

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**



**Université 8 Mai 1945 Guelma**  
**Faculté des Sciences et de la Technologie**  
**Département de Génie des Procédés**

**Mémoire de Projet de Fin d'Etude**  
**2<sup>ème</sup> Année Master**

---

**Elaboration et caractérisation des capteurs non-enzymatique de glucose à base des mousses métalliques**

---

**Filière: Génie des Procédés**

**Spécialité: Génie Chimique**

**Présenté par:**

**ABDI Sarra**

**MENIDJEL Randa**

**Sous la direction de:**

**Dr CHELAGHMIA.Mohamed.Lyamine**

**Année 2018/2019.**

## REMERCIEMENTS

*Dans un premier temps, Nous remercions Allah le tout puissant de nous avoir donné le courage, la patience et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire*

*La réalisation de ce mémoire a été possible grâce au concours de plusieurs personnes à qui nous voudrions témoigner toute notre reconnaissance*

*Nous tenons tout d'abord à remercier notre encadreur le docteur Mohamed Lyamine Chelaghmia, pour sa droiture, sa disponibilité, son aide, son soutien, ses précieux conseils et surtout pour sa patience, ainsi que ses nombreuses qualités professionnelles et humaines, qui nous a permis de réaliser ce travail dans une atmosphère des plus agréables. Il nous a permis de découvrir un domaine de recherche actif sur l'électrochimie et les capteurs de glucose. Merci beaucoup.*

*Nous tenons à remercier le Professeur Maxime PONTIE de l'université d'ANGERS, France pour nous avoir fourni les échantillons de mousses métalliques.*

*Nous tenons à exprimer nos profondes reconnaissances à tous les membres de jury pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Nous exprimons nos sincères remerciements à tous les enseignants pendant toute notre formation universitaire.*

*Nous tenons également à présenter nos plus vives sympathies à tous les ami(e)s.*

*Enfin, un très grand merci à nos parents pour nous avoir apporté un soutien sans faille.*

*A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail. Merci à tous.*

*Randa et Sara*

*Je dédie ce mémoire  
A mes parents Abd Elhafid Menidjel et  
Hassiba Menidjel les plus proches  
personnes pour leur amour inestimable,  
leur confiance, leur soutien, leurs  
sacrifices et toutes les valeurs qu'ils ont  
sues m'inculquer.*

*À mon frère Mouad*

*À mon mari Bilal Benarbia*

*À tous et toutes mes ami(e) s.*

*MENIDJEL Randa*

*Je dédie ce mémoire*

*A mes parents Ahmed Abdi et Habiba  
Kharfane les plus proches personnes pour  
leur amour inestimable, leur confiance,  
leur soutien, leurs sacrifices et toutes les  
valeurs qu'ils ont sues m'inculquer.*

*À mes sœurs. Marwa, Wafa, Aridj*

*Loubna, Khaoula*

*A tous et toutes mes ami(e) s.*

*ABDI Sarra*

# Table de matière

Table de matière.....	i
Liste des figures.....	iv
Liste des tableaux.....	vii
Liste des abréviations.....	viii
Résumé.....	x
<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>

## CHAPITRE I

### Généralité sur les capteurs et les biocapteurs

Introduction.....	5
I.1 Généralité sur les capteurs.....	5
I.1.1 Définition d'un capteur.....	5
I.1.2 Constitution d'un capteur.....	6
I.1.3 Classification des capteurs.....	6
I.1.3.1 Capteurs Actifs.....	6
I.1.3.2 Capteurs passifs.....	7
I.1.4 Caractéristiques métrologiques d'un capteur.....	7
I.1.4.1 Linéarité.....	8
I.1.4.2 Étalonnage.....	8
I.1.4.3 Étendue de mesure.....	9
I.1.4.4 Sensibilité.....	9
I.1.4.5 Temps de réponse.....	9
I.1.4.6 Sélectivité.....	10
I.1.4.7 Stabilité.....	10
I.2 Biocapteurs.....	10
I.2.1 Définition de biocapteur.....	10
I.2.2 Description du biocapteur.....	11
I.2.2.1 Biorécepteur.....	11
I.2.2.2 Transducteur.....	11
I.2.3 Biocapteurs à transduction électrochimiques.....	12
I.2.3.1 Capteurs potentiométrique.....	12
I.2.3.1.1 Électrodes rédox.....	13
I.2.3.1.2 Électrodes de référence.....	14
I.2.3.2 Capteurs ampérométrique.....	15
I.2.3.3 Capteurs conductimétrique.....	16
I.3 Applications des capteurs.....	17
I.3.1 Applications dans le diagnostic médical.....	17
I.3.2 Applications dans l'industrie agroalimentaire.....	18
I.3.3 Applications dans la surveillance de l'environnement.....	18
I.4 Conclusion.....	19
I.5 Références bibliographiques du chapitre I.....	20

## CHAPITRE II

### Capteurs de glucose

II.1 Généralité sur le diabète.....	22
II.1.1 Définition de diabète.....	22
II.1.2 Différents types de diabète.....	22
II.1.2.1 Diabète de type 1.....	22
II.1.2.2 Diabète de type 2.....	23
II.1.3 Complication de diabète.....	24
II.2 Captures de glucose.....	24
II.2.1 Aperçu historique.....	24
II.2.2 Capteur de glucose enzymatique.....	24
II.2.2.1 Mécanismes d'oxydation enzymatique du glucose.....	25
II.2.2.2 Glucomètre.....	25
II.2.2.3 Capteur de glucose en continu.....	27
II.2.2.4 Inconvénients des capteurs de glucose électrochimiques enzymatiques.....	28
II.2.3 Capteur de glucose non-enzymatique.....	29
II.3. Matériaux de capteurs de glucose.....	29
II.3.1 Électrodes de platine.....	30
II.3.2 Électrodes d'or.....	30
II.3.3 Électrodes de cuivre.....	31
II.3.4 Électrodes de nickel.....	31
II.4 Mousses métalliques.....	33
II.4.1 Caractéristiques des mousses métalliques.....	33
II.4.1.1 Propriétés des mousses métalliques.....	33
II.4.1.2 Structures des mousses métalliques.....	34
II.5 Mousse de nickel.....	35
II.6 Conclusion.....	36
II.7 Références bibliographiques du chapitre II.....	37

## CHAPITRE III

### Procédures expérimentales et techniques de caractérisations

III.1 Produits chimiques et montage expérimental.....	40
III.1.1 Produits chimiques.....	40
III.1.2 Montage expérimental.....	41
III.1.2.1 Dispositif électrochimique.....	41
III.1.2.1.1 Cellule électrochimique.....	41
III.1.2.1.1.1 Électrode de référence.....	42
III.1.2.1.1.2 Électrode auxiliaire.....	43
III.1.2.1.1.3 Électrode de travail.....	44
III.1.2.1.2 Potentiostat/Galvanostat (VersaSTAT 3).....	46
III.2 Techniques de caractérisations.....	46
III.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	47
III.2.2 Voltamétrie cyclique.....	48
III.2.3 Ampérométrie.....	50
III.3 Protocole de nettoyage.....	51

III.3.1 Nettoyage de la cellule électrochimique.....	51
III.3.2 Nettoyage des électrodes de platine.....	51
III.4 Conclusion.....	51
III.5 Références bibliographiques du chapitre III.....	52

## **CHAPITRE IV**

### **Résultats et discussions**

IV.1 Caractérisation structurale et morphologique des matériaux des trois capteurs....	53
IV.2 Étude électrochimique.....	54
IV.2.1 Activation électrochimique des capteurs.....	54
IV.2.2 Propriétés électrochimique des capteurs dans un milieu alcalin.....	56
IV.2.2.1 Influence de la vitesse de balayage.....	56
IV.2.2.2 Effet de la concentration de l'électrolyte support.....	58
IV.3 Étude de l'oxydation électrocatalytique du glucose.....	59
IV.3.1 Étude de l'oxydation électrocatalytique du glucose par voltamètre cyclique.....	59
IV.3.2 Influence de la vitesse de balayage sur l'oxydation électrocatalytique du glucose.....	61
IV.3.3 Effet de la concentration de glucose.....	63
IV.4 Détection ampérométrique du glucose.....	64
IV.5 Conclusion.....	67
IV.5 Références bibliographiques du chapitre IV.....	68
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>70</b>

# Liste des figures

## CHAPITRE I

### Généralité sur les capteurs et les biocapteurs

<b>Figure I.1</b> Structure d'un capteur.....	5
<b>Figure I.2</b> Constitution d'un capteur.....	6
<b>Figure I.3</b> Exemple des capteurs actif avec grandeurs d'entrée et de sortie et effet utilisé.....	7
<b>Figure I.4</b> Type de matériau utilisé et caractéristique électrique de quelque capteur passif.....	7
<b>Figure I.5</b> Exemple de linéarisation de caractéristique.....	8
<b>Figure I.6</b> Courbe d'étalonnage et étendue de mesure.....	8
<b>Figure I.7</b> Représentation du temps de montée d'un capteur.....	10
<b>Figure I.8</b> Principe de fonctionnement d'un biocapteur.....	11
<b>Figure I.9</b> Détection électrochimique.....	12
<b>Figure I.10</b> Schéma d'un capteur redox.....	14
<b>Figure I.11</b> Équilibres électrochimiques des ions à travers les interfaces membrane /surface.....	15
<b>Figure I.12</b> Schéma de principe des mesures ampérométrique.....	16
<b>Figure I.13</b> Principe de la détection conductimétrique.....	17
<b>Figure I.14</b> Exemple de quelque capteur utilisé dans le diagnostic médical.....	18
<b>Figure I.15</b> Exemple de quelque capteur utilisé dans le domaine agroalimentaire.....	18
<b>Figure I.16</b> Exemple de quelque capteur utilisé dans la surveillance de l'environnement.....	19

## CHAPITRE II

### Capteur de glucose

<b>Figure II.1</b> Métabolisme d'une personne atteint du diabète de type 1.....	22
<b>Figure II.2</b> Métabolisme d'une personne atteint du diabète de type 2.....	23
<b>Figure II.3</b> Principales complications du diabète.....	24
<b>Figure II.4</b> Réaction chimique de l'oxydation du glucose.....	25
<b>Figure II.5</b> Résumé des mécanismes d'oxydation enzymatique du glucose.....	25
<b>Figure II.6</b> Mesure de la glycémie capillaire effectuée par un glucomètre portable qui analyse une goutte de sang.....	27
<b>Figure II.7</b> Capteurs de glucose en continue Medtronic couplé à une pompe à Insuline.....	28
<b>Figure II.8</b> Une sélection de matériau d'électrode non enzymatique nanostructure.a) PtPb nanoporeux. b) un réseau de nanofils c) Microparticules de Ni sur BDD et d) nanofibres de CuO.....	29
<b>Figure II.9</b> Voltamogramme cyclique typique d'oxydation du glucose (0,1 M) pris à 30 ° C sur une électrode de platine brillante dans un tampon phosphate à pH 7 (0,2 M).....	30



<b>Figure II.10</b> Superposition de CV après des additions 1 mM de glucose à une solution 1 M de KOH sur une électrode en diamant dopée au bore modifiée par des microparticules de Ni. A) tracé ampérométrique des additions de glucose 1 mM sous agitation constante dans 1 M du KOH maintenu à 0,48 V et b) le tracé d'étalonnage correspondant de la concentration du courant par rapport au glucose.....	32
<b>Figure II.11</b> Différents types de mousses métalliques.....	33
<b>Figure II.12</b> Forme des pores dans différents types de mousses.....	34
<b>Figure II.13</b> Périodicité de mousses a pores ouverts.....	35
<b>Figure II.14</b> Mousse de nickel à cellules ouvertes.....	36

### CHAPITRE III

#### Procédures expérimentales et techniques de caractérisations

<b>Figure III.1</b> Représentation de l'appareillage électronique.....	41
<b>Figure III.2</b> Schéma de la cellule électrochimique.....	42
<b>Figure III.3</b> Electrode au calomel saturé.....	43
<b>Figure III.4</b> Electrode auxiliaire.....	43
<b>Figure III.5</b> Electrode de travail.....	44
<b>Figure III.6</b> Procédé de fabrication de mousse.....	44
<b>Figure III.7</b> Feuilles plates de mousse d'alliage Alantum.....	45
<b>Figure III.8</b> VersaSTAT 3 utilisé dans ce travail.....	46
<b>Figure III.9</b> Principe de fonctionnement d'un MEB.....	48
<b>Figure III.10</b> Forme du potentiel en cyclique.....	49
<b>Figure III.11</b> Allure générale d'une courbe courant-temps.....	50

### CHAPITRE IV

#### Résultats et discussions

<b>Figure IV.1</b> Images MEB mousse de nickel (A), mousse de fer (B) et mousse de nickel-chrome (C).....	53
<b>Figure IV.2</b> Voltampérogrammes relatifs à électro-activation électrochimique des trois mousses : a) Ni, b) Fe et c) Ni-Cr.....	55
<b>Figure IV.3</b> Voltampérogrammes obtenus après activation électrochimique sur : a) électrode de $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiF}$ , b) $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{FeF}$ et c) $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni-CrF}$ dans 0.1 M NaOH, vitesse de balayage 50 mV/s.....	56
<b>Figure IV.4</b> Voltampérogrammes obtenus sur: a) électrode de $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiF}$ , b) $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{FeF}$ et c) $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni-CrF}$ dans 0.1 M NaOH, à plusieurs vitesses de balayage.....	57
<b>Figure VI.5</b> Dépendance des pics de nickel en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage obtenu sur: a) électrode de $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiF}$ , b) $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{FeF}$ et c) $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni-CrF}$ .....	58
<b>Figure IV.6</b> Voltampérogrammes obtenus sur: a) électrode de $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiF}$ , b) $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{FeF}$ et c) $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni-CrF}$ à différentes concentrations de NaOH, vitesse de balayage 50 $\text{mVs}^{-1}$ .....	59

<b>Figure IV.7</b> Voltampérogrammes relatifs à l'électrooxydation de : a) Ni(OH) <sub>2</sub> /NiF, b) 9Ni(OH) <sub>2</sub> /FeF et c) Ni(OH) <sub>2</sub> /Ni-CrF dans 0.1 M NaOH en absence (noir) et en présence et de 1,0 M glucose (rouge), vitesse de balayage 50 mV/s.....	60
<b>Figure IV.8</b> Illustration schématique de l'oxydation du glucose à la surface du capteur en Ni(OH) <sub>2</sub> .....	60
<b>Figure IV.9</b> Voltampérogrammes de l'électrooxydation du glucose obtenus sur : a) Ni(OH) <sub>2</sub> /NiF, b) Ni(OH) <sub>2</sub> /FeF et c) Ni(OH) <sub>2</sub> /Ni-CrF en fonction de la vitesse de balayage.....	61
<b>Figures IV.10</b> Dépendance du pic anodique de l'électrooxydation du glucose en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage obtenu sur: a) électrode de Ni(OH) <sub>2</sub> /NiF, b) Ni(OH) <sub>2</sub> /FeF et c) Ni(OH) <sub>2</sub> /Ni-CrF.....	62
<b>Figures IV.11</b> Voltampérogrammes obtenus dans 0.1 m NaOH sur: a) électrode de Ni(OH) <sub>2</sub> /NiF, b) Ni(OH) <sub>2</sub> /FeF et c) Ni(OH) <sub>2</sub> /Ni-CrF à différentes concentrations de glucose, vitesse de balayage 50 mVs <sup>-1</sup> .....	63
<b>Figures IV.12</b> Dépendance du pic anodique de l'électrooxydation du glucose en fonction de la concentration du glucose obtenu sur: a) électrode de Ni(OH) <sub>2</sub> /NiF, b) Ni(OH) <sub>2</sub> /FeF et c) Ni(OH) <sub>2</sub> /Ni-CrF.....	64
<b>Figures IV.13</b> Courbes de réponse ampérométrique (a) et le courbe d'étalonnage typique (b) de Ni(OH) <sub>2</sub> /NiF.....	65
<b>Figures IV.14</b> Courbes de réponse ampérométrique (a) et le courbe d'étalonnage typique (b) de Ni(OH) <sub>2</sub> /FeF.....	65
<b>Figures IV.15</b> Courbes de réponse ampérométrique (a) et le courbe d'étalonnage typique (b) de Ni(OH) <sub>2</sub> /Ni-CrF.....	66

# Liste de tableaux

## CHAPITRE III

### Procédures expérimentales et techniques de caractérisations

<b>Tableau III.1</b> Liste des produits utilisés dans la partie expérimentale.....	40
--	----

## CHAPITRE IV

### Résultats et discussions

<b>Tableau IV.1</b> Caractéristique de base des électrodes de travail.....	53
<b>Tableau IV.2</b> Composition chimique de mousse en nickel.....	54
<b>Tableau IV.3</b> Composition chimique de mousse en nickel-chrome.....	54
<b>Tableau IV.4</b> Composition chimique de mousse en fer.....	54
<b>Tableau IV.5</b> Comparaison des performances analytiques des mousses de nickel avec différentes références bibliographique distinguées à la détection du glucose.....	67

## Liste des abréviations

SGC: Système de surveillance du Glucose en continu  
Gox: L'enzyme Glucose Oxydase  
FAD: Flavine Adénine Dinucléotique  
ER: Electrode de Référence  
CE: Contre Electrode  
ET: Electrode de Travail  
ECS: Electrode au Calomel Saturée  
EA: Electrode Auxiliaire  
FRA: Analyseur de Réponse en Fréquence  
MEB: Microscope à Balayage Electronique  
EDX: Spectrométrie à Dispersion d'énergie  
VC: Voltamétrie Cyclique  
CD4: Cluster of Differentiation 4  
CD8: Cluster of Differentiation 8  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Acide sulfurique  
NaOH: Hydroxyde de Sodium  
E/V: Potentiel  
Ni(OH)<sub>2</sub> : Hydroxyde de nickel  
NiOOH: Oxy-hydroxyde de nickel  
BDD: behavior-driven development  
PtPb: Platine plombé  
CuO: Oxyde de cuivre  
KOH: Potassium hydroxide  
Ni-Cd: Nickel-cadmium  
Ni-H: Nickel-Hydrogen  
3D: Trois Dimensions  
Ni(OH)<sub>2</sub>/NiF: Electrode de mousse de nickel  
Ni(OH)<sub>2</sub>/FeF: Electrode de mousse de fer  
Ni(OH)<sub>2</sub>/Ni-CrF: Electrode de mousse de nickel-chrome  
ΔE<sub>p</sub>: Différence de potentiel entre les pics anodique et cathodique  
ICP-MS : Spectrométrie de Masse avec Plasma à couplage Inductif

SEM : Scanning Electron Microscopy

LOD : Limite de Détection

$K_3Fe(CN)_6$  : Ferricyanure de potassium

$K_4Fe(CN)_6$  : Ferrocyanure de potassium

OX : Oxydant

Réd : Réducteur

**Résumé**

Dans ce travail des électrodes en mousse métallique de nickel ( $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiF}$ ), de fer ( $\text{Ni(OH)}_2/\text{FeF}$ ) et de nickel-chrome ( $\text{Ni(OH)}_2/\text{Ni-Cr}$ ) ont été testés comme capteurs non-enzymatique de glucose. Les caractéristiques morphologiques et élémentaires de ces trois mousses ont été observées à l'aide d'un microscope à balayage électronique (MEB) couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie (EDX). Les résultats obtenus ont montré que l'architecture de ces mousses est en trois dimensions et que le nickel est le composé le plus prédominant, ce qui donne lieu à une grande surface sur laquelle des réactions électrochimiques peuvent se produire. Les performances électrochimiques ont été testées par voltamétrie cyclique (CV) et chronoampérométrie (Amp). Les résultats obtenus sur  $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiF}$ , ont montré une sensibilité très élevée, atteignant  $8029 \mu\text{A mM}^{-1}\text{cm}^{-2}$  sur une gamme linéaire allant jusqu'à 1 mM, et présentant une limite de détection de  $0.12 \mu\text{M}$ , sur  $\text{Ni(OH)}_2/\text{FeF}$  la plage de concentration allant de ( $1 \mu\text{M}$  à 4 mM). La limite de détection et la sensibilité sont de  $0.57 \mu\text{M}$  et  $6914 \mu\text{A.mM}^{-1}.\text{cm}^{-2}$  respectivement. Enfin les performances obtenus sur  $\text{Ni(OH)}_2/\text{Ni-Cr}$  montrent une plage de concentration allant de ( $1 \mu\text{M}$  à 1.6 mM). La limite de détection et la sensibilité est de  $0.61 \mu\text{M}$  et  $6914 \mu\text{A.mM}^{-1}.\text{cm}^{-2}$  respectivement. L'ensemble des résultats obtenus met en lumière l'efficacité de ces mousses métallique pour la détection de glucose et permet d'envisager une investigation plus poussée quant à l'élaboration d'autres capteurs à base de métaux peu onéreux.

**Mots clés :** Mousse métallique, capteurs non-enzymatique, Glucose, voltampérométrie cyclique, chronoampérométrie.

---

# **Introduction générale**

---

## Introduction générale

Le diabète est devenu un problème majeur de santé publique au cours de ces dernières décennies, il a longtemps été considéré comme une maladie propre aux pays riches cependant il touche actuellement largement les pays en voie de développement, et même les couches sociales les plus défavorisées.

Cette maladie chronique, liée aux changements de mode de vie et d'habitudes alimentaires de ces 30 dernières années, voit en effet son incidence croître de manière exponentielle et touche désormais plus de 350 millions de personnes à travers le monde [1].

En Algérie, le diabète reste cependant une réalité préoccupante puisqu'il s'agit de la deuxième maladie chronique après l'hypertension. Le nombre des diabétiques en Algérie est passé d'un million de personnes en 1993, à plus de quatre millions en 2017, soit 16% de la population en 2017 [2-3].

Le traitement du diabète nécessite la surveillance régulière du taux de glucose dans le sang des patients. Cependant, les méthodes conventionnelles de mesure telles que la chromatographie, la spectrométrie d'émission atomique, la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS), les méthodes colorimétriques, etc., sont des techniques lourdes à mettre en œuvre, nécessitent un prétraitement de l'échantillon, des équipements coûteux et des produits chimiques de haute pureté. De plus, la plupart de ces méthodes ne peuvent être utilisées que dans un laboratoire d'analyse [4].

Ainsi, il est important de développer des méthodes qui répondent à la croissance de la demande et permettent une analyse performante sur site.

L'avènement récent et attendu des nouvelles technologies des biocapteurs de glucose propose des solutions d'analyse rapides, sensibles, simples de mise en œuvre et facilement adaptables à la miniaturisation et au portable.

La plus part des capteurs utilisés pour mesurer le taux de glycémie dans le sang sont des capteurs enzymatiques, dont la première électrode à enzyme pour détecter la quantité de glucose dans le sang a été développée en 1962 par Clark et Lyons, ainsi ces biocapteur utilisent des enzymes comme la glucose-oxydase ce qui leur confère une bonne sélectivité. Cependant le coût élevé ainsi que la stabilité très limitée de cette enzyme causent beaucoup de problèmes à ce type capteurs [5].

Afin d'améliorer la stabilité et la sensibilité des capteurs de glucose une autre alternative est émergée: c'est le développement de la détection non-enzymatique du glucose



avec des métaux de transition, des oxydes et hydroxydes de métaux de transition à faible coût comme par exemple: Co, Cu, Ni,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , NiO, ZnO,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , etc. [6-10].

Parmi ces capteurs métalliques, les capteurs à base de nickel présentent une excellente activité électrocatalytique vis-à-vis de l'oxydation du glucose et attirent beaucoup d'attention en raison de leur faible toxicité et de leur bonne stabilité. Leur performance électrocatalytique dépend essentiellement de la formation de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  en tant qu'oxydant puissant des molécules organiques dans des conditions alcalines.

Au cours de ces dernières années, plusieurs mousses métalliques et métaux cellulaires ont été développés. Ces nouveaux matériaux de faibles masses volumiques offrent une combinaison de propriétés physiques et chimiques très intéressante qui leur confèrent un très vaste domaine d'application.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à explorer trois types de ces mousses métalliques, en l'occurrence : la mousse de nickel, la mousse de nickel-fer et la mousse de nickel-chrome.

Le but de cette étude est de développer de nouvelles électrodes sous forme de mousse métallique à base de nickel pour les futures générations de capteurs électrochimiques non-enzymatiques de glucose.

Pour cela une couche unique de nanoparticules d'hydroxyde de nickel ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ) a été électrodéposée sur toute la surface des mousses poreuses, en appliquant un simple traitement électrochimique par voltamétrie cyclique (CV) pendant plusieurs cycles dans un milieu alcalin. Les tests électrochimiques ont été effectués « avec » et « sans » chargement de glucose, les résultats obtenus de détection non-enzymatique du glucose sont satisfaisants et les électrodes démontrent une excellente capacité électrocatalytique de détection du glucose.

Ainsi, le travail présenté dans ce manuscrit est une contribution à la recherche sur l'utilisation et l'association de nanomatériaux pour la mise au point de capteurs non-enzymatiques utilisables dans la détection électrochimique de glucose.

Le manuscrit est constitué, en plus de l'introduction et de la conclusion générale, de quatre principaux chapitres :

- Le premier chapitre est un aperçu général sur les capteurs et les biocapteurs, plus particulièrement, leur définition ainsi que les paramètres qui les caractérisent.
- Le deuxième chapitre est une synthèse bibliographique concernant le diabète et les capteurs de glucose (plus spécifiquement, les capteurs enzymatiques et non-enzymatiques) ainsi que les matériaux utilisés

- Le troisième chapitre porte sur le procédé expérimental que nous avons utilisé et les techniques de caractérisations.

- Dans le quatrième chapitre seront présentées les caractéristiques structurales et morphologiques des trois capteurs ainsi que leurs activités électrocatalytiques vis-à-vis l'électrooxydation du glucose. Ensuite les performances de ces capteurs ont été examinées. Enfin, l'étude relative à la stabilité des capteurs a été menée.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale.

**Références bibliographiques**

- [1] Guerin-Dubourg Alexis, Etude des modifications structurales et fonctionnelles de l'albumine dans le diabète de type 2 : identification de biomarqueurs de glycoxydation et de facteurs de risque de complications vasculaires, Université de La Réunion-France, thèse de doctorat en Biochimie, 03 décembre 2014.
- [2] M. Dali-Sahi, D. Benmansour, A. Aouar, N. Karam, Etude de l'épidémiologie du diabète de type 2 dans des populations endogames de l'ouest algérien, *Lebanese Science Journal* (2012), Vol. 13, No.2, 17-26.
- [3] <https://www.liberte-algerie.actualite/plus-de-4-5-millions-dalgeriens-sont-diabetiques-303724>, consulté le 15/05/2019.
- [4] <https://docplayer.fr/2577552-Biocapteurs-electrochimiques-pour-le-dosage-du-glucose.html>, consulté le 15/05/2019.
- [5] L. C. Jr .Clark, C. Lyons Electrode systems for continuous monitoring in cardiovascular surgery, *Ann. N. Y. Acad. Sci* (1962), 102, 29-45.
- [6] J. Jiang, P. Zhang, Y. Liu, H. Luo, A novel non-enzymatic glucose sensor based on Cu nanoparticles modified graphene edge nanoelectrode, *J.Name* (2012), 1-7.
- [7] S. Langlois, F. Coeuret, Flow-through and flow-by porous electrodes of nickel foam, *J. Applied Electrochemistry* (1990), 20,740-748.
- [8] A.T. E. Vilian, B. Dinesh, M. Rethinasabapathy, S. K. Hwang, C. S. Jin, Y. S. Huh, Y.K. Han, Hexagonal Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> anchored reduced graphene oxide sheets for high-performance supercapacitors and non-enzymatic glucose sensing, *Journal of Materials Chemistry A* (2018), 1-33.
- [9] J. Luo, S. Jiang, H. Zhang, J. Jiang and X. Liu, A novel non-enzymatic glucose sensor based on Cu nanoparticle modified graphene sheets electrode *Anal. Chim. Acta*, 2012, 709, 47-53.
- [10] Xinhuang Kang, Zhibin Mai, Xiaoyong Zou, Peixiang Cai, Jinyuan Mo, A sensitive nonenzymatic glucose sensor in alkaline media with a copper nanocluster/multiwall carbon nanotube-modified glassy carbon electrode, *Anal. Biochem.* (2007), 363, 143–150.

---

**CHAPITRE I**

**GÉNÉRALITÉ SUR LES**

**CAPTEURS ET LES**

**BIOCAPTEURS**

---

Ces dernières années, le domaine des capteurs a connu un renouveau tout à fait remarquable dans nombreux secteurs médicaux, sécurité alimentaire, surveillance de l'environnement, analyse pharmaceutique et biotechnologie alors ils constituent sans doute l'alternative la plus séduisante pour proposer des systèmes simples, fiables, rapides et sélectifs de détection.

Dans ce chapitre, nous essayerons de donner un aperçu général sur les capteurs, plus particulièrement, leur définition ainsi que les paramètres qui les caractérisent.

## I.1 Généralité sur les capteurs

### I.1.1 Définition d'un capteur

Un capteur est un instrument de mesure [1] capable d'acquiescer une grandeur physique d'entrée à mesurer (mesurande), et de la transformer en une grandeur exploitable (grandeur de sortie) par une unité de traitement [2].

Les capteurs prélèvent une information sur le comportement de la partie opérative et la transforment en une information exploitable par la partie commande. Une information est une grandeur abstraite qui précise un événement particulier parmi un ensemble d'événements possibles. Pour pouvoir être traitée, cette information sera portée par support physique, on parlera alors de signal. Les signaux sont généralement de nature électrique ou pneumatique [3].

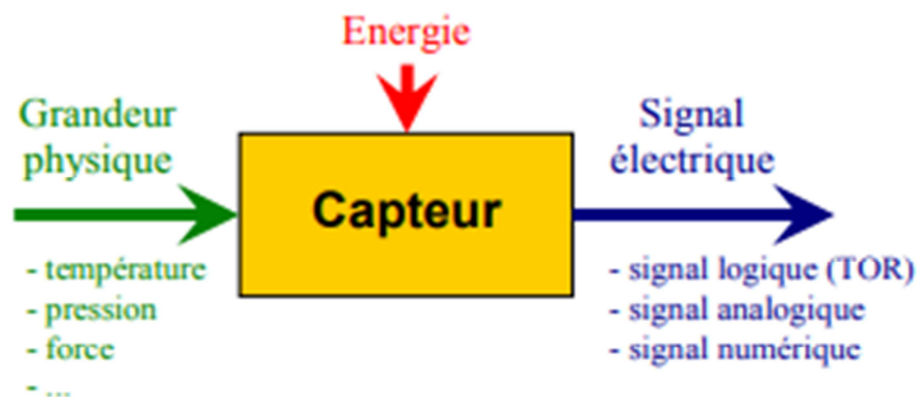


Figure I.1 Structure d'un capteur [4]

### I.1.2 Constitution d'un capteur

Certains capteurs sont des capteurs dits « composites », c'est à dire composés de 2 parties ayant un rôle bien défini :

- **Corps d'épreuve** : C'est un élément qui réagit sélectivement aux variations de la grandeur à mesurer. Il a pour rôle de transformer cette grandeur en une autre grandeur physique dite mesurable.
- **Elément de transduction** : C'est un élément lié au corps d'épreuve qui traduit ses réactions en une grandeur physique exploitable [5].

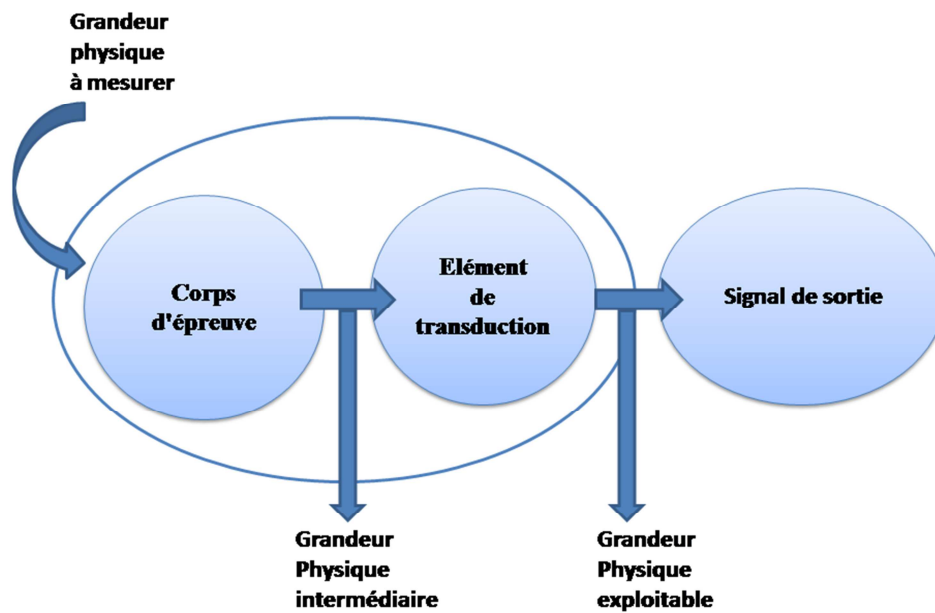


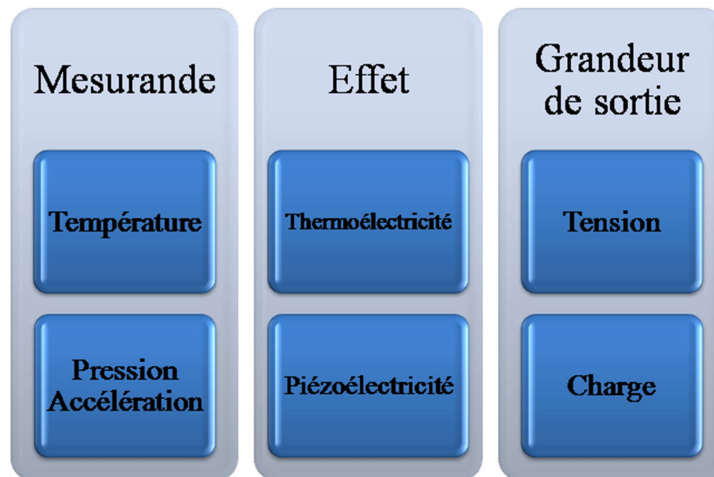
Figure I.2 Constitution d'un capteur

### I.1.3 Classification des capteurs

On classe les capteurs selon la grandeur de sortie en deux grandes familles:

#### I.1.3.1 Capteurs Actifs

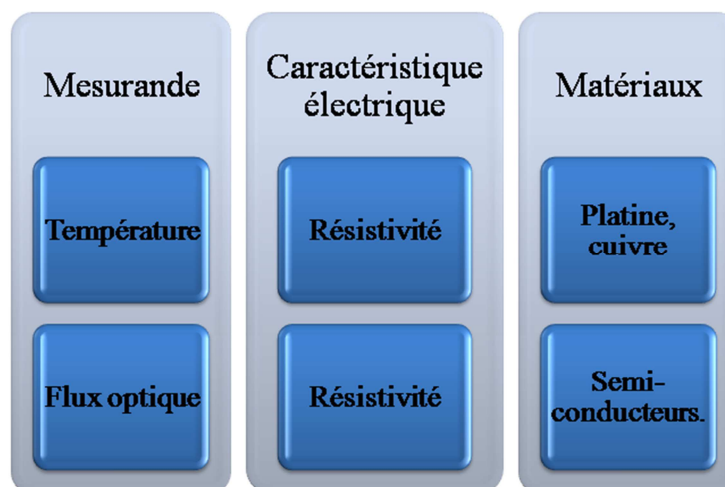
Un capteur actif est généralement fondé dans son principe sur un effet physique qui assure la conversion en énergie électrique de la forme d'énergie propre au mesurande : énergie thermique, mécanique ou de rayonnement. Les plus importants parmi ces effets sont thermoélectricité, pyroélectricité, Photoémission, photovoltaïque, induction électromagnétique, Piézoélectricité et Effet Hall [6].



**Figure I.3** Exemple des capteurs actifs avec grandeurs d'entrée et de sortie et effet utilisé

### I.1.3.2 Capteurs passifs

Le capteur passifs est un matériau utilisé en tant qu'impédances dont l'un des paramètres est sensible au mesurande. La mesure de l'impédance permet ensuite de déduire la valeur du mesurande. Cette mesure nécessite l'utilisation d'un conditionneur [7].



**Figure I.4** Type de matériau utilisé et caractéristique électrique de quelque capteur passifs

### I.1.4 Caractéristiques métrologiques d'un capteur

Se propose ; dans ce paragraphe de citer les principaux paramètres métrologiques qui constituent les liens effectifs entre un capteur et la grandeur qu'il mesure.

### I.1.4.1 Linéarité

C'est la zone dans laquelle la sensibilité du capteur est indépendante de la valeur de mesurande. Cette zone peut être définie à partir de la définition d'une droite obtenue comme approchant au mieux la caractéristique réelle du capteur, par exemple par la méthode des moindres carrés. On définit à partir de ce droit l'écart de linéarité qui exprime en %, l'écart maximal entre la courbe réelle et la droite approchant la courbe [8].

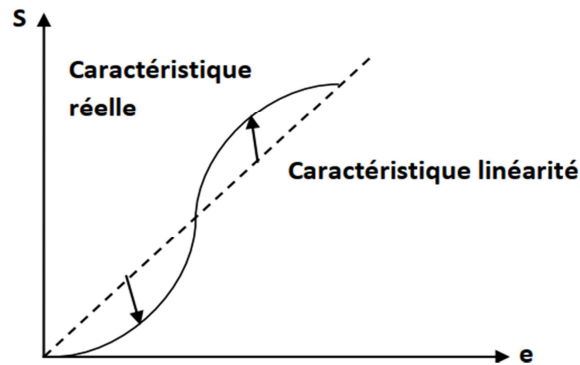


Figure I.5 Exemple de linéarisation de caractéristique [8]

### I.1.4.2 Étalonnage

L'étalonnage permet d'ajuster et de déterminer, sous forme graphique ou algébrique, la relation entre le mesurande et la grandeur électrique de sortie. Très souvent l'étalonnage n'est valable que pour une seule situation d'utilisation du capteur. Il s'agit d'une courbe en régime permanent qui ne donne pas d'informations sur les caractéristiques transitoires du capteur [9].

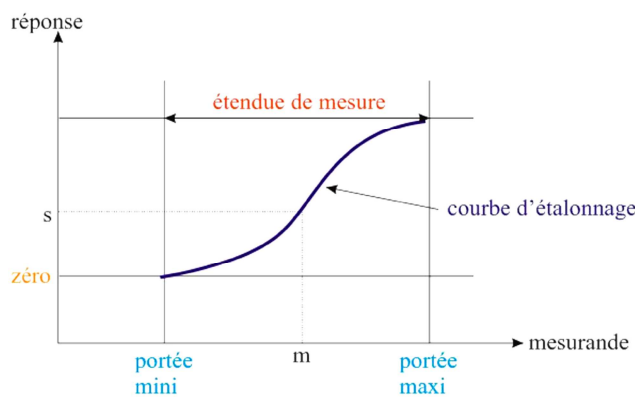


Figure I.6 Courbe d'étalonnage et étendue de mesure [10]



### I.1.4.3 Étendue de mesure

L'étendue de mesure est définie sur la courbe d'étalonnage du capteur (figure I.6). A l'extérieur de cette zone se trouvent deux valeurs particulières: le seuil et la saturation. Le phénomène de saturation est fréquemment rencontré en physique. Même si la valeur du mesurande augmente, la grandeur de sortie ne peut dépasser une valeur maximale  $S_{max}$ : pour  $m > m_{max}$ ,  $S = S_{max}$ . On ne peut donc pas effectuer de mesurage pour des valeurs au dessus de  $m_{max}$ .

Le seuil ou limite de détection correspond à la valeur minimale du mesurande nécessaire pour obtenir une grandeur de sortie non nulle : pour  $m=m_0$ ,  $S$  correspond au bruit de fond de la mesure.

$$s = LOD = 3.3 * \frac{SD}{s}$$

Avec: SD : l'écart type de la réponse.

s: la pente.

En résumé, on ne peut mesurer que des mesurandes compris entre  $m_0$  et  $m_{max}$  [11].

### I.1.4.4 Sensibilité

La sensibilité  $S_v$  détermine l'évolution de la grandeur de sortie  $\Delta_s$  en fonction de la grandeur d'entrée  $\Delta_m$  en un point donné, c'est-à-dire la dérivée de la grandeur de sortie par rapport a celle d'entrée en ce point:

$$S_v = \frac{\Delta_s}{\Delta_m} = \frac{\partial_s}{\partial_m}$$

Elle correspond à la pente de la tangente à la courbe issue de la caractéristique du capteur en un point donné. Dans le cas d'un capteur linéaire, la sensibilité est constante et égale a la pente de la droite .Il est important de signaler que cette grandeur est intrinsèque au capteur et ne dépend pas ou peu des autres équipements de mesure associé au capteur dans une chaine de mesure .par conséquent , plus cette grandeur intrinsèque du capteur est forte, plus il est sensible [12].

### I.1.4.5 Temps de réponse

Il exprime le temps nécessaire que met la valeur de sortie du capteur pour se stabiliser lorsque les conditions de mesure varient brutalement d'un état à un autre. Le temps de réponse est pris entre 10% et 90% de la valeur stabilisée (figure I.7). La réponse suit généralement une loi plus ou moins exponentielle avec le temps. Dans le cas des capteurs de

gaz, cette valeur dépend essentiellement de la cinétique des réactions chimiques mises en jeu [13].

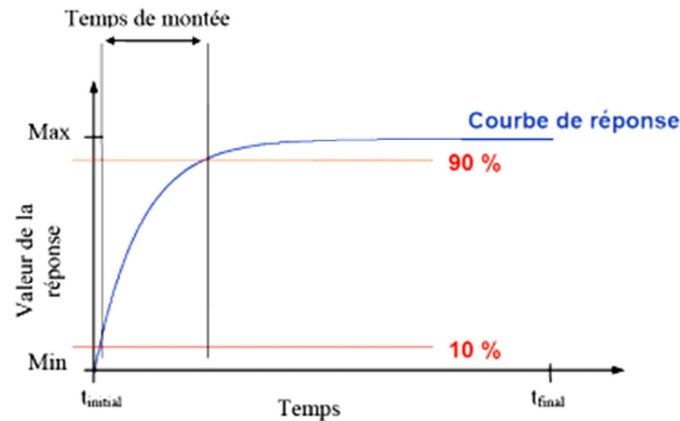


Figure I.7 Représentation du temps de montée d'un capteur [13]

#### I.1.4.6 Sélectivité

Un capteur est dit sélectif, si la variation du signal de sortie est due uniquement à la seule grandeur (physique, chimique, biologique...) qu'on veut mesurer [14].

#### I.1.4.7 Stabilité

La stabilité qualifie la capacité d'un capteur à conserver ses performances pendant une longue durée (problème de dérive du zéro par exemple) [15].

### I.2 Biocapteurs

#### I.2.1 Définition biocapteurs

Un biocapteur peut être défini comme un dispositif électrochimique intégré capable de fournir des informations analytiques spécifiques quantitatives ou semi-quantitatives conçu pour transformer les informations du domaine biochimique, généralement la concentration d'analyte, en un signal de sortie chimique ou physique avec une sensibilité définie.

Les biocapteurs contiennent généralement deux composants de base connectés en série: le système de reconnaissance chimique (récepteur) et le transducteur. Le but principal du système de reconnaissance est de fournir au capteur un degré élevé de sélectivité pour l'analyse à effectuer [16]. Les biocapteurs permettant d'obtenir, à partir de l'espèce à détecter dans un échantillon, toute information utile à son évaluation. Cette donnée pourra être traitée, enregistrée, stockée pour utilisation ultérieure [17].

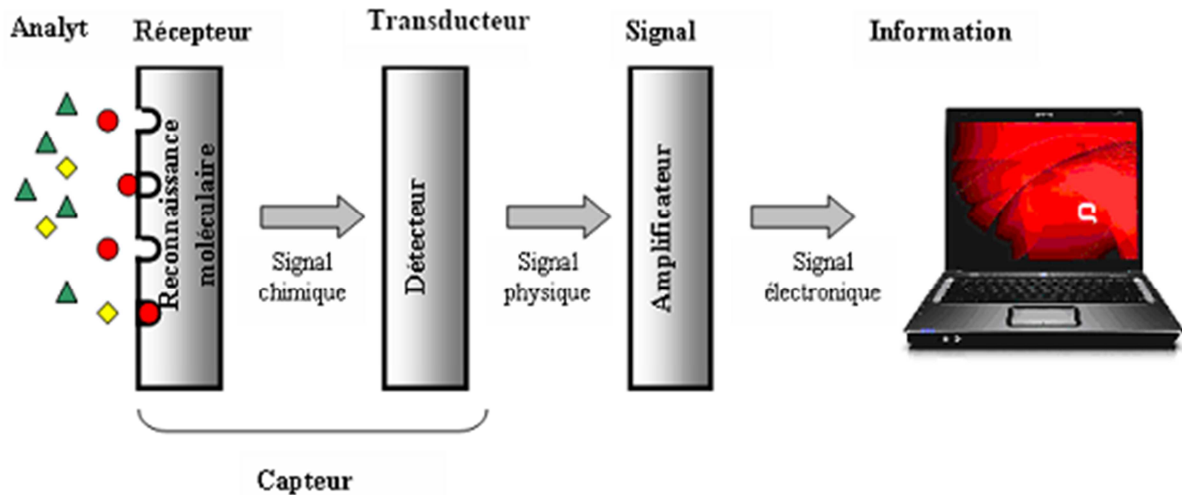


Figure I.8 Principe de fonctionnement d'un biocapteur [18]

Les biocapteurs électrochimiques se distinguent au niveau de la transduction : celle-ci peut être soit ampérométrique, soit potentiométrique soit conductimétrique [19].

## I.2.2 Description du biocapteur

### I.2.2.1 Biorécepteur

Le biorécepteur est le premier maillon du biocapteur. Il permet d'identifier l'espèce à détecter. En effet, l'élément biologique utilisé possède des sites particulièrement sélectifs. Le biorécepteur assure ainsi la reconnaissance moléculaire de l'espèce à mesurer. En présence du composé à doser, il doit fournir un effet physico-chimique détectable par le transducteur. L'activité de biorécepteur peut se traduire par des processus différents tels que la biocatalyse, le couplage immunologique ou la chémoréception. Cette modification, très localisée, de l'espèce présente dans l'échantillon, se fait généralement par l'intermédiaire d'une enzyme immobilisée qui transforme ce substrat en un produit détectable par le transducteur: c'est le cas des capteurs enzymatique [20].

### I.2.2.2 Transducteur

Le transducteur représente l'élément physique du biocapteur. Il sert à exploiter la modification biochimique issue d'une interaction entre un analyte et le biorécepteur pour le transformer en un signal électrique. Suivant le type de modification biochimique, on choisira le type de transducteur approprié pour exploiter au mieux l'effet créé par le biorécepteur en présence de l'espèce cible et obtenir un signal sensible, facilement exploitable avec un seuil de détection plus bas en améliorant les performances du biocapteur [21].

### I.2.3 Biocapteurs à transduction électrochimiques

Le biocapteur électrochimique est constitué d'un transducteur physique et d'un élément chimique sélectif [22]. Leur principe repose sur une réaction d'oxydoréduction, ou une modification de conductivité électrique au niveau de l'interface, qui modifie un signal électrique suite à la fixation de l'élément à analyser [23].

Les équilibres électrochimiques réalisés à des interfaces électrode électrolyte sont mis à profit pour la réalisation de capteurs permettant la mesure de la concentration d'une espèce en solution. Ces capteurs comprennent une électrode sélective d'une espèce et une électrode de référence de potentiel mesurée aux bornes du capteur, proportionnelle à l'activité de l'espèce concernée, suit une relation analogue, dans sa forme, à celle de Nernst [24].

Les capteurs électrochimiques sont classés en trois catégories selon leur mode de transduction: Potentiométrique, conductimétrique ou ampérométrique comme **indiqué** dans la (figure I.9).

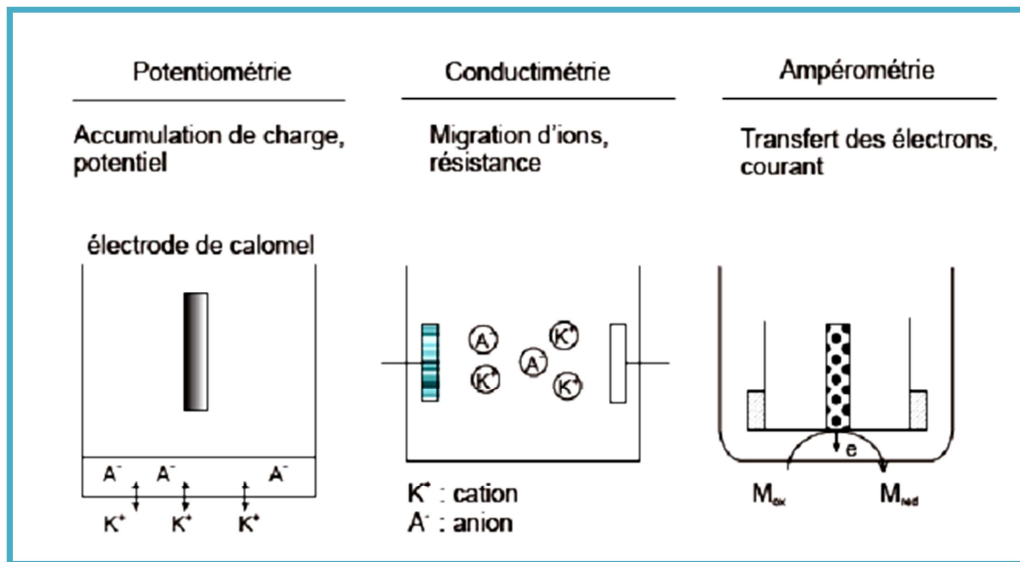


Figure I.9 Détection électrochimique [25]

Le capteur potentiométrique et ampérométrique sont les plus répandus mais il y a peu de travaux portant sur les capteurs conductimétriques. Toutefois, depuis les années 1980, les capteurs conductimétriques commencent à être à leur tour de plus en plus utilisés compte tenu de leur facilité d'élaboration [25].

#### I.2.3.1 Capteurs potentiométrique

Le potentiomètre est une méthode électrochimique basée sur la mesure de la différence de potentiel entre une électrode de mesure et une électrode de référence. La détermination des

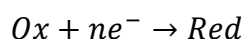
potentiels des électrodes permet de mesurer directement la concentration de l'analyte à doser. Dans ce type de système, un équilibre local est établi à la surface du capteur et conduit à la génération d'un potentiel proportionnel au logarithme de la concentration de l'échantillon selon la loi de Nernst [26].

Un capteur potentiométrique est caractérisé par une séparation de charges électriques aux bornes d'une jonction faite de deux phases différentes [27].

La mesure potentiométrique a été pour longtemps une partie significative d'analyse chimique instrumentale. Dans de tels capteurs, l'information analytique est obtenue en convertissant la réponse chimique en un signal électrique, qui est proportionnel à la concentration (activité) générée ou consommée dans le processus chimique. Un tel mécanisme de transduction est très attirant pour des opérations des biocapteurs en raison de sa sélectivité, sa simplicité, son coût de revient assez bas. Cependant, il est moins sensible et souvent plus lent par rapport aux capteurs ampérométrique [28].

### I.2.3.1.1 Électrodes rédox

Ces électrodes sont constituées de matériaux conducteurs électroniques permettant des échanges d'électrons avec tous les couples rédox contenus dans la solution. L'électrode, supposée inattaquable dans les conditions de la mesure (platine, or, etc.), plongée dans une solution contenant un réducteur et un oxydant du même couple électrochimique tel que :



Adopte, dans le cas d'un système réversible et à courant nul, un potentiel d'équilibre qui résulte des courants d'échange d'électrons entre l'oxydant et le réducteur par l'intermédiaire du conducteur électronique. L'expression de ce potentiel d'équilibre  $E$  est donnée par la relation de Nernst :

$$E = E^0 + 2.3 \frac{RT}{nF} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

Avec :

$E^0$ (V) : potentiel normal du couple Ox/Red ;

$R = (-8,314 \text{ J K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$  constante molaire des gaz parfait ;

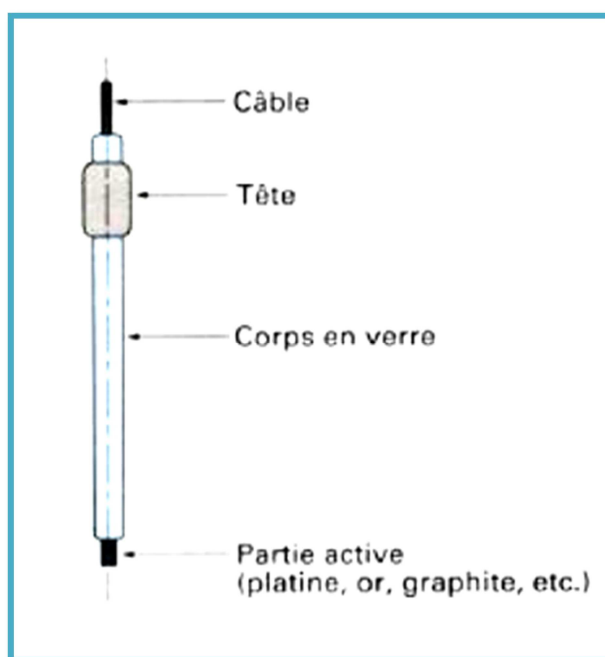
$T$ :(K) température absolue ;

$F = (9,648\,456 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1})$  constante Faraday ;

$a_{Ox}$  et  $a_{Red}$  sont les activités de l'oxydant et du réducteur.

Cette expression est vérifiée si la concentration de l'oxydant (et/ou du réducteur) est supérieure à  $10^{-5} \text{ M}$ ; au-dessous de cette concentration le potentiel d'équilibre est perturbé par

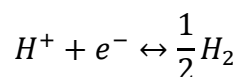
l'électrolyse d'impuretés (dont l'oxygène résiduel). Un schéma de ce capteur redox est présenté sur la figure (I-10). Il est à remarquer que ce capteur redox ne comporte pas de caractère de reconnaissance ionique [29].



**Figure I.10** Schéma d'un capteur redox [29]

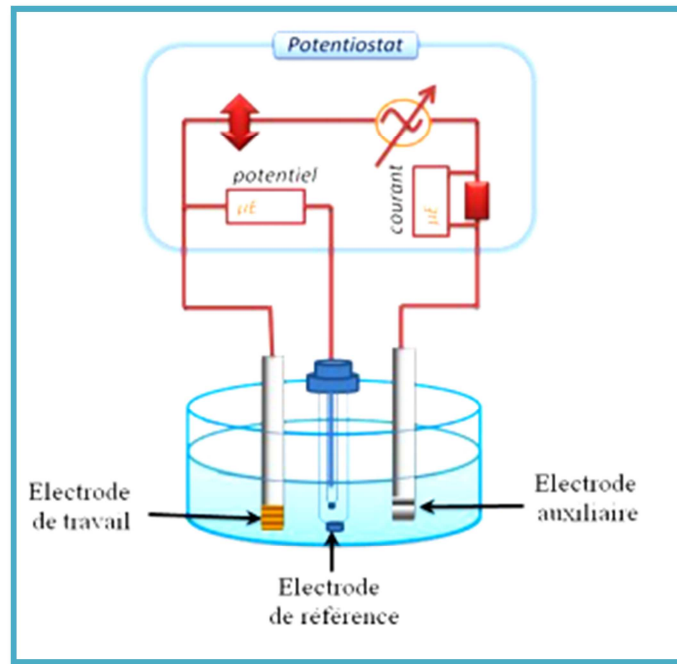
### I.2.3.1.2 Électrode de référence

Bien qu'elles ne constituent pas à elles seules un capteur, elles sont utilisées à chaque fois que l'on mesure ou que l'on impose un potentiel en solution. Ce sont des électrodes redox correspondant à un système redox réversible et rapide, dont le potentiel reste invariable quelle que soit la composition ionique de la solution dans laquelle elles sont plongées. Par convention, dans l'eau, l'échelle des potentiels est rapportée à l'électrode normale à hydrogène prise comme origine. Celle-ci est constituée d'une électrode inattaquable (platine, palladium, etc.) en équilibre thermodynamique avec le système électrochimique [30]:



Le dispositif le plus simple a été décrit par Hildebrand et représenté sur la figure I.11.





**Figure I.12** Schéma de principe des mesures ampérométrique [15]

Pour réaliser les mesures, on privilégie un montage à une électrode indicatrice. A l'aide d'un Potentiostat, on impose une différence de potentiel constante, entre l'électrode de référence et l'électrode indicatrice, ce qui provoque l'électrolyse de l'espèce dont on souhaite connaître la concentration. Il faut appliquer une surtension suffisamment importante pour atteindre le palier limite de diffusion de l'espèce en question, car celui-ci est proportionnel à la concentration de l'électrolyte (première loi de Fick dans l'approximation de Nernst) [32].

### I.2.3.3 Capteurs conductimétrique

Le principe de cette technique électrochimique est fondé sur la mesure de la conductance électrique  $G$  d'un milieu, entre deux électrodes de même nature et de même surface en leur appliquant un signal alternatif, avec :

$$G = \mu S/l$$

$\mu$  étant la conductivité du matériau (en S) et le rapport  $S/l$  représentant une caractéristique géométrique de la cellule (en cm) [33].

En pratique la mesure de la conductance d'un électrolyte s'effectue en immergeant dans la solution une cellule de mesure comprenant deux électrodes soumises à un signal électrique. (figure I.13). La mesure de conductance ne peut être effectuée qu'en courant alternatif pour minimiser les effets dus à la polarisation des électrodes et à une fréquence suffisamment élevée pour éliminer ces effets perturbateurs. La conductivité dépend de la



nature des ions présents dans la solution (leur charge et leur mobilité) et de leurs concentrations. La température est également un facteur jouant sur la conductivité [34].

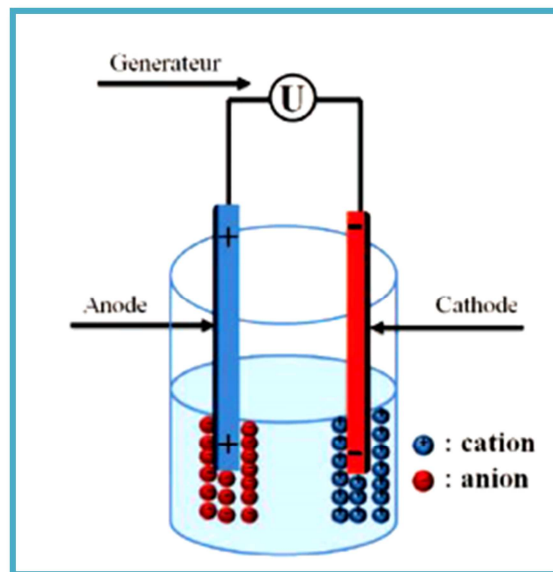


Figure I.13 Principe de la détection conductimétrique [34]

### I.3 Applications des capteurs

Le secteur industriel un des premiers utilisateurs des capteurs modernes, Ils sont utilisés pour surveiller de nombreux paramètres température, pression, flux, vibrations, charge, niveau, proximité, force et produits chimiques...ect, on cite quelque domaine d'application des capteurs:

#### I.3.1 Applications dans le diagnostic médical

Les méthodes classiques de diagnostic de maladies se fondent sur l'analyse en laboratoire d'échantillons sanguins et d'urine. Ce genre de tests est loin d'être idéal : ils doivent être réalisés dans des laboratoires d'analyse, prennent plusieurs heures et sont très coûteux. Il serait moins intimidant pour les patients d'avoir accès à une technique plus simple, qui permettrait un diagnostic plus facile et à moindre coût dans un lieu plus facilement accessible. La technologie des capteurs peut répondre à ces différentes exigences, par exemple ces dispositif a permis de mesurer différentes concentrations de glucose dans le sang, alors ils ont été continuellement perfectionnés afin de détecter efficacement, non seulement le glucose, mais également de nombreuses molécules d'échantillons [35].

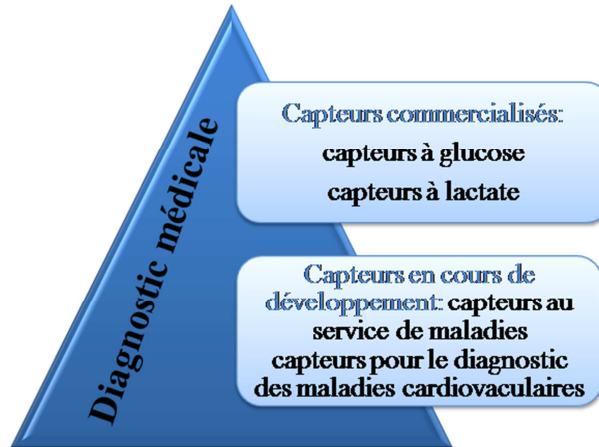


Figure I.14 Exemple de quelque capteur utilisé dans le diagnostic médical

### I.3.2 Applications dans l'industrie agroalimentaire

L'industrie agroalimentaire a besoin de techniques analytiques pour contrôler ses procédés de transformation et vérifier la composition et la qualité des produits générés. Ces techniques doivent être rapides, justes, spécifiques et peu coûteuses. Les capteurs, qui combinent un élément sélectif de reconnaissance. Des capteurs permettant la détection et/ou la quantification de sucres, acides, alcools, édulcorants et acides aminés dans les aliments sont utilisés dans l'industrie agroalimentaire depuis plusieurs années [36].

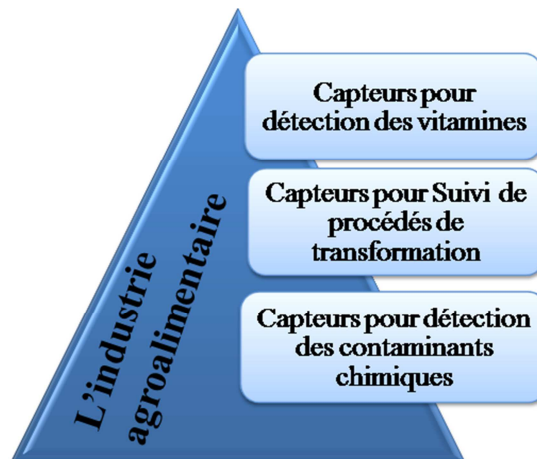
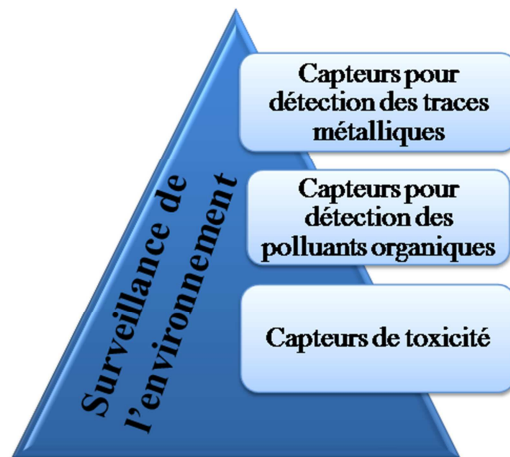


Figure I.15 Exemple de quelque capteur utilisé dans le domaine agroalimentaire

### I.3.3 Applications dans la surveillance de l'environnement

La préservation et l'amélioration de la qualité de l'environnement sont des préoccupations majeures pour nos sociétés. Les moyens mis en œuvre pour la surveillance et la mesure de la qualité de l'environnement, dans ces différents compartiments (air, eau, sol), reposent, pour l'essentiel, sur des approches physico-chimiques.

Ces dernières sont particulièrement sensibles et spécifiques pour identifier et évaluer avec précision les concentrations en présence dans les échantillons analysés. Dans ce contexte, les capteurs apparaissent comme des alternatives technologiques susceptibles de répondre à nos besoins en permettant de renseigner des informations non disponibles via les approches physico-chimiques (toxicité, biodisponibilité, biodégradabilité) [37].



**Figure I.16** Exemple de quelque capteur utilisé dans la surveillance de l'environnement

#### I.4 Conclusion

Au travers de ce chapitre, nous avons essayé de donner un aperçu général sur les capteurs et les biocapteurs, plus particulièrement, leur définition ainsi que les paramètres qui les caractérisent.

### I.5 Références bibliographiques du chapitre I

- [1] <https://www.brevetdescolleges.fr/revision/technologie/principe-de-fonctionnement-dun-capteur-dun-codeur-dun-detecteur-technologie-3eme-4619.html>, consulté le 15/02/2019.
- [1] [http://sitelyceejdarc.org/autodoc/cours/Ressources/Sciences et technique/Systeme/Capteurs.pdf](http://sitelyceejdarc.org/autodoc/cours/Ressources/Sciences%20et%20technique/Systeme/Capteurs.pdf), consulté le 15/02/2019.
- [3] [http://philippe.berger2.free.fr/automatique/cours/cpt/les\\_capteurs.htm](http://philippe.berger2.free.fr/automatique/cours/cpt/les_capteurs.htm), consulté le 15/03/2019.
- [4] <https://www.les-electroniciens.com/sites/default/files/cours/capteurs.pdf>, consulté le 15/03/2019.
- [5] Boudaoud Chahrazed, capteurs et instruments de mesure (Chapitre 2), Université de Tlemcen, consulte le 15/03/2019
- [6] Georges Asch, Bernard Poussery, Les capteurs en instrumentation industrielle ; Ed Dunod; 8<sup>ième</sup> édition ; 2017 ; 919p.
- [7] [https://sti.discip.ac-caen.fr/IMG/pdf/Generalites\\_sur\\_les\\_capteurs.pdf](https://sti.discip.ac-caen.fr/IMG/pdf/Generalites_sur_les_capteurs.pdf), consulté le 16/03/2019.
- [8] <http://dspace.univ-tlemcen.dz/bitstream/112/995/7/chapitre03.pdf>, consulté le 16/03/2019.
- [9] [https://www.academia.edu/13369672/Cours\\_capteurs](https://www.academia.edu/13369672/Cours_capteurs), consulté le 16/03/2019.
- [10] <https://docplayer.fr/89262-Chapitre-8-les-capteurs.html>, consulté le 16/03/2019.
- [11] Hafaid Imen, Etudes physico-chimique de capteurs à base de nanomatériaux pour des applications biomédicales, Université de Jean-Monnet Saint-Étienne-Lyon, thèse de doctorat en Electronique ,2009.
- [12] Yacouba sanogo, Conception et fabrication de capteurs et de leur technique d'interrogation pour des applications dans les domaines de la santé et de l'environnement, L'École normale supérieure Paris-Saclay, thèse de doctorat en Physique, 2012.
- [13] Bouarroudj Emir, Simulation comsol multi physiques d'un capteur de gazsaw, Université Frères Mentouri Constantine, thèse de magister en électronique, 2015.
- [14] I. Hafsaoui, Capteurs et instrumentation (Chapitre 2).  
<http://i-hafsaoui.e-monsite.com/medias/files/chapitre2-1.pdf>, consulté le 20/03/2019.
- [15] Zehani Nedjla, Etude et développement de biocapteurs électrochimiques pour la détection de polluants dans un milieu aqueux, Université Claude Bernard-Lyon1 et l'université de Badji Mokhtar-Annaba, thèse de doctorat en Chimie, 2015.
- [16] D. Thevenot, K. Toth, R. Durst, and G. Wilson, Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification, Pure and Applied Chemistry (1999), 71 (12), 2333-2348.
- [17] Mai Anh Tuan, Développement des biocapteurs électrochimiques à base de tyrosinase pour la détection des polluants organiques en phase aqueuse, Université Claude Bernard-Lyon 1-france, thèse de doctorat en Chimie, 2004.
- [18] Khadro Basma, Conception et réalisation de biocapteurs pour le suivi de polluants dans les eaux naturelles, Université Claude Bernard-Lyon 1-France, thèse de doctorat en Chimie, 2008.
- [19] Delvarre simon, Witczak nicolas, Biocapteurs électrochimiques pour le dosage du glucose, Université de lille-France, 2004.
- [20] Vedrine Christophe, Exploitation de signaux biologiques pour la réalisation de capteur environnementaux, L'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, thèse de doctorat en Génie des procédés ,2003.
- [21] N. Comtat, A. Bergel, Biocapteur: rêve ou réalité industrielle, Biofutur (1997), 171,33-36.
- [22] Helali Saloua, Conception et realisation de materiaux biofonctionels pour des dispositifs capteurs impedimetriques, L'Ecole Centrale de Lyon, thèse de doctorat en Physique quantique, 15 décembre 2005.
- [23] Moll Nicolas, Étude et réalisation d'un système immunocapteurs à ondes de Love : application à la détection de toxines, de virus ou de bactéries, Université Bordeaux 1-France, Thèse de Doctorat en Électronique, 29 juin 2007.
- [24] B. L. Correc, C. Montella, J. P. Diard, Equilibre chimiques et électrochimiques en solution aqueuse, 2004.  
[Http://electrochimie.minatec.grenoble-inp.fr/Cours.pdf](http://electrochimie.minatec.grenoble-inp.fr/Cours.pdf), consulté le 05/04/2019.
- [25] Jarrar Haytem, Bioélectrodes enzymatiques pour des applications en biocapteurs et en biopiles Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier-France, thèse de doctorat en chimie, 16 décembre 20.
- [26] Georges Asch, Les capteurs en instrumentation industrielle, 5<sup>ème</sup> édition, Dunod 1999.

- [27] Pham Quoc Nghi, Elaboration et caractérisation d'oxydes perovskites pour capteurs de pH Etude du mécanisme de fonctionnement de ces capteurs, l'Université du Maine-États-Unis, thèse de doctorat en Chimie de l'Etat Solide, 08 septembre 2006.
- [28] Benattou Nadia, Etude des caractéristiques de détection d'un capteur à effet de champ isfet avec membrane ennitruure d'aluminium, Université Mohamed Boudiaf-M'Sila, thèse de magister en Electronique, 18-04-2013.
- [29] Debliquy Marc, Capteurs chimiques, Techniques de l'ingénieur, R420 v2, 10 mars 2010.
- [30] Djeghlaf Lyas, Conception, modélisation et réalisation demicrocapteurs pour l'analyse de la sphère buccale.Application à la détection du glutamate, Université Paul Sabatier Toulouse III-France, thèse de doctorat en Génie Electrique, 29 mars 2013.
- [31] Touisni Nadia, Développement de biocapteurs ampérométriques pour la détermination de l'activité de la transcétolase et pour la détection d'inhibiteurs de cette enzyme, Université Blaise Pascal, Toulouse-France, Thèse de Doctorat en Chimie, 13 Décembre 2013.
- [32] J. L. Burgot, Méthodes électrochimiques d'analyse, Lavoisier-Paris, 2012.
- [33] Gammoudi Ibtissem, Biocapteur à base de bactéries pour le contrôle environnementa, Université Bordeaux 1-France, Thèse de Doctorat en Électronique-Chimie, 18 Juin 2012.
- [34] Dridi Fatma, Développement d'un nouveau biocapteur enzymatique ultrasensible pour la détection conductimétrique de l'ochratoxine A dans l'huile d'olive, Universite Claude Bernard Lyon 1-France, Thèse de Doctorat en Chimie, 5 Février 2016.
- [35] A. Sassolas, J. L. Marty, Biocapteurs au service du diagnostic médical, Techniques de l'ingénieur, Réf : bio7110 v1, 10 nov. 2013.
- [36] D. Dupont, Applicati10 déc. 2005ons des biocapteurs dans l'industrie agroalimentaire, Techniques de l'ingénieur, Réf : F4010 v1.
- [37] S. Jouanneau, G. Thouand, Biocapteurs pour la surveillance des polluants dans l'environnement, Techniques de l'ingénieur, Réf : chv1620 v1, 10/02/2019.

---

**CHAPITRE II**

**CAPTEURS DE GLUCOSE**

---

Dans la première partie dans ce chapitre, nous essayerons de donner un aperçu général sur le diabète, plus particulièrement, ça définition, et ces types .Et dans la deuxième partie nous présenterons les capteurs de glucose et les paramètres qui les caractérisent. À la fin de ce chapitre nous présentons les nanomatériaux utilisés pour les développements de ce type de capteurs de glucose ainsi que les matériaux utilisés dans le cadre de cette mémoire.

## II.1 Généralité sur le diabète

### II.1.1 Définition de diabète

Le diabète est une maladie chronique due à une concentration anormalement élevée de sucre dans le sang [1], due soit à une insuffisance génétique ou acquise de la production d'insuline (une hormone régule la concentration de sucre dans le sang) par le pancréas, soit au fait que cette insuline n'est pas assez active. Cette insuffisance provoque une augmentation de la glycémie (concentration de glucose dans le sang) [2].

Actuellement le diabète concerne 422 millions de personnes dans le monde en 2014. Le nombre de personnes atteintes est en constante augmentation au cours des dernières années en grande partie à cause des changements de mode de vie [3].

### II.1.2 Différents types de diabète

De façon générale, le diabète se classe en deux catégories:

#### II.1.2.1 Diabète de type 1

Le diabète de type 1, appelé aussi diabète insulino-dépendant, survient quand votre organisme ne produit plus suffisamment ou plus du tout d'insuline de façon définitive [4].

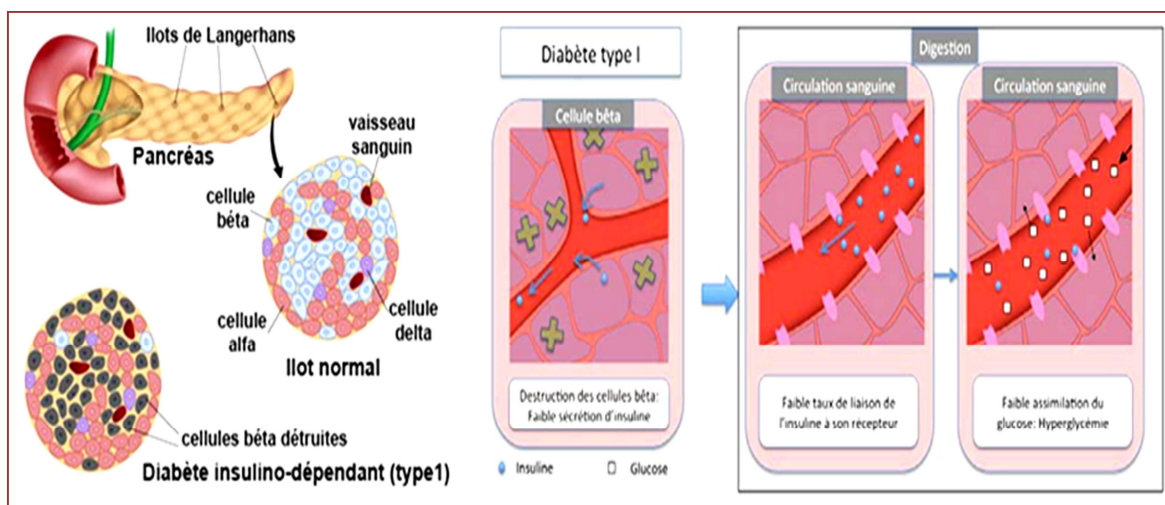


Figure II.1 Métabolisme d'une personne atteinte du diabète de type 1

Le diabète de type 1 représente 5 à 10% des diabètes. Il est la conséquence de la destruction des cellules  $\beta$  du pancréas par un mécanisme auto-immun qui conduit à un déficit en insuline. La destruction de la cellule  $\beta$  est essentiellement due à une infiltration des îlots par des lymphocytes T helper CD4 et des lymphocytes T cytotoxiques CD8. Ce processus se déroule à bas bruit pendant plusieurs années. Au cours de cette réaction sont produits des auto-anticorps dirigés contre certains antigènes pancréatiques. Ces auto-anticorps n'ont pas en eux-mêmes de rôle pathogène mais sont des marqueurs fiables du déroulement du processus auto-immun pathologique [5].

### II.1.2.2 Diabète de type 2

Le diabète de type 2 est une maladie métabolique, anciennement appelé diabète insulino-résistance car il se caractérise par la résistance de l'organisme à l'action de l'insuline. Il s'agit du type de diabète le plus fréquemment rencontré, il représente 85 % des cas de diabète, cette évolution serait due à une augmentation de l'obésité chez les jeunes ainsi qu'une diminution de l'activité physique. Ce type de diabète survient préférentiellement chez l'adulte âgé de plus de 45 ans mais peut parfois survenir chez des adultes plus jeunes voire des adolescents. Son apparition est intimement liée au mode de vie [6].

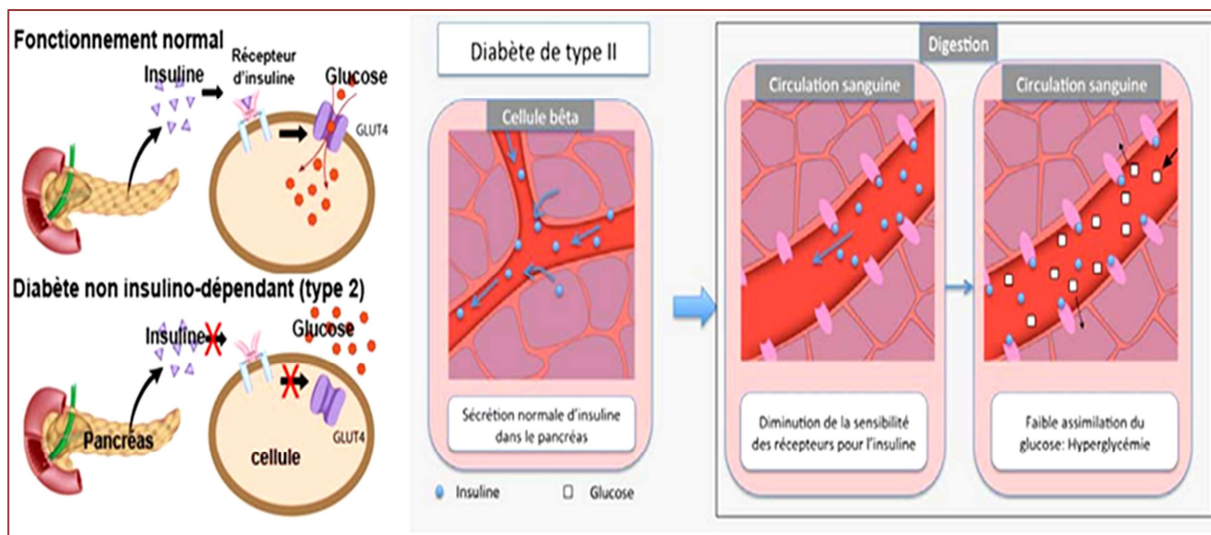


Figure II.2 Métabolisme d'une personne atteinte du diabète de type 2

Chez les individus atteints de ce type de diabète, les récepteurs cellulaires deviennent moins sensibles à l'insuline qui est produite normalement et en quantité non négligeable par les cellules  $\beta$  du pancréas. Le glucose est faiblement absorbé par les cellules et reste sous forme circulante contribuant ainsi à une hyperglycémie. Ce diabète dit « insulino-résistant »



peut évoluer vers un diabète de type 1 par épuisement des cellules  $\beta$ . En effet, face à l'hyperglycémie persistante, le pancréas va solliciter ses cellules  $\beta$  jusqu'à s'épuiser et devenir inefficace [7].

### II.1.3 Complication de diabète

Chez les personnes diabétiques mal équilibrées au plan de la glycémie, l'excès de sucre dans le sang pendant une longue période, peut entraîner de façon silencieuse et indolore, des conséquences nombreuses. En effet des complications à la fois microvasculaires et macrovasculaires peuvent être touchés divers systèmes organiques, on distingue par exemple : des complications peuvent survenir au niveau des yeux, des reins, des nerfs et des pieds [8]. Le diabète favorise aussi les maladies cardiaques et l'hypertension artérielle. Des malaises peuvent survenir en cas de forte hyperglycémie ou en cas d'hypoglycémie (complication du traitement) [9].

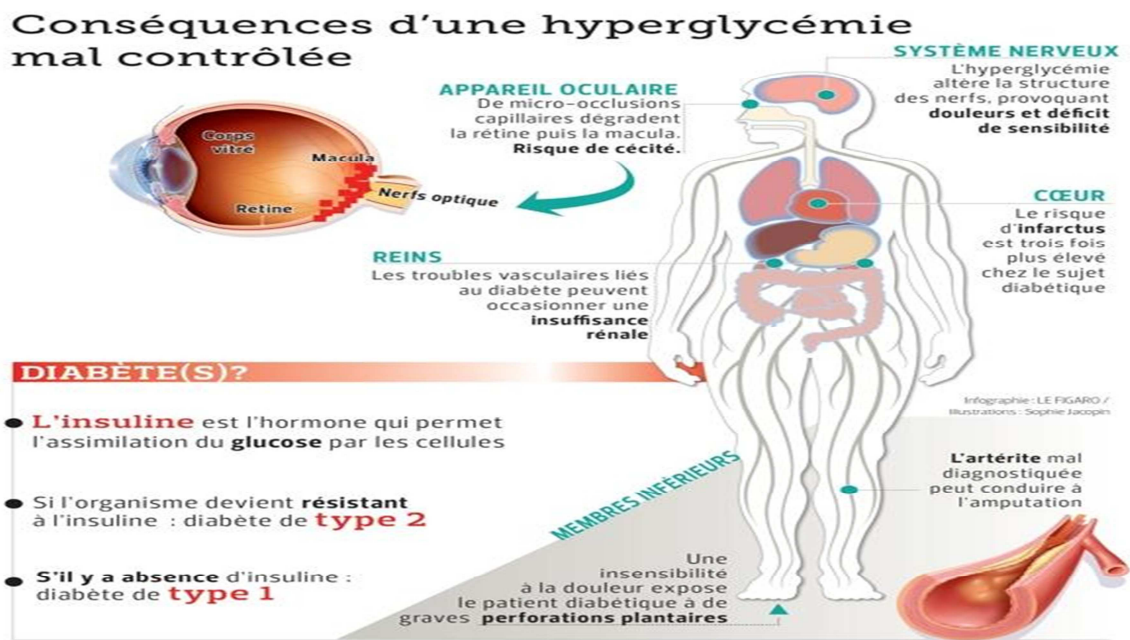


Figure II.3 Principales complications du diabète

## II.2 Capteurs de glucose

### II.2.1 Aperçu historique

La détection du glucose est un problème de grande importance dans la vie quotidienne il attire de plus en plus l'attention [10]. La première électrode à enzyme pour détecter la quantité de glucose dans le sang a été développée en 1962 par *Leland Clark*. Cette électrode à oxygène, aussi nommée «électrode de Clark» travaillait avec une fine couche de glucose

oxydase et mesurait la consommation d'oxygène par le glucose oxydase. Grâce à ce développement Clark est souvent appelé «the father of biosensors».

Le premier glucomètre, le «Ames Reflectance Meter», a été développé par *Anton H. Clemens*, un ingénieur électricien allemand, en 1970. Ce glucomètre travaillait avec une bandelette de test qui changeait de couleur proportionnellement à la quantité de glucose dans le sang présent sur la bandelette. Un capteur de lumière était utilisé pour directement mesurer l'intensité de la lumière bleue réfléchiée et une aiguille analogique affichait la quantité de glucose correspondante [11].

Les premiers glucomètres portables mis sur le marché en 1981 par les entreprises Bayer en Allemagne et Roche en Suisse ont apporté des nouvelles possibilités dans la surveillance du taux de glucose pendant plusieurs jours, ce qui a facilité le contrôle glycémique et amélioré le traitement du diabète en général parce que les patients pouvaient maintenant mesurer leurs taux de glucose à la maison et ils ne devaient plus toujours aller à l'hôpital pour cela [12].

## II.2.2 Capteur de glucose enzymatique

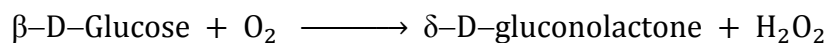
### II.2.2.1 Mécanismes d'oxydation enzymatique du glucose

Depuis le début et jusqu'à maintenant, l'enzyme Glucose Oxydase (GOx) est le composant catalytique principal la plus étudiée et utilisée dans les capteurs enzymatiques. Elle a été décrite comme une enzyme « idéale » pour l'oxydation du glucose, en raison de sa sélectivité relativement élevée, de sa sensibilité et de sa stabilité par rapport à d'autres matériaux enzymatiques [13-14]. Cette enzyme formée de deux sous-unités polypeptidiques identiques. Chacune de ces sous-unités possède un site actif dans lequel se trouve un centre rédox indispensable à l'activité enzymatique : la flavine adénine dinucléotique (FAD).

Les transferts d'électrons intervenant depuis la GOx sont réalisés par le biais de ce centre rédox. En lui captant deux électrons, la GOx oxyde le glucose en gluconolactone (qui s'hydrolyse ensuite en acide gluconique) conformément à l'équation 1 [15] :



L'immobilisation de la glucose-oxydase permet de travailler à des températures plus élevées, de l'ordre de 55°C. La glucose-oxydase catalyse l'oxydation du  $\beta$ -D-Glucose par le dioxygène en  $\delta$ -D-gluconolactone selon la réaction [16]:



En présence d'eau, le  $\delta\text{-D-gluconolactone}$  se transforme en acide gluconique comme il est montré dans la figure suivant:

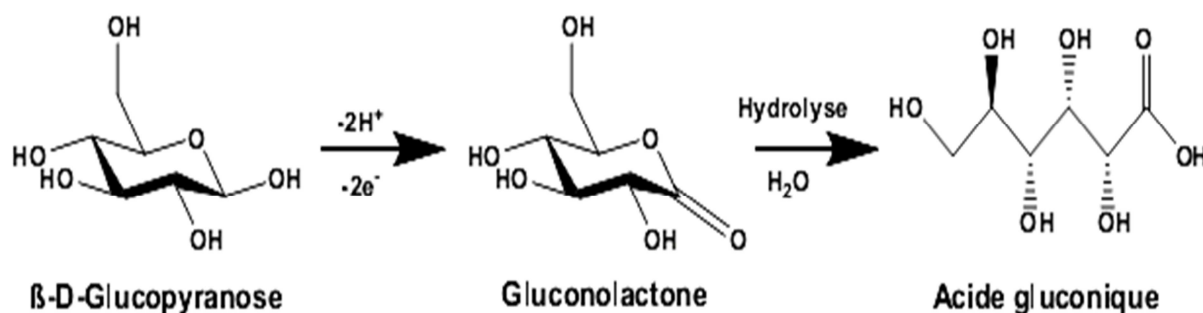


Figure II.4 Réaction chimique de l'oxydation du glucose [17]

Les capteurs de glucose enzymatiques sont ainsi distingués en fonction du mécanisme de régénération du centre actif ; ceci est résumé dans la figure II.5

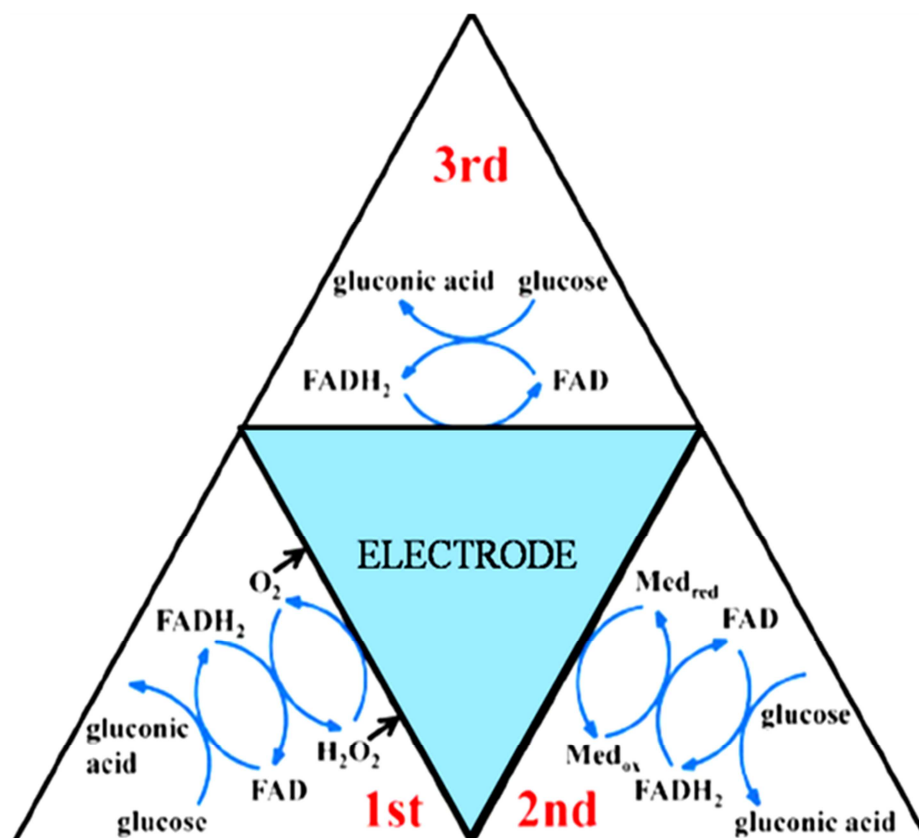


Figure II.5 Résumé des mécanismes d'oxydation enzymatique du glucose [14]

### II.2.2.2 Glucomètre

La mesure du glucose dans le sang est souvent effectuée par un glucomètre invasif portable qui analyse une goutte de sang.

Aujourd'hui, la plupart des glucomètres utilisent une méthode électrochimique. Tout d'abord, les bandes de test contiennent un capillaire qui aspire la quantité de sang nécessaire à la mesure. Ensuite, le glucose dans ce sang réagit à une électrode enzymatique (petit transducteur chimique qui combine une procédure électrochimique avec une activité d'enzyme immobilisée) qui contient du glucose oxydase. L'enzyme est alors réoxydé avec un réactif intermédiaire comme l'ion Ferricyanure  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ . Cet ion est réoxydé par une réaction au niveau de l'électrode, ce qui va générer un courant électrique [18].



**Figure II.6** Mesure de la glycémie capillaire effectuée par un glucomètre portable qui analyse une goutte de sang [18]

### II.2.2.3 Capteur de glucose en continu

Des solutions doivent être trouvées afin de diminuer la pénibilité et la douleur engendrées par la mesure de la glycémie. Une solution consiste à implanter un capteur afin que la mesure de glycémie soit faite. Ceci présente l'avantage d'éviter aux personnes diabétiques de répéter plusieurs fois quotidiennement la procédure pour mesurer leur glycémie et d'avoir des mesures quasi-continues de glycémie et non ponctuellement dans la journée. De plus, un tel capteur peut être couplé à une pompe à insuline pour fonctionner en circuit fermé. Le biocapteur peut mesurer la glycémie, et en fonction de la glycémie, la pompe régule la quantité d'insuline à injecter dans le sang. Ce dispositif avec une pompe à insuline (figure 7) joue ainsi le rôle d'un pancréas artificiel et possède en plus l'avantage de retarder le développement des complications chroniques liées au diabète [19].

Le système de surveillance du glucose en continu (SGC) est un moyen de suivre activement les taux de glucose à intervalles réguliers, 24 heures sur 24, 7 jours sur 7, sans trop d'efforts de la part de l'utilisateur. Il permet d'avertir l'utilisateur en présence de taux de glucose haut ou bas pour vous permettre d'intervenir [20].



**Figure II.7** Capteurs de glucose en continu Medtronic couplés à une pompe à insuline [21]

#### II.2.2.4 Inconvénients des capteurs enzymatiques de glucose

Malgré qu'ils dominent l'industrie des capteurs de glucose, les capteurs de glucose enzymatiques ont des inconvénients significatifs :

- La capacité de détection est fortement affectée par la présence d'autres interférences électroactives courantes dans les échantillons de sang réels.
- Souffrent d'une forte dépendance à l'oxygène et sont donc immédiatement inappropriés pour l'utilisation.
- Les problèmes les plus courants et les plus graves sont : une reproductibilité insuffisante et une stabilité à court terme.
- Des coûts de fabrication plus élevés et la courte durée de vie de ces capteurs le rendre moins fiables.

Compte tenu de ces défauts, le développement de nouveaux capteurs non enzymatiques de glucose est important même si les capteurs enzymatiques disponibles dans le commerce resteront largement utilisés [22].

### II.2.3 Capteur de glucose non-enzymatique

L'application commerciale de capteurs de glucose à base d'enzymes est également limitée par un potentiel élevé, des procédures d'immobilisation compliquées, de la stabilité insuffisante et des coûts élevés, par conséquent, le développement stratégique des capteurs non enzymatiques du glucose à haute sensibilité, sélectivité et la stabilité est excité.

Ces capteurs s'efforcent d'oxyder directement le glucose sans le besoin d'un médiateur. Il s'agit d'un système idéal qui a été étudié, pour la première fois, par *Walther Loeb*, qui oxydait électrochimiquement le glucose dans l'acide sulfurique à une anode en plomb [23, 24,25].

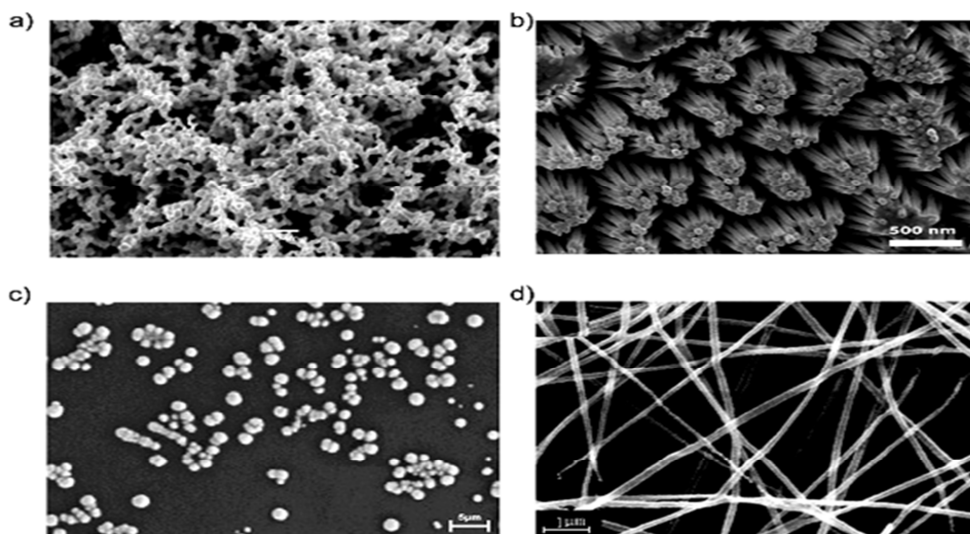
*Park et al.* ont étudiés les capteurs de glucose non enzymatiques en 2005, ils ont conclu que de nombreux avantages sont inhérents à ces capteurs: stabilité, simplicité, reproductibilité et absence de limitation en oxygène [26].

Ces dernières années plusieurs études ont montré que l'utilisation des nanomatériaux a amélioré considérablement l'activité catalytique de ces capteurs [27,28].

### II.3 Matériaux de capteurs de glucose

Les matériaux nanoporeux et microporeux ont suscité un intérêt particulier pour les capteurs de glucose non enzymatiques. Les matériaux poreux offrent des surfaces avec un rapport surface/volume élevé et imposent des sites actifs très élevés, favorisant ainsi une réaction plus grande et plus rapide entre la solution de glucose et l'électrode [29-33].

La figure II.8 montre une sélection de matériaux nanostructures qui ont été utilisés pour la détection du glucose non enzymatique [3].



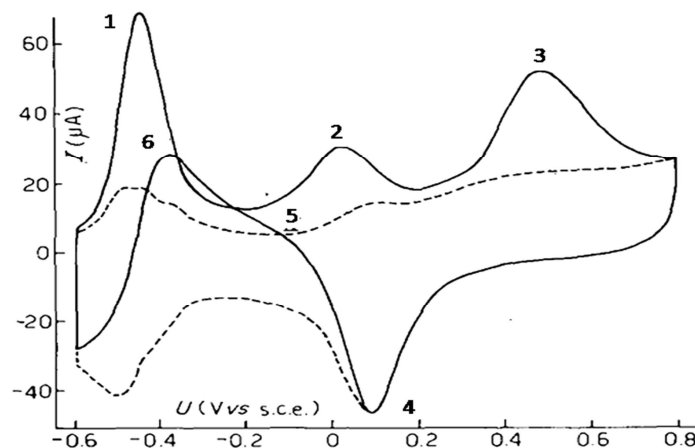
**Figure II.8** Une sélection de matériau d'électrode non enzymatique nanostructuré. a) PtPb nanoporeux. b) un réseau de nanofils c) Microparticules de Ni sur BDD et d) nanofibres de CuO [30]

### II.3.1 Électrodes de platine

Une grande partie des travaux portant d'abord sur l'électrooxydation directe du glucose a été réalisée sur des électrodes de platine [34-35].

Les chercheurs ont étudié le comportement du glucose sur une électrode de platine dans des conditions acides, neutres et alcalines. Un certain nombre d'auteurs ont souvent conclu que le gluco- $\delta$ -lactone est l'unique produit de l'oxydation, qui s'hydrolyse en acide gluconique [36-37].

La voltamétrie cyclique du glucose sur une électrode de platine reflète les trois zones distinctes associées à la voltampérométrie au platine, bien qu'elle puisse varier considérablement en fonction de l'électrolyte. Les recherches de *Vasil'ev et al* concluent toutes que dans le balayage anodique, trois pics d'oxydation sont observés, un voltamogramme cyclique du glucose sur une électrode de platine est présenté à la figure 9 [38].



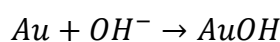
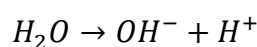
**Figure II.9** Voltamogramme cyclique typique d'oxydation du glucose (0,1 M) pris à 30 ° C sur une électrode de platine brillante dans un tampon phosphate à pH 7 (0,2 M) [38]

### II.3.2 Électrodes d'or

En général, l'or est reconnu comme étant un mauvais substrat pour l'adsorption ou l'électro-adsorption d'espèces participant à l'électrooxydation de substances organiques telles que le glucose, en raison d'orbitales remplies [39]. Par conséquent, les électrodes en or devraient présenter une électro activité vis-à-vis de l'oxydation du glucose plus élevée que les électrodes en platine [40-41].

Le groupe *d'Arvia* a conclu à un mécanisme possible : (1) l'électrooxydation du glucose sur des électrodes en or dépend de la composition de l'électrolyte, du pH et de la capacité tampon de la solution [42].

Un certain nombre de chercheurs ne sont cependant pas d'accord avec cela, en raison de la différence de pH, de la position des pics anodiques, de l'apparition potentielle d'oxydation du glucose et du niveau très réduit d'auto-intoxication et d'intoxication par adsorbat sur l'or. On pense que le composant catalytique de l'électrode en or est un oxyde d'or hydraté, AuOH, qui est formé par la chimisorption d'anions hydroxyde à la surface de l'or. La voltamétrie par balayage anodique sur une plage de pH a révélé qu'à  $\text{pH} < 3$ , le glucose ne pouvait pas subir d'oxydation tant que la surface de l'or n'était pas convenablement oxydée. À  $\text{pH} > 4$ , toutefois, l'apparition de glucose, l'oxygène se déplace cathodiquement et est observé sur la surface non oxydée [43].



### II.3.3 Électrodes de cuivre

Les électrodes de cuivre sont souvent considérées de la même manière que les électrodes de nickel en ce qui concerne l'électrooxydation de molécules organiques.

*Fleischmann* et al ont affirmé que la transition cuivre II / III se produit à des potentiels de 0,65 V par rapport à la ECS dans 0,1 M KOH, trop proche du dégagement d'oxygène en vrac pour être étudiée en détail, mais il existait une indication claire de la présence de Cu (III) dans la charge apparente sous les pics.

Les autres pics d'oxydoréduction pour le cuivre sont cependant clairement définis, avec l'oxydation en états de Cu (I) et Cu (II), et la réduction correspondante évidente dans les études voltammétriques. Cependant, une électrode en oxyde de cuivre (II) a répondu à la présence de glucose avec un pic d'oxydation irréversible.

La même enquête a observé la réponse d'un oxyde de Cu (I) et de Cu (OH)<sub>2</sub> et s'est révélée inactive vis-à-vis de l'oxydation du glucose, concluant ainsi que CuO est nécessaire pour observer la catalyse.

Le CuO en suspension dans une solution de NaOH ne catalysait pas l'électrooxydation, cependant le composant catalytique serait probablement un oxyde plus élevé tel que CuOOH, comme observé pour le nickel [44].

### II.3.4 Électrodes de nickel

Les électrodes au nickel ont fait l'objet d'une exploration approfondie des catalyseurs d'oxydation des composés organiques en milieu alcalin. L'oxydation électrochimique du

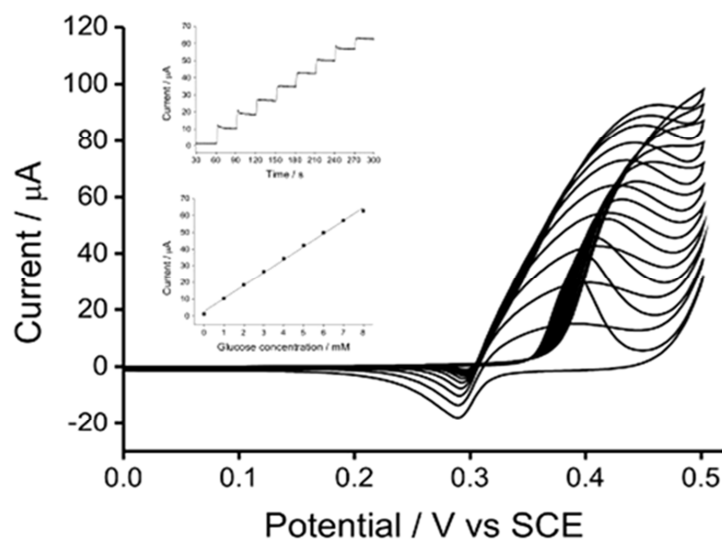


glucose par le couple redox Ni (OH)<sub>2</sub> / NiOOH formé à la surface de l'électrode en milieu alcalin rend le nickel d'intérêt particulier [45].

*Fleishmann* et al, ont publié une étude approfondie sur le comportement d'une anode en nickel lors de l'électrooxydation de nombreux matériaux organiques, dont le glucose. Il a été établi, en accord avec plusieurs autres travaux, que le composant catalytique est une espèce d'oxyhydroxyde de Ni (III), partenaire oxydé du couple redox Ni (OH)<sub>2</sub> / NiOOH. Il s'agit d'un changement lié à la surface de l'état d'oxydation du nickel, qui peut être simplement représenté par l'équation [44]:



L'oxydation de toutes les petites molécules organiques à l'électrode de nickel a lieu immédiatement après la formation de l'espèce Ni (III) et forme un intermédiaire radical NiOOH, qui réagit à son tour avec des radicaux hydroxyles actifs à la surface d'électrode. La consommation de l'espèce catalytique NiOOH est évidente d'après la voltampérométrie cyclique avec additions de glucose comme le montre la figure II.10. L'électrode en diamant dopée au bore modifiée par Ni (OH)<sub>2</sub> présente deux pics redox distincts dans 1 M de KOH. Cependant, avec des additions de glucose 1 mM, on observe que le pic anodique augmente considérablement, mais que le pic cathodique diminue. Ceci est dû à la régénération catalytique des espèces de Ni (OH)<sub>2</sub> pour oxydant le glucose. Ceci a été observé dans presque tous les cas d'électrocatalyse de Ni(OH)<sub>2</sub>.



**Figure II.10** Superposition de VC après des additions 1 mM de glucose à une solution 1 M de KOH sur une électrode en diamant dopée au bore modifiée par des microparticules de Ni. A) tracé ampérométrique des additions de glucose 1 mM sous agitation constante dans 1 M de KOH maintenu à 0,48 V et b) le tracé d'étalonnage correspondant de la concentration du courant par rapport au glucose [46]

Les électrodes au nickel semblent être les plus sensibles des matériaux d'électrode non enzymatiques, avec une sensibilité signalée aussi élevée que  $\text{mA mM}^{-1}\text{cm}^{-2}$  dans un certain nombre de publications [46].

## II.4 Mousse métalliques

Les mousses métalliques représentent une nouvelle classe de matériaux complexes aux propriétés mécaniques et physiques uniques qui existent depuis quelques dizaines d'années. Ils sont très intéressants pour différentes applications [47] et qui présentent également un intérêt dans le domaine de recherche en raison de leur réseau rigide et poreux, qui offre à ces matériaux une grande surface électroactives [48].

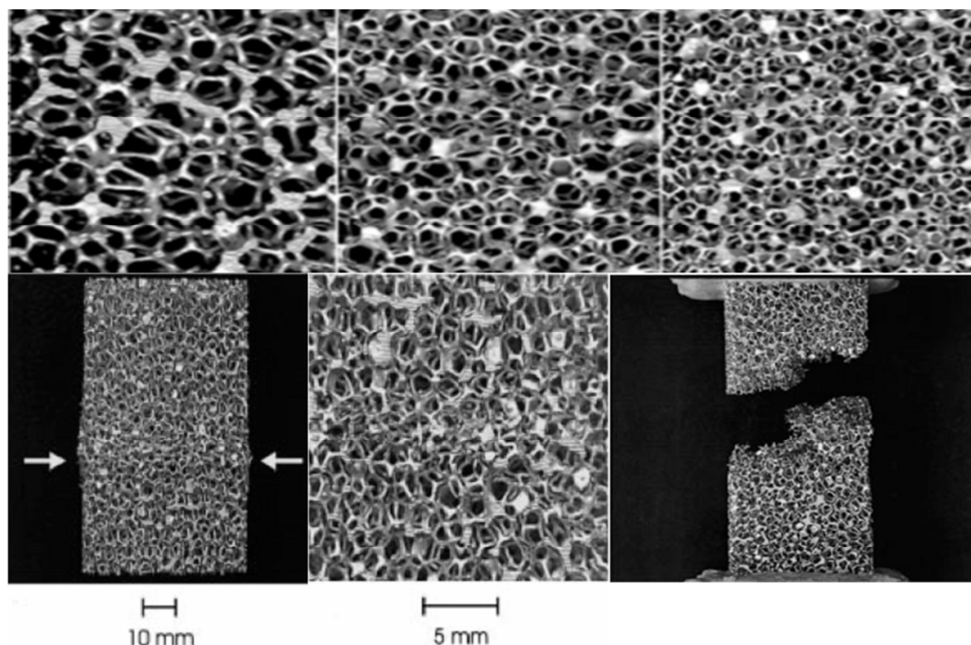


Figure II.11 Différents types de mousses métalliques [48]

### II.4.1 Caractéristiques des mousses métalliques

#### II.4.1.1 Propriétés des mousses métalliques

Les mousses métalliques s'inscrivent dans le groupe plus général des matériaux cellulaires dont elles partagent certaines propriétés. Elles présentent néanmoins des propriétés spécifiques intéressantes (propriétés thermiques, propriétés électriques...ect) comme, par exemple, une certaine isotropie, ou la possibilité d'échanges thermiques et électriques avec des surfaces spécifiques élevées. Elles ont une bonne stabilité spécifique, une haute ductilité, une perméabilité élevée et une forte absorption d'énergie avec une déformation plastique.

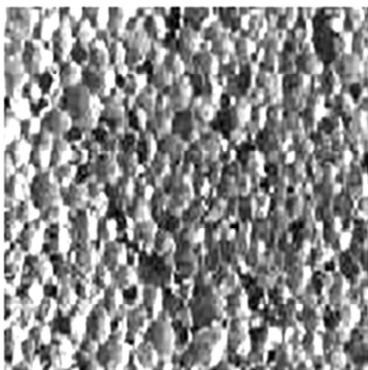
Les mousses métalliques en général conservent certaines propriétés physiques de leur matériau de base ainsi que les mousses à base de métal non-inflammable resteront non inflammable et la mousse est généralement recyclable, ceci dû à son matériau de base [49-50].

#### II.4.1.2 Structures des mousses métalliques

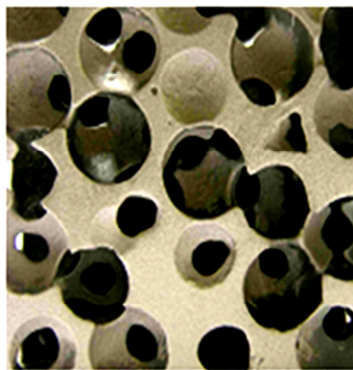
Les mousses métalliques sont structurellement caractérisées par leur topologie cellulaire, leurs cellules ouvertes ou fermées, leur densité relative, leur taux de porosité, leur taille et leur forme:

- **Le taux de porosité :** qui est le rapport entre le volume occupé par la phase gazeuse et le volume total occupé par la mousse.
- **Masse volumique apparente:** qui est le rapport entre la masse de la mousse et le volume qu'elle occupe.
- **La continuité de sa phase gazeuse (figure 12):**
  - ❖ **Une mousse à pores fermés** est constituée de cellules de gaz séparées les unes des autres par des films métalliques.
  - ❖ **Une mousse à pores ouverts** est constituée de pores communiquant les uns avec les autres.
  - ❖ **Une mousse à pores semi-ouverts** est constituée de cellules communiquant via des orifices (ou fenêtres de communication) de dimensions bien inférieures aux dimensions de ces cellules.

a) Mousse à pores fermés



b) Mousse à pores semi-ouverts



c) Mousse à pores ouverts

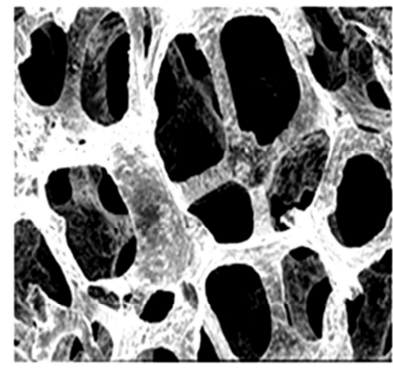
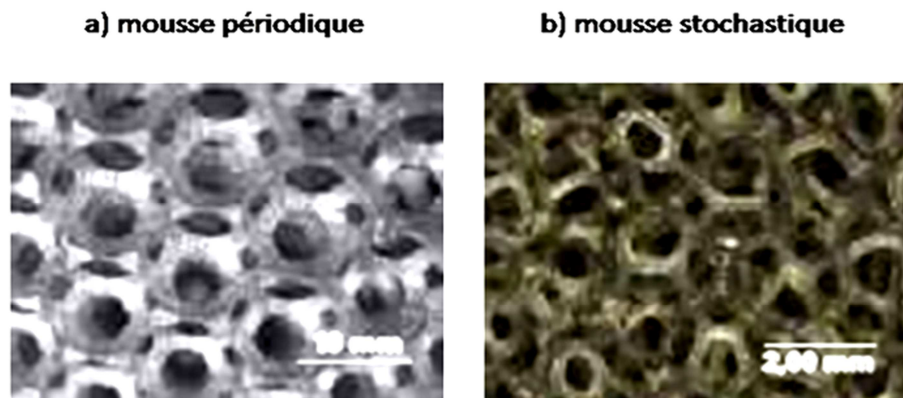


Figure II.12 Forme des pores dans différents types de mousses [51]

- **Sa périodicité** (figure 13):
  - ❖ **Dans une mousse périodique**, la répartition de la matière peut être entièrement décrite par duplication dans l'espace d'un motif élémentaire ;
  - ❖ **Dans une mousse stochastique**, la répartition de la matière est aléatoire. Dans ce cas, la structure peut seulement être décrite de manière statistique.



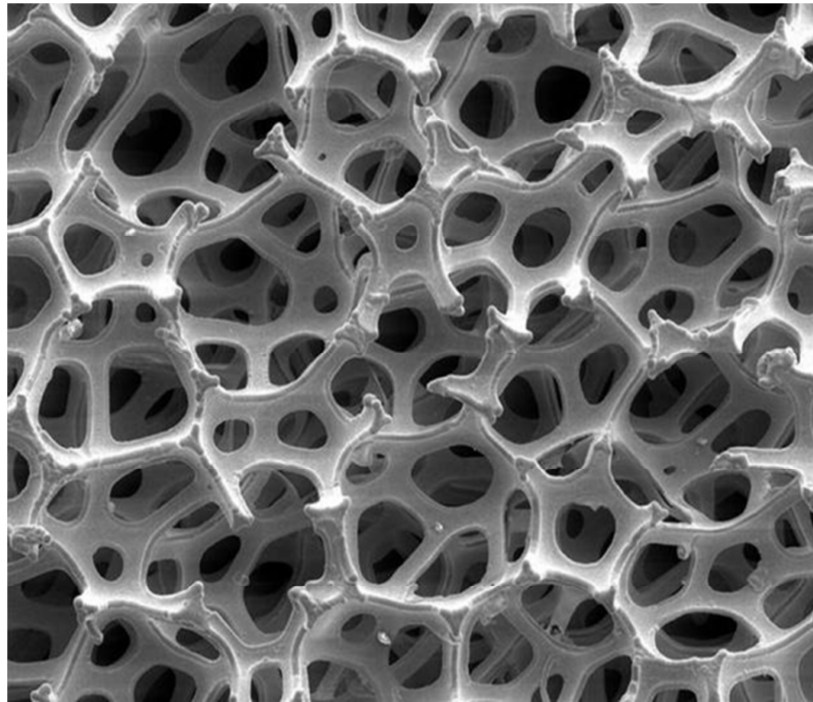
**Figure II.13** Périodicité de mousses à pores ouverts [51]

- **Sa taille caractéristique**, généralement définie par le diamètre de pores moyen, qui désigne le diamètre d'une sphère dont le volume serait identique au volume moyen des pores [51].

## II.5 Mousses de nickel

La mousse de Ni a attiré l'attention en raison de ses avantages tels que la conductivité élevée, la structure de réseau tridimensionnelle (voir figure II.4) et la quantité de charge active très élevée par unité de surface d'électrode. Les matériaux de nanostructure possèdent un rapport surface/volume élevé et des sites actifs élevés, favorisant ainsi une réaction plus grande et plus rapide entre la solution de glucose et l'électrode.

La mousse de nickel est un matériau perméable de faible densité qui a une porosité très élevée avec typiquement 75 à 95% du volume des espaces vides. Il a une grande variété d'applications dans les échangeurs de chaleur, l'absorption d'énergie et les applications de batterie rechargeable, telles que les batteries rechargeables Ni-Cd et Ni-H et l'unité de stockage d'hydrogène [52].



**Figure II.14** Mousse de nickel à cellules ouvertes [53]

La mousse de nickel, en tant que matériau commercial ayant une conductivité électronique élevée et une structure 3D souhaitable, peut être le matériau de choix du substrat électrode. Cela permettrait non seulement de réduire la résistance à la diffusion des électrolytes, mais également d'améliorer et faciliter le transport des ions et de maintenir aussi les voies électroniques très lisses dans les réactions très rapides charge / décharge [54].

## II.6 Conclusion

Dans ce deuxième chapitre, nous avons essayé, de donner un aperçu général sur le diabète plus particulièrement, sa définition, et ces différents types ainsi que ces complications

Puis nous avons également défini certains capteurs de mesure de la glycémie en l'occurrence les capteurs de glucose enzymatique et non enzymatique.

Ensuite, nous avons focalisé notre attention sur les matériaux utilisés dans la fabrication de ce type de capteurs et en particulier les mousses métalliques à base de nickel actuellement à l'étude au sein de divers laboratoires répartis à travers le monde.

## II.7 Références bibliographiques du chapitre II

- [1] A. Mosca, A. Lapolla, P. Gillery, Glycemic control in the clinical management of diabetic patients, *Clin Chem Lab Med* (2013), 51(4), 753-766.
- [2] Organization mondiale de la sante, Diabète sucré, consulte le 23/03/2019  
<https://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs138/fr/>
- [3] <https://www.who.int/fr/news-room/fact-sheets/detail/diabetes>, consulte le 23/03/2019
- [4] H. K. Akerblom, O. Vaarala, H. Hyoty, J. Ilonen, M. Knip, Environmental factors in the etiology of type 1 diabetes, *Am J Med Genet* (2002), 115(1), 18-29.
- [5] Aurelien Picoche, Profils glycémiques périopératoires des patients ayant bénéficié d'une chirurgie de l'aorte abdominale, Université Henri Poincaré, Nancy I-France, these de doctorat en Médecine, 20 Mai 2010.
- [6] Giroir Manon, Diabète de type II : vers une prise en charge globale, pluridisciplinaire et personnalisée en ville, Université de Limoges Toulouse-France, these de doctorat en Pharmacie, 3 juillet 2017.
- [7] Jennifer Baraka-Vidot, Stress oxydant et pathologie diabétique à l'île de la Réunion-Identification et caractérisation des propriétés structurales et fonctionnelles de l'albumine glyquée, Université de la Réunion-France, these de doctorat en Biochimie, 03 décembre 2014.
- [8] A. Chawla, R. Chawla, S. Jaggi, Microvascular and macrovascular complications in diabetes mellitus: Distinct or continuum, *J. Endocrinol Metab* (2016), 20(4), 546-551.
- [9] Centre hospitalier de Bligny, Les Complications Chroniques du diabète, 2012.  
[http://www.chbligny.fr/uploads/media/Complications\\_du\\_diabete\\_2012.PDF](http://www.chbligny.fr/uploads/media/Complications_du_diabete_2012.PDF), consulte le 23/03/2019.
- [10] L. Wang, Y. Xie, C. Wei, X. Lu, X. Li, Y. Song, hierarchical NiO Superstructures/Foam Ni Electrode derived from Ni metal-organic framework flakes on Foam Ni for glucose sensing, *Electrochimica Acta* (2015), 174, 846-852.
- [11] C. Richard, R. C. Alkire, D. M. Kolb, J. Lipokowski, N. Phil, *Bioelectrochemistry Fundamentals, applications and recent developments*, Weinheim Wiley-VCH (2011), 411.
- [12] S. Divya, S. Kausalya, N. Mithran, M. Venkatesan, Non-invasive Infrared glucometer, *International Journal of Pure and Applied Mathematics* (2018), 18, 253-2257
- [13] Y. Wang, H. Xu, J. Zhang, G. Li, Electrochemical sensors for clinic analysis, *Sensors* (2008), 8, 2043-2081.
- [14] R.R. Adzic, M.W. Hsiao, E.B. Yeager, Electrochemical oxidation of glucose on single crystal gold surfaces, *J. Electroanal Chem* (1989), 260, 475-485.
- [15] Antonin PrévotEAU, Électrodes enzymatiques à base d'hydrogels rédox en vue de l'oxydation du glucose, Université Bordeaux-France, thèse de doctorat en Chimie-Physique, 16 décembre 2010.
- [16] Delvarre Simon, Witczak Nicolas, Biocapteurs électrochimiques pour le dosage du glucose, université de Lille, janvier 2015.
- [17] <http://biochimej.univangers.fr/Page2/COURS/3CoursdeBiochSTRUCT/2GLUCIDES/1Glucides.htm>, consulte le 25/03/2019.
- [18] «Blood Sugar Level Ranges» [archive], sur [diabetes.co.uk](http://diabetes.co.uk), consulte le 25/03/2019.
- [19] Maxime Gougis, Développement de capteur électrochimiques non-enzymatiques pour la gestion du diabète, Université du Québec-Canada, thèse de doctorat en sciences de l'énergie et des matériaux, 2014.
- [20] <https://www.dexcom.com/fr-CA/what-cgm>, consulté le 25/03/2019.
- [21] B. Guerci, P. Böhme, C. Halter, C. Bourgeois, Service de diabétologie, maladies métaboliques & maladies de la nutrition, Université Henri Poincaré, Nancy I-France, Elsevier Masson (2010), 2, 157-168.
- [22] G. Wang, X. He, L. Wang, A. Gu, Y. Huang, B. Fang, B. Geng, X. Zhang, Non-enzymatic electrochemical sensing of glucose, *Microchim Acta* (2013), 180, 161-186.
- [23] K. Xiaa, C. Yang, Y. Chen, L. Tian, Y. Su, J. Wang, L. Li, In situ fabrication of Ni(OH)<sub>2</sub> flakes on Ni foam through electrochemical corrosion as high sensitive and stable binder-free electrode for glucose sensing, *Sensors and Actuators* (2017), 240, 979-987.
- [24] S. Chaiyao, E. Mehmetib, c, W. Siangprohd, T. L. Hoange, H. P. Nguyene, O. Chailapakul, K. Kalche, Non-enzymatic electrochemical detection of glucose with a disposable paper-based sensor

- using a cobalt phthalocyanine-ionic liquid-graphene composite, *Biosensors and Bioelectronics* (2018), 102, 113-120.
- [25] M. Pasta, R. Ruffo, E.Falsetta, C.M. Mari, C.Della Pina, Alkaline glucose oxidation on nanostructured gold electrodes, *Gold Bulletin* (2010), 43,57-64.
- [26] S. Park, H. Boo, T. D. Chung, Electrochemical non-enzymatic glucose sensors, *Analytica Chimica Acta* (2006), 556, 46–57.
- [27] F. Kurniawan, V. Tsakova, V. M. Mirsky, Gold Nanoparticles in Nonenzymatic Electrochemical Detection of Sugars(2006), 18,1937-1942.
- [28] X. Kang, Z. Mai, X. Zou, P. Cai, J. Mo, A sensitive nonenzymatic glucose sensor in alkaline media with a copper nanocluster/multiwall carbon nanotube-modified glassy carbon electrode, *Analytical Biochemistry* (2007) , 363,143–150.
- [29] D. Pletcher, Electrocatalysis: present and future, *J. Appl. Electrochem* (1984), 14,403-415.
- [30] E. K. Toghiani, Richard G. Compton, Electrochemical Non-enzymatic Glucose Sensors: A Perspective and an Evaluation, *Int. J. Electrochem. Sci* (2010), 5, 1246-1301.
- [31] C. Ko, J. Huang, S. Raina, W. Kang, A high performance non-enzymatic glucose sensor based on nickel hydroxide modified nitrogen-incorporated nanodiamonds, *Analyst*(2013), 138, 3201-3208.
- [32] J. Luo, S. Jiang, H. Zhang, J. Jiang, X. Liu, A novel non-enzymatic glucose sensor based on Cu nanoparticle modified graphene sheets electrode, *Analytica Chimica Acta* (2012), 709, 47-53.
- [33] S. Park, H. Boo, T. Chung, Electrochemical non-enzymatic glucose sensors, *Analytica Chimica Acta* (2006), 556, 46-57.
- [34] X. Zhang, K. Y. Chan, J. K. You, Z. G. Lin, A. C. C. Tseung, Partial oxidation of glucose by a PtWO<sub>3</sub> electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry* (1997), 430,147- 153.
- [35] Y. B. Vassilyev, O. A. Khazova, N.N. Nikolaeva, kinetics and mechanism of glucose electrooxidation on different electrode-catalysts, *J. Electroanal. Chem* (1985), 196, 105-125.
- [36] G. Kokkinidis, J. M. Leger, C. Lamy, oxidation of d-glucose on Pt (100), (110) and (111) single crystal electrodes and the effect of upd adlayers of Pb, Tl and Bi, *J. Electroanal. Chem* (1988), 242, 221-242.
- [37] F. Largeaud, K. B. Kokoh, B. Beden, C. Lamy, On the electrochemical reactivity of anomers: electrocatalytic oxidation of LX and P-D-glucose on platinum electrodes in acid and basic media, *Journal of Electroanalytical Chemistry* (1995), 397, 261-269.
- [38] M.F.L. Mele, H.A. Videla, A.J. Arvia, electrooxidation of glucose on platinum electrodes in buffered media, *Bioelectrochemistry and Bioenergetics* (1983), 10, 239-249.
- [39] D. L. Burke, Scope for New Applications for Gold Arising from the Electrocatalytic Behaviour of its Metastable Surface States, *Gold Bulletin* (2004), 125-135.
- [40] M. Pasta<sup>1</sup>, R. Ruffo, E.Falsetta, C.M. Mari, C. D. Pina, Alkaline glucose oxidation on nanostructured gold electrodes, *Gold Bulletin* (2010), 10, 57-64.
- [41] L. D. Burke, P. F. Nugent, Dichromate reduction on gold and platinum electrodes in aqueous acid solutions, *Electrochimica Acta* (1997), 42, 399-411.
- [42] S. Ben Aoun, Electrocatalytic Oxidation of Glucose at Gold Nanoparticle-modified PFC electrodes in an Alkaline Solution, *J. Mater. Environ. Sci* (2013), 4 (6), 887-892.
- [43] L. D. Burke, Premonolayer oxidation and its role in electrocatalysis, *Electrochimica Acta* (1994), 39, 1841-1848.
- [44] M. Fleischmann, K. Korinek, D. Pletcher, The Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Amines and Alcohols at Oxide-covered Nickel, Silver, Copper, and Cobalt Electrodes, *J. Chem. Soc. Perkin* (1972), 2, 1396-1403.
- [45] Y. Zhao, G. Gu, S. You, R. Ji, H. Suo, C. Zhao, F. Liu, Preparation of Ni (OH)<sub>2</sub> Nanosheets on Ni Foam via direct precipitation method for highly sensitive non-enzymatic glucose sensor, *Royal Society of Chemistry* (2013),00,1-6.
- [46] K. E. Toghiani, L. Xiao, M. A. Phillips, G. Richard, Compton, The non-enzymatic determination of glucose using an electrolytically fabricated nickel microparticle modified boron-doped diamond electrode or nickel foil electrode, *Sensors and Actuators* (2010), 147, 642–652.
- [47] Sascha Heitkam, Manipulation of liquid metal foam with electromagnetic fields : a numerical study, Université franco-allemande-Paris, Thèse de doctorat en Physique, mécanique des fluides, 23-06-2014.

- [48] J. V. Druenen, B. K. Pilapil, Y. Makonnen, D. Beauchemin, B. D. Gates, G. Jerkiewicz, Electrochemically active nickel foams as support materials for nanoscopic platinum electrocatalysts, *American Chemical Society Appl. Mater* (2014), 6, 12046–12061.
- [49] Azzi, Wassim Elias, A systematic study on the mechanical and thermal properties of open cell metal foams for aerospace applications, Université d'État de Caroline du Nord, these de doctorat en Science, 2004.
- [50] Y. Gaillard, Mousse métalliques- Propriétés, *Techniques de l'ingénieur*, N 3801 v1, 10 juin 2015
- [51] J. Dairon, Mousse métalliques Structures et procedes de fabrication, *Techniques de l'ingénieur*, N3803 v1, 10 mars 2015.
- [52] K. Chen, D. Xue, Electrochemically Stabilized porous nickel foam as current collector and counter electrode in alkaline electrolyte for supercapacitor, *Nanoengineering and Nanomanufacturing* (2014), 4, 50–55.
- [53] T Dillard, Caracterisation et simulation numerique du comportement mecanique des mousses de nickel : morphologie tridimensionnelle, reponse elastoplastique et rupture, Ecole Nationale Supérieure des Mines- Paris, Thèse de doctorat en Sciences et Génie des Matériaux, 4 mars 2004.
- [54] G. W. Yang, C. L. Xu, H. L. Li, Electrodeposited nickel hydroxide on nickel foam with ultrahigh capacitance, *Royal Society of Chemistry* (2008), 6537–6539.



---

**CHAPITRE III**

**PROCÉDURES  
EXPÉRIMENTALES ET  
TECHNIQUES DE  
CARACTÉRISATIONS**

---

Dans la première partie de ce chapitre, nous allons présenter les produits chimiques ainsi que le montage expérimental utilisées dans cette étude.

Dans la deuxième partie de ce chapitre les techniques de caractérisations utilisées et les méthodes de détection du glucose, seront également présenter.

### III.1 Produits chimiques et montage expérimental

#### III.1.1 Produits chimiques

Les produits chimiques ont été utilisés tels qu'ils ont été reçus, aucune purification, quelle que soit sa nature, n'a été jugée utile dans le cadre de cette étude. Les produits que nous avons utilisés sont listés dans le tableau III.1 ci-dessous:

**Tableau III.1** Liste des produits utilisés dans la partie expérimentale.

Type de produit	Nom du produit	Formule brute	Producteur
Électrolyte support	Acide sulfurique	$H_2SO_4$	Fluka
	Hydroxyde de Sodium	$NaOH$	Fluka
Réactif analytique	Chlorure de potassium	$KCl$	Fluka
	Ferricyanure de potassium	$K_3Fe(CN)_6$	Riedel-de-Haën
	Ferrocyanure de potassium	$K_4Fe(CN)_6$	Merck
	Acide ascorbique	$C_6H_8O_6$	Fluka
	D(+)-glucose	$C_6H_{12}O_6$	Fluka
	Acétaminophène	$C_8H_9NO_2$	Fluka
	Acide urique	$C_5H_4N_4O_3$	Fluka

### III.1.2 Montage expérimental

#### III.1.2.1 Dispositif électrochimique

Le dispositif expérimental utilisé pour les études électrochimiques (figure III.1) est composé d'une cellule électrochimique, à trois électrodes : l'électrode de référence (ER), une contre électrode (CE) et une électrode de travail (ET).

Cette cellule est reliée à un Potentiostat-Galvanostat (VersaSTAT 3) avec des pinces métalliques et des fils électriques [1].



**Figure III.1** Représentation du dispositif expérimental

##### III.1.2.1.1 Cellule électrochimique

La cellule électrochimique utilisée est représenté sur la figure III.2. Il s'agit d'une cellule en verre PYREX, d'une capacité de 75 ml, volume suffisant pour que la concentration en espèce électroactives reste constante pendant la manipulation et permettant de recevoir :

Une électrode de travail (notée ET); soit la mousse de nickel ; soit la mousse de fer ou bien la mousse de nickel-chrome ;

Une électrode auxiliaire (EA) en platine permettant le passage du courant;

Une électrode de référence. Dans ce travail, nous avons utilisé une électrode de référence au calomel saturée (ECS).

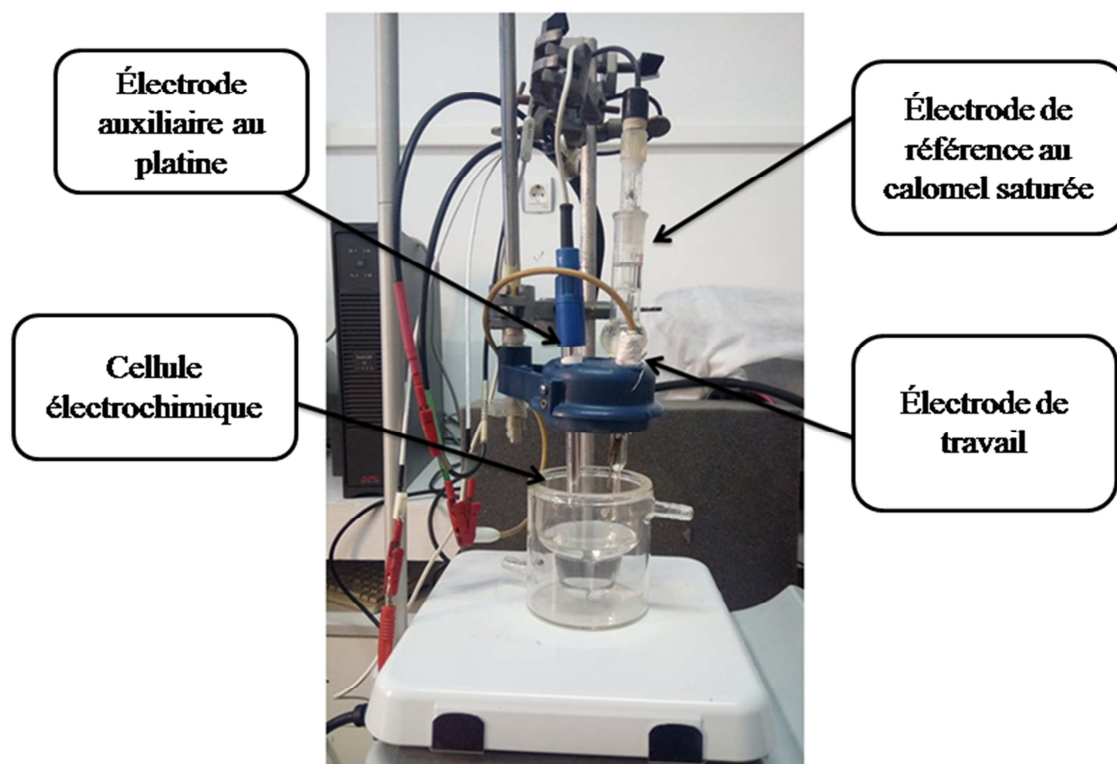
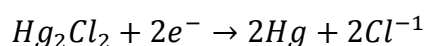


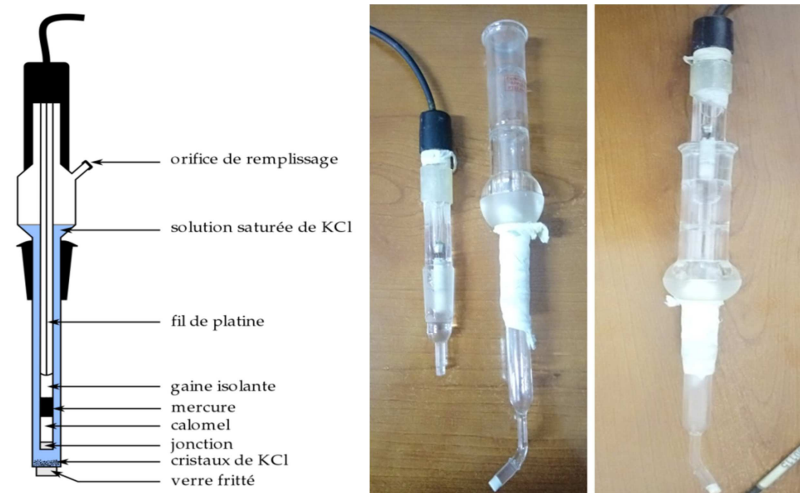
Figure III.2 Schéma de la cellule électrochimique

#### III.1.2.1.1.1 Électrode de référence

L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée (ECS) dont le potentiel est constant [2], toutes les mesures de potentiel dans ce travail sont prises par rapport à l'électrode au calomel saturée en chlorure de potassium KCl, constituée par le système calomel (chlorure mercurique/mercure+chlorure de potassium) représentée par:



Son potentiel par rapport à l'électrode normale à hydrogène est égal à +0.2444 V à 25°C (Figure III.3) [3].



**Figure III.3** Électrode au calomel saturé

#### III.1.2.1.1.2 Électrode auxiliaire

L'électrode auxiliaire ou la contre électrode est une fil en platine massif dont la surface active est de l'ordre de  $0,52 \text{ cm}^2$  (figure III.4). La surface est plus grande que celle de l'électrode de travail pour négliger son impédance et pour que la contre-réaction puisse se dérouler sans perturber le système [4].

L'électrode auxiliaire est choisie pour que ses propriétés électrochimiques n'affectent pas le comportement de l'électrode de travail lors de l'électrolyse, il ne doit pas y avoir de production d'espèces qui puissent atteindre l'électrode de travail et y engendrer des réactions parasites [5].



**Figure III.4** Électrode auxiliaire

### III.1.2.1.1.3 Électrode de travail

L'électrode de travail est encore nommée électrode indicatrice, c'est à son contact que va se produire la réaction d'oxydation ou de réduction de l'analyte suite à la variation de potentiel.

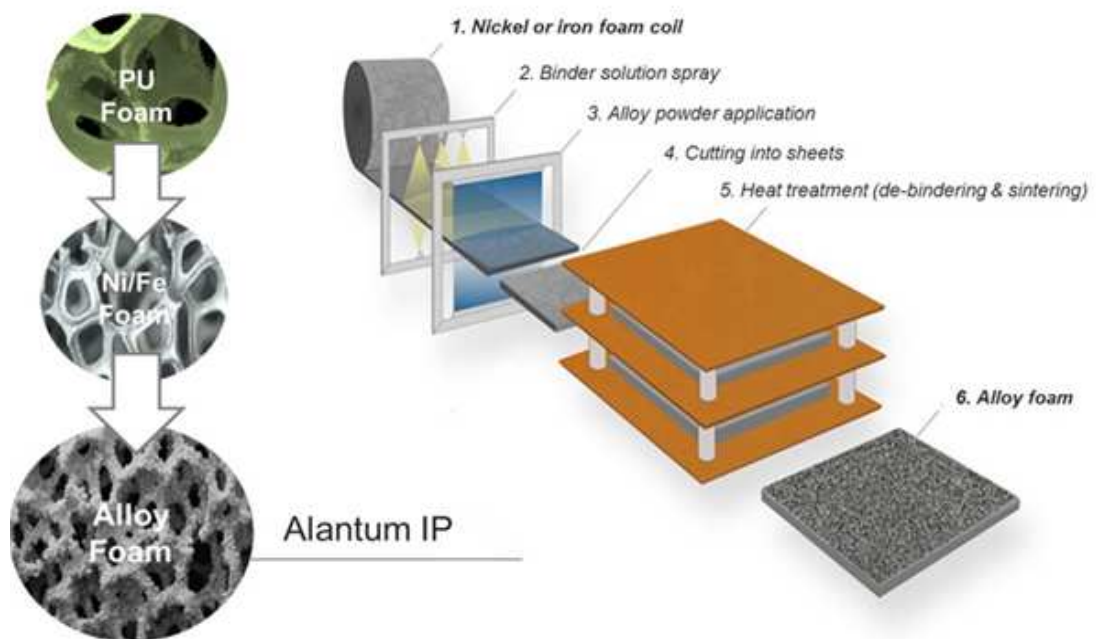
En règle générale, l'électrode de travail doit être stable pendant une très grande période, doit posséder un bon rapport signal/bruit du fond et doit être également simple à manipuler et à conditionner. De plus, les solutés à analyser doivent y développer une cinétique de réaction électrochimique rapide dans un large domaine de potentiel accessible [6].

Les électrodes de travail utilisées sont des électrodes en mousses de nickel, fer et de nickel-chrome obtenus auprès d'ALANTUM (figure III.5).



**Figure III.5** Électrode de travail en mousse de nickel

La procédure de fabrication est schématisée dans la figure III.6.



**Figure III.6** Procédé de fabrication de mousse [7]

Ces mousses présentent certain nombre de caractéristiques techniques essentielles, telles qu'une haute pureté produite dans une large plage de porosité élevée (75% à 95%), uniformité exceptionnelle, un poids léger, une résistance exceptionnelle à la chaleur et à la corrosion, résistance métallique, stabilité et durabilité, une bonne conductivité électrique et thermique (figure 7).



**Figure III.7** Feuilles plates de mousse d'alliage Alantum

### III.1.2.1.2 Potentiostat/Galvanostat (VersaSTAT 3)

Dans ce travail, Nous avons utilisé un Potentiostat-Galvanostat de la marque Princeton Applied Research, AMETEK, USA (Figure III.8).

Ce potentiostat/galvanostat polyvalent s'adresse à de nombreuses applications différentes, notamment la corrosion, le stockage d'énergie, les capteurs, la nanotechnologie et l'électrochimie physique, piloté par un ordinateur doté d'un logiciel de gestion et d'exploitation VersaStudio, comprend un système simple, flexible et extrêmement puissant permettant d'exécuter un large éventail de techniques électrochimiques. Ce logiciel inclus avec tous les systèmes VersaSTAT3 [8].



**Figure III.8** VersaSTAT 3 utilisé dans ce travail

## III.2 Techniques de caractérisations

Les caractéristiques morphologiques des surfaces des électrodes de ces trois mousses ont été observées à l'aide d'un microscope à balayage électronique (MEB).

La spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) couplée au MEB est utilisée pour l'analyse chimique élémentaire de ces trois électrodes

Les propriétés électrochimiques de ces trois mousses ont été étudiées par des techniques électrochimiques en l'occurrence la voltamétrie cyclique et l'amperométrie.



### III.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) en anglais, « *Scanning Electron Microscopy* » (*SEM*) est une technique puissante d'observation utilisée pour obtenir des images de la surface de l'échantillon.

Un faisceau d'électrons est envoyé sur l'échantillon à l'aide d'une colonne dont le rôle est de mettre en forme le faisceau d'électrons grâce à des lentilles électromagnétiques (Figure surface de l'échantillon. Des électrons sont alors éjectés de l'échantillon (électrons secondaires) et collectés par un détecteur (figure III.9).

La quantité d'électrons émise est liée à la morphologie de la surface de l'échantillon et aussi à sa composition.

En balayant la surface de l'échantillon avec le faisceau d'électrons, on reconstitue une image de cette surface pixel par pixel dont la valeur des niveaux de gris correspond à l'intensité collectée par le détecteur d'électrons secondaires.

La spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) couplée au MEB permet l'analyse qualitative et quantitative de la composition chimique de la surface examinée (éléments minéraux/métalliques présents dans l'échantillon).

Elle consiste à analyser les rayons X générés par échantillon placé sous le faisceau d'électrons du microscope électronique à balayage. Le rayonnement émis lors de l'interaction entre les rayons X et la matière de l'échantillon est retranscrit sous forme de spectre, où apparaissent les pics d'intensité variable, caractéristiques des éléments métalliques ou minéraux en présence [9].

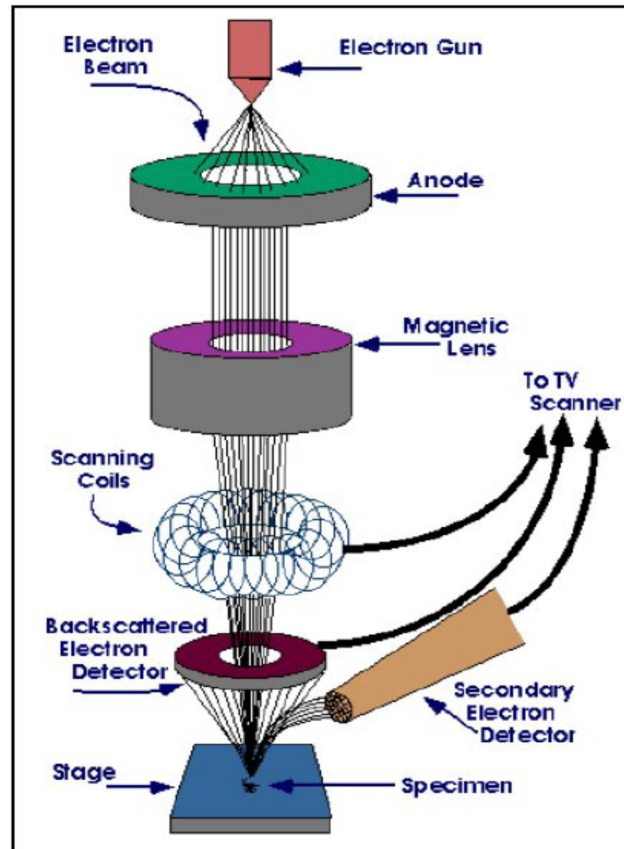


Figure III.9 Principe de fonctionnement d'un MEB [9]

### III.2.2 Voltamétrie cyclique

La voltampérométrie à balayage linéaire en tension est une méthode électrique d'étude dynamique des systèmes électrochimiques. Dans ce type de méthode on impose à l'électrode une tension et l'on étudie l'évolution temporelle du courant qui la traverse. Le potentiel appliqué au système varie linéairement entre des bornes prédéfinies et la réponse faradique est alors mesurée avec un potentiostat [10].

Son utilisation la plus fréquente consiste à effectuer deux balayages linéaires, le premier dit "aller" et le second dit "retour" en sens inverse de façon à revenir au potentiel de départ, après avoir donc effectué un cycle. Dans ce cas on dénomme la méthode "Voltamétrie cyclique", qui est sa appellation standard. La voltamétrie n'atteint sa véritable puissance que lorsqu'on la pratique en aller-retour c'est la voltampérométrie cyclique, dont le principe est d'effectuer un balayage linéaire de potentiel à partir d'un potentiel initial  $E_i$ , tel que:

$$E = E_i \pm vt$$

Ou  $v$ : la vitesse de balayage, le signe + correspond à un balayage vers les potentiels positifs, le signe – à un balayage vers les potentiels négatifs.

L'évolution du courant  $I(t)$  qui traverse le système électrochimique au cours de la voltampérométrie, représentée sur un graphe en fonction de la valeur de  $E(t)$ , porte le nom de voltammogramme ou voltampérogramme ou aussi courbe de polarisation.

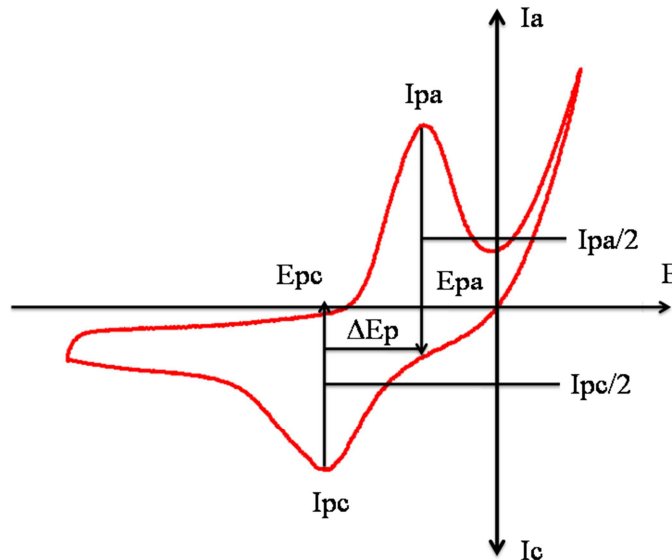
Dans le cas de la voltammétrie cyclique, on indique par des flèches le sens du balayage. La figure III.10 représente l'allure générale d'un voltampérogramme  $I=f(E)$ . Les grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme sont :

$I_{p_c}, I_{p_a}$ : Courant de pic cathodique et anodique,

$E_{p_c}, E_{p_a}$ : Potentiel de pic cathodique et anodique,

$E_{p_c}/2, E_{p_a}/2$ : Potentiel à mi-hauteur des pics cathodique et anodique,

$\Delta E_p$ : Différence de potentiel entre  $I_{p_c}$  et  $I_{p_a}$ .



**Figure III.10** Allure générale d'un voltampérogramme cyclique

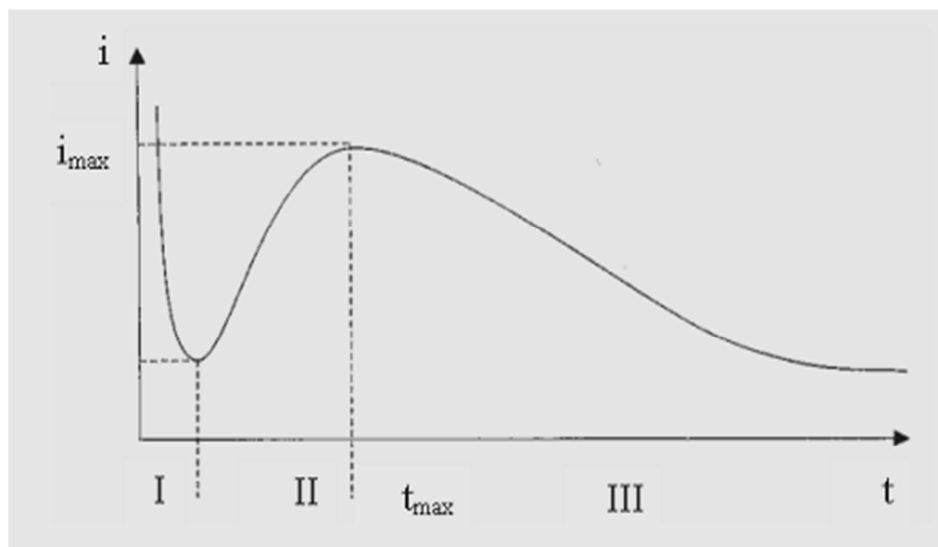
Le balayage permet d'observer facilement le comportement du système à différents potentiels et ainsi d'identifier les différentes espèces électroactives. L'inversion de la direction de variation du potentiel permet d'observer à la fois le comportement électrochimique des réactifs et des produits, et donc la réversibilité des réactions. De plus, la vitesse de balayage offre un moyen direct de contrôle du régime cinétique des réactions (régime réversible, quasi-réversible, irréversible) et sa variation permet d'observer les réactions sous différents régimes et de diagnostiquer leur mécanisme. La technique de voltammétrie cyclique est généralement applicable à tous types d'électrodes et électrolytes [11].

### III.2.3 Ampérométrie

L'ampérométrie consiste à suivre l'évolution du courant lorsqu'on impose une tension à l'électrode de travail et à suivre l'évolution de la tension quand on impose un courant à cette électrode [12], dans laquelle s'effectue la réaction à l'électrode, et à mesurer le courant en fonction du temps. Sous ces conditions, le système a fait une transition d'aucune réaction à la réaction d'état stable, contrôlé par le taux de transfert de masse d'espèces électroactives vers la surface de l'électrode.

En ampérométrie, le courant de diffusion permet de déterminer la concentration de l'espèce électroactive considérée, mais ce courant est constitué d'un courant limite et d'un courant résiduel. Ce dernier est composé à son tour, d'un courant faradique dû à l'électrolyse des impuretés et d'un courant capacitif qui est dû à la double couche formée à l'interface électrode/solution [13].

Dans cette étude, nous avons travaillé en mode potentiostatique, pour tester la qualité de détection des électrodes, on la place dans une cellule électrochimique et on applique un potentiel constant (mode potentiostatique), puis on mesure le courant anodique qui accompagne l'ajout d'une quantité prédéfinie de glucose, la réponse anodique est par la suite mesurée pour des ajouts successifs de cette quantité. C'est ce courant en fonction du temps après les additions successives du glucose qui forme la réponse ampérométrique de l'électrode détectrice. Cette réponse pour un bon détecteur de glucose montre une progression en escalier lors de l'addition de glucose figure III.11.



**Figure III.11** Allure générale d'une courbe courant-temps [13]

- La partie I, correspond à la charge de la double couche donc au temps nécessaire pour la formation des espèces électroactives.

- La partie II, le courant croît en parallèle avec la croissance des espèces électroactives qui couvrent la surface de l'électrode jusqu'à une valeur  $I_{max}$  au moment  $t_{max}$ .
- La partie III, le courant est limité par la diffusion des espèces électroactives vers la surface de l'électrode qui est complètement couverte.

### III.3 Protocole de nettoyage

#### III.3.1 Nettoyage de la cellule électrochimique

La propreté du milieu ainsi que le matériel utilisé est une étape préliminaire pour réussir les manipulations. Après chaque manipulation la cellule électrochimique a été nettoyée et rincée avec de l'eau distillée puis séché à l'étuve.

L'électrode de référence (ECS) doit être lavée après utilisation et stockée immergée dans la solution de KCl saturé.

#### III.3.2 Nettoyage des électrodes de platine

Il est nécessaire que l'électrode soit nettoyée avant toute analyse. Un traitement différent s'avère nécessaire pour ces électrodes à cause de leur épaisseur et de leurs différentes conceptions. En effet les électrodes de platine sont nettoyées en deux étapes.

L'électrode est tout d'abord trempée dans l'acétone pendant 10 min. Ensuite, elle est séchée sous flux d'air.

La deuxième étape de nettoyage est la plus importante où l'électrode de platine est nettoyée en utilisant le mélange "piranha". Cette solution est composée d'un mélange de 2/3 d'acide sulfurique concentré (96%),  $H_2SO_4$ , et de 1/3 d'eau oxygénée,  $H_2O_2$ . L'échantillon est laissé pendant une minute dans la solution. Après ce traitement, l'électrode est rincée à l'eau ultra pure et séchée sous un flux d'azote.

### III.4 Conclusion

Le matériel et les techniques expérimentales d'analyse et de caractérisation utilisés dans ce travail ont été présentés. Nous avons en particulier décrit les procédures de fabrication du mousses en l'occurrence la mousse du nickel, la mousse du fer et la mousse du nickel-chrome.

### III.5 Références bibliographiques du chapitre III

- [1] Haddad Kahina, Guenaoui Akila, Synthèse sonochimique et caractérisation d'un film de polypyrrole déposé sur un support en papier décoré de nanotubes de carbone, étude de son activité électrocatalytique, Université Abderrahmane Mira-Bejaia, mémoire de master en Génie Chimique, 2018.
- [2] Zehani Nedjla, Etude et développement de biocapteur électrochimiques pour la détection de polluants dans un milieu aqueux, Université Claude Bernard-Lyon1 et l'université de Badji Mokhtar Annaba, thèse de doctorat en Chimie, 2015.
- [3] B. Le Gorrec Thermodynamique et cinétique électrochimique expérimentale" Edt.Masson. Paris (2005).[Http://electrochimie.minatec.grenoble-inp.fr/Cours-A.pdf](http://electrochimie.minatec.grenoble-inp.fr/Cours-A.pdf), consulté le 10/04/2019.
- [4] [Http://thesis.univ-biskra.dz/2388/3/Chapitre%20II.pdf](http://thesis.univ-biskra.dz/2388/3/Chapitre%20II.pdf), consulte le 10/04/2019.
- [5] Attar Tarik, Dosage des éléments traces dans le sang humain par voltampérométrie à redissolution anodique et /ou cathodique, Université Aboubekr Belkaid-Tlemcen, these doctorat en Chimie, 2014.
- [6] P.T.Kissinger,W.R.Heinemann.Laboratory techniques in electroanalytical chemistry.Marcel Dekker 2nd Edition,1984,New York.
- [7] [Http://www.alantum.com/en/view.php?mn=110](http://www.alantum.com/en/view.php?mn=110), consulte le 10/04/2019.
- [8] [Https://www.ameteksi.com](https://www.ameteksi.com),consulte le 10/04/2019.
- [9] Chelaghmia mohamed lyamine, polycopie de cours vieillissement et dégradation des matériaux, université 8 Mai 1945 Guelma, 2018.
- [10] Yann Dandeville, Analyse thermique et électrochimique des supercondensateurs carbone-MnO<sub>2</sub> en milieu aqueux, Université de Nantes- France, thèse de doctorat en Matériaux, 2012.
- [11].Fotsing Isabelle, Etude Par Voltammétrie Cyclique Des Conditions D'électrodéposition de Phosphore De Zinc pour Des Applications Photovoltaïques, Université de Montréal-Canada, thèse de doctorat en Génie Chimique, 2015.
- [12].Chelaghmia Mohamed Lyamine,Elaboration Et Caractérisation D'électrocatalyseurs Pour L'oxydation Anodique Des Alcools, Université 8 Mai 1945 Guelma, thèse de doctorat en Chimie industrielle, 2013.
- [13] Southampton Electrochemistry Group, in: T. J. Kemp (Ed.), Instrumental Methods in Electrochemistry, Ellis Horwood Ltd, Chichester, UK (1985).

---

**CHAPITRE IV**

**RESULTATS ET DISCUSSION**

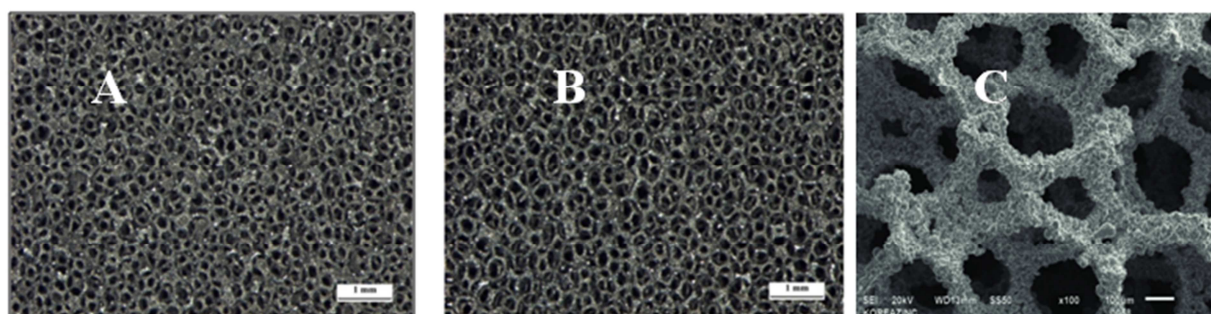
---

Dans ce chapitre, nous présentons les caractéristiques structurales et morphologique des trois capteurs en l'occurrence la mousse du nickel, la mousse du fer et la mousse du nickel-chrome.

L'activité electrocatalytique de ces trois capteurs vis-à-vis l'électrooxydation du glucose est d'abord illustrée. Ensuite les performances de ces capteurs ont été examinées. Enfin, l'étude relative à la stabilité des capteurs a été menée.

#### IV.1 Caractérisation structurale et morphologique des matériaux des trois électrodes du mousse

La figure IV.1 présente la morphologie des trois mousses obtenus. En règle générale la taille des pores de la mousse dépend de modèle de polymère (450  $\mu\text{m}$  à 1,6 mm pour la mousse de nickel, 580  $\mu\text{m}$  à 1,9 mm pour la mousse de fer, 450  $\mu\text{m}$  à 1,6 mm pour la mousse de nickel-chrome) [1].



**Figure IV.1** Images MEB mousse de nickel (A), mousse de fer (B) et mousse de nickel-chrome (C) [2].

L'architecture en trois dimensions (3D) de ces mousses donne lieu à une grande surface sur laquelle des réactions électrochimiques peuvent se produire, faisant de la mousse un matériau très attractif pour diverses applications.

**Tableau IV.1** Caractéristique de base des électrodes de travail [2].

Élément	Mousse de nickel	Mousse de fer	Mousse de nickel-chrome
Taille de l'échantillon	DIN A4	DIN A5	DIN A8
Taille des cellules $\mu\text{m}$	450	580	800
Densité $\text{g}/\text{m}^2$	420	1000-1313	1250
Épaisseur mm	1.6	1.9	2.4
Porosité	85	90	90



Les résultats de l'analyse de composition chimique de la mousse de Ni, Fe et Ni-Cr obtenus par EDX est présentée dans les tableaux IV.2, IV.3 et IV.4 suivant :

**Tableau IV.2** Composition chimique de la mousse de nickel [3].

Ni	Cr	Mo	Mn	C	Cu	p	Fe	Zn
99.5	≤ 0.1	≤ 0.1	≤ 0.1	≤ 0.1	0.1	≤ 0.1	0.2	0.1

**Tableau IV.3** Composition chimique de la mousse de nickel-chrome [4].

Ni	Cr	Mo	Mn	Si	C	Al	Co	Fe	Nb	Ti
≥ 58	20-23	8-10	≤ 0.5	≤ 0.5	≤ 0.10	≤ 0.40	≤ 1	≤ 5	3.15-4.15	≤ 0.40

**Tableau IV.4** Composition chimique de la mousse de fer [4].

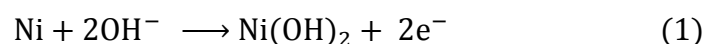
Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	C
≤ 68	16.5-18.5	10-14	2 – 2.5	≤ 2	≤ 1	≤ 0.03

## IV.2 Étude électrochimique

### IV.2.1 Activation électrochimique des électrodes

Les trois mousses en Ni, Fe et en Ni-Cr ont subi une électro-activation électrochimique préliminaire par voltamétrie cyclique. Cette électro-activation électrochimique consiste à effectuer plusieurs balayages cycliques jusqu'à l'obtention de cycles reproductibles (l'état d'équilibre) dans une solution alcaline contenant 0.1 M NaOH avec une vitesse de balayage de 50 mV/s.

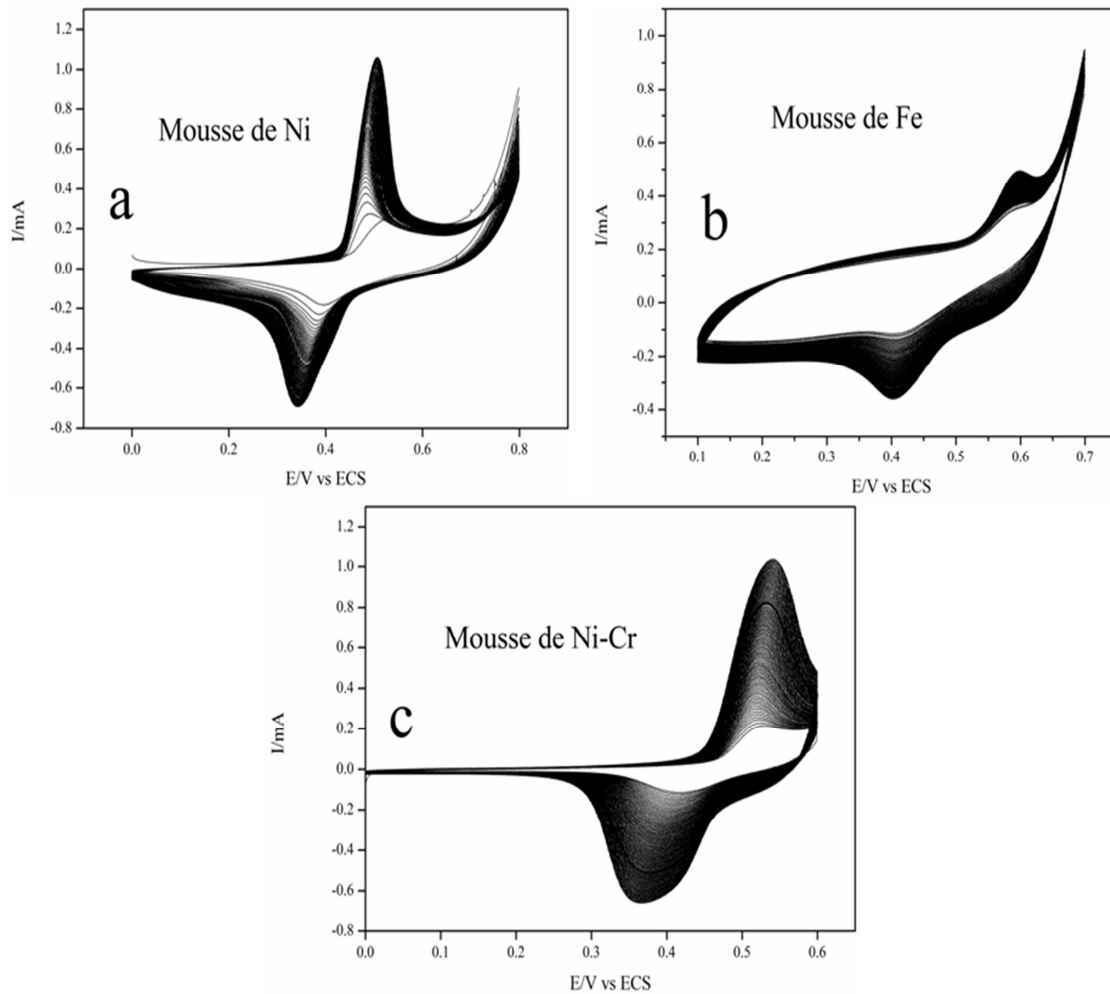
Les voltampérogrammes présentés dans les figures IV.2a, IV.2b et IV.2c montrent clairement l'appariation de deux pics l'un dans la direction anodique et l'autre dans la direction cathodique, ces deux pics sont dus à la conversion de Ni(II)/Ni(III) l'un à l'autre via les réactions suivantes:



Nous pouvons observer également au cours de la cyclisation croissante que les trois électrodes ont montré une augmentation continue dans les densités de courant d'oxydation ( $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}$ ) et de réduction ( $\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ ). Ceci est attribué à un élargissement de la surface

électro-active électrochimiquement, étant donné que les structures NiO et Ni sont converties de plus en plus en espèces (oxy) hydroxydes sur la surface des ces trois capteurs.

Ces constatations sont en accord avec plusieurs résultats publiés, selon lesquels les couches superficielles de Ni ou NiO se transforment en Ni(OH)<sub>2</sub>/NiOOH pendant l'électro-activation électrochimique en solution alcaline[5-10].

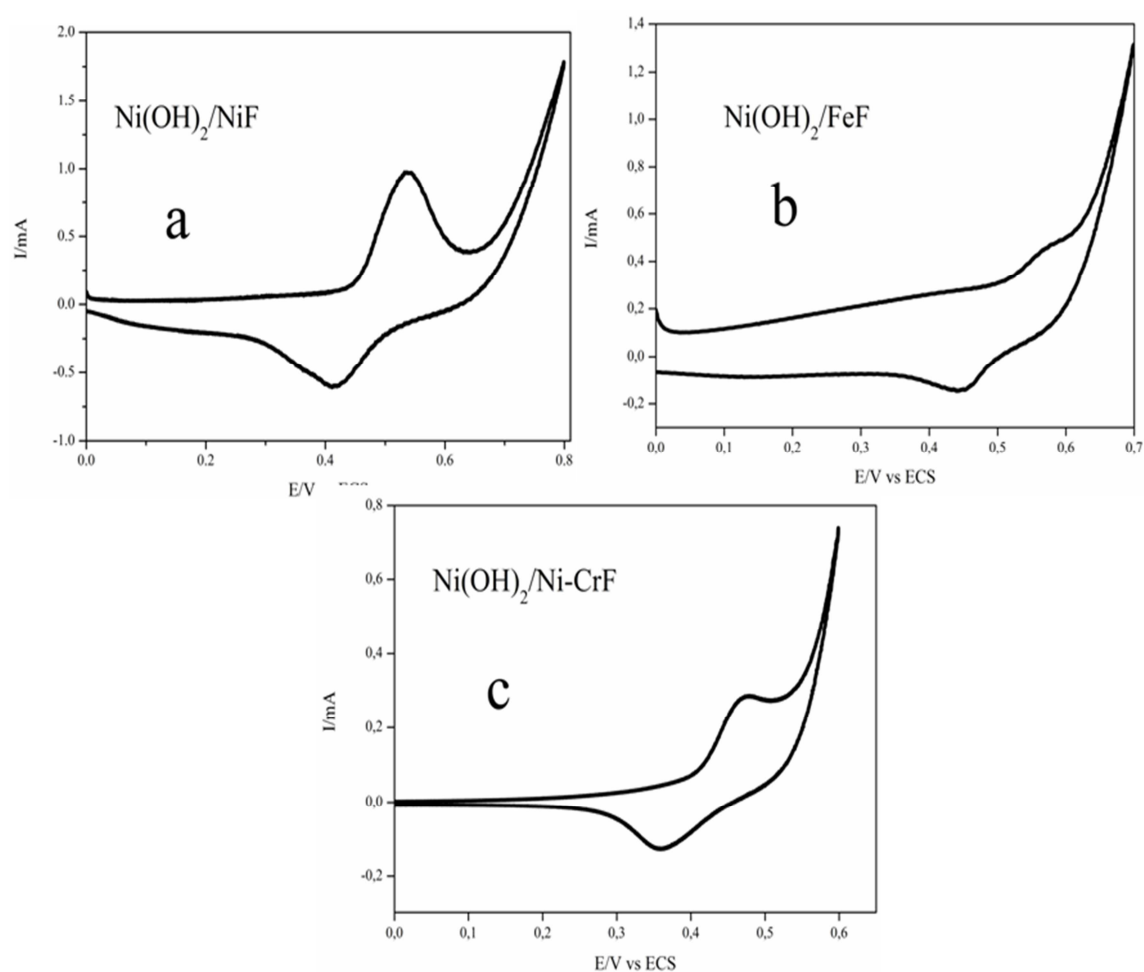


**Figure IV.2** Voltampérogrammes relatifs à l'électro-activation électrochimique des trois mousses : a) Ni, b) Fe et c) Ni-Cr

Après l'obtention de l'état d'équilibre la comparaison entre les voltampérogrammes enregistrés sur Ni(OH)<sub>2</sub>/NiF, Ni(OH)<sub>2</sub>/FeF et Ni(OH)<sub>2</sub>/Ni-CrF dans la figure IV.3 montrent une différence significative en terme de densités de courants.

On notera également que la différence de potentiel entre les pics anodique et cathodique ( $\Delta E_p$ ) est de 115 mV sur l'électrode Ni(OH)<sub>2</sub>/Ni-CrF, 117 mV sur l'électrode Ni(OH)<sub>2</sub>/Ni-F et 134 mV sur l'électrode Ni(OH)<sub>2</sub>/FeF.

Étant donné que plus la valeur de  $\Delta E_p$  est faible plus la vitesse de transfert d'électrons est élevée [11]. Les faibles valeurs de  $\Delta E_p$  obtenus sur  $\text{Ni(OH)}_2/\text{Ni-CrF}$  et  $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiF}$  indiquent que les électrode  $\text{Ni(OH)}_2/\text{Ni-CrF}$  et  $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiF}$  présentent des meilleures propriétés électrochimiques que les électrodes  $\text{Ni(OH)}_2/\text{FeF}$ . Cela peut résulter de la structure 3D de  $\text{Ni(OH)}_2/\text{Ni-CrF}$  pouvant fournir une grande surface, conduisant à une grande zone électro-active.



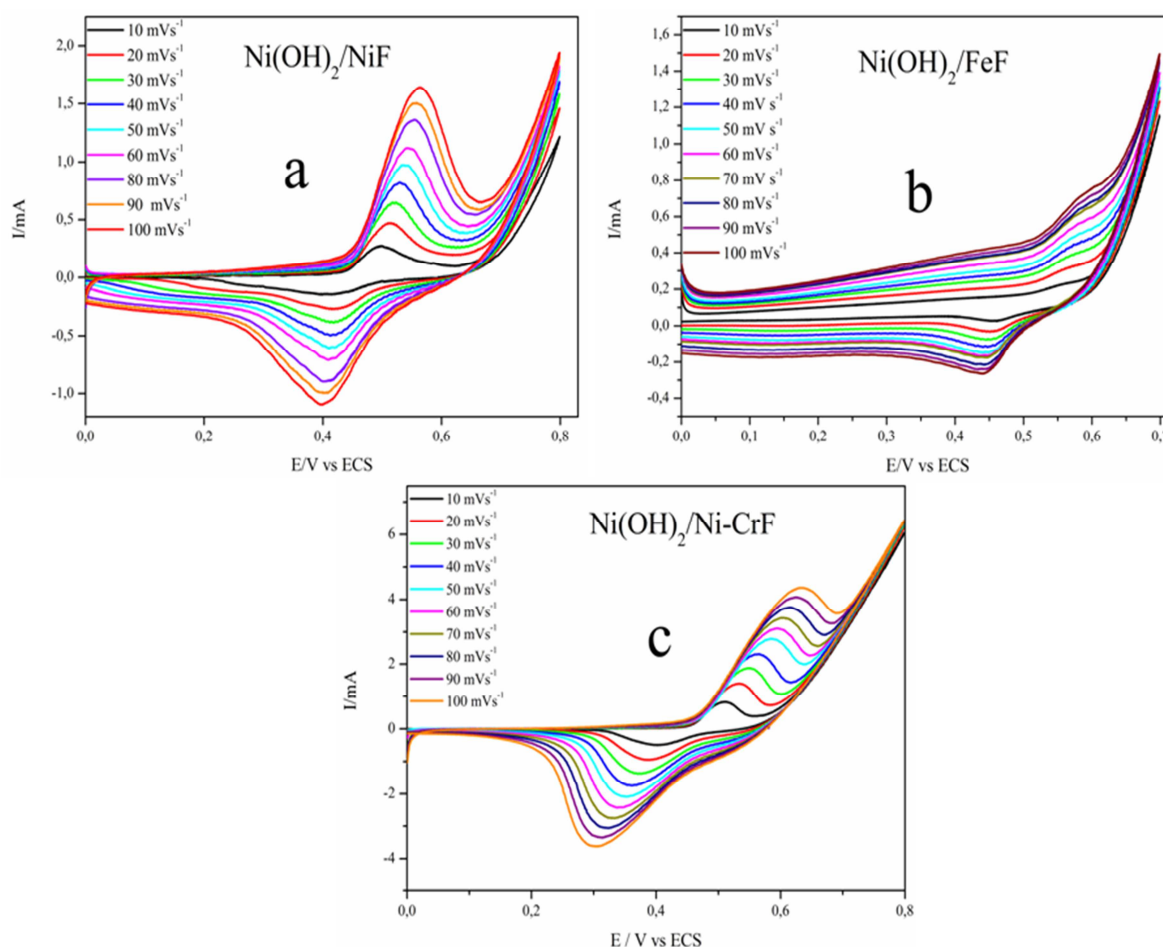
**Figure IV.3** Voltampérogrammes obtenus après activation électrochimique sur : a) électrode de  $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiF}$ , b)  $\text{Ni(OH)}_2/\text{FeF}$  et c)  $\text{Ni(OH)}_2/\text{Ni-CrF}$  dans 0.1 M NaOH, vitesse de balayage 50 mV/s.

## IV.2.2 Propriétés électrochimique des capteurs dans un milieu alcalin

### IV.2.2.1 Influence de la vitesse de balayage

L'influence de la vitesse de balayage sur le comportement électrochimique des espèces hydroxy et oxy-hydroxy- de Ni sur les mousses de Ni, Fe et Ni-Cr à été étudiée en faisant varier la vitesse de balayage, entre 10 et 1000mV/s (figures IV.4a, IV.4b et IV.4c).

Nous pouvons remarquer que, l'augmentation de la vitesse de balayage provoque une augmentation dans les densités de courant anodique et cathodique, ainsi qu'un déplacement vers des potentiels anodiques et cathodique des deux pics respectivement et ceci sur les trois électrodes.

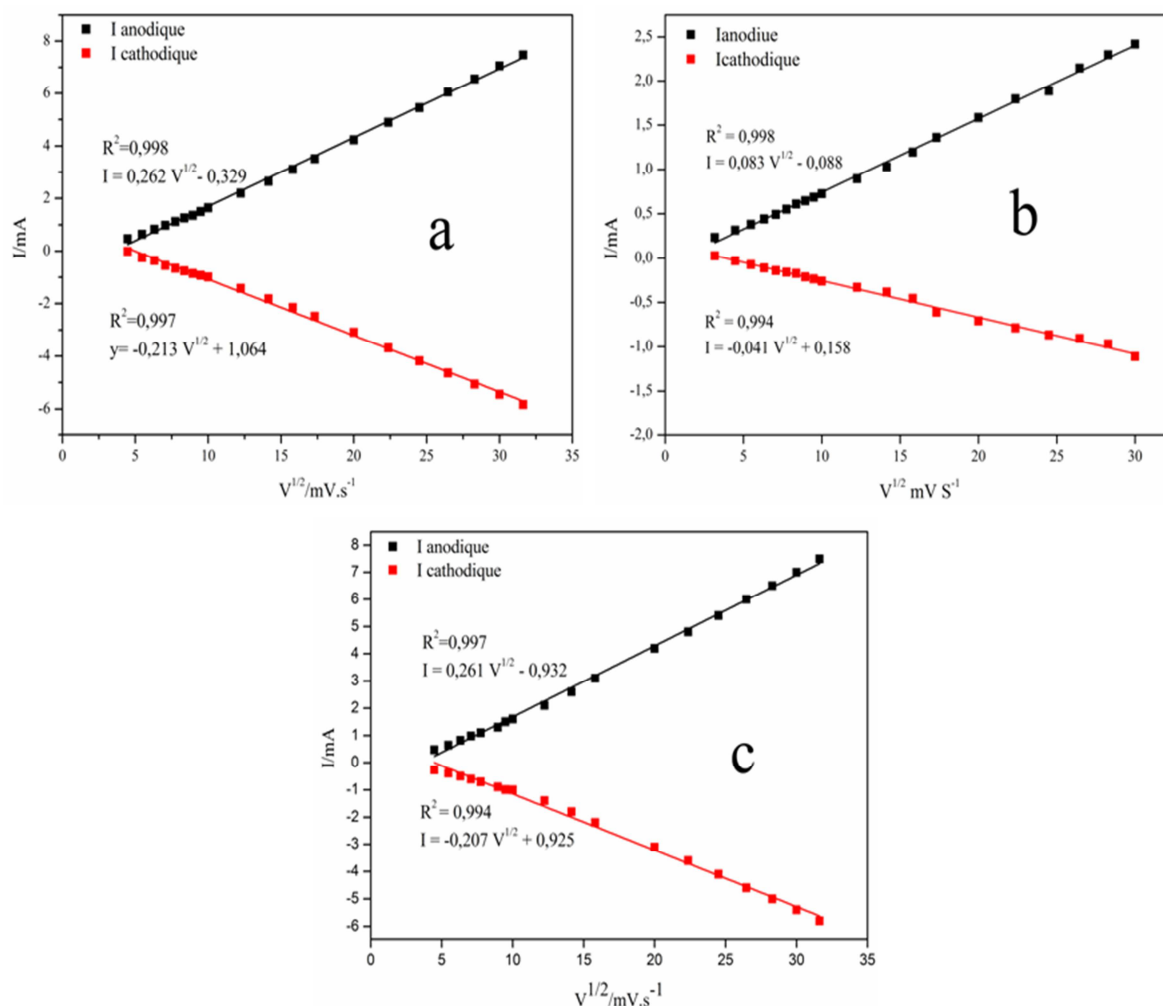


**Figure.IV.4** Voltampérométries obtenus sur : a) électrode de Ni(OH)<sub>2</sub>/NiF, b) Ni(OH)<sub>2</sub>/FeF et c) Ni(OH)<sub>2</sub>/Ni-CrF dans 0.1 M NaOH, à plusieurs vitesses de balayage.

Par ailleurs les courants des pics anodiques et cathodiques sont linéairement dépendant de la racine carrée de la vitesse de balayage dans tout l'intervalle de la vitesse de balayage étudié, comme il est montré dans les figures IV.5a, IV.5b et IV.5c avec un coefficient de corrélation ( $R^2$  anodique = 0,998,  $R^2$  cathodique = 0,997 obtenus sur Ni(OH)<sub>2</sub>/NiF), ( $R^2$

anodique = 0,998,  $R^2$  cathodique = 0,994 obtenus sur  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{FeF}$ ) et ( $R^2$  anodique = 0,997,  $R^2$  cathodique = 0,994 obtenus sur  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni-CrF}$ ).

Cela signifie que le transport de matière lors de la transformation  $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-NiOOH}$  est contrôlé par diffusion dans ces capteurs étudiés.



**Figure.VI.5** Dépendance des pics de nickel en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage obtenu sur: a) électrode de  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiF}$ , b)  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{FeF}$  et c)  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni-CrF}$

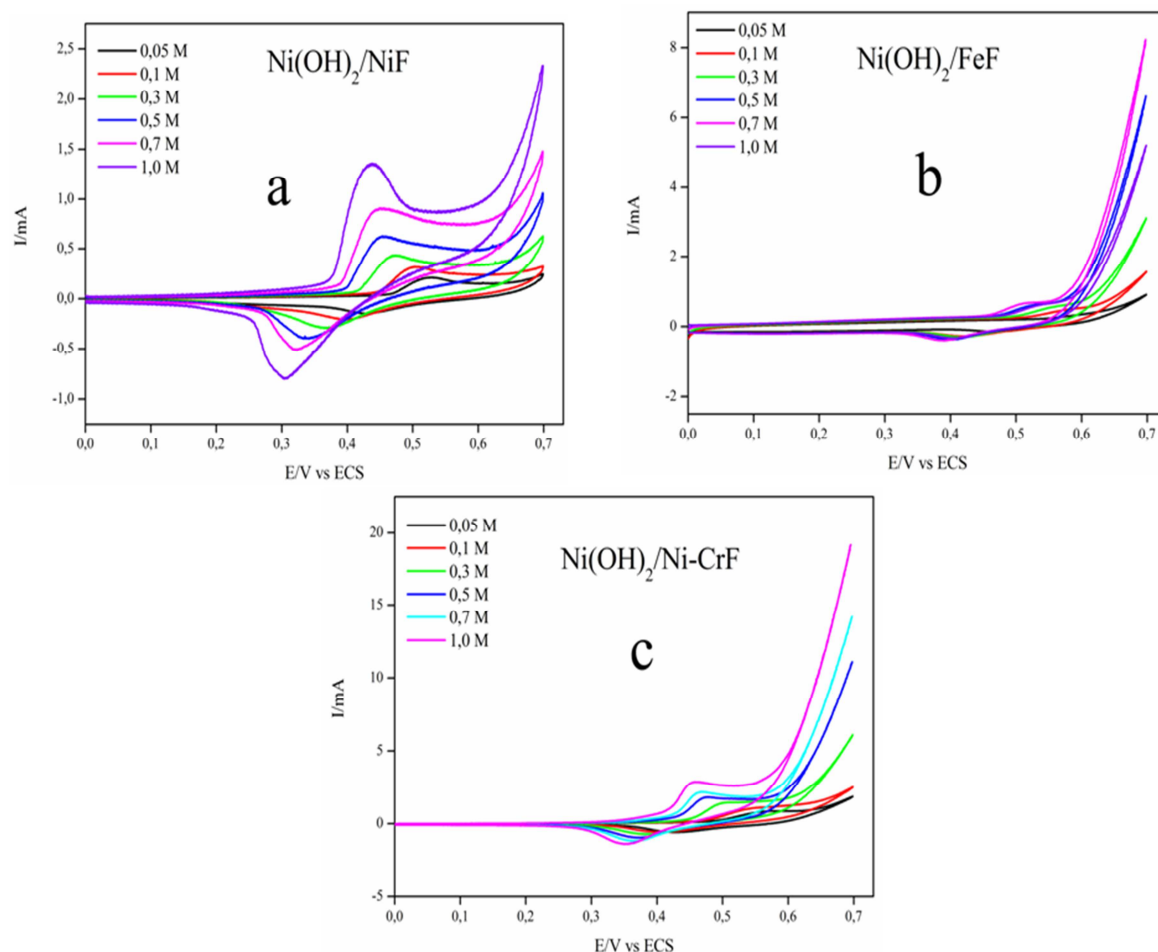
#### IV.2.2.2 Effet de la concentration de l'électrolyte support

La concentration de l'électrolyte support utilisée (NaOH) affecte de manière significative les performances de notre capteurs vis-à-vis la détection du glucose car l'ion  $\text{OH}^-$  participe dans l'oxydation de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  [12].

La concentration de l'électrolyte support utilisée (NaOH) a été étudiée dans une gamme allant de 0.05 à 1.0 mole/litre. L'observation de près des différentes courbes voltampérométriques (figures IV.6a, IV.6b et IV.6c) montre clairement que l'augmentation de

la concentration en  $\text{OH}^-$  conduit à une augmentation dans la densité de courant des pics anodique et cathodique.

Nous observons également que le potentiel de ces deux pics se déplace vers les potentiels les plus négatifs. Ce comportement est révélateur de l'implication des anions  $\text{OH}^-$  dans la réaction de formation de  $\text{NiOOH}$  sur la surface des trois électrodes.

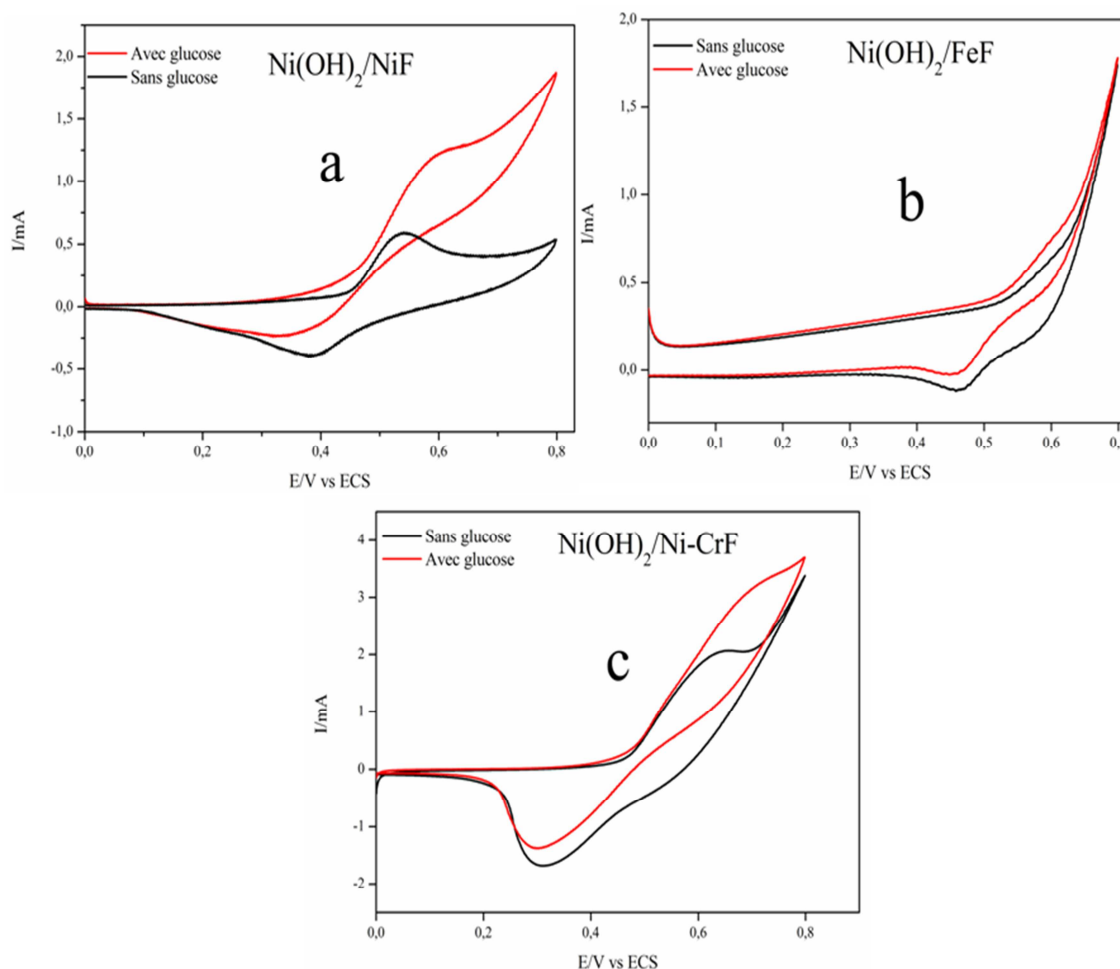


**Figure IV.6** Voltampérogrammes obtenus sur: a) électrode de  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiF}$ , b)  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{FeF}$  et c)  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni-CrF}$  à différentes concentrations de  $\text{NaOH}$ , vitesse de balayage  $50 \text{ mVs}^{-1}$

### IV.3 Étude de l'oxydation électrocatalytique du glucose

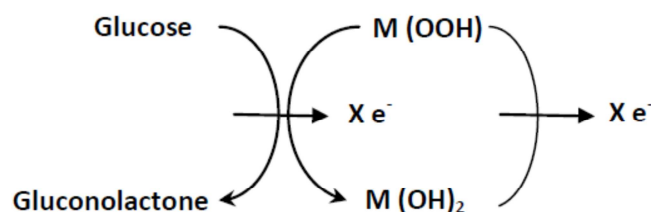
#### IV.3.1 Étude de l'oxydation électrocatalytique du glucose par voltamètre cyclique

Les courbes de l'électrooxydation du glucose obtenues sur  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiF}$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{FeF}$  et  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni-CrF}$  sont présentées sur les Figures IV.7a, IV.7b et IV.7c dans les mêmes conditions. On remarque en premier lieu que les courbes ont la même allure.



**Figure IV.7** Voltampérogrammes relatifs à l'électrooxydation de : a)  $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiF}$ , b)  $9\text{Ni(OH)}_2/\text{FeF}$  et c)  $\text{Ni(OH)}_2/\text{Ni-CrF}$  dans 0.1 M NaOH en absence (noir) et en présence et de 1,0 M glucose (rouge), vitesse de balayage 50 mV/s

Les allures des voltammogrammes obtenus montrent un pic anodique d'oxydation du glucose ; une oxydation qui produit du Gluconolactone. Cette réaction se produit à la surface de l'hydroxyde métallique selon un processus illustré schématiquement sur la figure IV.8 [13]:



**Figure IV.8** Illustration schématique de l'oxydation du glucose à la surface du capteur en  $\text{Ni(OH)}_2$ [13].

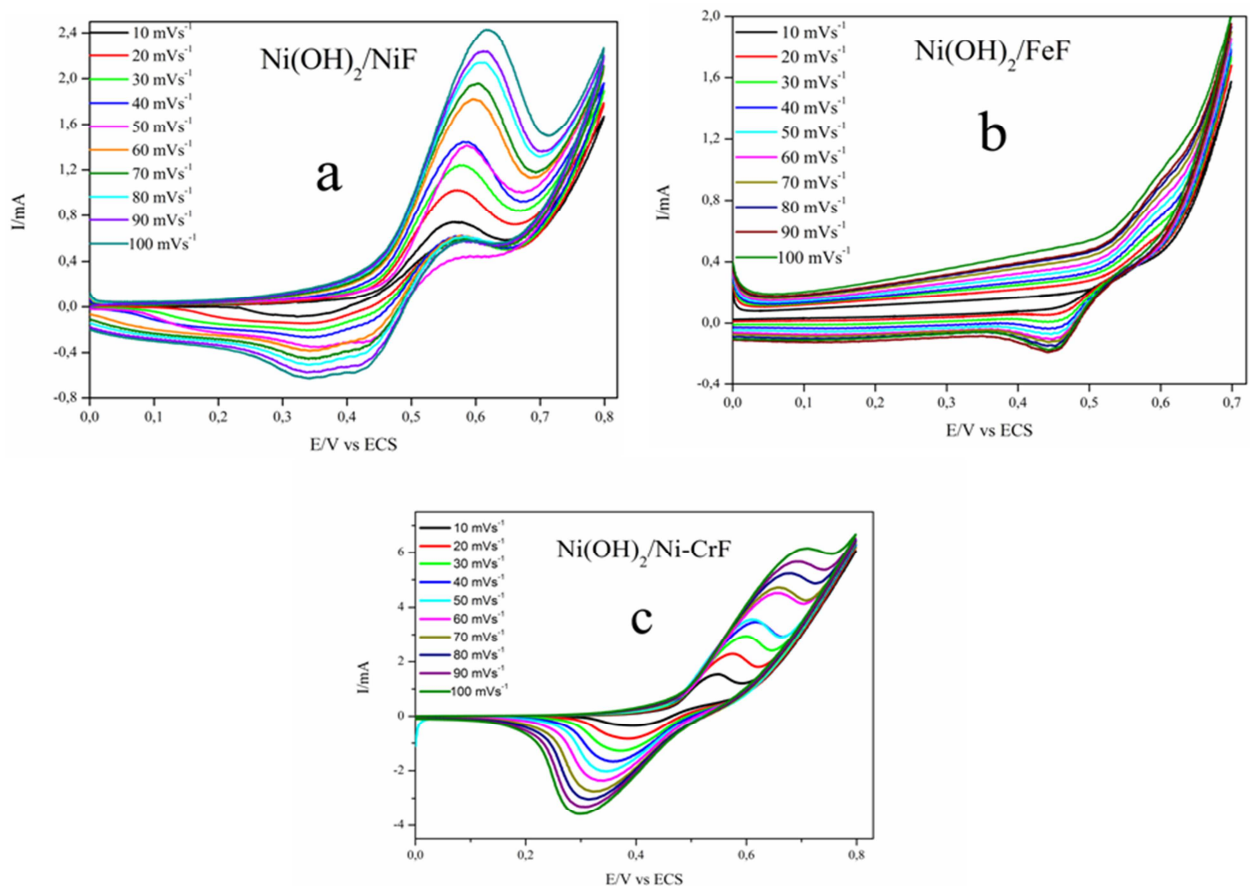
En conséquence, l'électrooxydation du glucose réduit la quantité du NiO(OH) sur la surface des électrodes, ce qui explique la diminution de la densité de courant des pics cathodiques relatif à la réduction du NiO(OH) en Ni(OH)<sub>2</sub>.

Nous pouvons également remarquer que la densité de courant du pic anodique obtenue sur Ni(OH)<sub>2</sub>/NiF est plus grande que celle obtenue sur Ni(OH)<sub>2</sub>/FeF et Ni(OH)<sub>2</sub>/Ni-CrF. Ceci peut être expliqué par l'effet synergétique lié à la présence du chrome.

### IV.3.2 Influence de la vitesse de balayage sur l'oxydation électrocatalytique du glucose

Sur les figures IV.9a IV.9b et IV.9c sont représentées les voltampérogrammes relatifs à l'électrooxydation du glucose respectivement pour différentes vitesses de balayage allant de 10 à 1000 mVs<sup>-1</sup>.

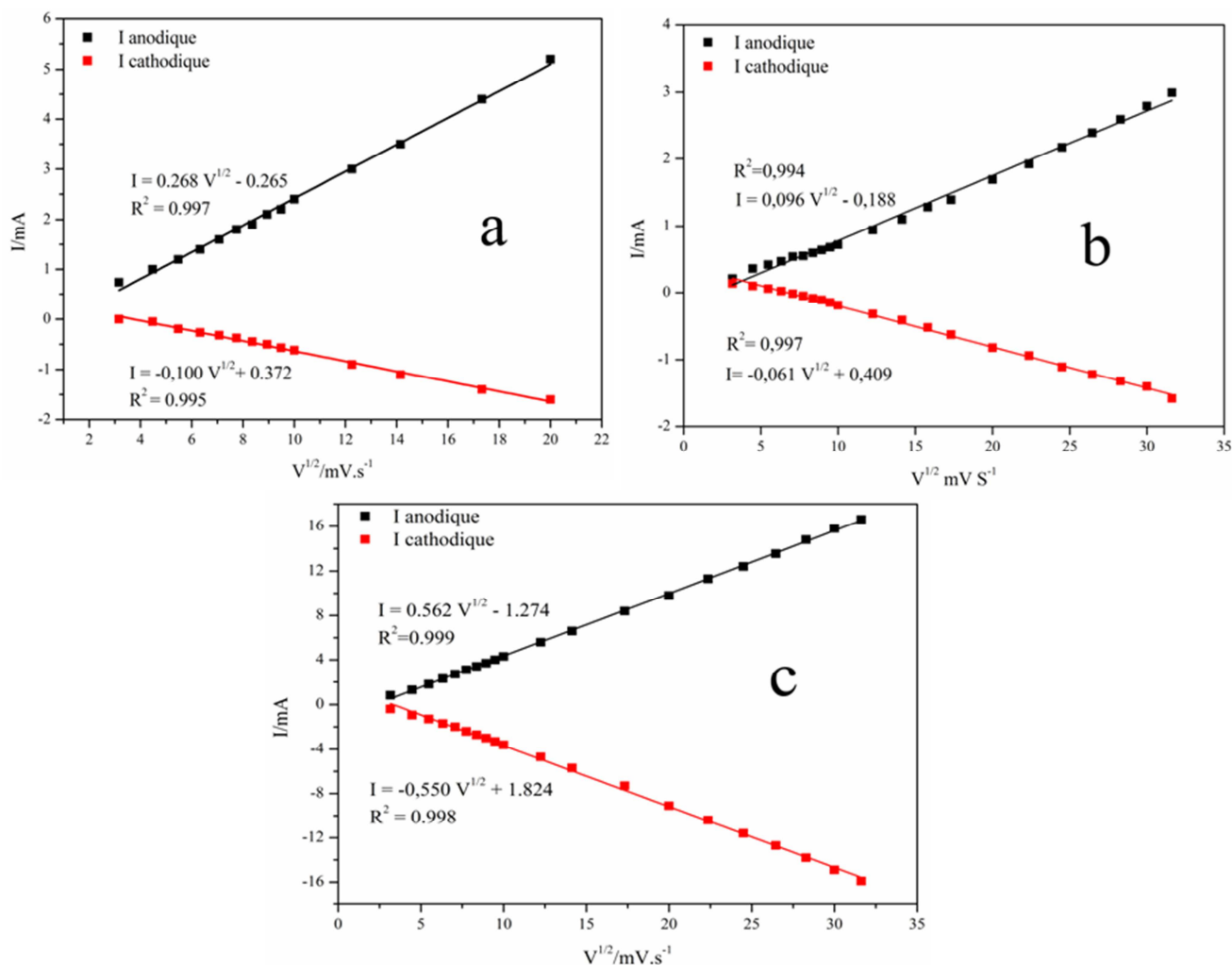
Nous pouvons remarquer que, l'augmentation de la vitesse de balayage provoque une augmentation dans les densités de courant, ainsi qu'un déplacement vers des potentiels anodiques.



**Figure IV.9** Voltampérogrammes de l'électrooxydation du glucose obtenus sur : a) Ni(OH)<sub>2</sub>/NiF, b) Ni(OH)<sub>2</sub>/FeF et c) Ni(OH)<sub>2</sub>/Ni-CrF en fonction de la vitesse de balayage



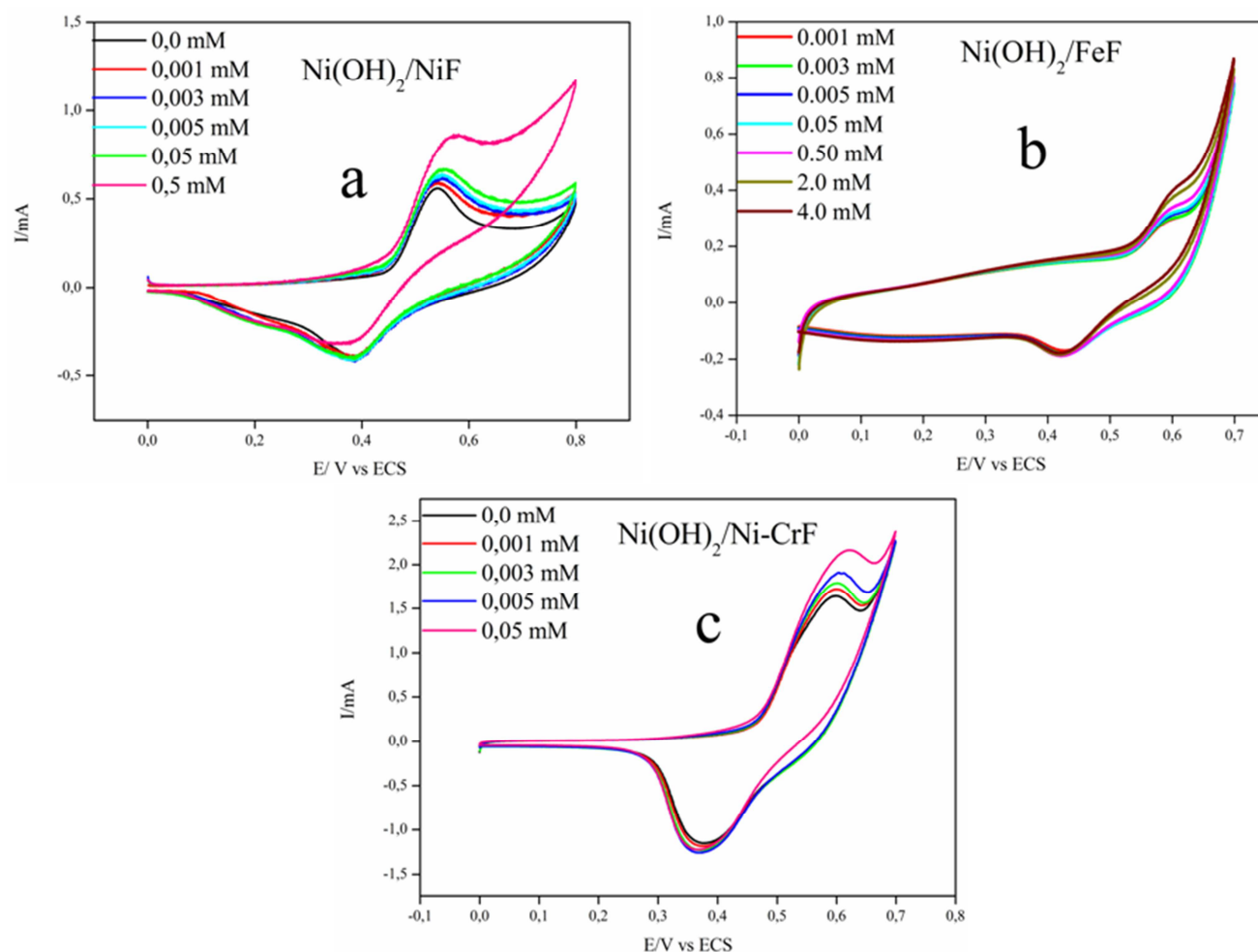
La variation de la densité de courant du pic anodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (figures IV.10) est linéaire, ce qui suggère que l'oxydation électrocatalytique du glucose sur les trois capteurs étudiés est contrôlée par un processus de diffusion [14-15]. De plus, le déplacement des potentiels des pics anodiques vers des valeurs anodiques avec l'augmentation de la vitesse de balayage indique l'irréversibilité du transfert de charge sur la surface des électrodes.



**Figures IV.10** Dépendance du pic anodique de l'électroxydation du glucose en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage obtenu sur: a) électrode de  $Ni(OH)_2/NiF$ , b)  $Ni(OH)_2/FeF$  et c)  $Ni(OH)_2/Ni-CrF$

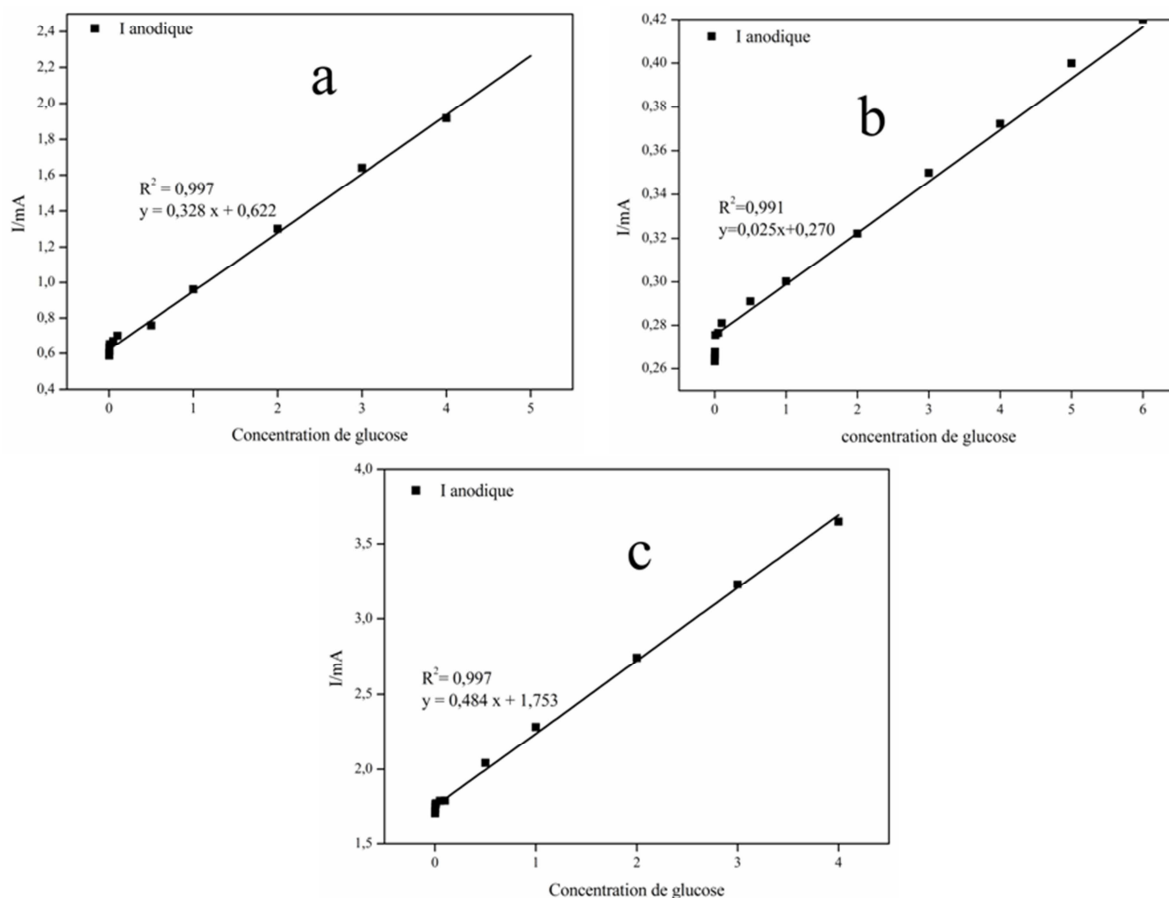
### IV.3.3 Effet de la concentration de glucose

L'électrooxydation du glucose sur  $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiF}$ ,  $\text{Ni(OH)}_2/\text{FeF}$  et  $\text{Ni(OH)}_2/\text{Ni-CrF}$  à différentes concentrations a été effectuée dans une solution contenant 0,1 M de NaOH.



**Figures IV.11** Voltampérogrammes obtenus dans 0.1 m NaOH sur: a) électrode de  $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiF}$ , b)  $\text{Ni(OH)}_2/\text{FeF}$  et c)  $\text{Ni(OH)}_2/\text{Ni-CrF}$  à différentes concentrations de glucose, vitesse de balayage  $50 \text{ mVs}^{-1}$

Les variations de la densité de courant et du potentiel du pic anodique en fonction de la concentration du glucose pour les trois capteurs sont représentées sur les figures IV.12. La variation de la densité est quasi linéaire avec un coefficient de régression linéaire égale à  $R^2 = 99.7$ ,  $R^2 = 99.1$  et  $R^2 = 99.7$  pour  $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiF}$ ,  $\text{Ni(OH)}_2/\text{FeF}$  et  $\text{Ni(OH)}_2/\text{Ni-CrF}$  respectivement. Ce qui indique que le transfert de matière lors de l'électrooxydation du glucose sur ces trois capteurs est un processus contrôlé par diffusion.



**Figures IV.12** Dépendance du pic anodique de l'électroxydation du glucose en fonction de la concentration du glucose obtenu sur: a) électrode de  $Ni(OH)_2/NiF$ , b)  $Ni(OH)_2/FeF$  et c)  $Ni(OH)_2/Ni-CrF$

#### IV.4 Détection ampérométrique du glucose

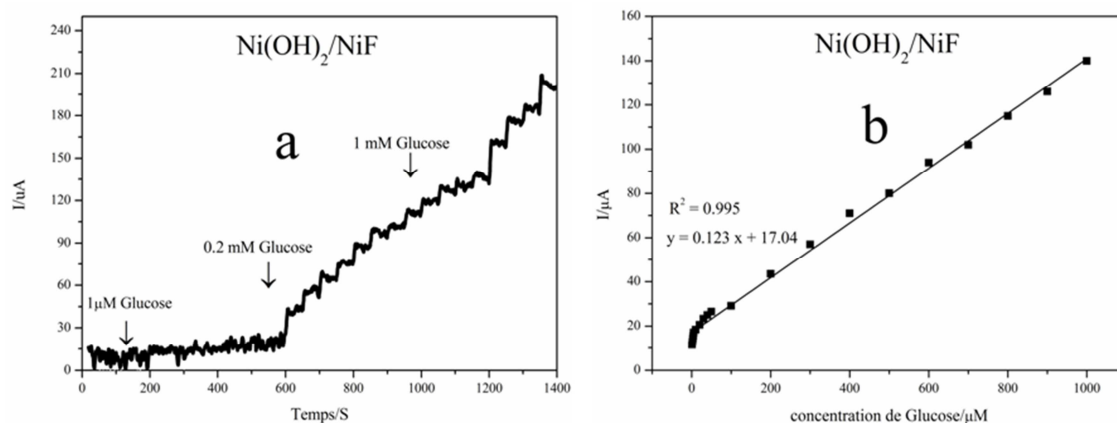
Les performances des  $Ni(OH)_2/NiF$ ,  $Ni(OH)_2/FeF$  et  $Ni(OH)_2/Ni-CrF$  comme capteurs de glucose ont été évaluées par la technique ampérométrique. Ces performances sont: la sensibilité, la limite de détection, le temps de réponse et le domaine de la linéarité.

L'ampérométrie est une technique qui utilise la variation d'intensité du courant traversant une électrode indicatrice plongée dans une solution à doser [16-17].

Les Figures IV.13, IV.14, IV15 montrent les courbes de réponse ampérométrique et les courbes d'étalonnage typique de  $Ni(OH)_2/NiF$ ,  $Ni(OH)_2/FeF$  et  $Ni(OH)_2/Ni-CrF$  avec des additions successives de glucose sous un potentiel de 0,50 V.

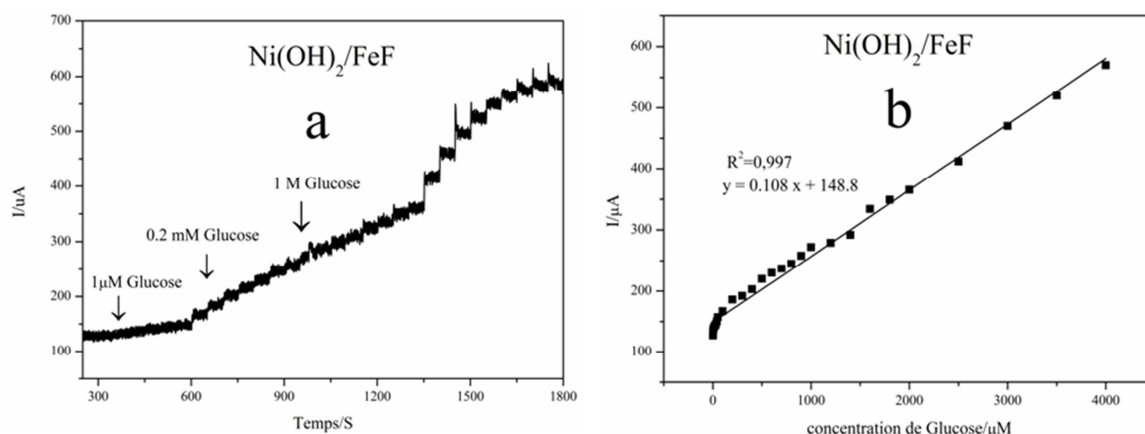
L'addition successive d'une quantité fixée de glucose a eu comme conséquence une augmentation du courant anodique, en raison de l'oxydation électro-catalytique rapide du glucose.

Pour  $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiF}$ , (figures IV.13a) après les additions successives du glucose, la réponse ampérométrique montre une augmentation en escalier avec un temps de réponse de 2s. La courbe d'étalonnage de Figure IV.13b montre une très bonne linéarité ( $R^2= 0.995$ ) sur un grand intervalle de concentrations ( $1\mu\text{M}$  a  $1\text{ mM}$ ) avec une sensibilité de  $8029\ \mu\text{A.mM}^{-1}.\text{cm}^{-2}$  et une limite de détection de  $0.12\ \mu\text{M}$ .



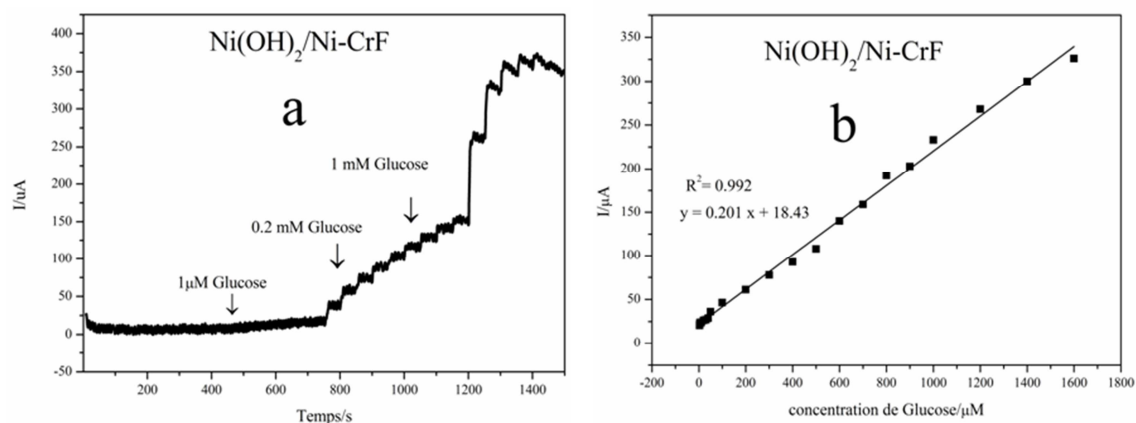
**Figures IV.13** courbes de réponse ampérométrique (a) et le courbe d'étalonnage typique (b) de  $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiF}$

De la même manière pour  $\text{Ni(OH)}_2/\text{FeF}$  (figures IV.14a), après les additions successives du glucose, la réponse ampérométrique montre une augmentation en escalier avec un temps de réponse égale à 2 s. la courbe d'étalonnage présentée dans la figure IV.14bmontre une zone de linéarité avec un facteur de cohérence  $R^2= 0,997$  qui s'étale sur la plage de concentration allant de ( $1\ \mu\text{M}$  à  $4\text{ mM}$ ).La limite de détection et le sensibilité pour l'électrode  $\text{Ni(OH)}_2/\text{FeF}$  est de  $0.57\ \mu\text{M}$  et  $6914\ \mu\text{A.mM}^{-1}.\text{cm}^{-2}$  respectivement .



**Figures IV.14** courbes de réponse ampérométrique (a) et le courbe d'étalonnage typique (b) de  $\text{Ni(OH)}_2/\text{FeF}$

Enfin la réponse ampérométrique obtenue sur  $\text{Ni(OH)}_2/\text{Ni-CrF}$  (figures IV.15a), après les additions successives du glucose, montre une augmentation en escalier avec un temps de réponse de 2 s. La courbe d'étalonnage de Figure IV.15b montre une très bonne linéarité ( $R^2=0,992$ ) sur un grand intervalle de concentrations (1  $\mu\text{M}$  à 1.6 mM) avec une limite de détection de 0.61  $\mu\text{M}$ .



**Figures IV.15** courbes de réponse ampérométrique (a) et le courbe d'étalonnage typique (b) de  $\text{Ni(OH)}_2/\text{Ni-CrF}$

Les performances obtenues de ces capteurs sont par ailleurs très bien positionnées par rapport à ceux présentés dans la littérature, comme le montre le tableau IV.5. Sur ce même tableau, on peut aussi remarquer le  $\text{Ni(OH)}_2/\text{Ni-CrF}$  montre des meilleurs performances par rapport au  $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiF}$  et  $\text{Ni(OH)}_2/\text{FeF}$

On présume que cette amélioration est due, entre autres, à l'augmentation de la surface spécifique du nanocomposite résultant de l'accentuation de sa porosité suite à l'incorporation de molécules de chrome.

**Tableau IV.5.** Comparaison des performances analytiques des mousses de nickel avec différentes références bibliographique distinguées à la détection du glucose

Matériau d'électrode	Sensibilité ( $\mu\text{A mM}^{-1}\text{cm}^{-2}$ )	Domaine linéaire (mM)	Limite de Détection ( $\mu\text{M}$ )	Références
Ni(OH) <sub>2</sub> flakes on Ni foam	2617.4	0.0025–1.05	2.5	[18]
Hierarchical NiO superstructures/ Ni foam	395	0.0018-1.2	6.15	[19]
Ni(OH) <sub>2</sub> nanowires /Ni foam	1598	0.1-6	1	[20]
Ni(OH) <sub>2</sub> /3DGF	2366	2.2	0.32	[21]
Zn-doped Ni(OH) <sub>2</sub> NSs/3D foam	52	0.0079-15.2	26.6	[22]
Ni(OH) <sub>2</sub> NPs/Ni foam	1950.3	6.0	0.16	[5]
3D-flowerlike NH <sub>4</sub> NiPO <sub>4</sub> /Ni foam	6135, 2205	0.001-1, 2-5	0.015	[23]
Ni-B/N foam	8.25	0.005-2.66	5	[24]
Ni(OH) <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	192	0.03-14	8	[25]
Ni(OH) <sub>2</sub> CILE	202	0.05-23	6	[26]
$\beta$ -Ni(OH) <sub>2</sub>	243, 121	0.01-8.3	1	[27]
AV34/Ni(OH) <sub>2</sub>	25.9	0.5-13.5	14	[28]
Ni(OH) <sub>2</sub> /Ni foam	1097	0.1-2.5	1	[12]
Ni(OH) <sub>2</sub> /Ni foam	8029	0.001-1 0.001-1	0.12 0.15	Ce travail
Ni(OH) <sub>2</sub> /Fe foam	6914	0.001-4	0.57	Ce travail
Ni(OH) <sub>2</sub> /Ni-Cr foam	Pas donnée	0.001-1.6	0.61	Ce travail

#### IV.5 Conclusion

Dans le présent chapitre, nous avons étudié les caractéristiques morphologiques des surfaces des électrodes de ces trois mousses à l'aide d'un microscope à balayage électronique (MEB).

Nous avons également étudié électrochimiquement « avec » et « sans » chargement de glucose l'activité électrocatalytique des trois capteurs ainsi que leur performances vis-à-vis la détection du glucose.

Les résultats obtenus sur Ni(OH)<sub>2</sub>/NiF, ont montré une sensibilité très élevée, atteignant 8029  $\mu\text{A mM}^{-1}\text{cm}^{-2}$  sur une gamme linéaire allant jusqu'à 1 mM, et présentant une limite de détection de 0.12  $\mu\text{M}$ ,

Sur Ni(OH)<sub>2</sub>/FeF la plage de concentration allant de (1  $\mu\text{M}$  à 4 mM). La limite de détection et la sensibilité est de 0.57  $\mu\text{M}$  et 6914  $\mu\text{A.mM}^{-1}.\text{cm}^{-2}$  respectivement

Enfin les performances obtenus sur Ni(OH)<sub>2</sub>/Ni-Cr montrent une plage de concentration allant de (1  $\mu\text{M}$  à 1.6 mM), et limite de détection est de 0.61  $\mu\text{M}$ .

## IV.6 Références bibliographiques du chapitre IV

- [1] N. K. Chaudhari, H .Jin, B .Kim and K .Lee, Nanostructured materials on 3D nickel foam as electrocatalysts for water splitting, *Nanoscale* (2017),00,1-16.
- [2] <http://www.alantum.com/en/view.php?mn=110>.
- [3] [http://www.recemat.nl/eng/datasheets/datasheet\\_nickel.pdf](http://www.recemat.nl/eng/datasheets/datasheet_nickel.pdf).
- [4] <http://www.specialmetals.com/assets/smc/documents/alloys/inconel/inconel-alloy-625.pdf>
- [5] C. W. Kung, Y. H. Cheng, K. C. Ho, Single layer of nickel hydroxide nanoparticles covered on a porous Ni foam and its application for highly sensitive non-enzymatic glucose sensor, *Sensors and Actuators* (2014),204, 159-166.
- [6] P. K. Kannan, C. S. Rout, High performance non-enzymatic glucose sensor based on one-step electrodeposited nickel sulfide, *Chem. Eur. J* (2015), 21, 9355 -9359.
- [7] G. Başkaya, Y. Yıldız, A. Savk, T. O. Okyay, S. Eriş, H. Sert, F. Şen, Rapid, sensitive, and reusable detection of glucose by highly monodisperse nickel nanoparticles decorated functionalized multi-walled carbon Nanotubes, *Biosensors and Bioelectronics* (2017), 91, 728-733.
- [8] H. Guo, Z Huang, Y. Zheng, S. Weng ,Electrodeposition of nickel nanoparticles modified glassy carbon electrode for nonenzymatic glucose biosensing, *Int. J. Electrochem. Sci* (2015), 10, 10703-10712.
- [9] A. Ciszewski, I. Stepniak, Non-enzymatic sensing of glucose using glassy carbon electrode modified with organometallic complex of nickel, *Int. J. Electrochem. Sci* (2015), 10, 8298-8307.
- [10] K. Pinwattana, R. Janmanee, A simple strategy to fabricate electrochemical sensor based on nickel nanoparticles modified glassy carbon electrode for the determination of glucose in urine, *International Journal of Science* (2015), 12(2), 29-38.
- [11] Y. Yang, Y. Wang, X. Bao, H. Li, Electrochemical deposition of Ni nanoparticles decorated ZnO hexagonal prisms as an effective platform for non-enzymatic detection of glucose, *Journal of Electroanalytical Chemistry*(2016),1-38.
- [12] Y. Zhao, G. Gu, S. You, R. Ji, H. Suo, C. Zhao, F. Liu, Preparation of Ni(OH)<sub>2</sub> nanosheets on Ni Foam via direct precipitation method for highly sensitive non-enzymatic glucose sensor ,*J.Royal Society of Chemistry* (2013),1-6.
- [13] Belkhalfa Hakim, Elaboration de biocapteurs non-enzymatique de glucose à base de nanostructures de carbone et d'hydroxydes métalliques, Université M'hamed Bougara- Boumerdes, thèse de doctorat en Sciences Physiques, 2017.
- [14] M. L. Chelaghmia, M. Nacef, A. M. Affoune, M. Pontie, T. Derabla, Facile synthesis of Ni(OH)<sub>2</sub> modified disposable pencil graphite electrode and its application for highly sensitive non-enzymatic glucose sensor, *Electroanalysis*(2018), 30, 1-9.
- [15] M. Nacef, M. L. Chelaghmia, A. M. Affoun, M. Pontie, Electrochemical investigation of glucose on a highly sensitive nickel-copper modified pencil graphite electrode, *Electroanalysis*(2018), 30, 1-9.
- [16] S. A. Shabbir , S. Shamaia, N. zafar, A. Bokhari, A. Sabah, Nonenzymatic glucose sensor with high performance electrodeposited Nickel/Copper/Carbon Nanotubes nanocomposite electrode, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (2018), 18, 1-25.
- [17] L. Zhang, C. Ye, X. Li, Y. Ding, H. Liang, G. Zhao, Y. Wang, A CuNi/C nanosheet array based on a metal-organic framework derivate as a supersensitive non-enzymatic glucose sensor , *Nano-Micro Lett.* (2018), 28, 1-10.
- [18] K. Xia, C. Yang, Y. Chen, L. Tian, Y. Su, J. Wang, L. Li, In situ fabrication of Ni(OH)<sub>2</sub> flakes on Ni foam through electrochemical corrosion as high sensitive and stable binder-free electrode for glucose sensing, *Sensors and Actuators* (2017), 240, 979-987.
- [19] I. wang, y. xie, c. wei, x. lu, x. li, y. song, Hierarchical NiO Superstructures/Foam Ni electrode derived from Ni metal-organic framework flakes on Ni Foam for glucose sensing, *Electrochimica Acta* (2015), 174, 846-852.
- [20] Q. Xiao, X. Wang, S. Huang, Facile synthesis of Ni(OH)<sub>2</sub> nanowires on nickel foam via one step low-temperature hydrothermal route for non-enzymatic glucose sensor, *Materials Letters* (2017), 198, 19-22.

- [21] W. Maa, H. He, Z. Ye, J. Huang, Three-dimensional graphene foam integrated with Ni(OH)<sub>2</sub>nanosheets as a hierarchical structure for non-enzymatic glucose sensing, *Journal of Electroanalytical Chemistry* (2019) ,832,275-283.
- [22] D.M. Nguyen, L.G. Bach, Q.B. Bui, Hierarchical nanosheets based on zinc-doped nickel hydroxide attached 3D framework as free-standing nonenzymatic sensor for sensitive glucose detection, *Journal of Electroanalytical Chemistry* (2019), 837, 86-94.
- [23] X. Wang, H. Jian, Q. Xiao, S. Huang, Insitu fabrication of 3D flower-like NH<sub>4</sub>NiPO<sub>4</sub>on Ni Foam without nickel salts added for high sensitive nonenzymatic glucose detection, *Materials Research Bulletin* (2018) ,100, 407-412.
- [24] M. Wang, D. He, M. Huang, X. Wang, P. Jiang, In situ growth of Ni-B nanoparticles on Ni Foam: an efficient 3D integrated anode for enzyme-free glucose detection, *Journal of Alloys and Compounds* (2019), 786, 530-536.
- [25] A. Gao, X. Zhang, X. Peng, H. Wua, L. Bai, W. Jin, G. Wua, R. g Hanga, P. K. Chu, In situ synthesis of Ni(OH)<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>composite film on NiTi alloy for non-enzymatic glucose sensing, *Sensors and Actuators* (2016),232, 150-157.
- [26] A. Safavi, N. Maleki, E. Farjami, Fabrication of a glucose sensor based on a novel nanocomposite electrode, *Biosensors and Bioelectronics* (2009) ,24,1655-1660.
- [27] Y. Fan, Z. Yang, X. Cao, P. Liu, S. Chen, Z. Cao, Hierarchical macro-mesoporous Ni(OH)<sub>2</sub>for nonenzymatic electrochemical sensing of glucose, *Journal of The Electrochemical Society*(2014),161, 201-206
- [28] L. Chen, X. Kong, D. Yan, M. Wei, X. Duan, Fabrication of Acid Violet 34/Nickel Hydroxide Ultrathin film and its electrocatalytic performance for glucose, *Electroanalysis*(2012), 24, 1192-1200.



---

# **Conclusion Générale**

---

## Conclusion générale

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés au développement de nouvelles électrodes sous forme de mousse métallique à base de nickel pour les futures générations de capteurs électrochimiques non-enzymatiques de glucose.

Pour cela une couche unique de nanoparticules d'hydroxyde de nickel ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ) a été électrodéposée sur toute la surface des mousses poreuses, en appliquant un simple traitement électrochimique par voltamétrie cyclique (CV) pendant plusieurs cycles dans un milieu alcalin.

Les caractéristiques morphologiques des surfaces des électrodes de ces trois mousses ont été observées à l'aide d'un microscope à balayage électronique (MEB). Les images obtenues ont montré que l'architecture de ces mousses est en trois dimensions (3D) ce qui a donné lieu à des grandes surfaces sur lesquelles des réactions électrochimiques peuvent se produire, faisant de ces mousses des matériaux très attractifs pour diverses applications.

Les études électrochimiques ont été effectuées « avec » et « sans » chargement de glucose, les résultats obtenus par voltamétrie cyclique ont montré que les trois mousses ont une excellente activité électrocatalytique vis-à-vis la réaction d'oxydation du glucose.

Les performances des l'électrodes modifiées  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiF}$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{FeF}$  et  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni-CrF}$  vis-à-vis la détection du glucose dans les milieux alcalins ont été évaluées par ampérométrie.

Les résultats obtenus sur  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiF}$ , ont montré une sensibilité très élevée, atteignant  $8029 \mu\text{A}.\text{mM}^{-1}.\text{cm}^{-2}$  sur une gamme linéaire allant jusqu'à 1 mM, et présentant une limite de détection de 0.12  $\mu\text{M}$ ,

Sur  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{FeF}$  la plage de concentration allant de (1  $\mu\text{M}$  à 4 mM). La limite de détection et la sensibilité est de 0.57  $\mu\text{M}$  et  $6914 \mu\text{A}.\text{mM}^{-1}.\text{cm}^{-2}$  respectivement.

Enfin les performances obtenues sur  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni-Cr}$  montrent une plage de concentration allant de (1  $\mu\text{M}$  à 1.6 mM) et limite de détection de 0.61  $\mu\text{M}$ .

Les performances obtenues de ces capteurs sont par ailleurs très bien positionnées par rapport à celles présentées dans la littérature, on peut aussi remarquer que le  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni-CrF}$  montre de meilleurs performances par rapport au  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiF}$  et  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{FeF}$ . On présume que cette amélioration est due, entre autres, à l'augmentation de la surface spécifique du nanocomposite résultant de l'accentuation de sa porosité suite à l'incorporation de molécules de chrome.

Ainsi, le travail présenté dans ce manuscrit est une contribution à la recherche sur l'utilisation et l'association de nanomatériaux pour la mise au point de capteurs non-enzymatiques utilisables dans la détection électrochimique de glucose.

Des travaux complémentaires sont, bien entendu, nécessaires afin d'affirmer les concepts et résultats liés à cette étude.