chimiques covalentes entre l'élément conducteur et des couches en contact direct.
- [0017] Chaque élément, en particulier chaque couche du capteur électrochimique, est en option en contact direct avec et lié à au moins un autre élément du capteur électrochimique par des liaisons chimiques covalentes au niveau d'une interface/de plusieurs interfaces entre les éléments en contact direct. Cette configuration assure la plus grande stabilité thermique et mécanique du capteur.
- [0018] Dans un autre mode de réalisation, l'élément membranaire comprend une matrice polymère. La matrice polymère peut être isolante, hydrophobe et/ou basée sur une structure répétitive des mêmes monomères ou un mélange de différents monomères et comonomères. Des matériaux composant la matrice polymère et basés sur des polymères hydrophobes organiques, par exemple les époxy, les polyéthylènes, les polystyrènes, les poly(chlorure de vinyle), les polysiloxanes, les polyesters, les polyuréthanes, les poly([méta]acrylates), les polyéthers ou les polymères de fluorocarbène, et les dérivés peuvent être utilisés. Elle peut aussi contenir des agents de ré-

ticulation, des plastifiants, des détergents ou plusieurs d'entre eux pour adapter la dureté de la membrane et contrôler le transport de l'espèce cible.

- [0019] En alternative, les monomères et les comonomères peuvent comprendre un groupe alkyle (p. ex. des dérivés d'acrylate ou de méthacrylate) pour remplacer l'utilisation de plastifiants.
- [0020] Il est aussi concevable de pouvoir remplacer au moins certains des groupes alkyles par d'autres groupes fonctionnalisés contenant des éléments ou des atomes halogènes tels que le chlorure ou le fluorure. Ceci améliore l'hydrophobicité de l'élément membranaire et empêche la perméation et l'accumulation d'eau au niveau des interfaces.
- [0021] Dans un autre mode de réalisation, l'élément membranaire comprend une matrice polymère et au moins un agent sélectif chimique, en particulier un ionophore pour reconnaître l'espèce cible et/ou au moins un porteur neutre pour améliorer les propriétés de transport de l'espèce cible à travers l'élément membranaire sélectif. La sélectivité du capteur pour l'espèce cible est ainsi améliorée.
- [0022] Afin d'éviter l'épuisement des constituants de la membrane, le/les agent(s) sélectif(s) et/ou le/les porteur(s) neutre(s) peuvent être liées de manière covalente à la matrice polymère.
- [0023] Dans un agencement techniquement simple, la matrice polymère est réalisée en monomères et comonomères polymérisés, les comonomères polymérisés ou une partie des comonomères polymérisés constituant l'agent sélectif.
- [0024] Il est aussi concevable, que le capteur électrochimique comprenne un élément hydrophile agencé entre l'élément transducteur et l'élément membranaire. L'élément hydrophile peut être en contact direct avec et lié à l'élément transducteur par des liaisons chimiques covalentes au niveau d'une interface entre les deux éléments et/ou être en contact direct avec et lié à l'élément membranaire par des liaisons chimiques covalentes au niveau d'une interface entre les deux éléments.
- [0025] L'élément hydrophile peut comprendre au moins une matrice polymère hydrophile avec des interactions favorables avec un solvant polaire, entraînant une solubilité ou une capacité de gonflement (p. ex. un hydrogel), et un électrolyte interne comprenant un solvant polaire (p. ex. de l'eau), des sels solubles utilisés pour augmenter la conductivité électrique (p. ex. KCl, NaCl), des sels interférents utilisés en tant que ions de détermination de potentiel, une quantité connue de l'espèce cible, un agent de dopage chimique libre (p. ex. une ou les deux formes d'un couple redox), un agent chélatant (p. ex. l'acide éthylènediaminetétraacétique, EDTA) et/ou des substances chimiques pour tamponner le pH interne, ou plusieurs d'entre eux. Il est possible d'appliquer les matériaux composant la matrice polymère hydrophile et basés sur des polymères hydrophiles organiques, par exemple ceux provenant de composés naturels tels que les polysaccharides (p. ex. le dextrane, l'alginate, le chitosane, l'agarose et le

pullulan) et/ou les protéines (p. ex. l'albumine, la gélatine, le collagène, la lectine, la légumine et la viciline), et/ou de composés synthétiques tels que les polyacrylamides, les poly([alkyl] acides acryliques), les poly([méth]acrylates), les poly(éthylène glycols), les poly(oxydes d'éthylène), les poly(acides styrène sulfoniques), les poly(amides de vinyle), les poly(amines de vinyle), les poly(azines de vinyle), les poly(N-vinyl imidazoles), les poly(pyridines de vinyle), les poly(éthylène imines), les poly(L-histidines), les poly(méthyl vinyl éthers), les poly(oxyméthylènes), les poly(L-prolines), les polyfuranes ou les poly(alcools vinyliques), leurs dérivés respectifs et/ou leurs mélanges.

- [0026] La couche hydrophile peut en général être appliquée pour obtenir une/des concentration(s) fixe(s) d'espèce cible et/ou d'interférent(s) au niveau de l'interface/des interfaces du transducteur et/ou de la membrane. Elle peut ainsi améliorer la sensibilité, le limite de détection et/ou la sélectivité du capteur.
- [0027] Dans un autre mode de réalisation, l'élément transducteur comprend des groupes chimiques et/ou contient des substances chimiques, en particulier des agents de réticulation, qui forment des liaisons chimiques covalentes au niveau de l'interface avec les éléments voisins en contact direct. Les liaisons chimiques peuvent être formées avec l'élément membranaire, l'élément conducteur ou les deux. Le risque d'une délamination de couches et d'une accumulation d'eau aux interfaces est ainsi réduit.
- [0028] Il est également concevable que les groupes chimiques et/ou les substances chimiques forment des liaisons chimiques covalentes avec l'élément transducteur. Ceci améliore la stabilité thermique et chimique de l'élément transducteur et empêche l'épuisement possible des constituants.
- [0029] Dans une autre variante, l'élément transducteur peut comprendre un polymère conducteur, présentant en particulier un agent de dopage chimique (par exemple une espèce électroactive et/ou redox). L'agent de dopage peut par exemple améliorer la conductivité de l'élément transducteur et/ou augmenter la sensibilité du capteur ou le temps de réaction aux changements dans la concentration de l'espèce cible.
- [0030] Dans un autre mode de réalisation préféré, l'élément transducteur et/ou un élément hydrophile comprend/comprennent un agent chélatant. En utilisant l'agent chélatant (p. ex. l'EDTA), il est possible de fixer la quantité d'espèce cible au niveau des couches et/ou des interfaces des couches. Ceci améliore en particulier la limite de détection inférieure du capteur.
- [0031] Il est en outre concevable que le capteur électrochimique comprenne un substrat qui est réalisé en un matériau isolant présentant une interface fonctionnalisée, en particulier silanisée, avec un élément voisin. La modification de la surface d'un matériau apporte des caractéristiques physiques, chimiques et/ou biologiques différentes de celles de la surface initiale du matériau. Le processus de fonctionnalisation du substrat

entraîne par exemple la formation d'une monocouche qui agit en tant qu'agent de couplage entre le substrat et le/les élément(s) voisin(s), améliorant ainsi leur adhérence au niveau de l'interface. La fonctionnalisation comprend l'ajout de petits groupes fonctionnels, de fractions, d'oligomères et/ou de polymères sur la surface ou l'interface en particulier par des méthodes de traitement par oxydation ou greffage utilisant par exemple des traitements au plasma, à la flamme ou corona. La partie de fonctionnalisation ajoutée peut être une partie intégrante d'au moins un des composants d'un/des élément(s) voisin(s), par exemple en tant que copolymère d'une matrice polymère voisine, ou peut être utilisée pour se lier à celui-ci, par exemple par une réaction chimique supplémentaire. La fonctionnalisation constitue une méthode simple et pourtant très efficace pour établir des liaisons chimiques covalentes entre le substrat et un/plusieurs élément(s) voisin(s).

- [0032] Dans une autre variante, le substrat est partiellement recouvert par l'élément conducteur et/ou l'élément transducteur susmentionné(s). Pour faciliter la procédure de fabrication du capteur électrochimique, le substrat, l'élément conducteur et/ou l'élément transducteur peuvent être fonctionnalisés ensemble en une seule étape de traitement.
- [0033] D'autres avantages et caractéristiques ressortiront de la description qui suit de l'invention et des figures annexes qui montrent un exemple d'un mode de réalisation non limitatif de l'invention et dans lesquelles :
- [0034] - [Fig.1] représente schématiquement une vue latérale en section transversale d'un premier mode de réalisation d'un capteur électrochimique selon l'invention ;
- [0035] - [Fig.2] représente schématiquement une vue latérale en section transversale d'un deuxième mode de réalisation d'un capteur électrochimique selon l'invention ;
- [0036] - [Fig.3] représente schématiquement une vue latérale en section transversale d'un troisième mode de réalisation d'un capteur électrochimique selon l'invention ;
- [0037] - [Fig.4] représente schématiquement une vue latérale en section transversale d'un quatrième mode de réalisation d'un capteur électrochimique selon l'invention ;
- [0038] - [Fig.5] représente schématiquement une vue latérale en section transversale des couches et de deux interfaces greffées d'un capteur électrochimique selon l'invention ;
- [0039] - [Fig.6] représente schématiquement une vue latérale en section transversale des couches et de trois interfaces greffées d'un capteur électrochimique selon l'invention ;  
et
- [0040] - [Fig.7] représente schématiquement une vue latérale en section transversale des couches et de trois interfaces greffées ainsi que des agents sélectifs greffés et des porteurs neutres d'un capteur électrochimique selon l'invention.
- [0041] La [Fig.1] représente schématiquement un premier mode de réalisation d'un capteur électrochimique 10 selon l'invention.

- [0042] Le capteur 10 se trouve dans un échantillon liquide 12 et est relié à une électrode de référence 14 (par exemple Ag/AgCl/3M KCl) par un appareil de mesure électrique 16 (par exemple un potentiomètre).
- [0043] Le capteur 10 comprend un élément conducteur 18, un élément transducteur 20 et un élément membranaire sélectif 22.
- [0044] Dans le mode de réalisation décrit, l'élément conducteur 18 est un contact solide, qui est par exemple réalisé en carbone vitreux.
- [0045] L'élément transducteur 20 est une fine couche de PEDOT:PSS recouvrant l'élément conducteur 18.
- [0046] L'élément membranaire sélectif 22 est composé d'un polymère, par exemple réalisé à partir de chlorure de polyvinyle (PVC), et d'autres espèces chimiques, et recouvre l'élément transducteur 20. Il est sélectif pour au moins une espèce cible, par exemple des ions calcium.
- [0047] Dans ce contexte, on entend par sélectif que l'affinité de l'élément membranaire 22 avec l'espèce cible, due aux propriétés polymériques (p. ex. hydrophobicité) et/ou l'efficacité de liaison des agents sélectifs et de transport, est meilleure qu'avec d'autres espèces telles que des interférents et/ou l'eau. En termes simplifiés, le transport de masse d'espèces autres que l'analyte est entravé à travers l'élément membranaire 22 et pendant les processus de transfert/d'échange à travers les interfaces, par exemple entre l'élément membranaire 22 et l'échantillon liquide 12.
- [0048] Dans le mode de réalisation décrit, l'élément conducteur 18 et l'élément transducteur 20 sont en contact direct et liés l'un à l'autre par des liaisons chimiques covalentes au niveau d'une interface entre eux. L'élément transducteur 20 et l'élément membranaire sélectif 22 sont en outre en contact direct et liés l'un à l'autre par des liaisons chimiques covalentes au niveau d'une interface entre eux. Les liaisons chimiques directes rendent le capteur 10 très durable et robuste aux températures d'application élevées.
- [0049] Le capteur illustré 10 fonctionne de la manière suivante : l'élément membranaire 22 transporte de manière sélective des espèces cibles de l'échantillon liquide 12 vers l'élément transducteur 20. L'élément membranaire 22 peut en option être chargé de l'espèce cible avant la mesure afin de réduire la mise en œuvre du capteur. Un gradient de concentration de l'espèce cible est généré entre les interfaces respectives de l'échantillon liquide 12 – l'élément membranaire 22 et l'élément membranaire 22 – l'élément transducteur 20. L'élément transducteur 20 convertit l'information de présence de l'analyte, telle que sa concentration, en un signal électrique, en particulier un potentiel ou un courant électrique, résultant par exemple d'une décharge de l'espèce cible avec l'élément transducteur 20. L'élément conducteur 18 conduit le signal électrique vers l'appareil de mesure électrique 16 où il est détecté. Des informations

concernant le gradient des interfaces et par conséquent l'espèce cible dans l'échantillon liquide 12 peuvent être obtenues en évaluant le signal détecté. Conformément au modèle semi-empirique de Nikolsky-Eisenman, la différence de potentiel, mesurée par l'appareil électrique 16 tel qu'un potentiomètre, entre le capteur 10 et l'électrode de référence 14 est par exemple proportionnelle à la concentration de l'espèce cible dans l'échantillon liquide 12.

- [0050] Les exemples donnés du principe de fonctionnement et des matériaux ne limitent bien sûr pas la portée de l'invention. Il est possible d'utiliser d'autres types d'éléments conducteurs 18, par exemple en cuivre, en graphite, en graphène ou en carbone dopé, et/ou d'éléments transducteurs 20, par exemple en nanofleurs de Pt produites par électrodeposition, en nanoparticules liées à des oxydes d'iridium ( $\text{IrO}_x$ ) ou un polymère conducteur redox basé sur un dérivé de PANI électropolymérisé ou chimiquement polymérisé, et/ou d'autres types d'éléments membranaires 22, par exemple une composition à base d'acrylate d'uréthane polymérisée sous UV.
- [0051] Les éléments conducteurs 18 et/ou les éléments transducteurs 20 peuvent par exemple comprendre un matériau électriquement conducteur ou semi-conducteur structuré et organisé de manière aléatoire ou spécifique pour obtenir un contact augmenté de l'aire de surface de l'interface et/ou des propriétés améliorées de transport de charge ou de transfert de charge vers les couches voisines.
- [0052] D'autres détails concernant les éléments individuels, leurs composants et leurs interfaces sont décrits ci-dessous à l'aide des figures 5 à 7.
- [0053] La [Fig.2] représente schématiquement un deuxième mode de réalisation d'un capteur électrochimique 10 selon l'invention.
- [0054] Le deuxième mode de réalisation correspond en plusieurs points essentiels au premier mode de réalisation, de sorte que seules les différences seront exposées dans ce qui suit. Les parties identiques et fonctionnellement identiques sont indiquées par les mêmes numéros de référence.
- [0055] Contrairement au premier mode de réalisation, le capteur 10 selon le deuxième mode de réalisation comprend un élément supplémentaire hydrophile 24 qui est agencé entre l'élément membranaire 22 et l'élément transducteur 20.
- [0056] L'élément hydrophile 24 comprend une couche hydrophile, en particulier un hydrogel gonflé par un électrolyte, qui améliore la limite de détection et/ou la sélectivité du capteur 10 en fixant la concentration de l'analyte au niveau de l'interface du transducteur.
- [0057] Le principe de fonctionnement correspond, à l'exception de l'élément supplémentaire hydrophile 24, à celui décrit ci-dessus.
- [0058] Sur la [Fig.2], l'élément hydrophile 24 est en contact direct avec et lié à l'élément transducteur 20 par des liaisons chimiques covalentes au niveau d'une interface entre

eux.

- [0059] L'élément hydrophile 24 est en outre en contact direct avec et lié à l'élément membranaire 22 par des liaisons chimiques covalentes au niveau d'une interface entre eux.
- [0060] Dans le deuxième mode de réalisation, l'élément conducteur 18, l'élément transducteur 20 et l'élément membranaire 22 sont agencés à l'intérieur d'un boîtier 26 présentant une ouverture obturée par l'élément membranaire sélectif 22. Le boîtier 26 et l'élément membranaire sélectif 22 protègent l'élément hydrophile 24 de l'échantillon liquide 12.
- [0061] Le boîtier 26 est en option en contact direct avec et lié à l'élément membranaire sélectif 22 et/ou à l'élément hydrophile 24 par des liaisons chimiques covalentes au niveau de l'interface entre eux. La liaison chimique directe empêche la délamination des éléments individuels du boîtier 26, même à des températures d'applications élevées et des variations de pression du capteur 10.
- [0062] La [Fig.3] représente schématiquement un troisième mode de réalisation d'un capteur électrochimique 10 selon l'invention.
- [0063] Le troisième mode de réalisation correspond en plusieurs points essentiels au premier mode de réalisation, de sorte que seules les différences seront exposées dans ce qui suit. Les parties identiques et fonctionnellement identiques sont indiquées par les mêmes numéros de référence.
- [0064] Contrairement au premier mode de réalisation, le capteur 10 selon le troisième mode de réalisation comprend un substrat 28. Dans le mode de réalisation, le substrat 28 est une plaque céramique plate électriquement et chimiquement inerte, par exemple un substrat de wafer fin en Si/SiO<sub>2</sub>.
- [0065] L'élément conducteur 18 est une couche de métal déposée à plat et recouvrant partiellement le substrat 28, par exemple une électrode en titane-platine (Ti/Pt) déposée localement par des méthodes de nanofabrication telles que la photolithographie et des procédures d'évaporation par faisceau d'électrons sous vide.
- [0066] Le substrat 28 et/ou l'élément conducteur 18 peut/peuvent en option être fonctionnalisés, en particulier silanisés(s).
- [0067] Sur la [Fig.3], le substrat 28 et l'élément conducteur 18 sont tous les deux silanisés (une étape de silanisation est réalisée après le dépôt de l'élément conducteur 18 pendant la fabrication du capteur 10) pour ajouter sur les deux surfaces des groupes fonctionnels utilisés pour la liaison covalente avec le composant membranaire sélectif 22 et/ou le composant d'élément transducteur 20.
- [0068] Grâce à la silanisation, le capteur 10 représenté comprend des interfaces reliées par des liaisons chimiques directes entre le substrat 28 et l'élément membranaire 22, et entre l'élément conducteur 18 et l'élément transducteur 20.
- [0069] Dans une première zone 30 du substrat 28 qui n'est pas recouverte par l'élément

conducteur 18, ni par l'élément transducteur 20, le substrat 28 est en contact direct avec et lié à l'élément membranaire 22 par des liaisons chimiques covalentes au niveau d'une interface entre eux.

[0070] De plus, dans une deuxième zone 32 du substrat 28 qui n'est pas recouverte par l'élément conducteur 18, le substrat 28 est en contact direct avec et lié à l'élément transducteur 20 par des liaisons chimiques covalentes au niveau d'une interface entre eux.

[0071] Dans le mode de réalisation, la liaison chimique directe empêche la délamination des éléments individuels du substrat 28 même à des températures d'application élevées et des durées d'application prolongées du capteur 10.

[0072] La [Fig.4] représente schématiquement un quatrième mode de réalisation d'un capteur électrochimique 10 selon l'invention.

[0073] Le quatrième mode de réalisation est une combinaison du deuxième et du troisième mode de réalisation. Les caractéristiques correspondantes et les parties fonctionnellement identiques sont de nouveau indiquées par les mêmes numéros de référence.

[0074] Contrairement au premier mode de réalisation, le capteur 10 comprend un substrat 28 et un élément hydrophile 24.

[0075] Dans le quatrième mode de réalisation, chaque élément du capteur électrochimique 10 est en contact direct avec et lié à au moins un autre élément par des liaisons chimiques covalentes au niveau d'une interface entre eux.

[0076] Le capteur 10 représenté à la [Fig.4] comprend des interfaces avec des liaisons chimiques covalentes entre le substrat 28 et l'élément membranaire 22 dans une première zone 30, entre le substrat 28 et l'élément transducteur 20 dans une deuxième zone 32, et entre le substrat 28 et l'élément hydrophile 24 dans une troisième zone 34.

[0077] Il comprend en outre des interfaces avec des liaisons chimiques covalentes entre l'élément conducteur 18 et l'élément transducteur 20, entre l'élément transducteur 20 et l'élément hydrophile 24, et entre l'élément hydrophile 24 et l'élément membranaire sélectif 22.

[0078] Le mode de réalisation décrit ne limite bien sûr pas la portée de l'invention. Des capteurs similaires 10 présentant moins ou même plus d'interfaces à liaison chimique sont possibles.

[0079] Dans ce qui suit, les éléments individuels du capteur électrochimique 10 selon l'invention et les interfaces sont décrits de manière plus détaillée à l'aide des figures 5 à 7.

[0080] La [Fig.5] représente schématiquement une vue latérale d'une section d'un capteur électrochimique 10. Il est concevable qu'il s'agisse du capteur électrochimique 10 selon le premier et/ou le troisième mode de réalisation ([Fig.1] et/ou 3).

[0081] Le capteur 10 comprend un élément conducteur 18, un élément transducteur 20 et un

élément membranaire sélectif 22.

- [0082] Les interfaces en contact direct entre l'élément conducteur 18, l'élément transducteur 20 et l'élément membranaire sélectif 22 sont greffées (liées les unes aux autres par des liaisons chimiques covalentes). Ceci est symbolisé sur la [Fig.5] par des motifs à bandes verticales 36.
- [0083] Dans le mode de réalisation, l'élément transducteur 20 comprend un polymère conducteur 38 présentant un agent de dopage chimique, par exemple le PEDOT:PSS.
- [0084] L'élément transducteur 20 comprend en outre des groupes de couplage chimique et/ou contient des substances chimiques à agent de couplage 40, en particulier des agents de réticulation qui forment des liaisons chimiques covalentes au niveau de l'interface avec des éléments voisins en contact direct. Les groupes de couplage chimique et/ou les substances chimiques à agent de couplage 40 forment en outre des liaisons chimiques covalentes avec l'élément transducteur 20, ce qui entraîne une stabilité améliorée et une délamination réduite et/ou une accumulation d'eau réduite au niveau de l'interface.
- [0085] L'élément membranaire 22 comprend en outre au moins une matrice polymère 42 et au moins un agent sélectif chimique 44, en particulier un ionophore sélectif pour l'espèce cible, et/ou au moins un porteur neutre 46 pour améliorer les propriétés de transport de l'espèce cible à travers l'élément membranaire sélectif 22.
- [0086] La [Fig.6] montre schématiquement une autre vue latérale d'une section d'un capteur électrochimique 10. Elle correspond en plusieurs points essentiels à la vue latérale de la [Fig.5], de sorte que seules les différences seront exposées dans ce qui suit. Les parties identiques et fonctionnellement identiques sont indiquées par les mêmes numéros de référence.
- [0087] Comparé au capteur 10 de la [Fig.5], le capteur 10 de la [Fig.6] présente un élément additionnel hydrophile 24 agencé entre l'élément transducteur 20 et un élément membranaire sélectif 22.
- [0088] Il est concevable que la [Fig.6] montre une section du capteur électrochimique 10 selon le deuxième et/ou le quatrième mode de réalisation ([Fig.2] et/ou [Fig.4]).
- [0089] Tel qu'indiqué par les motifs à bandes verticales 36, les interfaces en contact direct entre l'élément conducteur 18, l'élément transducteur 20, l'élément hydrophile 24 et l'élément membranaire sélectif 22 sont toutes greffées. Ceci rend le capteur 10 très durable.
- [0090] Dans le mode de réalisation décrit, l'électrolyte contenu dans l'élément hydrophile 24 comprend, en plus d'une petite quantité de l'espèce cible, un agent chélatant 48 (par exemple de l'EDTA) pour améliorer la performance du capteur 10, en particulier la limite de détection inférieure.
- [0091] L'élément transducteur 20 peut bien sûr en option également contenir un agent

chélatant 48 et/ou des agents de réticulation.

[0092] La [Fig.7] représente schématiquement une autre vue latérale d'une section d'un capteur électrochimique 10. Elle correspond en plusieurs points essentiels à la vue latérale de la [Fig.6]. De nouveau, seules les différences seront exposées dans ce qui suit. Les parties identiques et fonctionnellement identiques sont indiquées par les mêmes numéros de référence.

[0093] Comparé au capteur 10 de la [Fig.6], le capteur 10 de la [Fig.7] présente un élément membranaire sélectif 22 avec des agents sélectifs 44 et/ou des porteurs neutres 46 qui sont greffés (liés de manière covalente) à la matrice polymère 42 pour éviter un épuisement. Ceci est indiqué sur la [Fig.7] par une partie arrière 50 en forme de ressort reliée à l'espèce respective.

[0094] Dans le mode de réalisation, la matrice polymère 42 est composée de monomères et de comonomères polymérisés. Les comonomères polymérisés ou des parties des comonomères polymérisés constituent les agents sélectifs 44 et/ou les porteurs neutres 46.

## Revendications

- [Revendication 1] Capteur électrochimique présentant au moins trois éléments (18, 20, 22, 24, 26, 28), comprenant un élément transducteur (20) et un élément membranaire (22) qui est sélectif pour au moins une espèce cible, dans lequel l'élément membranaire (22) et un autre élément (18, 20, 24, 26, 28) du capteur électrochimique (10) sont en contact direct et liés l'un à l'autre par des liaisons chimiques covalentes au niveau d'une interface entre eux, et dans lequel au moins deux éléments (18, 20, 24, 26, 28) différents de l'élément membranaire (22) sont en contact direct et liés l'un à l'autre par des liaisons chimiques covalentes au niveau d'une interface entre eux.
- [Revendication 2] Capteur électrochimique selon la revendication 1, comprenant un élément conducteur (18) qui est en contact direct avec et lié à l'élément transducteur (20) par des liaisons chimiques covalentes au niveau d'une interface entre les deux éléments (18, 20), et/ou dans lequel l'élément conducteur (18) est en contact direct avec et lié à l'élément membranaire (22) par des liaisons chimiques covalentes au niveau d'une interface entre les deux éléments (18, 22).
- [Revendication 3] Capteur électrochimique selon la revendication 2, comprenant un substrat (28), l'élément conducteur (18) recouvrant partiellement le substrat (28), et dans lequel dans une zone (30, 32, 34) du substrat (28) qui n'est pas recouverte par l'élément conducteur (18), le substrat (28) est en contact direct avec et lié à un autre élément (20, 22, 24), en particulier l'élément membranaire (22) ou l'élément transducteur (20) ou un élément hydrophile (24), par des liaisons chimiques covalentes au niveau d'une interface entre le substrat (28) et l'élément (18, 20, 22, 24, 28) en contact direct.
- [Revendication 4] Capteur électrochimique selon la revendication 3, dans lequel le substrat (28) est réalisé en un matériau inorganique.
- [Revendication 5] Capteur électrochimique selon l'une des revendications 2 à 4, dans lequel l'élément conducteur (18) et/ou l'élément transducteur (20) est/sont réalisé(s) en un matériau électriquement conducteur structuré, en particulier organisé de manière aléatoire ou spécifique.
- [Revendication 6] Capteur électrochimique selon l'une des revendications 2 à 5, dans lequel l'élément conducteur (18) est réalisé en un matériau électriquement conducteur solide présentant une interface fonctionnalisée, en particulier silanisée, avec un élément voisin (20, 22, 24).

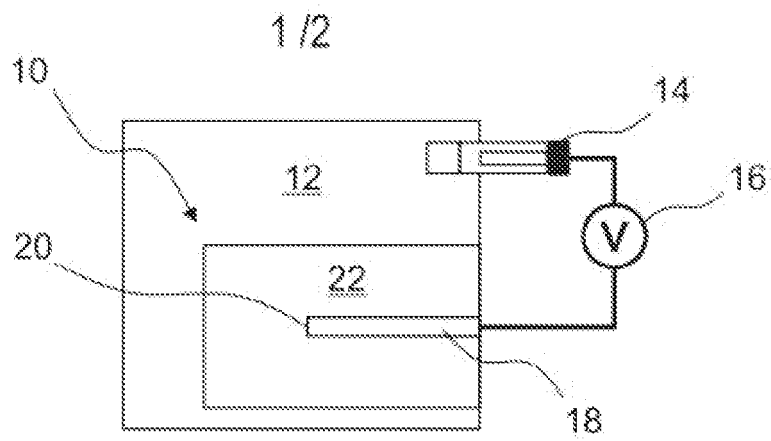
- [Revendication 7] Capteur électrochimique selon l'une des revendications précédentes, comprenant un élément hydrophile (24) agencé entre l'élément transducteur (20) et l'élément membranaire (22), dans lequel l'élément hydrophile (24) est en contact direct avec et lié à l'élément transducteur (20) par des liaisons chimiques covalentes au niveau d'une interface entre les deux éléments (20, 24), et/ou dans lequel l'élément hydrophile (24) est en contact direct avec et lié à l'élément membranaire (22) par des liaisons chimiques covalentes au niveau d'une interface entre les deux éléments (22, 24).
- [Revendication 8] Capteur électrochimique selon l'une des revendications précédentes, dans lequel chaque élément (18, 20, 22, 24, 26, 28) du capteur électrochimique (10) est en contact direct avec et lié à au moins un autre élément (18, 20, 22, 24, 26, 28) du capteur électrochimique (10) par des liaisons chimiques covalentes au niveau d'une ou de plusieurs interface(s) entre les éléments (18, 20, 22, 24, 26, 28) en contact direct.
- [Revendication 9] Capteur électrochimique selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'élément membranaire (22) comprend une matrice polymère (42) et au moins un agent sélectif chimique (44), en particulier un ionophore sélectif pour l'espèce cible et/ou au moins un porteur neutre (46) pour améliorer les propriétés de transport de l'espèce cible à travers l'élément membranaire sélectif (22).
- [Revendication 10] Capteur électrochimique selon la revendication 9, dans lequel l'agent/les agents sélectif(s) (44) et/ou le(s) porteur(s) neutre(s) (46) est/sont lié(s) de manière covalente à la matrice polymère (42).
- [Revendication 11] Capteur électrochimique selon la revendication 9 ou 10, dans lequel la matrice polymère (42) est composée de monomères et de comonomères polymérisés, les comonomères polymérisés ou une partie des comonomères polymérisés constituant l'agent/les agents sélectif(s) (44).
- [Revendication 12] Capteur électrochimique selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'élément transducteur (20) comprend des groupes chimiques et/ou contient des substances chimiques (40), en particulier des agents de réticulation, lesquels forment des liaisons chimiques covalentes au niveau de l'interface avec des éléments (18, 22, 24, 26, 28) directement voisins.
- [Revendication 13] Capteur électrochimique selon la revendication 12, dans lequel les groupes chimiques et/ou les substances chimiques (40) forment des liaisons chimiques covalentes dans l'élément transducteur (20).
- [Revendication 14] Capteur électrochimique selon l'une des revendications précédentes,

dans lequel l'élément transducteur (20) comprend un polymère conducteur (38), comportant en particulier un agent de dopage chimique.

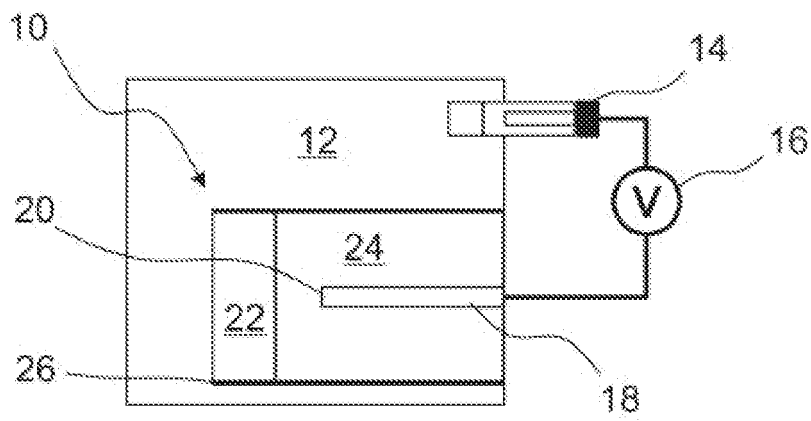
[Revendication 15] Capteur électrochimique selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'élément transducteur (20) et/ou un élément hydrophile (24) comprend/comprennent un agent chélatant (48).

[Revendication 16] Capteur électrochimique selon l'une des revendications précédentes, comprenant un substrat (28) qui est réalisé en un matériau isolant avec une interface fonctionnalisée, en particulier silanisée, avec un élément voisin (18, 20, 22, 24).

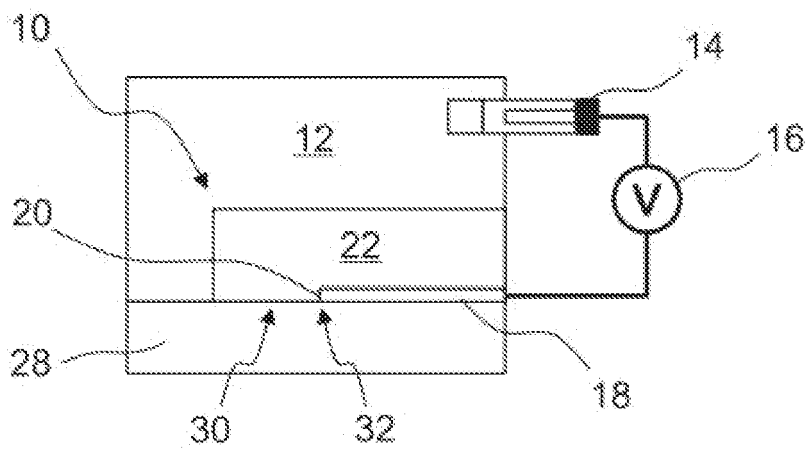
[Fig. 1]



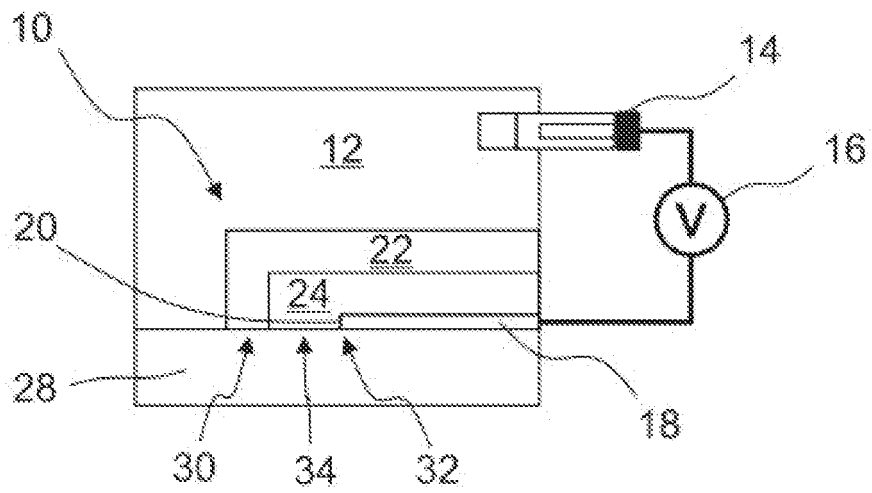
[Fig. 2]



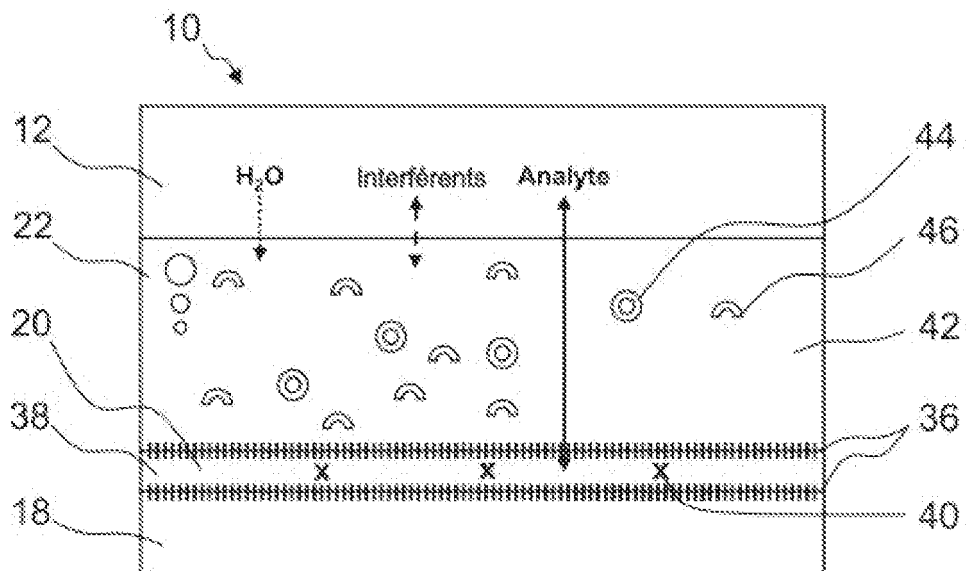
[Fig. 3]



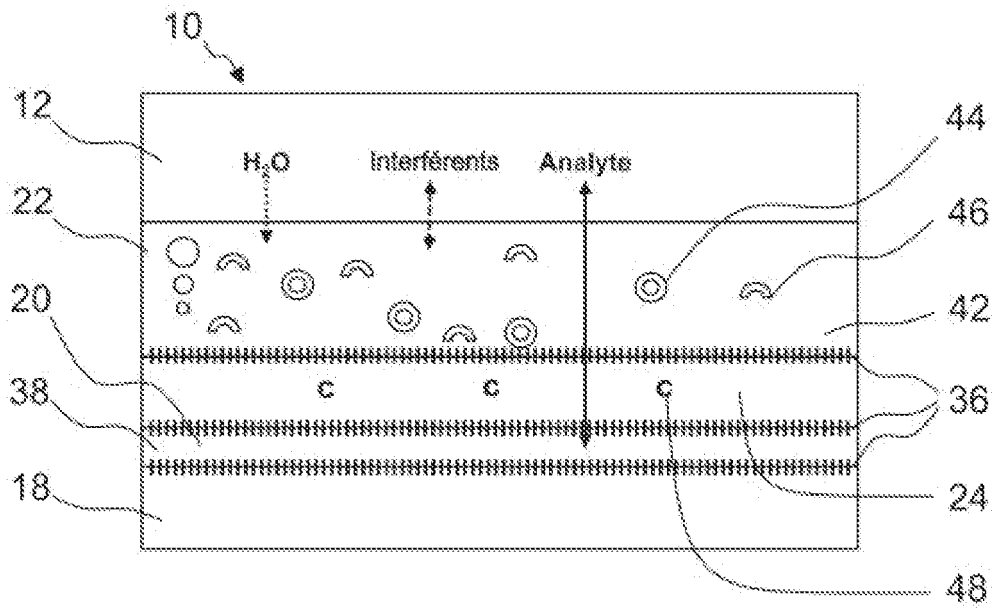
[Fig. 4]



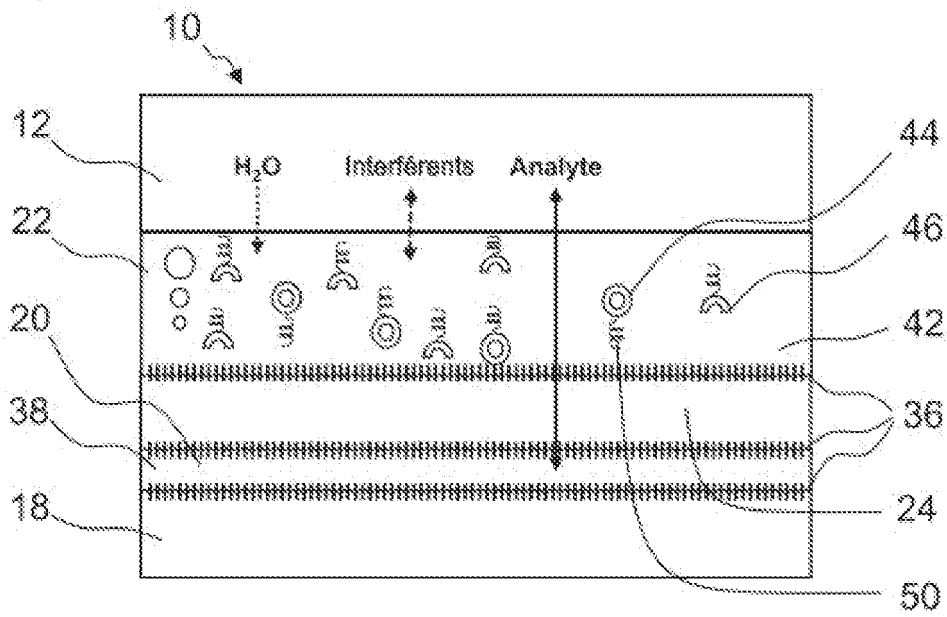
[Fig. 5]



[Fig. 6]



[Fig. 7]



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

**FA 923289**  
**FR 2309728**

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 5 035 791 A (BATTILOTTI MASSIMO [IT] ET AL) 30 juillet 1991 (1991-07-30)	1, 8, 9, 11-13	G01N 27/28
Y	* figure 5 et les passages de texte correspondants *	10, 14, 16	
A	* colonne 6, ligne 24 - colonne 7, ligne 2 *	2-7, 15	
	* exemple 1 *		
	* colonne 7, lignes 61-63 *		
	* colonne 6, ligne 12 *		
	-----		
Y	US 11 193 906 B1 (ANDERSON EVAN [US] ET AL) 7 décembre 2021 (2021-12-07)	10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)  G01N
A	* abrégé *	1-9,	
	* colonne 3, ligne 2 - colonne 4, ligne 10 *	11-16	
	* page 7, lignes 2-4 *		
	-----		
A	US 2018/011046 A1 (BROWN RICHARD B [US] ET AL) 11 janvier 2018 (2018-01-11)	1-16	
	* fig. 2 et les passages de texte correspondants *		
	* [0040-0049, 0061] *		
	-----		
A	EP 1 946 092 B1 (GE ANALYTICAL INSTR INC [US]) 16 janvier 2013 (2013-01-16)	1-16	
	* fig. 2 et les passages de texte correspondants *		
	* [0017] *		
	-----		
Y	US 4 431 508 A (BROWN JR HAROLD M [US] ET AL) 14 février 1984 (1984-02-14)	16	
	* exemple 3 *		
	* figures 3, 4 *		
	-----		
Y	WO 2013/081442 A1 (MIMOS BERHAD [MY]; SAGIR ALVA [MY]; MOHD RAIS AHMAD [MY]) 6 juin 2013 (2013-06-06)	14	
	* figure 2 *		
	-----		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
<b>9 février 2024</b>		<b>Klein, Marc-Oliver</b>	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		.....	
		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2309728 FA 923289**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **09-02-2024**  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
<b>US 5035791</b>	<b>A</b>	<b>30-07-1991</b>	<b>AT E83323 T1</b>	<b>15-12-1992</b>
			<b>DE 3876524 T2</b>	<b>22-04-1993</b>
			<b>EP 0300575 A2</b>	<b>25-01-1989</b>
			<b>ES 2053708 T3</b>	<b>01-08-1994</b>
			<b>GR 3006593 T3</b>	<b>30-06-1993</b>
			<b>IT 1222121 B</b>	<b>31-08-1990</b>
			<b>US 5035791 A</b>	<b>30-07-1991</b>
-----				
<b>US 11193906</b>	<b>B1</b>	<b>07-12-2021</b>	<b>AUCUN</b>	
-----				
<b>US 2018011046</b>	<b>A1</b>	<b>11-01-2018</b>	<b>CA 3030141 A1</b>	<b>11-01-2018</b>
			<b>CN 109791121 A</b>	<b>21-05-2019</b>
			<b>EP 3482195 A1</b>	<b>15-05-2019</b>
			<b>ES 2923004 T3</b>	<b>22-09-2022</b>
			<b>US 2018011046 A1</b>	<b>11-01-2018</b>
			<b>US 2020018718 A1</b>	<b>16-01-2020</b>
<b>WO 2018009795 A1</b>	<b>11-01-2018</b>			
-----				
<b>EP 1946092</b>	<b>B1</b>	<b>16-01-2013</b>	<b>CA 2628286 A1</b>	<b>10-05-2007</b>
			<b>EP 1946092 A1</b>	<b>23-07-2008</b>
			<b>ES 2402370 T3</b>	<b>03-05-2013</b>
			<b>US 2008308418 A1</b>	<b>18-12-2008</b>
			<b>WO 2007053750 A1</b>	<b>10-05-2007</b>
-----				
<b>US 4431508</b>	<b>A</b>	<b>14-02-1984</b>	<b>AUCUN</b>	
-----				
<b>WO 2013081442</b>	<b>A1</b>	<b>06-06-2013</b>	<b>MY 169834 A</b>	<b>16-05-2019</b>
			<b>WO 2013081442 A1</b>	<b>06-06-2013</b>
-----				