

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  
Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux (LAIGM)

**THÈSE**  
**EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE**  
**DOCTORAT EN 3<sup>ème</sup> CYCLE (LMD)**

Domaine : Sciences et Technologie. Filière : Génie des procédés  
Spécialité : Génie des procédés des matériaux

Présentée par

**Drissi Widad**

*Intitulée*

**Elaboration et caractérisation d'un capteur chimique pour des substances organiques**

Soutenue le : 11/06/2023

Devant le Jury composé de :

**Nom et Prénom**

**Grade**

<b>BENHAMZA Mohamed El Hocine</b>	Professeur	Univ. de 8 Mai 1945 Guelma	Président
<b>CHELAGHMIA Mohamed Lyamine</b>	MCA	Univ. de 8 Mai 1945 Guelma	Encadreur
<b>AFFOUNE Abed Mohamed</b>	Professeur	Univ. de 8 Mai 1945 Guelma	Co-encadreur
<b>GHODBANE Houria</b>	Professeur	Univ. M.C.M. de Souk Ahras	Examinatrice
<b>BAHLOUL Abida</b>	MCA	Univ. de 8 Mai 1945 Guelma	Examinatrice

**Année Universitaire : 2022/2023**

# **Remerciements**

*الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات*

*Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'université de 8 Mai 1945 à Guelma, dans le laboratoire d'Analyse Industrielle et Génie des Matériaux (LAIGM). Faculté des sciences et de la technologie (ST).*

*Je tiens à remercier premièrement mon encadreur de thèse le docteur **Mohamed Lyamine Chelaghmia** pour avoir cru en moi et pour ma avoir permis de monter ce projet, pour ses multiples conseils et pour toutes les heures qu'il a passées à mener cette recherche de manière complète et approfondie.*

*Je remercie le professeur **Affoune Abed Mohamed** co-encadreur de ma thèse, pour ses conseils et son expertis scientifique.*

*Je remercie le **Dr. Mouna Nacef** enseignante à l'université de Guelma, pour son aide et sa contribution à ce travail de recherche.*

*Je tiens à remercier le Pr. **Benhamza Mohamed El Hocine** directeur du LAIGM pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.*

*Je remercie plus particulièrement le Pr. **Satha Hamid** du Laboratoire **LSPN-Guelma** pour les spectres DRX ainsi que les clichés MEB.*

*Je remercie cordialement le Pr. **Benhamza Mohamed El Hocine** qui a accepté de présider et de juger mon travail, aux membres du jury **Pr. Ghodbane Houria, Dr. Bahloul Abida**, qui ont pris le temps d'évaluer mon travail de recherche, leurs suggestions et leurs avis critiques m'aideront à améliorer la qualité de ce travail.*

Je tiens à remercier madame **Chahira Boukharouba** doctorante à l'université de Guelma, pour son écoute, ses conseils, et sa compétence scientifique et aussi pour m'avoir aidé dans les moments difficiles.

Je tiens également à remercier **Dr. Rafiaa Kihal** membre du labo et enseignante à l'université **Abbas Laghrour** khenchela, pour m'avoir beaucoup aidé au cours de la thèse.

Je remercie également **Houda Boukhdena** l'ingénieur du LAIGM pour l'aide qu'elle nous a apportée afin de réaliser ce travail dans les meilleures conditions.

Je voudrais remercier **mes parents** pour leurs prières incessantes et pour m'avoir toujours soutenu contre vents et marées, je remercie aussi mon frère **Amine** et ma sœur **Amína** pour leur affection inconditionnelle, leur patience, leur contribution.

Enfin, Je tiens à remercier tous mes amis **Sarra Abdi, Guediri Dalia**.

# *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail :*

*À mes parents Mohamed et Mebarka qui ont  
contribué à ma réussite, tant par son soutien  
que par ses prières*

*À mon frère amine*

*À ma sœur amina*

*À mon mari Said*

*À toute la famille Drissi et Alloui*

*À tous ceux qui me sont chers*

*Drissi Widad*



**Abstract**

This research involves developing new electrodes in the form of metal foams, Inconel 625 foam (IN625F) and 316L stainless steel foam (SSF-316L) for future generations of non-enzymatic electrochemical glucose sensors. These foams were successfully modified by the direct in situ growth of nickel hydroxide nanoparticles (Ni(OH)<sub>2</sub> NPs) on both foams without the addition of a nickel precursor, using a simple electrochemical method in an alkaline environment with a concentration of 0.1 M NaOH. The physicochemical characterisation of the surface of the Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F and Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L electrodes was carried out by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD), while the electrochemical behaviour of the two electrodes was studied by cyclic voltammetry and chronoamperometry (CA). The results obtained on Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F showed very high sensitivity, reaching 5685  $\mu\text{A}\text{mM}^{-1}\text{cm}^{-2}$  over a linearity range from 1.0  $\mu\text{M}$  to 10 mM, and a detection limit of 2.0  $\mu\text{M}$ . Whereas those obtained on Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L show a concentration range from (1.0  $\mu\text{M}$  to 4.0 mM). The detection limit and sensitivity are 2.0  $\mu\text{M}$  and 1062  $\mu\text{A}\text{mM}^{-1}\text{cm}^{-2}$  respectively. These results clearly show that Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F and Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L electrodes are sensitive, high-performance sensors that are promising for the analytical application of non-enzymatic glucose detection.

**Keywords:** *Nickel hydroxide, Inconel foam 625, 316L stainless steel foam, Non-enzymatic glucose sensor.*

**Résumé**

Ce travail de recherche consiste à développer de nouvelles électrodes sous forme de mousses métalliques, la mousse d'inconel 625 (IN625F) et la mousse en acier inoxydable 316L (SSF-316L) pour les futures générations de capteurs électrochimiques non-enzymatiques de glucose. Ces mousses ont été modifiées avec succès par la croissance directe in situ de nanoparticules d'hydroxyde de nickel (Ni(OH)<sub>2</sub> NPs) sur les deux mousses sans l'ajout d'un précurseur de nickel, par une simple méthode électrochimique dans un milieu alcalin de concentration 0,1 M NaOH. La caractérisation physicochimique de la surface des électrodes Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F et Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L a été effectuée par la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la diffraction des rayons X (DRX). Cependant, le comportement électrochimique des deux électrodes a été étudié par voltampérométrie cyclique et chronoampérométrie (CA). Les résultats obtenus sur Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F, ont montré une sensibilité très élevée, atteignant 5685  $\mu\text{AmM}^{-1}\text{cm}^{-2}$  sur une gamme de linéarité allant de 1,0  $\mu\text{M}$  jusqu'à 10 mM, et présentant une limite de détection de 2,0  $\mu\text{M}$ . Tandis que ceux obtenues sur Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L montrent une plage de concentration allant de (1,0  $\mu\text{M}$  à 4,0 mM). La limite de détection et la sensibilité est de 2,0  $\mu\text{M}$  et 1062  $\mu\text{AmM}^{-1}\text{cm}^{-2}$  respectivement. Ces résultats montrent clairement que les électrodes Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F et Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L sont des capteurs sensibles, de hautes performances, prometteur pour l'application analytique de détection non enzymatique du glucose.

**Mots clé :** *Hydroxyde de nickel, Mousse d'inconel 625, Mousse d'acier inoxydable 316L Capteur non-enzymatique de glucose.*

ملخص

يندرج هذا العمل البحثي في إطار تطوير أقطاب كهربائية جديدة على شكل رغاوي معدنية؛ رغوة inconel 625 (IN625F) ورغوة الفولاذ المقاوم للصدأ L 316 (SSF-316L).

تم تعديل هذه الرغوي بنجاح بواسطة طريقة كهروكيميائية بسيطة عن طريق النمو المباشر في الموقع لجسيمات هيدروكسيد النيكل.

ولقد تم فحص الفيزيوكيميائي لهذه المستشعرات  $Ni(OH)_2 / IN625F$  و  $Ni(OH)_2 / SSF-316L$  باستخدام التحليل الطيفي (EDX) ، والمسح المجهر الإلكتروني (SEM) و الأشعة السينية (XRD). كما تم فحص الخواص التحفيزية باستعمال الطرق الكهروكيميائية.

ولقد أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها على  $Ni(OH)_2 / IN625F$  ، حساسية عالية جداً ، وصلت إلى 5685 ميكرو أمبير ملي مول<sup>-1</sup> سم<sup>-2</sup> في مجال التراكيز الممتدة من 0,001 إلى 10 ميلي مول مع القدرة على الكشف عن قيمة التركيز الصغرى والتي تقدر ب 2,0 ميكرومول.

في حين أن تلك التي تم الحصول عليها على  $Ni(OH)_2 / SSF-316L$  تظهر حساسية عالية تقدر 1062 ميكرو أمبير ملي مول<sup>-1</sup> سم<sup>-2</sup> ، مجال تراكيز عريض ممتد من 0,001 إلى 40 ميلي مول مع حد اكتشاف التركيز الصغرى منخفض يبلغ 0,2 ميكرومتر.

تُظهر هذه النتائج بوضوح أن أقطاب  $Ni(OH)_2 / IN625F$  و  $Ni(OH)_2 / SSF-316L$  حساسة وعالية الأداء و واعدة للتطبيق التحليلي لاكتشاف الجلوكوز غير الأنزيمي في مصل الدم الحقيقي.

**الكلمات المفتاحية:** هيدروكسيد النيكل، رغوة inconel 625، ورغوة الفولاذ المقاوم للصدأ L 316 ، مستشعر الجلوكوز غير الأنزيمي.

## Table des matières

Table des matières.....	i
Liste des abréviations et des symboles .....	vii
Liste des figures.....	ix
Liste des tableaux.....	xiv
<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>

### CHAPITRE I

#### ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction.....	4
I. Capteurs chimiques : Principe de base et généralités.....	4
I.1. Qu'est-ce qu'un capteur chimique.....	4
I.2. Diverses classes de capteur chimique.....	5
I.2.1. Capteurs optiques.....	5
I.2.2. Capteurs thermiques.....	6
I.2.3. Capteurs électrochimiques.....	6
I.2.3.1. Transducteurs ampérométriques.....	6
I.2.3.2. Transducteurs potentiométriques.....	7
I.2.3.3. Transducteurs conductimétriques.....	8
I.2.3.4. Transducteurs impédimétriques.....	9
I.3. Caractéristiques d'un capteur électrochimique.....	10
I.3.1. Sensibilité.....	10
I.3.2. Limite de détection.....	10
I.3.3. Reproductibilité.....	11
I.3.4. Répétabilité.....	11
I.3.5. Sélectivité.....	11
I.3.6. Linéarité.....	11
I.4. Domaines d'utilisation des capteurs.....	11
I.4.1. Domaine agroalimentaire.....	11
I.4.2. Domaine environnementale.....	12
I.4.3. Domaine médical.....	12
I.5. Capteurs de glycémie.....	13
I.5.1. Capteurs enzymatiques de glucose.....	14

I.5.1.1. Définition des biocapteurs.....	14
I.5.1.2. Enzyme : Glucose oxydase (GOx).....	15
I.5.1.3. Présentation de la molécule de glucose.....	15
I.5.1.4. Mécanisme de mutarotation du glucose.....	16
I.5.1.5. Mécanisme d'oxydation enzymatique du glucose.....	17
I.5.1.6. Appareil d'auto surveillance du glucose.....	18
I.5.2. Capteurs non enzymatique de glucose.....	20
I.5.2.1. Matériaux utilisés dans la fabrication des capteurs non enzymatique de glucose.....	21
I.5.2.1.1. Capteurs non enzymatiques de glucose à base des métaux noble.....	21
I.5.2.1.2. Capteurs non enzymatique de glucose à base des métaux de transition.....	26
I.5.2.2. Mécanisme d'oxydation non enzymatique du glucose.....	30
I.6. Conclusion.....	31
Références bibliographies.....	32

## **CHAPITRE II**

### **CAPTEURS NON ENZYMATIQUE A BASE DES MOUSSES METALLIQUES**

Introduction.....	42
II. Mousses métalliques.....	42
II.1. Définition des mousses métalliques.....	42
II.2. Principaux types de mousses métalliques.....	43
II.2.1. Mousse à porosité fermée.....	43
II.2.2. Mousse à porosité ouverte.....	43
II.3. Caractéristiques géométriques des mousses métalliques.....	44
II.3.1. Porosité.....	44
II.3.2. Densité relative.....	45
II.3.3. Diamètre de pore.....	45
II.3.4. Surface spécifique.....	45
II.3.5. Tortuosité.....	46
II.4. Méthodes d'élaboration des mousses métalliques.....	47

II.4.1. Elaboration à partir de poudre métallique.....	47
II.4.2. Elaboration à partir de métal en liquide.....	47
II.4.3. Elaboration à partir de métal vaporisé.....	48
II.4.4. Elaboration à partir de métal ionisé.....	48
II.5. Différentes familles des mousses métalliques.....	48
II.5.1. Mousse de cuivre.....	48
II.5.2. Mousse d'acier inoxydable 316L.....	49
II.5.2.1. Types d'aciers inoxydables.....	49
II.5.2.2. Composition chimique de la mousse d'acier inoxydable 316L.....	52
II.5.3. Mousse polyuréthane.....	54
II.5.4. Mousse de Nickel (NiF).....	55
II.5.5. Mousse d'inconel 625.....	56
II.6. Domaines d'utilisation des mousses métalliques.....	56
II.6.1. Domaine médical.....	57
II.6.2. Domaine d'absorption d'énergie.....	58
II.6.4. Domaine des capteurs.....	58
II.7. Conclusion.....	60
Références bibliographiques.....	62

## **CHAPITRE III**

### **METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

III.1. Matériels expérimental.....	69
III.1.1. Electrolyte support.....	69
III.1.2. Produits chimiques.....	69
III.1.3. Préparation des solutions électrolytiques et de dosage.....	70
III.1.4. Dispositif expérimentale.....	71
III.1.4.1. Potentiostat (VersaSTAT 3).....	71
III.1.4.2. Cellule électrochimique.....	72
III.1.4.2.1. Electrode de référence.....	73
III.1.4.2.2. Electrode auxiliaire.....	74
III.1.4.2.3. Electrode de travail.....	74
III.1.5. Préparation des solutions de sérum sanguin.....	75
III.2. Méthodes expérimentales.....	75

III.2.1. Méthodes de caractérisation physicochimique.....	75
III.2.1.1. Microscopie électronique à balayage.....	76
III.2.1.2. Diffraction de rayon X .....	77
III.2.2. Méthodes électrochimiques.....	79
III.2.2.1. voltampérométrie cyclique.....	79
III.2.2.2. Chronoampérométrie.....	81
III.2.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	82
Conclusion.....	83
Références bibliographiques.....	84

## **CHAPITRE IV**

### **CAPTEUR DE GLUCOSE NON ENZYMATIQUE A BASE DE MOUSSE D'INCONEL 625**

IV.1. Introduction.....	86
IV.2. Formation de nanoparticules de Ni(OH) <sub>2</sub> sur la surface de la mousse IN625F.....	86
IV.3. Caractérisation morphologique et structurale de la surface de l'électrode Ni(OH) <sub>2</sub> /IN625F.....	87
IV.3.1. Caractérisation par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX).....	87
IV.3.2. Caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB).....	88
IV.3.3. Caractérisation par la diffraction de rayon X (DRX).....	89
IV.4. Caractérisation électrochimique.....	89
IV.4.1. Caractérisation par la voltammétrie cyclique.....	90
IV.4.2. Détermination de la surface électroactive.....	91
IV.4.3. Caractérisation par la spectroscopie d'impédance.....	93
IV.5. Etude de l'oxydation électro-catalytique du glucose par Ni(OH) <sub>2</sub> /IN625F.....	94
IV.5.1. Influence de la vitesse de balayage dans un milieu alcalin sans glucose.....	94
IV.5.2. Influence de la vitesse de balayage dans un milieu alcalin avec glucose.....	96
IV.5.3. Etude de l'oxydation électro-catalytique du glucose par la voltammétrie cyclique.....	97
IV.5.4. Etude de l'oxydation électrocatalytique du glucose par la spectroscopie d'impédance électrochimique.....	98
IV.6. Modes de détection de glucose.....	99
IV.6.1. Détection de glucose par la voltammétrie cyclique.....	99

IV.6.2. Détection de glucose par la chronoampérométrie.....	101
IV.7. Performances analytiques de capteur Ni(OH) <sub>2</sub> /IN625F élaborée.....	103
IV.7.1. Sélectivité.....	104
IV.7.2. Reproductibilité.....	104
IV.7.3. Répétabilité.....	105
IV.7.4. Stabilité.....	106
IV.8. Application : Analyses des échantillons réels de sérum humain.....	107
IV.9. Conclusion.....	108
Références bibliographiques.....	109

## **CHAPITRE V**

### **CAPTEUR DE GLUCOSE NON ENZYMATIQUE A BASE DE MOUSSE D'ACIER INOXYDABLE 316L**

V.1. Introduction.....	112
V.2. Elaboration de dépôt Ni(OH) <sub>2</sub> /SSF-316L.....	112
V.3. Caractérisation morphologique et structurale.....	114
V.3.1. Caractérisation par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX).....	114
V.3.2. Caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB).....	114
V.3.3. Caractérisation par la diffraction de rayon X (DRX).....	115
V.4. Caractérisations électrochimiques.....	116
V.4.1. Etude de comportement électrochimique de l'électrode modifiée et non modifiée par ferri/ferrocyanure.....	116
V.4.2. Détermination de la surface électro-active.....	117
V.4.3. Caractérisation par la spectroscopie d'impédance.....	118
V.5. Etude d'oxydation électrocatalytique de glucose.....	120
V.5.1. Influence de vitesse de balayage en absence et en présence du glucose sur l'électrode modifiée.....	120
V.5.2. Influence de l'oxydation de glucose par la voltammétrie cyclique sur l'électrode non modifiée et modifiée.....	124
V.5.3. Influence de l'oxydation de glucose par spectroscopie d'impédance sur l'électrode non modifiée et modifiée.....	125
V.6. Détection de glucose par la voltammétrie cyclique.....	126
V.7. Détection de glucose par la chronoampérométrie.....	128
V.8. Sélectivité, Reproductibilité, Répétabilité, et la Stabilité de Ni(OH) <sub>2</sub> /SSF-316L.....	130



V.8.1. Sélectivité.....	130
V.8.2. Reproductibilité.....	131
V.8.3. Répétabilité.....	132
V.8.4. Stabilité.....	132
V.9. Test réel.....	133
V.10. Conclusion.....	134
Références bibliographiques.....	134
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>138</b>
Annexe	

## Liste des abréviations et des symboles

### Abréviation

<b>Abréviation</b>	<b>Signification</b>
S	Sensibilité
LOD	Limite de détection
FID	Fédération Internationale du Diabète
UICPA	Union internationale de chimie pure et appliquée
GOx	Glucose oxydase
FAD	Flavine adénine dinucléotide
CGM	Continuous Glucose Monitoring
FGM	Flash Glucose Monitoring
ERH	Electrode réversible à hydrogène
IHOAM	Incipient Hydrous Oxide Adatom Mediator
NiF	Mousse de nickel
SSF-316L	Mousse d'acier inoxydable 316L
IN625F	Mousse d'inconel 625
CF	Mousse de cuivre
PU	Polyuréthane
MEB	Microscopie électronique à balayage
EDX	Spectroscopie de rayons X à dispersion en énergie
XRD	Diffraction des rayons X
CA	Chronoampérométrie
VC	Voltammétrie cyclique
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique
SEM	Scanning Electron Microscopy
ET	Electrode de travail
ER	Electrode de référence
CE	Contre électrode
ECS	Electrode calomel saturé
ES	Electrons secondaire
ER	Electrons rétrodiffusé
RX	Electrons de photon- X

Glc	Glucose
AA	Acide ascorbique
AP	Acétaminophène
UA	Acide urique
Suc	Sucrose
Rct	Résistance de transfert de charge
Zim	Composante imaginaire
Zré	Composante réelle

## Symboles

<b>Symbole</b>	<b>Signification</b>
$E_p$	Potentiel du couple redox
T	Température absolue en Kelvin
R	Constante des gaz parfaits = $8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
$E_{ox/red}^0$	Potentiel standard
F	Constante de Faraday $96500 \text{ C mol}^{-1}$
n	Nombre d'électrons transférés
G	Conductance d'un corps
$K_s$	Constante de transfert
$\alpha_s$	Coefficient de transfert

# Liste des figures

## CHAPITRE I

<b>Figure I.1</b>	Schéma de composition d'un capteur chimique.....	5
<b>Figure I.2</b>	Schéma de principaux types de capteur chimique.....	5
<b>Figure I.3</b>	Schéma d'un capteur thermique.....	6
<b>Figure I.4</b>	Schéma d'un dispositif ampérométrique.....	7
<b>Figure I.5</b>	Principe de fonctionnement d'un capteur électrochimique à transducteur potentiométrique.....	8
<b>Figure I.6</b>	Principe de fonctionnement d'un capteur électrochimique à transducteur conductimétrique.....	9
<b>Figure I.7</b>	Schéma de principe des mesures impédimétriques.....	10
<b>Figure I.8</b>	Principe de fonctionnement d'un biocapteur.....	14
<b>Figure I.9</b>	Représentation du glucose oxydase (GOx).....	15
<b>Figure I.10</b>	Présentation de la molécule de glucose.....	16
<b>Figure I.11</b>	Mécanisme de mutarotation du glucose.....	16
<b>Figure I.12</b>	Mécanisme d'oxydation enzymatique du glucose.....	18
<b>Figure I.13</b>	Mesure de taux de glycémie par un glucomètre portable.....	19
<b>Figure I.14</b>	Coupe transversale d'une bandelette commerciale pour l'auto-surveillance de la glycémie.....	19
<b>Figure I.15</b>	Lecteur FreeStyle Libre.....	20
<b>Figure I.16</b>	Nombre des articles publiés pour les capteurs non enzymatiques du glucose dans la base de données « Scopus ».....	21
<b>Figure I.17</b>	Nombre des articles publié pour les capteurs non enzymatiques à base de platine dans la base des données « Scopus ».....	22
<b>Figure I.18</b>	Voltammogramme cyclique de l'oxydation du glucose sur l'électrode de platine.....	23
<b>Figure I.19</b>	Nombre des articles publiés dans la base de donné « Scopus » pour les capteurs non enzymatiques de glucose à base d'or.....	24
<b>Figure I.20</b>	Nombre des articles publiés dans la base de donné « Scopus » pour les capteurs non enzymatiques de glucose à base de palladium.....	25

<b>Figure I.21</b>	Nombre des articles publiés dans la base de données « Scopus » pour les capteurs non enzymatiques de glucose à base des métaux de transition.....	26
<b>Figure I.22</b>	Schéma du modèle de chimisorption proposé par <i>Pletcher</i> . C1 : atome de carbone hémiacétalique ; R : autres composants de la molécule de glucose.....	30
<b>Figure I.23</b>	Schéma du modèle IHOAM proposé par <i>Bruke</i> . M[OH] <sub>ads</sub> est le radical hydroxyde adsorbé par oxydation, et M* est le site d'adsorption métallique réducteur.....	31

## CHAPITRE II

<b>Figure II.1</b>	Mousse métallique.....	43
<b>Figure II.2</b>	Mousse métallique à porosité fermée.....	43
<b>Figure II.3</b>	Mousse métallique à porosité ouverte.....	44
<b>Figure II.4</b>	Structure géométrique des mousses métalliques.....	45
<b>Figure II.5</b>	Définition de la tortuosité.....	46
<b>Figure II.6</b>	Méthodes principales d'élaboration des mousses métalliques.....	47
<b>Figure II.7</b>	Mousse de cuivre.....	79
<b>Figure II.8</b>	Métallographie d'un acier martensitique.....	50
<b>Figure II.9</b>	Métallographie d'un acier inoxydable austéno-ferritique.....	51
<b>Figure II.10</b>	Métallographie d'un acier inoxydable ferritiques.....	51
<b>Figure II.11</b>	Métallographie d'un aciers inoxydables austénitiques.....	52
<b>Figure II.12</b>	Formule d'un polyuréthane linéaire.....	54
<b>Figure II.13</b>	Mousse de nickel.....	55
<b>Figure II.14</b>	Application des matériaux cellulaires.....	57
<b>Figure II.15</b>	Prototype poreux pour implants dentaires en titane.....	57
<b>Figure II.16</b>	Boîte de choc pour les véhicules.....	58
<b>Figure II.17</b>	Nombre des articles publiée dans la base des données « Scopus » pour les capteurs électrochimiques non enzymatiques à base de mousse de nickel (NiF) et la mousse de cuivre (CF).....	58

## CHAPITRE III

<b>Figure III.1</b>	Présentation du dispositif expérimental dans le laboratoire LAIGM.....	71
<b>Figure III.2</b>	Appareil de potentiostat VersaSTAT [LAIGM].....	72
<b>Figure III.3</b>	Cellule électrochimique [LAIGM].....	72

<b>Figure III.4</b>	Electrodes de référence (a) l'électrode au calomel saturé et (b) chlorure d'argent saturée [LAIGM].....	73
<b>Figure III.5</b>	Photo d'une allonge [LAIGM].....	73
<b>Figure III.6</b>	Electrode auxiliaire de platine [LAIGM].....	74
<b>Figure III.7</b>	Electrodes de travail à base des mousses métalliques (a) mousse d'acier inoxydable 316L, (b) mousse d'inconel 625.....	74
<b>Figure III.8</b>	Photo de l'ultrason de la marque J.P SELECTA [LAIGM].....	75
<b>Figure III.9</b>	Appareil de microscopie électronique à balayage [LSPN].....	77
<b>Figure III.10</b>	Schéma de principe de la loi de <i>Bragg</i> .....	78
<b>Figure III.11</b>	Appareil de diffractomètre de rayon X de la marque Bruker eco D8 ADVANCE [LSPN].....	79
<b>Figure III.12</b>	Présentation générale d'un voltammogramme cyclique.....	80
<b>Figure III.13</b>	Diagramme ampérométrique d'une espèce redox contrôlée par diffusion.....	82
<b>Figure III.14</b>	Diagramme de Nyquist.....	83

## CHAPITRE IV

<b>Figure IV.1</b>	Voltammogrammes cycliques de formation de Ni(OH) <sub>2</sub> /IN625F dans la solution de NaOH (0,1 M) avec une vitesse de balayage 100 mV s <sup>-1</sup> .....	87
<b>Figure IV.2</b>	Micrographies MEB de l'électrode Ni(OH) <sub>2</sub> /IN625F à différents agrandissements.....	88
<b>Figure IV.3</b>	Diffractogramme DRX de l'électrode Ni(OH) <sub>2</sub> /IN625F modifiée.....	89
<b>Figure IV.4</b>	(a) Voltammogrammes cycliques de l'électrode Ni(OH) <sub>2</sub> /IN625F modifiée dans la solution ferricyanure de potassium [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> de 5,0 mM contenant de 0,05 M de NaOH avec une vitesse de balayage 100 mV s <sup>-1</sup> . (b) Courbes du courant des pics anodiques et cathodiques en fonction du nombre de cycles. (c) Différence de potentiel en fonction du nombre de cycles.....	90
<b>Figure IV.5</b>	Voltammogrammes cycliques (a) IN625F et (c) Ni(OH) <sub>2</sub> /IN625F à différentes vitesses de balayages [10 - 120 mV s <sup>-1</sup> ] dans 5,0 mM de [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> contenant 0,05 M NaOH. (b) et (d) variation du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse.....	92
<b>Figure IV.6</b>	Diagrammes de Nyquist des électrodes non modifiée IN625F et Ni(OH) <sub>2</sub> /IN625F modifiée dans une solution de 5,0 mM [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	

	préparée dans 0,05 M de NaOH, avec de fréquence allant de 100 kHz à 0.1 Hz, [Insert : Le circuit équivalent].....	93
<b>Figure IV.7</b>	(a) Voltammogrammes cycliques de l'électrode Ni(OH) <sub>2</sub> /IN625F modifiée dans une solution de NaOH 0,1 M à différentes vitesses de balayage. (b) Courbe d'étalonnage de courants en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage. (c) Courbe de variation de potentiel en fonction de ln v.....	94
<b>Figure IV.8</b>	(a) Voltammogrammes cycliques de l'électrode modifiée dans NaOH (0,1M) à différentes vitesses de balayage en présence de 0,5 mM de glucose. (b) Courbe d'étalonnage correspondantes. (c) Variation de Log I <sub>p</sub> a en fonction de Log v.....	96
<b>Figure IV.9</b>	Voltammogrammes cycliques de l'électrode IN625F non modifiée (a) et modifiée Ni(OH) <sub>2</sub> /IN625F (b) dans la solution 0,1 M NaOH en absence et en présence de 0,5 mM du glucose à une vitesse de balayage 50 mVs <sup>-1</sup> .	97
<b>Figure IV.10</b>	Diagrammes de Nyquist de l'électrode non modifiée IN625F (a) et modifiée Ni(OH) <sub>2</sub> /IN625F (b) dans la solution 0,1 M NaOH en absence et en présence de 0,5 mM du glucose avec une fréquence allant de 100 kHz à 0,1 Hz.....	99
<b>Figure IV.11</b>	Voltammogrammes cycliques de Ni(OH) <sub>2</sub> /IN625F avec des injections consécutives de glucose à différentes concentrations à 50 mV s <sup>-1</sup> .....	100
<b>Figure IV.12</b>	Dépendance du pic anodique de l'électroxydation du glucose en fonction de la concentration du glucose obtenu sur l'électrode de Ni(OH) <sub>2</sub> /IN625F.....	100
<b>Figure IV.13</b>	Courbes ampérométriques de l'électrode Ni(OH) <sub>2</sub> /IN625F dans 0,1 M NaOH avec des injections consécutives de glucose à différentes concentrations sous trois potentiels 0,5 V, 0,55 V, 0,6 V, avec insert: [courbe i-t avec l'ajout de glucose de 1,0 – 10 μM].....	101
<b>Figure IV.14</b>	Courbes des étalonnages typiques de Ni(OH) <sub>2</sub> /IN625F avec des additions successives de glucose pour les trois potentiels.....	102
<b>Figure IV.15</b>	Ampérogramme du capteur Ni(OH) <sub>2</sub> /IN625F dans la solution 0.1M NaOH avec ajouts successifs agités de 1,0 mM glucose et d'espèces interférentes 0,1 mM d'acide urique, 0,1 mM d'acide ascorbique, de 0,1 mM sucrose et 0,1 mM d'acétaminophène, à potentiel 0,6 V.....	104

<b>Figure IV.16</b>	CVs de cinq électrodes Ni(OH) <sub>2</sub> /IN625F avec l'ajout de 1,0 mM de glucose dans 0,1 M NaOH à 50 mVs <sup>-1</sup> , avec insert: [Illustration de la réponse actuelle de cinq électrodes Ni(OH) <sub>2</sub> /IN625F avec 1,0 mM de glucose pendant deux mois].....	105
<b>Figure IV.17</b>	CVs du capteur Ni(OH) <sub>2</sub> /IN625F pour cinq injections consécutives de glucose 1,0 mM dans 0,1 M NaOH à 50 mVs <sup>-1</sup> , avec insert: [Illustration de la réponse actuelle du capteur Ni(OH) <sub>2</sub> /IN625F avec le nombre d'échantillons].....	106
<b>Figure IV.18</b>	Variation du courant de l'électrode Ni(OH) <sub>2</sub> /IN625F en fonction du temps dans la solution de NaOH (0,1M) en présence de 1,0 mM du glucose pendant deux mois.....	106
<b>Figure IV.19</b>	(a) Réponses du capteur Ni(OH) <sub>2</sub> /IN625F dans des échantillons de sérum humain et dans un échantillon standard de mêmes concentrations. (b) Ampérogrammes du capteur Ni(OH) <sub>2</sub> /IN625F dans NaOH 0,1 agité contenant du sérum sanguin humain avec un potentiel de 0,6 V.....	107

## Chapitre V

<b>Figure V.1</b>	(a) Voltammogrammes de formation de dépôt Ni(OH) <sub>2</sub> /SSF-316L (a) et (b) Ni(OH) <sub>2</sub> /NiF dans 0,1 M de NaOH avec une vitesse de balayage 50 mV s <sup>-1</sup> .....	112
<b>Figure V.2</b>	Variation du courant anodique et cathodique en fonction du nombre de cycles.....	113
<b>Figure V.3</b>	Image MEB de Ni(OH) <sub>2</sub> /SSF-316L à différents grossissements [LSPN]	115
<b>Figure V.4</b>	Courbe de DRX de l'électrode Ni(OH) <sub>2</sub> /SSF-316L [LSPN].....	116
<b>Figure V.5</b>	Les Voltammogrammes cycliques de l'électrode SSF-316L et Ni(OH) <sub>2</sub> /SSF-316L obtenus dans la solution de ferri/ferrocyanure (1.0 mM) contenant 0,1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> avec une vitesse de balayage 50 mV s <sup>-1</sup> ...	116
<b>Figure V.6</b>	Voltammogrammes cyclique (a) SSF-316L et (c) Ni(OH) <sub>2</sub> /SSF-316L à différentes vitesses de balayage [10 - 120 mV s <sup>-1</sup> ] obtenus dans 1,0 mM ferri/ferrocyanure contenant 0,1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . (b) et (d) variation du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse des deux électrodes respectivement.....	117



<b>Figure V.7</b>	Diagrammes de Nyquist de SSF-316L et Ni(OH) <sub>2</sub> /SSF-316L obtenus dans 1,0 mM de Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> /Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup> contenant 0,1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> et une gamme de fréquence allant 100kHz à 0.1Hz.....	119
<b>Figure V.8</b>	Circuit électrique.....	119
<b>Figure V.9</b>	(a) Les voltammogrammes cycliques de Ni(OH) <sub>2</sub> /SSF-316L à différentes vitesses de balayages [5, 10, 30, 50, 70, 100, 150, 200, 300, 400,600, 800 et 1000 mV s <sup>-1</sup> ] en absence de glucose dans une solution de NaOH (0,1M). (b) les courbes de calibration du courant I <sub>p</sub> vs (V <sup>1/2</sup> ). (c) courbes de Potentiel du pic anodique (1) et cathodique (2) en fonction de ln v.....	121
<b>Figure V.10</b>	(a) Les voltammogrammes cycliques de Ni(OH) <sub>2</sub> /SSF-316L à différentes vitesses de balayage [5, 10, 30, 50, 70, 100, 150, 200, 300, 400,600, 800 et 1000 mV s <sup>-1</sup> ] en présence de 0.5 mM du glucose dans une solution de NaOH (0,1M). (b) Les courbes de calibration du courant I <sub>p</sub> vs (V <sup>1/2</sup> ). (c) Courbe de log I <sub>pa</sub> vs log v.....	123
<b>Figure V.11</b>	Voltammogrammes de SSF-316L en absence et en présence de 0,5 mM de glucose dans une solution de NaOH 0,1M avec une vitesse de balayage 50 mV s <sup>-1</sup> .....	124
<b>Figure V.12</b>	Voltammogrammes de Ni(OH) <sub>2</sub> /SSF-316L en absence et en présence de 0,5 mM de glucose dans la solution NaOH (0,1) M avec une vitesse de balayage 50 mV s <sup>-1</sup> .....	125
<b>Figure V.13</b>	Diagrammes de Nyquist de SSF-316L en absence et en présence de 0,5 mM de glucose dans une solution de NaOH (0,1 M) à une gamme de fréquence de 100 kHz à 0,1 Hz.....	125
<b>Figure V.14</b>	Diagrammes de Nyquist de Ni(OH) <sub>2</sub> /SSF-316L en absence et en présence de 0,5 mM de glucose obtenu dans 0,1 M NaOH.....	126
<b>Figure V.15</b>	Voltammogrammes cycliques de l'électrode Ni(OH) <sub>2</sub> /SSF-316L à différentes concentrations du glucose obtenu dans 0,1 M NaOH avec une vitesse de balayage 50 mV s <sup>-1</sup> .....	127
<b>Figure V.16</b>	Courbe d'étalonnage obtenue par voltammétrie cyclique.....	127
<b>Figure V.17</b>	Courbe ampérométrique de l'électrode Ni(OH) <sub>2</sub> /SSF-316L lors des additions consécutives de glucose obtenu dans 0,1 M NaOH avec un potentiel de 0,55 V.....	128

<b>Figure V.18</b>	Courbe d'étalonnage ampérométrique de Ni(OH) <sub>2</sub> /SSF-316L.....	129
<b>Figure V.19</b>	Courbe ampérométrique de Ni(OH) <sub>2</sub> /SSF-316L dans la solution de NaOH(0,1M) avec l'addition successif de Glc, UA, AA, Suc et AP.....	131
<b>Figure V.20</b>	Courbe de reproductibilité pour cinq électrodes Ni(OH) <sub>2</sub> /SSF-316L dans la solution NaOH(0,1M) avec l'ajout de 1,0 mM de glucose.....	131
<b>Figure V.21</b>	Courbe de répétabilité de l'électrode Ni(OH) <sub>2</sub> /SSF-316L dans la solution NaOH (0,1M) avec l'ajout de 1,0 mM de glucose.....	132
<b>Figure V.22</b>	Variation du courant de l'électrode Ni(OH) <sub>2</sub> /SSF-316L dans la solution de NaOH (0,1M) avec en présence de 1,0 mM du glucose pendant deux mois.....	133
<b>Figure V.23</b>	(a) Réponses du capteur Ni(OH) <sub>2</sub> /SSF-316L dans des échantillons de sérum humain et dans un échantillon standard de mêmes concentrations. (b) Ampérogrammes du capteur Ni(OH) <sub>2</sub> /SSF-316L dans NaOH 0,1 agité contenant du sérum sanguin humain.....	133

# Liste des tableaux

## Chapitre I

<b>Tableau I.1</b>	Les capteurs électrochimiques non enzymatiques à base des métaux nobles.....	25
<b>Tableau I.2</b>	Les capteurs électrochimiques non enzymatiques à base des métaux de transition.....	29

## Chapitre II

<b>Tableau II.1</b>	Composition chimique de mousse d'acier inoxydable de types 316L...	53
<b>Tableau II.2</b>	Composition chimique de mousse de nickel.....	55
<b>Tableau II.3</b>	Composition chimique de la mousse d'inconel 625.....	56
<b>Tableau II.4</b>	Les capteurs électrochimiques non enzymatiques à base de mousse de nickel et cuivre.....	60

## Chapitre III

<b>Tableau III.1</b>	Les caractéristiques des produits chimiques utilisés dans la partie expérimentale.....	70
<b>Tableau III.2</b>	La composition des solutions préparées.....	70

## Chapitre IV

<b>Tableau IV.1</b>	Composition chimique de la mousse d'inconel 625.....	88
<b>Tableau IV.2</b>	Résultats des courbes d'étalonnages du capteur Ni(OH) <sub>2</sub> /IN625F proposé à différents potentiels.....	102
<b>Tableau IV.3</b>	Comparaison de performances analytiques du Ni(OH) <sub>2</sub> /IN625F à celles des électrodes modifiées rapportées dans la littérature pour la détection du glucose.....	103
<b>Tableau IV.4</b>	Application du nouveau capteur ampérométrique pour la détection de glucose dans des échantillons de sérum sanguin humain.....	108

## Chapitre V

<b>Tableau V.1</b>	Composition chimique de la mousse SSF-316L.....	114
<b>Tableau V.2</b>	Composition chimique de la mousse de nickel (NiF).....	114
<b>Tableau V.3</b>	Les performances analytiques de Ni(OH) <sub>2</sub> /SSF-316L par rapport aux autres références bibliographiques destinées à la détection de glucose à base de mousse métallique.....	130

**Tableau V.4**      Application du glucose dans le sérum humain..... 134

*Introduction  
générale*

## **Introduction générale**

Le diabète est une maladie non transmissible, polymorphe et multidimensionnelle qui altère l'humain dans sa totalité et demeure une effraction de l'unité bio psycho sociale. Il est considéré comme l'une des maladies les plus mortelles et les plus répandues dans le monde. En effet, il serait la septième cause de mortalité. L'hyperglycémie causée par cette pathologie chronique et incurable entraîne, lorsqu'elle n'est pas traitée correctement, de graves complications souvent graves, irréversibles coûteuses et mortelles comme des comas, de nombreuses comorbidités telles que la perte de vision, l'insuffisance rénale, la rétinopathie et les accidents cardio-vasculaires, des amputations, et, par conséquent, de nombreuses hospitalisations. Les traitements que nous avons aujourd'hui à disposition, les insulines, les antidiabétiques oraux ou autres se limitent à préserver un équilibre glycémique car la guérison est loin d'être possible, pour le moment [1].

Le dernier rapport de la Fédération internationale du diabète (FID), Atlas, déclarait que 463 millions d'adultes (20-79 ans) vivaient avec le diabète et prévoyait que cette augmentation pourrait atteindre 700 millions d'ici 2045 [2].

En Algérie et selon le ministère de la santé, de la population et de la réforme hospitalière et l'office national des statistiques des nations unies à Alger, le nombre des diabétiques est passé de 0,3 % chez les sujets âgés de moins de 35 ans, à 4,1 % chez les 35 à 59 ans et à 12 % chez les plus de 60 ans. IL touche, aussi les moins de 15 ans avec 16000 nouveau cas par ans.

Devant l'ampleur des chiffres qui ne cessent de s'accroître, les efforts des chercheurs et des spécialistes se focalisent sur le développement des capteurs de détection du glucose plus performants. Ces capteurs sont classés en deux groupes : les capteurs enzymatiques de glucose (EG) et les capteurs non enzymatiques de glucose (NEG) [3].

Les capteurs EG (Les biocapteurs) sont considérés comme une solution alternative aux techniques classiques pour la détection de telle espèce qui sont généralement complexes, coûteuses, volumineuses et souvent difficiles à mettre en œuvre. Il est intéressant de noter que les capteurs de glucose actuels utilisent tous la glucose-oxydase comme composante glucosensible permettant la mesure spécifique de la molécule cible. Ces capteurs possèdent une action catalytique spécifique et une efficacité élevée, en plus de leur excellente sélectivité, sensibilité, et des conditions de mesure douces [4].

Cependant, les capteurs enzymatiques de glucose sont considérablement influencés par différentes conditions environnementales telles que le pH, la température, les produits chimiques toxiques et l'humidité, ce qui a limité leur utilisation [5,6] et a conduit à une demande

sans précédent de développement de capteurs de glucose non enzymatiques (NGS) miniaturisés, simples et hautement efficaces, stables, sélectifs, sensibles et de faible coût [7].

Ce récent développement coïncide avec l'explosion des nanosciences au début du XXIème siècle. L'électrocatalyse est une science dans laquelle les réactions considérées sont des réactions de surface : l'utilisation de catalyseurs métalliques sous différentes formes notamment sous formes de mousse permet de développer une très grande surface électroactive et ainsi d'augmenter les performances des capteurs non enzymatiques.

Les mousses métalliques arrivent aujourd'hui au stade du développement industriel ou préindustriel. Ce sont des matériaux poreux à grand taux de porosité. On distingue deux types de matériaux poreux : ceux à porosité ouverte et ceux à porosité fermée et dans les deux cas ces matériaux sont composés d'une phase fluide et d'une phase solide appelée aussi matrice. Les plus courantes sont en aluminium ou en nickel. Ce dernier a des propriétés électrochimiques très particulières et son conditionnement sous forme de mousse lui a permis de tirer le meilleur parti de ces propriétés pour s'imposer dans l'élaboration des capteurs de glucose non enzymatiques [8].

La mousse d'inconel 625 et la mousse en acier inoxydable 316L, matériaux perméables, de faible densité et de porosité très élevée, ont attiré l'attention des chercheurs et des hommes de science en raison de leurs privilèges innombrables tels que la conductivité élevée, la structure de réseau tridimensionnelle, la quantité de charge active très élevée et des sites actifs élevés, favorisant ainsi une réaction plus grande et plus rapide entre la solution de la molécule cible, le glucose dans notre cas et l'électrode.

Le présent travail de thèse s'intéresse à l'élaboration de deux capteurs de glucose non enzymatiques, l'un à base de la mousse d'inconel 625 et le second à base de la mousse en acier inoxydable, à leur caractérisation et à l'étude de leurs propriétés électrochimiques, étant donné que ces deux substrats sont très peu exploités dans le domaine de l'oxydation catalytique du glucose. Le présent manuscrit détaille ce travail via cinq chapitres.

Dans le premier chapitre, une étude bibliographique passe en revue l'évolution des capteurs électrochimiques, les mécanismes impliqués dans la détection non-enzymatique du glucose, les mécanismes d'oxydation de la molécule cible, ainsi que la littérature existante sur les nanocatalyseurs à base de métaux nobles et non nobles (de transition).

Le deuxième chapitre est une extension cruciale et enrichissante qui s'attache à présenter quelques rappels bibliographiques sur les mousses métalliques et leurs types, les différents procédés de fabrication puis s'achève par un bref rappel sur le développement des capteurs à base de mousses métalliques.

Le troisième chapitre est spécialement consacré à la partie expérimentale qui englobera une description relativement détaillée sur l'appareillage, les solvants, les réactifs utilisés, ainsi que les différentes techniques de caractérisation physico-chimiques et électrochimiques.

Le mécanisme d'activation électrochimique du capteur élaboré, les résultats de caractérisation physico-chimiques, électrochimiques, les performances électrochimiques ainsi que ceux des tests réels des deux capteurs élaborés par voltammétrie cyclique, sont présentés dans le quatrième et le cinquième chapitre. Ces résultats permettent la compréhension et la différenciation des propriétés électrochimiques des deux capteurs selon la composition métallique.

### Références bibliographiques

- [1] C. M. P. Leblanc, La mesure flash du glucose, nouvel outil d'auto surveillance du diabète, conseils à l'officine, Université de Bordeaux, Thèse de doctorat, 2019.
- [2] G. A. Naikoo, H. Salim, I. U. Hassan, T. Awan, and F. Arshad, Recent Advances in Non-Enzymatic Glucose Sensors Based on Metal and Metal Oxide Nanostructures for Diabetes Management- A Review, *Front. Chem.*, vol. 9, pp. 1–20, 2021.
- [3] N. D. Jayram, D. Aishwarya, S. Sonia, D. Mangalaraj, P. S. Kumar, and G. M. Rao, Analysis on Superhydrophobic Silver Decorated Copper Oxide Nanostructured Thin Films for SERS Studies, *J. Colloid Interf. Sci.*, vol. 477, pp. 209–219, 2016.
- [4] D. Bruen, C. Delaney, L. Florea, and D. Diamond, Glucose Sensing for Diabetes Monitoring : Recent Developments. *Sensors*, vol. 17, pp. 1866, 2017.
- [5] A. Numan, M. M. Shahid, F.S. Omar, K. Ramesh, and S. Ramesh, Facile Fabrication of Cobalt Oxide Nanograin-Decorated Reduced Graphene Oxide Composite as Ultrasensitive Platform for Dopamine Detection, *Sensors Actuators B : Chem.*, vol. 238, pp. 1043–1051, 2017.
- [6] S. Y. Tee, C. P. Teng, and E. Ye, Metal Nanostructures for Non-enzymatic Glucose Sensing, *Mater. Sci. Eng. C.*, vol. 70, pp. 1018–1030, 2017.
- [7] W. Wu, F. Miao, B. Tao, Y. Zang, L. Zhu, C. Shi, Hybrid ZnO/Graphene Electrode with Palladium Nanoparticles on Ni Foam and Application to Self-Powered Nonenzymatic Glucose Sensing, *RSC Adv.*, vol. 9, pp. 12134–12145, 2019.
- [8] P. Heritier, Matériaux métalliques avancés, Techniques de l'Ingénieur, Réf. Internet 42660, consulté 2023.



*Chapitre I*  
*Etude*  
*bibliographique*

**Introduction**

L'émergence de nouveaux capteurs de plus en plus performants, moins coûteux, simples, fiables, rapides et sélectifs, permettant de détecter divers analytes trouve son origine d'une part, dans le progrès des études scientifiques et de la nanotechnologie qui ne cesse de trouver des solutions à des dilemmes considérés auparavant comme complexes ou difficiles à résoudre. Et d'autre part, dans la combinaison des propriétés spécifiques de reconnaissance moléculaire avec l'extrême sensibilité des transducteurs optiques, électrochimiques ou thermiques.

De nos jours, le domaine des capteurs chimiques est très vaste et couvre de nombreux aspects de la physique, de la chimie analytique, de la science des matériaux, de la biochimie, de la physique des solides, de la fabrication de dispositifs, du génie électrique et même de l'analyse statistique.

Il est très intéressant de noter que, l'essor des technologies en électrochimie ainsi que l'intense activité de recherche ont offert de nouvelles opportunités pour la miniaturisation des capteurs et le développement des modificateurs d'électrodes (électrocatalyseurs) à base de nanomatériaux possédant des propriétés électroniques, catalytiques et analytiques spécifiques.

**I. Capteurs chimiques : Principe de base et généralités****I.1. Qu'est-ce qu'un capteur chimique**

Un capteur chimique est un dispositif qui traduit une information chimique, telle que la composition ou la concentration d'un échantillon à étudier, en un signal transmissible, usuellement électrique ou optique. L'information chimique peut être dérivée d'une réaction chimique d'un échantillon à analyser ou d'une caractéristique physique du système à étudier [1,2].

Les capteurs chimiques sont constitués de deux éléments essentiels montés en série (figure I.1) : une zone sélective concernant la réception, appelée également élément de reconnaissance moléculaire (couche sensible), composée d'un matériau de détection sensible à l'espèce recherchée (molécules synthétiques, enzymes, ion...etc.) [3,4], et la seconde zone constituée de transducteurs. En effet, le transducteur est le composant du capteur dont la fonction est de convertir la reconnaissance physique, chimique ou biologique de la couche sensible en un signal physique mesurable [5].

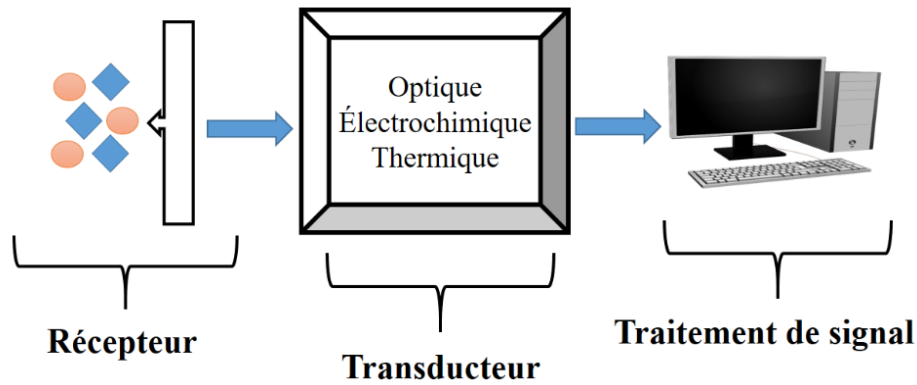


Figure I.1. Schéma de composition d'un capteur chimique

## I.2. Diverses classes de capteur chimique

Selon le type de transducteur, les capteurs peuvent être classés en trois grandes familles : les capteurs optiques, électrochimiques et thermiques présentés dans la figure I.2 [6]. Dans ce travail, la famille des capteurs électrochimiques fera l'objet de notre étude.

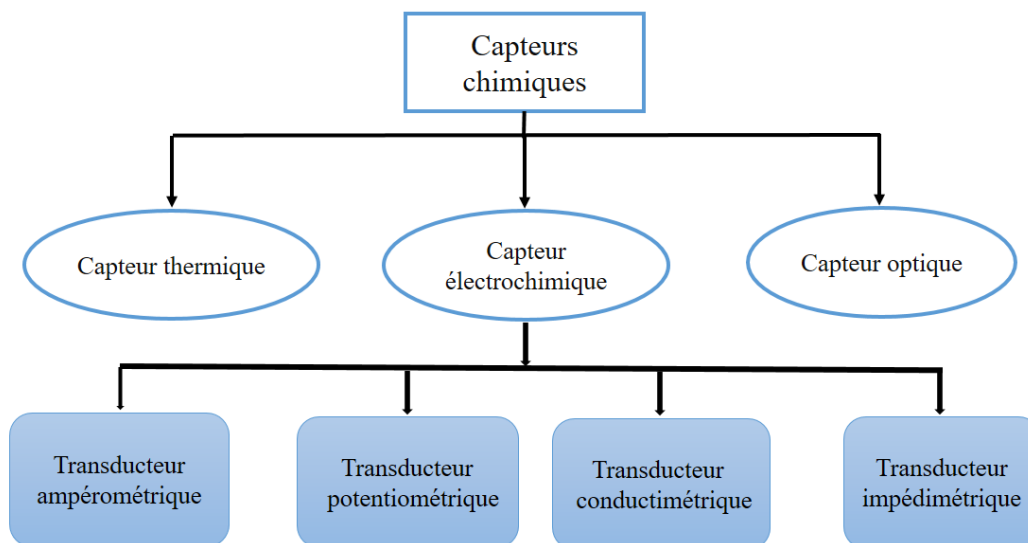


Figure I.2. Schéma de principaux types de capteur chimique

### I.2.1. Capteurs optiques

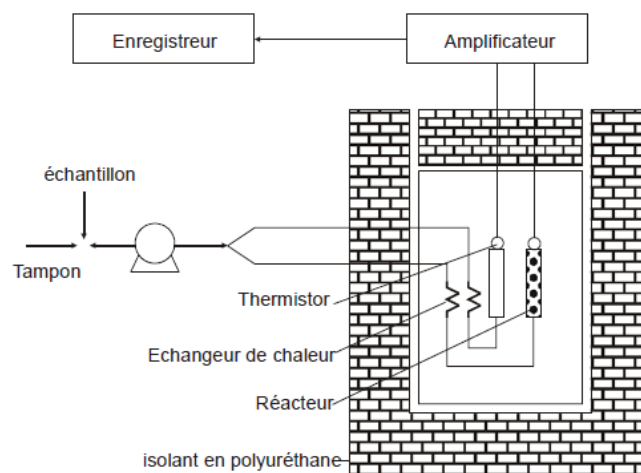
Les capteurs optiques sont apparus au cours de ces dernières années avec plusieurs dispositifs disponibles dans le commerce. Ils se sont basés sur différents phénomènes tels que la fluorescence, l'ellipsométrie, la résonance plasmonique de surface [7], le radiomarquage et les ondes évanescentes, la variation de l'indice de réfraction ou d'autres paramètres optiques.

Ce type de capteur se caractérise notamment par une bonne sensibilité, une bonne

robustesse ; un faible temps de réponse. Il est également facile à miniaturiser et capable de détecter plusieurs analytes simultanément [7].

### I.2.2. Capteurs thermiques

Le capteur thermique est le moyen préféré des réactions catalytiques car il permet d'exploiter le caractère exothermique ou endothermique d'un processus de reconnaissance (figure I.3). En particulier, les variations de température ou d'enthalpie générées par la réaction entre l'analyte et son récepteur sont mesurées à l'aide de calorimètres ou de résistances montées en pont de Wheatstone. De petites fluctuations de température sont ainsi mesurées avec une plage de  $10^{-4}$  à  $5 \cdot 10^{-2}$  °C. Il s'agit d'un mode de transduction très populaire pour les détections de types catalytiques, tels que les enzymes et les espèces résultant de la combustion de gaz inflammables [6].



**Figure I.3.** Schéma d'un capteur thermique [8]

### I.2.3. Capteurs électrochimiques

Les capteurs électrochimiques sont largement utilisés dans le secteur de la détection biochimique [9]. Le principe de la transduction électrochimique est fondé sur une réaction d'oxydoréduction entre l'espèce à détecter et le composant sensible [10]. Dans le cas des capteurs électrochimiques, le récepteur est l'électrode de travail et le potentiostat joue le rôle de transducteur et d'analyseur [11].

Il y a quatre types principaux de transducteurs électrochimiques : ampérométriques, potentiométriques, conductimétriques et impédimétriques.

#### I.2.3.1. Transducteurs ampérométriques

Les capteurs ampérométriques déterminent le courant généré par la réaction électrochimique (oxydation, réduction...) d'une substance électroactive à un potentiel imposé

[3]. Ce courant se déplace entre les deux électrodes immergées dans une solution et est fonction de la tension appliquée entre ces électrodes [12] (figure I.4). Le courant mesuré dépend de la propriété des matériaux de détection, de la composition et de la géométrie des électrodes, des concentrations des espèces électroactives et des mécanismes de transport des espèces en phase liquide (migration, convection, diffusion) [13].

Un capteur électrochimique à transducteur ampérométrique est rapide et plus sensible. De plus, il est plus précis que les capteurs électrochimiques avec transducteurs potentiométriques [14].

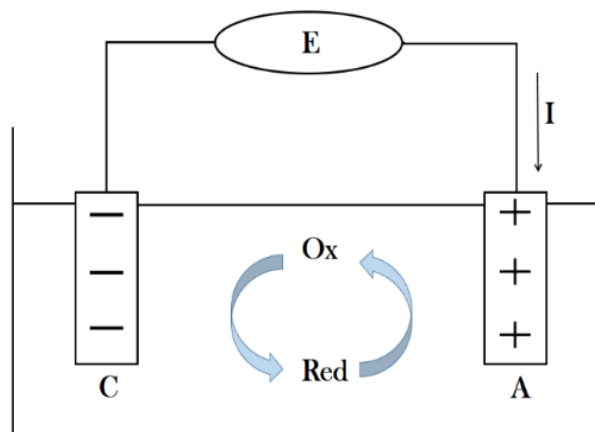
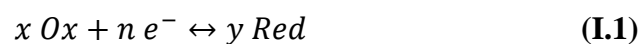


Figure I.4. Schéma d'un dispositif ampérométrique

### I.2.3.2. Transducteurs potentiométriques

La potentiométrie est une technique électrochimique qui consiste à déterminer la différence de potentiel entre une électrode de mesure et une électrode de référence [8] (figure I.5). Dans ce système, un état d'équilibre local est établi à la surface du capteur, ce qui entraîne un potentiel proportionnel au logarithme de la concentration de l'échantillon (activité) selon la loi de Nernst.

Soit la demi-réaction suivante [14] :



L'équation de Nernst s'écrit :

$$E_p = E_{\text{ox/red}}^0 + \frac{RT}{nF} * \ln \left( \frac{a_{\text{ox}}^x}{a_{\text{red}}^y} \right) \quad (\text{I.2})$$

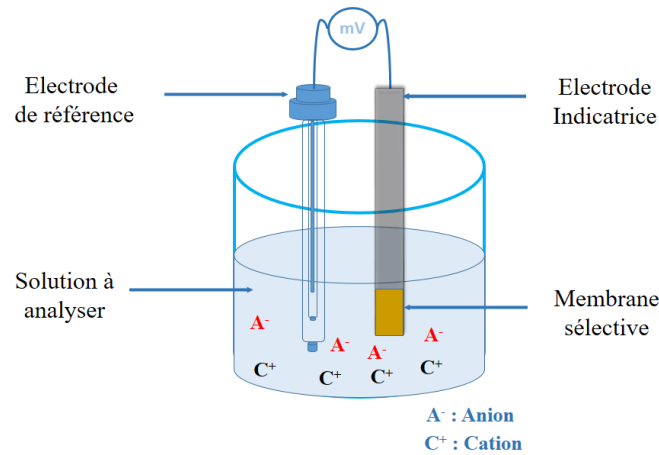
Avec :

$E_p$  : Le potentiel du couple redox ;  $E_{\text{ox/red}}^0$  : Le potentiel standard de ce couple ; R : La constante des gaz parfaits = 8,314 J mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> ; T : Température absolue en Kelvin ; n : le

nombre d'électrons transférés ;  $F$  : la constante de Faraday =  $96500 \text{ C mol}^{-1}$  ;  $\frac{a_{ox}^x}{a_{red}^y}$  : activité chimique de l'oxydant et du réducteur respectivement.

Les avantages présentés dans ce capteur [15] :

- Simple ;
- Analyse en temps réel ;
- Pas de contre-électrode nécessaire.



**Figure I.5.** Principe de fonctionnement d'un capteur électrochimique à transducteur potentiométrique

### I.2.3.3. Transducteurs conductimétriques

Les capteurs conductimétriques sont fondés sur la détermination de la conductance entre deux électrodes [4] (figure I.6), c'est-à-dire en mesurant la conductivité électrique des solutions. Cette méthode permet de déterminer les changements (consommation ou production) des espèces chargées générées à l'interface ou dans la zone entre les électrodes [5].

La conductance d'un corps est donnée par l'équation I.3 [3] :

$$G = g * A/l \quad (I.3)$$

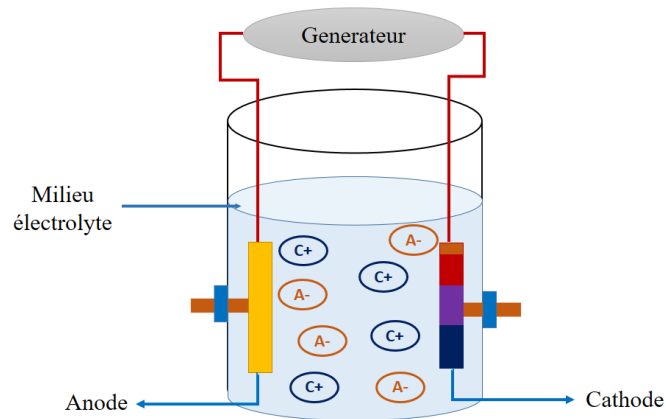
- $G$  : Conductance d'un corps ;
- $g$  : Conductivité spécifique d'un produit connu ( $\text{S.cm}^{-1}$ ) ;
- $A/l$  : Constante géométrique de la cellule (cm).

La conductance d'un électrolyte est déterminée en immergeant dans la solution une cellule de mesure comportant deux électrodes de surface  $A$  et de longueur  $l$  données [3].

Ce mode de transducteur présente des avantages :

- Très rapide ;
- Peu onéreux ;

- Ce système ne comporte pas d'électrode de référence ;
- Prête à la miniaturisation.
- Faible sélectivité et sensibilité [4].



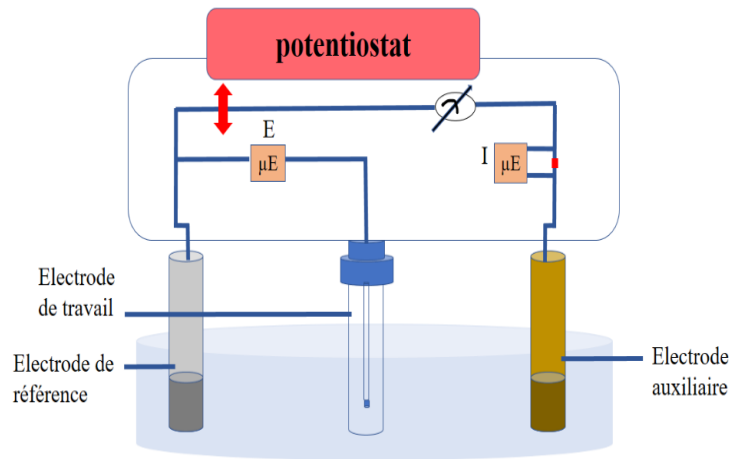
**Figure I.6.** Principe de fonctionnement d'un capteur électrochimique à transducteur conductimétrique

#### I.2.3.4. Transducteurs impédimétriques

Le principe de ce type de capteur électrochimique (figure I.7) repose sur la mesure de l'impédance d'une cellule électrochimique par la technique de spectroscopie d'impédance [12].

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique puissante qui permet d'analyser la résistance électrique spécifique d'un système. Cette méthode est sensible aux phénomènes de surface et aux modifications des propriétés d'un matériau conducteur ou semi-conducteur. En raison de ces propriétés remarquables, cette technique a été utilisée comme méthode de détection, notamment dans les applications de biocapteurs électrochimiques. Le mécanisme de fonctionnement d'un tel dispositif est basé sur le principe du contrôle des interactions biomoléculaires qui se produisent à l'interface du transducteur électronique.

En effet, au cours de la formation d'un complexe de reconnaissance entre la biomolécule de détection et l'analyte, une modification directe ou indirecte des caractéristiques électriques se produit à la surface de reconnaissance. La modification des caractéristiques électriques est contrôlée en surveillant les changements d'impédance qui en résultent sur une gamme de fréquences [14, 16].



**Figure I.7.** Schéma de principe des mesures impédimétriques

### I.3. Caractéristiques d'un capteur électrochimique

#### I.3.1. Sensibilité

La sensibilité ( $S$ ) est directement liée à la transformation du signal de sortie due à l'interaction entre l'analyseur et le récepteur [17].

La formule de la sensibilité est donnée par l'expression suivant :

$$S = \frac{\partial X}{\partial Y} \quad (\text{I.4})$$

- $S$  : Sensibilité d'un capteur ;
- $X$  : Signal de sortie d'un capteur ;
- $Y$  : Quantité de l'analyte.

Ce paramètre caractérise l'aptitude du capteur à détecter la plus petite variation de la grandeur à mesurer. C'est une caractéristique importante pour l'exploitation et l'interprétation des mesures [18].

#### I.3.2. Limite de détection

La limite de détection (LOD) est la concentration la plus faible d'une substance qui peut être détectée. LOD ne doit pas être assimilée à la sensibilité du capteur, car elle dépend de la sensibilité et de la résolution de l'instrument associé au dispositif utilisé pour mesurer le signal. La limite de détection permet de valoriser les caractéristiques combinées du capteur et du dispositif de mesure. Plus elle est basse, plus le capteur est sensible [19].

LOD est calculé par l'équation suivant :



$$LOD = 3 * \frac{SD}{S} \quad (I.5)$$

Avec : SD : l'écart type de la réponse, S : la pente.

### I.3.3. Reproductibilité

La reproductibilité d'un capteur est définie comme la capacité à produire les mêmes signaux de sortie dans différentes conditions de mesure [20]. Elle est caractérisée par l'exactitude et la précision du capteur.

### I.3.4. Répétabilité

La capacité d'un capteur à fournir le même signal de sortie pour les mêmes analytes pendant plusieurs mesures successives dans les mêmes conditions de mesure. La répétabilité est généralement déterminée par la mesure de l'écart type relatif (RSD) de plusieurs mesures avec un capteur. Un faible RSD confirme la bonne répétabilité d'un capteur [20].

### I.3.5. Sélectivité

La sélectivité c'est un paramètre plus sensible d'un capteur. La sélectivité est la capacité d'un capteur à distinguer les analytes cibles d'une variété d'interférents. L'intensité des signaux analysés obtenus à partir des analytes cibles est comparée à celle des interférents pour étudier la sélectivité du capteur a-choisi [20].

### I.3.6. Linéarité

Cette caractéristique du capteur détermine la précision de la réponse qui a été mesurée sur une ligne droite. La linéarité est obtenue à partir d'une série de mesures d'analyte avec différentes concentrations [21].

Mathématiquement, elle est représentée à l'aide de l'équation linéaire

$$Y = m C \quad (I.6)$$

- Y : Signal de sortie ;
- m : Sensibilité du capteur ;
- C : Concentration de l'analyte.

## I.4. Domaines d'utilisation des capteurs

### I.4.1. Domaine agroalimentaire

L'industrie agroalimentaire doit disposer de méthodes analytiques pour contrôler la fabrication et vérifier la composition et la qualité des produits fabriqués. Ces méthodes doivent être à la fois rapides, précises, spécifiques et rentables.

Les biocapteurs combinant un élément sélectif de reconnaissance et un transducteur, présentent ces qualités.

Les capteurs pour la détection et/ou la quantification des sucres, acides, alcools, édulcorants et acides aminés dans les aliments sont utilisés dans l'industrie alimentaire depuis plusieurs années.

Récemment, de nouvelles applications sont apparues pour l'analyse de la contamination des aliments (toxines, pesticides, résidus de médicaments, pathogènes...). Cependant, beaucoup d'efforts sont nécessaires avant que ces méthodes puissent être utilisées en routine dans ces domaines [22].

#### **I.4.2. Domaine environnementale**

La protection et la valorisation de la qualité de l'environnement est une tâche importante pour notre société. La surveillance environnementale requiert des approches complémentaires aux méthodes physico-chimiques. Dans ce contexte, les biocapteurs apparaissent comme des solutions pertinentes [23].

Des capteurs électrochimiques simples, sensibles et peu coûteux ont été utilisés pour la détermination individuelle et simultanée des métaux lourds comme  $Hg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ , and  $Zn^{2+}$  dans l'eau et  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  et  $Cu^{2+}$  dans les échantillons cosmétiques [24,25].

De plus, l'élaboration des capteurs électrochimiques pour la détection des pesticides imidacloprides dans les eaux de puits [26], et la détection des pesticides organophosphorés dans l'eau de robinet et l'eau de rivière [27].

#### **I.4.3. Domaine médical**

Les capteurs sont le pilier principal dans le domaine du diagnostic médical en raison de leurs technologies hautes et sensibles qui en font un pionnier du développement à l'heure actuelle. Certains capteurs biomédicaux peuvent être utilisés à la surface du corps c'est-à-dire sur la peau pour le monitoring ambulatoire alors que d'autres miniaturisés pouvant être incorporés dans les sous-vêtements, dans les textiles ou doivent être implantés dans le corps humain. Ces diverses technologies sont disponibles pour mesurer une grande variété de paramètres biomédicaux permettant d'évaluer la condition médicale générale d'un patient ou d'identifier des symptômes connus d'une certaine maladie. A l'exemple des capteurs de température (le thermistor et le thermocouple), des capteurs de pression, des capteurs électrocardiogrammes, des capteurs oxymètres, des capteurs du taux de respiration et des capteurs de mesure de fréquence cardiaque qui permettent la mesure de la température corporelle, la pression interne, la pression ventriculaire, pulmonaire, intracrânienne,

intraoculaire, intra-utérine, , l'observation de l'activité électrique du cœur, la mesure de la concentration en oxygène moléculaire, la mesure des maladies respiratoires et la mesure du nombre de battement par minute, respectivement.

A cela s'ajoutent les capteurs de glycémie qui occupent une place prépondérante dans la hiérarchie des capteurs médicaux et dont le rôle réside dans la détection du glucose par différentes méthodes. Il convient de citer les capteurs utilisant l'ionophorèse inversée, les capteurs optiques, les capteurs infrarouges, le glucomètre et les appareils de mesure du glucose en continu [28,29].

### **I.5. Capteurs de glycémie**

Le diabète est défini comme un problème métabolique caractérisé par une hyperglycémie « taux élevé de sucre dans le sang » en raison d'une absence de sécrétion ou de production d'insuline, ou des deux [30].

Le diabète est une réelle menace sanitaire au niveau mondial, qui ne dépend pas du statut socio-économique et qui ne connaît pas de frontières. Selon la Fédération Internationale du Diabète (FID), la prévalence estimée du diabète (type 1, type 2, gestationnel ainsi que les diabètes secondaires diagnostiqué et non diagnostiqué) chez les personnes d'âge 20 à 79 ans est passée de 151 millions (4,6 % de la population mondiale à l'époque) à 463 millions (9,3 %) aujourd'hui. En l'absence de mesures suffisantes pour faire face à la pandémie, nous prévoyons que 578 millions de personnes (10,2 % de la population) vivront avec le diabète d'ici à 2030.

Il est à noter que les personnes vivant avec le diabète sont à risque de développer un certain nombre de complications graves et potentiellement mortelles le cas de l'infarctus du myocarde, l'accident vasculaire cérébral, l'insuffisance rénale, l'amputation des jambes, la perte de la vision et des lésions nerveuses et peut augmenter le risque général de décès prématuré. De plus, Le diabète et ses complications entraînent des pertes économiques considérables non seulement pour les personnes diabétiques et leur famille, mais également pour les systèmes de santé et les économies nationales.

De ce fait, il est généralement nécessaire d'effectuer des tests de laboratoire sophistiqués pour surveiller régulièrement le taux de glucose dans le sang. Cependant, les méthodes conventionnelles de mesure présentent des limitations. C'est pourquoi, il est indispensable de développer des capteurs de glucose électrochimiques de hautes performances et d'un cout raisonnable [28,29].

Il existe deux types de capteur du glucose : les capteurs enzymatiques et les capteurs non enzymatiques.

### I.5.1. Capteurs enzymatiques de glucose

Les capteurs de glucose enzymatiques représentent une part importante dans l'industrie des biocapteurs, notamment en raison du développement continu de la glycémie.

En 1962, *Clark et Lyons* ont introduit le premier capteur du glucose enzymatique, ce capteur basé sur l'oxydation catalytique du glucose en présence d'oxygène et la consommation d'oxygène a été mesurée [31]. Puis, en 1967 *Updike et Hicks* ont développé ce type de capteur, car il a posé des problèmes de fiabilité [32]. Le premier capteur ampérométrique enzymatique de glucose a été développé en 1973 par *Guilbault et Lubrano*, dans lequel la production anodique de peroxyde d'hydrogène a été analysée au lieu du courant de réduction de l'oxygène. Depuis ces travaux, le domaine des capteurs de glucose a considérablement progressé et une technologie électrochimique de plus en plus innovante, efficace et performante est développée chaque année [31].

#### I.5.1.1. Définition des biocapteurs

Selon la définition classique de l'Union internationale de chimie pure et appliquée (UICPA), un biocapteur est un dispositif intégré récepteur-transducteur, capable de fournir des informations analytiques quantitatives ou semi-quantitatives sélectives en utilisant un élément de reconnaissance biologique (figure I.8).

Un biocapteur consiste en un biomatériau agissant comme un récepteur immobilisé en contact intime avec un transducteur physico-chimique qui convertit l'événement de reconnaissance biologique entre le récepteur et l'analyte d'intérêt en un signal exploitable. Le biocapteur est considéré comme une variante du capteur chimique avec un mécanisme de récepteur biochimique au lieu d'un mécanisme chimique [33].

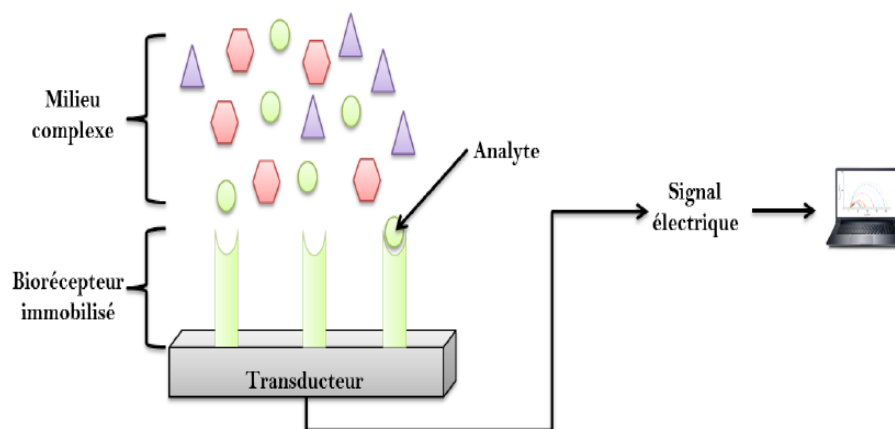


Figure I.8. Principe de fonctionnement d'un biocapteur [34]

### I.5.1.2. Enzyme : Glucose oxydase (GOx)

Les enzymes sont des protéines catalytiques à structure très complexe, composées d'acides aminés formant des chaînes reliées par des liaisons peptidiques [35] et présentant une excellente spécificité pour certaines structures moléculaires (substrats) (ce sont les produits les plus couramment utilisés et commercialisés) [36]. Les enzymes jouent le rôle de biocatalyseur et assurent le déroulement de toutes les réactions métaboliques [35].

Le mécanisme enzymatique se déroule en quatre étapes :

- Diffusion des réactifs dans le milieu ;
- Reconnaissance enzyme- substrat ;
- Mécanisme catalytique ;
- Expulsion des produits [37].

Parmi les différents types d'enzymes, la glucose oxydase (GOx) est la plus communément employée pour l'oxydation du glucose. Il s'agit d'une glycoprotéine extraite d'un champignon : *Aspergillus niger* contenant de la flavine et présentant une spécificité extrême pour le substrat D-glucose.

En effet, cette enzyme catalyse l'oxydation du  $\beta$ -D-glucose en gluconolactone et en peroxyde d'hydrogène (Figure I.9) qui sont ensuite transformés spontanément en acide gluconique et en eau, respectivement [45, 39,40].

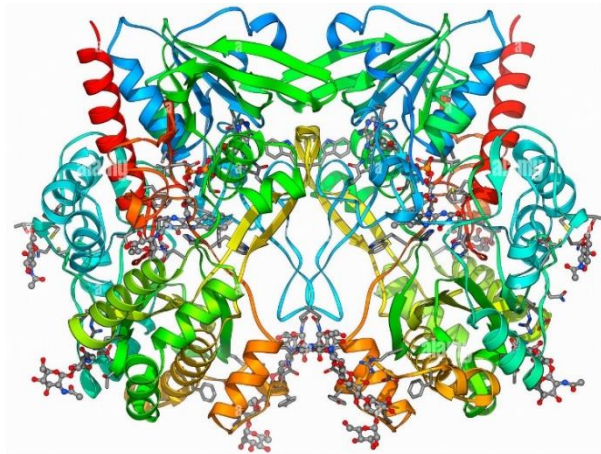


Figure I.9. Représentation du glucose oxydase (GOx)

### I.5.1.3. Présentation de la molécule de glucose

Le glucose est un élément nutritif clé du métabolisme biologique. C'est un monosaccharide qui appartient à la famille des aldohexoses (figure I.10). Il se présente sous la forme d'une poudre blanche possédant une saveur sucrée, de formule chimique  $C_6H_{12}O_6$ . En outre, il possède une masse moléculaire de 181.2 g/mol et constitue un composé essentiel pour

les applications médicales, biotechnologiques, alimentaires et environnementales. Par conséquent, la mesure de ce paramètre joue un rôle important dans le diagnostic clinique, la protection de la santé et le contrôle du diabète ou de l'hypoglycémie.

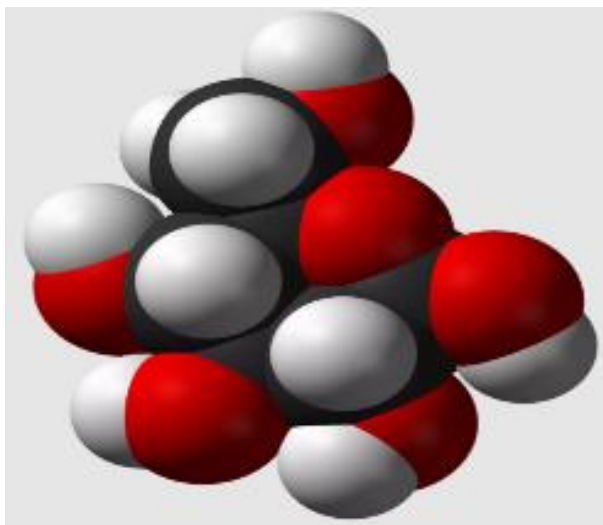


Figure I.10. Présentation de la molécule de glucose

#### I.5.1.4. Mécanisme de mutarotation du glucose

Il existe deux formes de glucose anomériques différentes pouvant passer de l'une à l'autre par un mécanisme de mutarotation. On appelle mutarotation la réaction correspondant à la mise en solution du glucose à l'équilibre, on obtient un mélange des deux stéréoisomères : l'anomère  $\alpha$  et l'anomère  $\beta$ , qui ne diffèrent que par la position d'un des groupements OH. Le terme mutarotation introduit par *Lowry* en 1899.

La réaction de mutarotation du glucose est présentée dans la figure I.11. Le passage d'une forme anomérique vers l'autre s'effectue par l'intermédiaire d'une forme aldéhyde. Cette forme aldéhyde intermédiaire peut, comme c'est le cas pour le glucose, générer en plus des formes pyroniques, des furanoses [41].

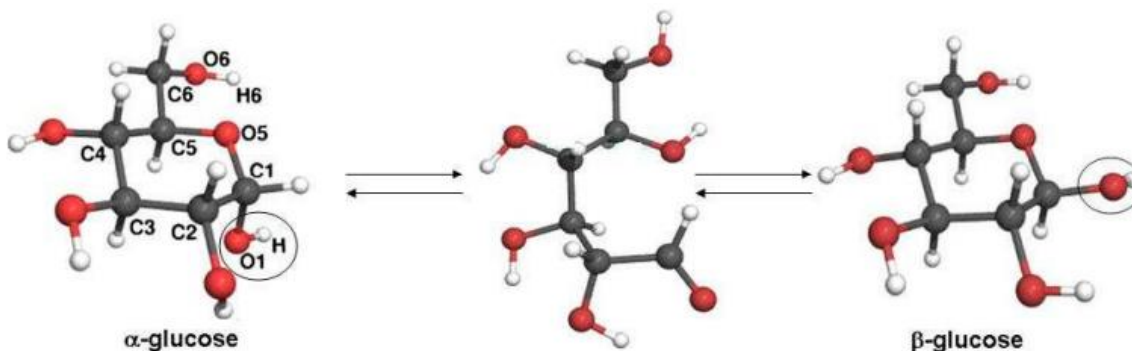


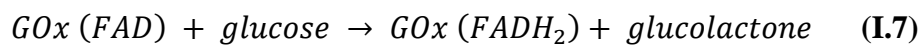
Figure I.11. Mécanisme de mutarotation du glucose [41]

Le mécanisme de mutarotation du glucose se fait par quatre étapes :

- 1) Protonation de l'atome d'oxygène O<sub>5</sub>
- 2) Rupture de la liaison O<sub>1</sub>-H
- 3) Rupture de la liaison O<sub>5</sub>-C<sub>1</sub>
- 4) Reformation du cycle.

#### I.5.1.5. Mécanisme d'oxydation enzymatique du glucose

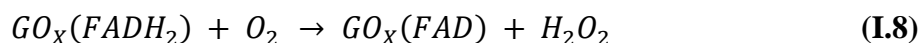
Les capteurs enzymatiques utilisent certaines enzymes comme récepteurs pour la détection du glucose par exemple la glucose oxydase (GOx), cette dernière est le composant principal catalytique utilisé dans les biocapteurs enzymatiques [31]. En 1992, *wilson* et *turner* ont décrit la glucose oxydase comme «l'enzyme idéale» pour l'oxydation du glucose, en raison de sa sélectivité, de sa sensibilité et de sa stabilité relativement élevées [42]. La réaction de biocapteur à base de la GOx implique la réduction du groupe flavine (FAD) dans l'enzyme (Gox (FAD)) [43]. La flavine adénine dinucléotide (FAD) est un cofacteur et le centre d'oxydoréduction [44]. FAD est réduit en FADH<sub>2</sub> lors de l'interaction avec le glucose (Gox (FADH<sub>2</sub>)), produisant ainsi le produit d'oxydoréduction de la glucolactone, comme présenté dans l'équation suivant [31] :



Comme le centre actif FAD se trouve dans les profondeurs de l'enzyme, le transfert d'électrons vers le centre actif est donc un facteur limitant majeur, ce qui explique la complexité des mécanismes de transfert d'électrons.

Trois approches permettent d'oxyder le centre réduit du FADH<sub>2</sub> (Figure I.12) :

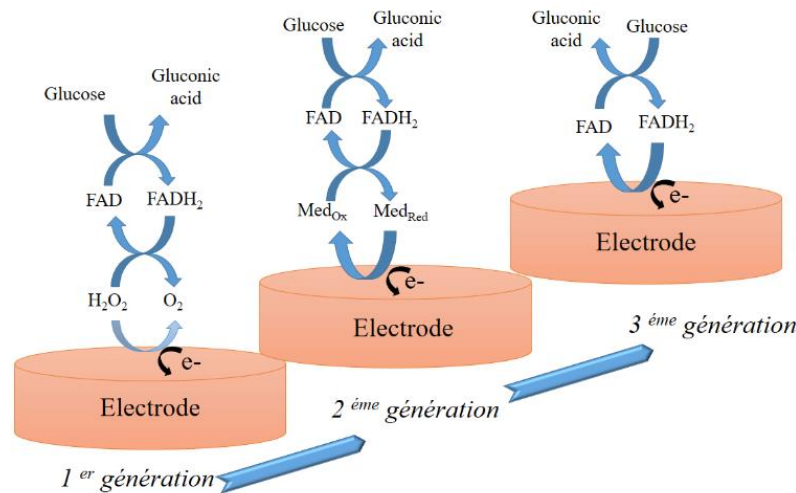
Les biocapteurs ampérométriques du glucose de première génération utilise l'oxygène O<sub>2</sub> comme accepteur d'électrons et la concentration de glucose était déterminée par la consommation d'oxygène et la libération de peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) [45], comme le montre de l'équation suivant [31].



En raison du problème majeur de la dépendance à l'oxygène observé dans les capteurs de glucose enzymatiques de première génération. Les chercheurs ont développé des capteurs de deuxième génération, une approche très efficace pour augmenter le taux de transfert d'électrons des biocapteurs basés sur des médiateurs rédox synthétiques [43], qui réagit directement avec l'enzyme glucose oxydase. Les dérivés du ferrocène et le ferrocyanure ont été

utilisés comme médiateurs artificiels. Ces espèces ont remplacé l'oxygène dans les capteurs de première génération [46].

La troisième génération de capteurs de glucose enzymatiques est intéressante car elle implique un transfert direct d'électrons entre l'enzyme et l'électrode, sans utiliser de médiateurs naturels ou synthétiques [46].



**Figure I.12.** Mécanisme d'oxydation enzymatique du glucose [47]

#### I.5.1.6. Appareil d'auto surveillance du glucose

Les méthodes conventionnelles de diagnostic des maladies consistent à prélever des échantillons de sang ou d'urine et à les analyser en laboratoire. Ce type de test est loin d'être idéal, car il est très coûteux, doit être effectué par un personnel qualifié dans un laboratoire et nécessite plusieurs heures. Les patients seront moins intimidés s'ils ont accès à une technologie plus simple qui leur permet d'être diagnostiqués plus facilement et à moindre coût dans un lieu plus accessible, comme le cabinet d'un médecin ou même à domicile. En outre, ces progrès se traduiront par des avantages en termes de coûts pour les hôpitaux et les prestataires de soins de santé [48].

- **Glucomètre**

C'est un dispositif révolutionnaire en matière de test du taux de glycémie comprenant un lecteur de glycémie avec des bandelettes et des lancettes (Figure I.13). En effet, le patient se pique le bout du doigt avec la lancette et extrait une petite goutte de sang qu'il va déposer sur une bandelette préalablement insérée dans le lecteur. La goutte de sang va remonter par capillarité dans la bandelette et quelques secondes plus tard, le lecteur affiche la glycémie (en général en g/L) [49].

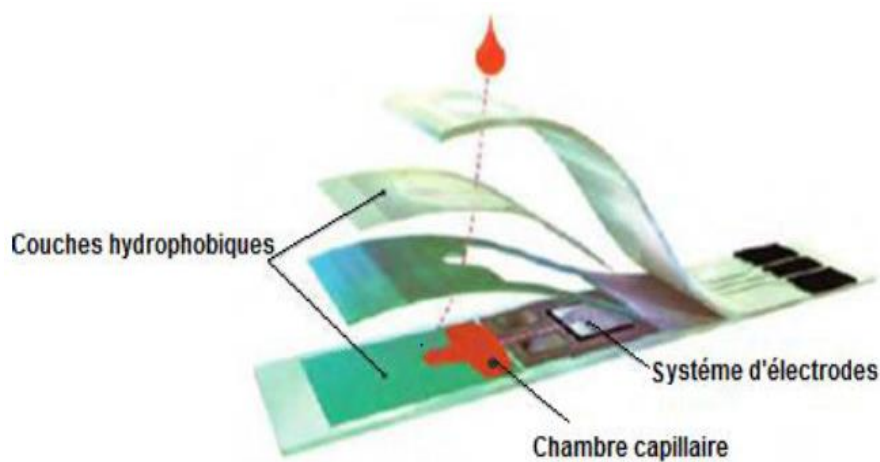


En effet, le sang déposé sur la bandelette déclenche une réaction d'oxydation du glucose sanguin par la glucose-oxydase, contenue dans la bandelette. Les électrons libérés suite à l'oxydation du glucose agissent sur un composé colorimétrique, entraînant un changement de couleur de cette bandelette proportionnelle à la valeur de la glycémie. Une fois la bandelette introduite dans le lecteur, cette couleur est interprétée et l'appareil affiche ainsi le taux de glucose du patient [50].



**Figure I.13.** Mesure de taux de glycémie par un glucomètre portable

Par ailleurs, chaque bandelette (figure I.14) est constituée d'un système d'électrodes (Electrode de travail, de référence, et parfois une contre électrode) et d'une membrane hydrophobique. L'électrode de travail est recouverte par une couche sensible, contenant les enzymes, les médiateurs redox, un stabilisateur d'enzyme, et une membrane semi-perméable.



**Figure I.14.** Coupe transversale d'une bandelette commerciale pour l'auto-surveillance de la glycémie [50]

- **Capteurs FreeStyle Libre**

Les lecteurs FreeStyle Libre fonctionnent également avec les électrodes (des bandelettes) de dosage de glycémique et de cétonémie Freestyle Optium, cela permet au patient d'utiliser les différentes méthodes de suivi avec un seul et même appareil (figure I.15).

Actuellement, il existe deux types de systèmes mesurant le glucose interstitiel : les CGM (Continuous Glucose Monitoring) et les FGM (Flash Glucose Monitoring). Avec un système CGM, le patient a un capteur implanté en sous-cutané qui mesure de manière continue le taux de glucose interstitiel, les données sont recueillies par un émetteur qui les envoie à un récepteur (lecteur/Smartphone/pompe à insuline). La transmission des informations se fait en continu. Ces dispositifs nécessitent une calibration manuelle réalisée par le patient.

Cependant, un système FGM présente lui aussi un capteur qui mesure en continu, un émetteur et un récepteur. Ce système se caractérise par le regroupement du capteur et de l'émetteur en un seul élément, la calibration du système est faite de manière industrielle lors de la fabrication et la transmission entre l'émetteur et le récepteur est dite « flash » car elle ne se fait pas en continu comme dans le cas des CGM mais il faut scanner le capteur pour recueillir les données mesurées en continu [49].



**Figure I.15.** Lecteur FreeStyle Libre

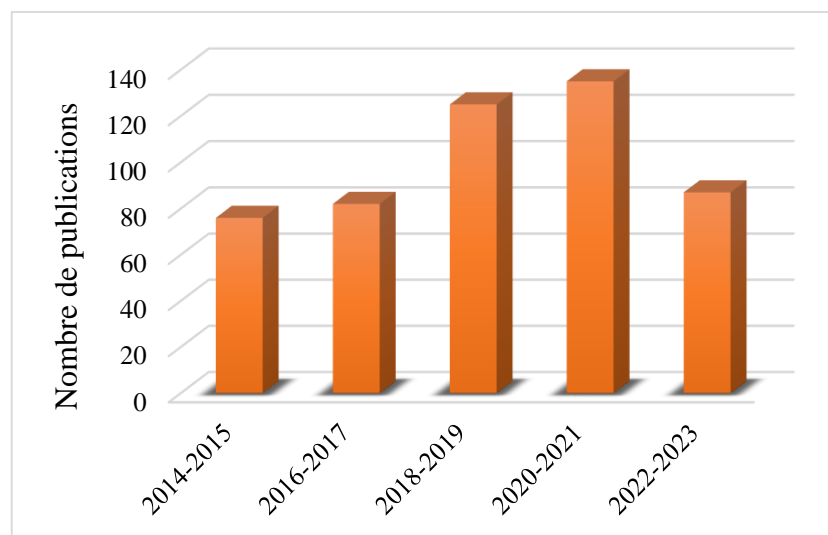
### **I.5.2. Capteurs non enzymatique de glucose**

Au cours des cinq dernières décennies, les capteurs de glucose enzymatiques ont dominé la recherche de la détection du glucose. Cependant, ces capteurs présentent un certain nombre d'inconvénients qui limitent leur développement, par exemple les procédures compliquées d'immobilisation des enzymes, les conditions de fonctionnement critiques tels que la température, l'humidité, le pH et l'instabilité chimique. En outre, ce type de capteurs a une durée

de conservation courte en raison de la nature intrinsèque des enzymes et n'est généralement autorisé que pour un usage unique [51]. Pour pallier les limites des capteurs de glucose enzymatiques, de nombreuses recherches se sont concentrées, ces dernières années, sur le développement des capteurs de glucose non enzymatiques en recourant aux nouvelles approches innovantes introduites par la nanoscience et la nanotechnologie.

Les capteurs électrochimiques non enzymatiques sont des capteurs à base de différents nanomatériaux tel-que les métaux nobles, les métaux de transition, d'oxydes métalliques, de mousses métalliques, ou à base de matériaux carbonés tels que les nanotubes de carbone, le graphène...etc.

A l'heure actuelle, plusieurs chercheurs ont développé les capteurs non enzymatiques pour la détection du glucose (figure I.16), en raison de leurs capacités uniques à améliorer le transport de masse et les performances de détection (la sensibilité, la sélectivité etc.) et à augmenter la surface électroactive.



**Figure I.16.** Nombre des articles publiés pour les capteurs non enzymatiques du glucose dans la base de données « Scopus »

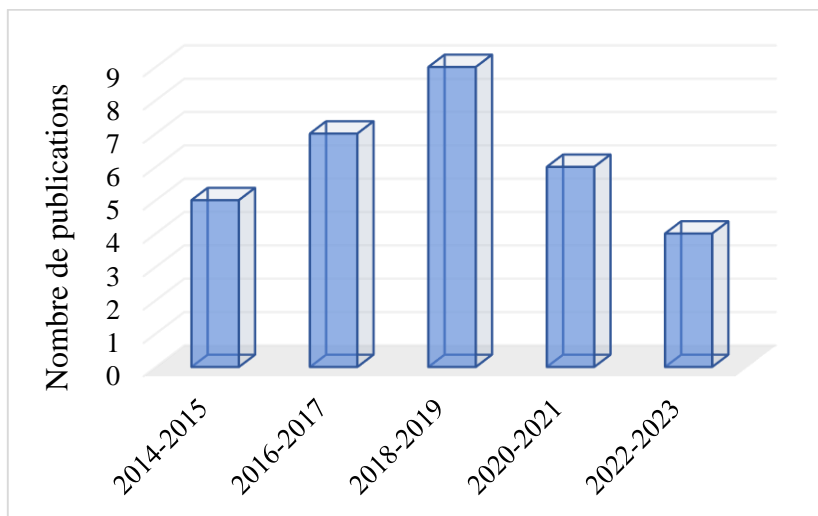
### **I.5.2.1. Matériaux utilisés dans la fabrication des capteurs non enzymatique de glucose**

#### **I.5.2.1.1. Capteurs non enzymatiques de glucose à base des métaux nobles**

Les matériaux à base de métaux nobles tels que le platine, l'or et le palladium ont été utilisés, ces dernières années pour la fabrication des capteurs de glucose non enzymatiques en raison de leur excellente activité électrocatalytique et de leur facilité de modification [52].

Le platine est le matériau catalytique de référence pour toutes sortes de réactions, notamment en électrocatalyse, que ce soit en anode ou en cathode. C'est aussi l'électrocatalyseur (supporté ou non) [53], le plus utilisé pour la détection non enzymatique du

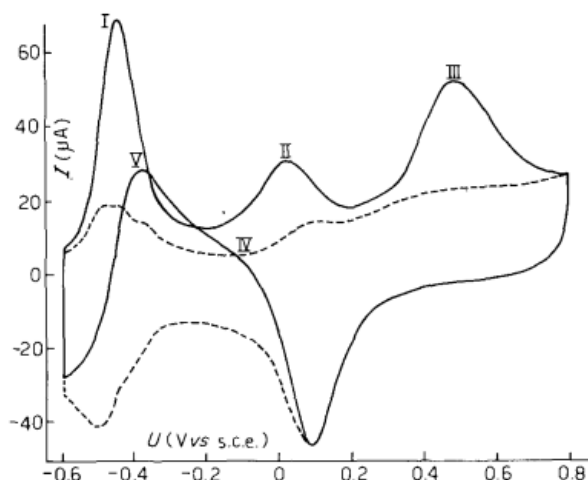
glucose dont le sondage est présenté dans la figure I.17, en raison de ses excellentes performances catalytiques et de sa bonne stabilité [54].



**Figure I.17.** Nombre des articles publiés pour les capteurs non enzymatiques à base de platine dans la base des données « Scopus »

En ce qui concerne le mécanisme d'oxydation électrochimique du glucose sur l'électrode de platine, *Vasil'ev et al.* ont démontré que le voltammogramme cyclique du glucose présente trois pics d'oxydation lors du balayage anodique (figure I.18) qui correspondent à trois régions distinctes [55].

- La première région (I) est appelée la région de l'hydrogène correspondant au potentiel 0,15 V - 0,3 V par rapport à la ERH (électrode réversible à hydrogène). Cette région est caractérisée par la déshydrogénation du glucose au niveau de l'atome de carbone 1 hémiacétalique (C1) et l'adsorption de la molécule de glucose sur la surface du platine [55].
- La deuxième région (II) correspondant au potentiel 0,4 V et 0,8 V vs. ERH, présente la région de la double couche où les espèces réactives  $\text{OH}_{\text{ads}}$  sont formées sur la surface de l'électrode Pt. Dans cette région, le glucose adsorbé subit une réaction d'oxydation supplémentaire en glucono- $\delta$ -lactone, éventuellement à des potentiels inférieurs au potentiel d'oxydation thermodynamique du glucose, comme le prévoit le modèle IHOAM [54].
- La troisième région (III) correspondant au potentiel plus positif que 0,8 V vs. ERH, est appelée la région d'oxyde où la surface de platine (Pt) est oxydée en PtO. L'oxydation du glucose devient contrôlée par diffusion, ce qui suggère une oxydation directe du glucose sur le film d'oxyde, plutôt que de subir une réaction liée à la surface [54].

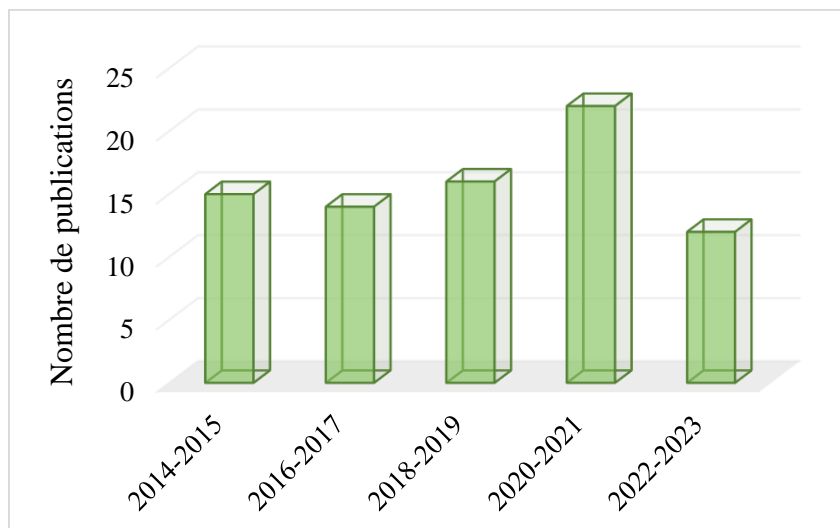


**Figure I.18.** Voltammogramme cyclique de l'oxydation du glucose sur l'électrode de platine [56]

De nombreux travaux se sont intéressés à l'élaboration de capteurs non-enzymatiques à base de platine pour la détection du glucose. En effet, diverses formes de platine ont été élaborées et étudiées c'est le cas des nanoparticules de platine [57], des macroporeux de platine [58], des nanofleurs de platine [59], et des nanotubes de platine [60]. Les résultats ont montré que ces électrodes sont prometteuses pour la fabrication des capteurs de glucose non enzymatiques mais elles perdent l'activité catalytique à cause de l'accumulation d'intermédiaires chimisorbés lors du processus d'oxydation du glucose. Cette limitation critique empêche l'application directe du Pt dans la fabrication de capteurs de glucose.

Pour remédier à cette limitation, plusieurs chercheurs [61-63] ont synthétisé par la méthode d'électrodéposition des matériaux bimétalliques à base de Pt et ont conclu que le Pt bimétallique possède non seulement une efficacité catalytique supérieure à celle du Pt monométallique vis-à-vis de l'oxydation de glucose mais présente également des caractéristiques synergiques distinctes et offre des électrodes aux propriétés électroniques et catalytiques hautement souhaitables et une bonne sélectivité, grâce à sa structure attractive et sa grande surface active.

L'or est un matériau d'électrode largement étudié (figure I.19), présentant une activité électrocatalytique élevée pour l'oxydation du glucose. Il se caractérise par un courant d'oxydation du glucose élevé dans des conditions neutres ou alcalines par rapport aux autres métaux nobles [64] et a une meilleure sélectivité que le platine vis-à-vis du glucose [63].

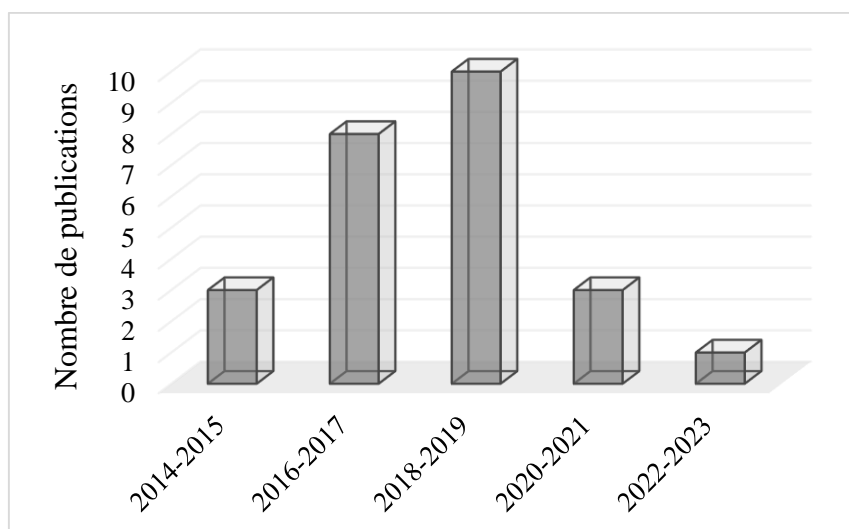


**Figure I.19.** Nombre des articles publiés dans la base de données « Scopus » pour les capteurs non enzymatiques de glucose à base d'or

Des nanostructures d'or (Au) de différentes morphologies [65-68] ont été testées dans la détection du glucose. Les études expérimentales ont montré que les nanoparticules d'or (AuNPs) présentent une bonne conductivité, une grande biocompatibilité, une taille nanométrique contrôlable et une excellente activité catalytique par rapport à l'oxydation du glucose ce qui a conduit à l'utilisation large de ces électrocatalyseurs dans la fabrication de capteurs électrochimiques de glucose [69].

Le palladium (Pd) est un autre métal noble approprié pour développer des capteurs de glucose non enzymatiques, comme le montre la figure I.20, en raison de ses caractéristiques exceptionnelles : sa biocompatibilité, son activité électrocatalytique élevée pour l'électrooxydation du glucose à un potentiel inférieur, ainsi que sa capacité antipoison [70].

De multiples études expérimentales ont été effectuées sur les nanoparticules de Pd (NPs) [71,72] et les alliages bimétalliques à base de palladium (Pd) [73-75]. Ils ont montré que ces capteurs fabriqués présentent une bonne activité électrocatalytique pour l'oxydation du glucose en raison de la grande surface spécifique et à l'effet synergique et que la réactivité, la stabilité et les performances de détection des capteurs à base de nanoparticules de Pd peuvent être affectées par des agglomérations qui peuvent se produire au cours de leur synthèse.



**Figure I.20.** Nombre des articles publiés dans la base de données « Scopus » pour les capteurs non enzymatiques de glucose à base de palladium

Les performances analytiques des catalyseurs étudiés pour l'oxydation non enzymatique du glucose à base des métaux nobles sont présentées dans le tableau I.1.

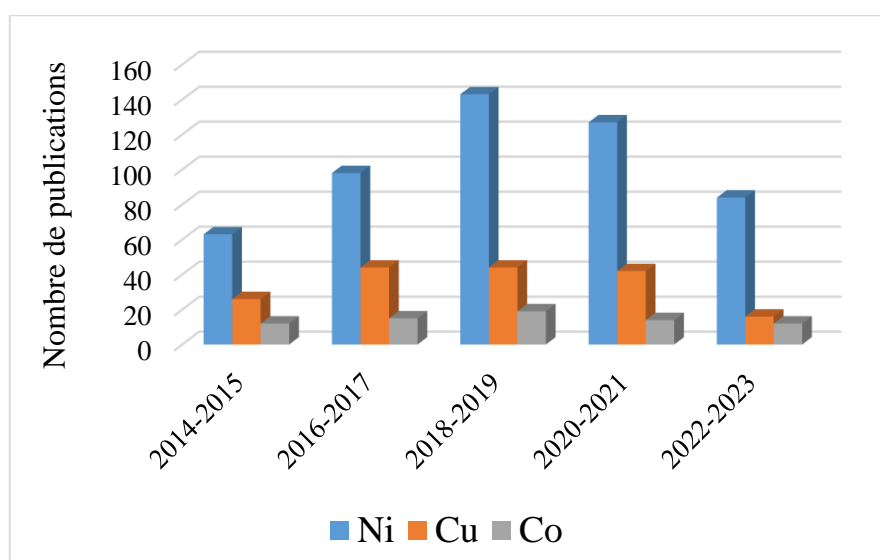
**Tableau I.1.** Les capteurs électrochimiques non enzymatiques à base des métaux nobles.

Electrode	Electrolyte support	LOD ( $\mu\text{M}$ )	Linéarité (mM)	Sensibilité ( $\mu\text{A}\cdot\text{mM}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Réf
Pt NPs-MWCNTs/GCE	NaOH (0,1M)	-	1,0 – 26,5	-	[57]
Porous Pt / Pt-disk	PBS (0,05M)	-	-	25,2	[58]
Pt nanoflower/MWNTs/GE	PBS (0,1 M)	-	1,0 – 7,0	11,06	[59]
Pt NTAEs	PBS (pH=7,4)	1,0	2,0 - 14	0,1	[60]
Pt/Au/BDD electrode	PBS (0,1 M)	6,5	0,01 – 7,5	-	[61]
Pt-Pd NFs/SPGFE	PBS (0,1 M)	-	0,0 – 16	48,0	[62]
PtNi-BDD electrode	PBS (0,01 M)	0,5	2,0 - 12	110,4	[63]
Au NTA/Au	PBS (pH=7,4)	10	1,0 – 42,5	1,13	[65]
Au nanoporous/GCE	PBS (0,1 M)	3,0	1,0 - 18	20,1	[66]
MPTS-nAuE	PBS (0,1 M)	0,05	0,0 – 8,0	179	[67]
Gold micropillar array	PBS (10 mM)	60	0,5 – 9,0	13,2	[68]
Pd NPs/ graphene-nafion/GCE	NaOH (0,1M)	1,0	0,01 – 5,0	-	[71]
PdNPs-GNPs/MWCNTs/GCE	NaOH (0,1M)	8,0	0,025-10 - 10-100	83,0 - 52,9	[72]
Pd-Pt core-shell NCs	NaOH (0,1M)	41,1	0,3 ~ 6,8	170	[73]
Pd-CoCNTs/GCE	NaOH (0,1 M) + NaCl (0,1 M)	1,0	0,01–2,4	75,4	[74]
Pd-Mn/rGO	NaOH (0,1M)	1,25	0,0161 – 1,152 1,152 – 4,875	52,16 22,55	[75]

### I.5.2.1.2. Capteurs non enzymatiques de glucose à base des métaux de transition

Les métaux de transition constituent une grande partie du tableau périodique. Ils composent essentiellement le bloc d. Ils possèdent des propriétés mécaniques, électriques et magnétiques remarquables qui sont utilisées dans la vie quotidienne (fer, cuivre, zinc, nickel, etc.). Ils ont une chimie extrêmement riche, de multiples degrés d'oxydation, de nombreux types de liaison, des complexes moléculaires de structures très variables. Ils forment de nombreux alliages entre eux et avec d'autres métaux.

Dans le domaine des capteurs électrochimiques non enzymatiques, les chercheurs utilisent certains métaux de transition (Figure I.21) comme le nickel (Ni), le cuivre (Cu), et le cobalt (Co), pour développer des capteurs destinés à la détection non enzymatique du glucose [76,77].



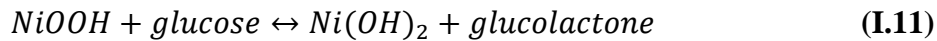
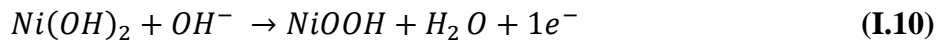
**Figure I.21.** Nombre des articles publiés dans la base de données « Scopus » pour les capteurs non enzymatiques de glucose à base des métaux de transition

- **Capteurs non enzymatique de glucose à base de Nickel**

Le nickel (Ni) est souvent utilisé dans les études de quantification du glucose en raison de sa faible toxicité, de son abondance, de son faible coût et de sa grande activité électrocatalytique pour l'oxydation du glucose.

Ces derniers temps, de nombreuses études se sont portées sur le développement des capteurs non enzymatiques à base de nickel (Figure I.21). *Fleishmann et al.* [78] et *Huagui Nie et al.* [79] ont montré que le mécanisme de la réaction d'oxydation de glucose en glucolactone en milieu alcalin était favorisé par le couple redox  $\text{Ni}^{+3}/\text{Ni}^{+2}$ , et qui peut être représenté simplement par les équations suivantes :



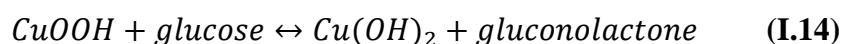
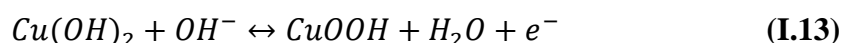


Des chercheurs se sont intéressés à l'étude des nanoparticules de nickel (Ni NPs) sur CNT/MoS<sub>2</sub> (CNT : carbone nanotubes, MoS<sub>2</sub> : disulfure de molybdène) [80] et sur les feuilles de nano-oxyde de graphène réduit (rGO) [81], dans l'oxydation directe du glucose. Ils ont trouvé que les capteurs élaborés possèdent une activité électrocatalytique élevée vis-à-vis de l'oxydation du glucose et de très bonnes performances.

Des structures bimétalliques à base de nickel [82-84], des oxydes bimétalliques [85], et des oxydes de nickel [86,87] ont été synthétisées par différentes méthodes d'élaboration (l'électrodéposition, hydrothermique, Co-précipitation) pour développer de nouveaux capteurs non enzymatiques du glucose. Ces électrodes ont montré que leurs performances de détection étaient supérieures à celles des capteurs à base de monométalliques.

- **Capteurs non enzymatique de glucose à base de cuivre**

Les matériaux à base de cuivre sont également des matériaux catalytiques très populaires et largement utilisés pour l'oxydation de glucose en raison de leur faible coût, de leur non-toxicité et de leur haute activité électrochimique (Figure I.21). Ces électrodes sont similaires aux électrodes en nickel. En ce qui concerne le mécanisme d'oxydation de glucose, *Fleischmann et al.* [78] ont affirmé que la transition Cu(II)/Cu(III) se produit à des potentiels de 0,65 V par rapport à l'électrode de référence calomel saturé (ECS) dans la solution KOH de concentration 0,1 M. Par exemple pour l'oxydation de glucose en milieu alcalin, le Cu(II) sous forme Cu(OH)<sub>2</sub> est d'abord oxydé en Cu(III) sous forme de CuOOH ; le Cu(III) catalyse l'oxydation du glucose pour générer le gluconolactone tandis que le Cu(III) est réduit en Cu(II) sous forme de CuO ou Cu(OH)<sub>2</sub>. Ce mécanisme est présenté dans les équations suivantes [88] :



De multiples études expérimentales ont été effectuées sur les différentes formes de nanostructures de cuivre comme par exemple les nanoparticules de cuivre [89], les nanofils de cuivre [90], les nanobelts de cuivre [91], les nanocouches de cuivre [92], élaborées par différentes méthodes. Ils ont conclu que ces électrocatalyseurs améliorent considérablement l'activité électrocatalytiques vis-à-vis du glucose en raison de l'augmentation de la surface active.

Récemment, plusieurs travaux ont été consacrés à l'étude des alliages cuivriques [93,94] et des nanocomposites à base de cuivre [95]. Il a été démontré que ces catalyseurs présentent une activité électrocatalytique pour l'oxydation de glucose en raison de l'effet synergétique de ces alliages et que les nanocomposites présentent une très bonne sensibilité par rapport aux alliages.

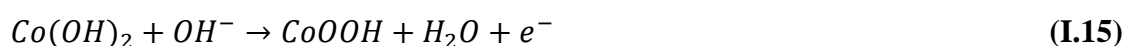
De plus, les oxydes de cuivre de différentes morphologie [96,97] et l'hydroxyde de cuivre  $(\text{CuOH})_2$  sous forme dendritique [77] ont été fabriqués par diverses techniques (l'électrofilage, la calcination, l'électrodéposition) et testés dans l'oxydation de glucose. Les résultats obtenus ont prouvé que ces capteurs proposés manifestent des performances électrocatalytiques meilleures pour l'oxydation du glucose.

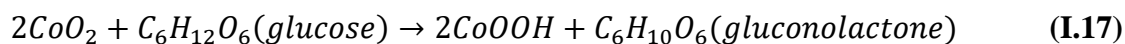
- **Capteurs non enzymatique de glucose à base de cobalt**

En outre, les matériaux à base de cobalt sont également populaires dans le domaine des capteurs non enzymatiques pour la détection du glucose en raison de leur faible coût, de leur respect de l'environnement et de leur excellente conductivité [98] (figure I.21).

Le cobalt électrochimiquement est très différent des deux métaux de transition précédents (Nickel et le cuivre), et le mécanisme de réaction est légèrement plus complexe [99], car diverses formes de différents états d'oxydation existent dans les solutions alcalines, notamment  $\text{Co}^{\text{II}}\text{O}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}^{\text{III}}\text{OOH}$ ,  $\text{Co}^{\text{IV}}\text{O}_2$ . Cela explique les nombreux pics redox observés dans le voltammogramme cyclique du cobalt en solution alcaline impliquant la transition de  $\text{Co}(0)/\text{Co}(\text{II})$ ,  $\text{Co}(\text{II})/\text{Co}(\text{III})$ ,  $\text{Co}(\text{III})/\text{Co}(\text{IV})$  [54].

Wang *et al.* [100], ont élaboré un capteur non enzymatique à base des nanoparticules d'hydroxyde de cobalt  $\text{Co}(\text{OH})_2$  NPs déposées uniformément sur un substrat de tissu de carbone flexible ( $\text{Co}(\text{OH})_2@\text{CC}$ ) par électrodéposition. Ils ont montré que le mécanisme d'oxydation du glucose en gluconolactone est donné par les équations suivantes :





Plusieurs chercheurs ont élaboré différentes nanostructures de cobalt tels que : les nanofils de l'oxyde de cobalt ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) [101], les nanoplaquettes de  $\text{CoOOH}$  [102], les nanofibres de l'oxyde de cobalt ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) [103] et les nanostructures de l'oxyde de cobalt ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) [104] pour la détection non enzymatique du glucose. Ils ont conclu que les nanoplaquettes de  $\text{CoOOH}$  présente une très bonne performance pour la détection du glucose par rapport aux nanofils et aux nanofibres de l'oxyde de cobalt en raison de la croissance directe et aux caractéristiques auto-portées des nanoplaquettes de  $\text{CoOOH}$  sur un substrat conducteur.

Les performances analytiques des catalyseurs étudiés pour l'oxydation non enzymatiques du glucose à base des métaux de transition sont présentées dans le tableau I.2.

**Tableau I.2.** Les capteurs électrochimiques non enzymatiques à base des métaux de transition.

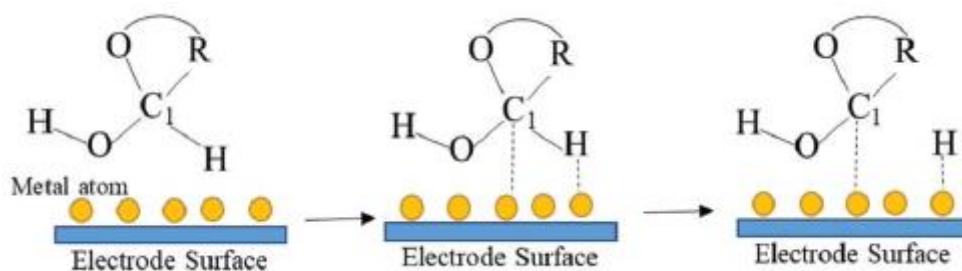
Electrode	Electrolyte support	LOD ( $\mu\text{M}$ )	Linéarité (mM)	Sensibilité ( $\mu\text{AmM}^{-1}\text{cm}^{-2}$ )	Réf
CS-RGO-NiNPs	NaOH (0,1M)	4,1	0,2 – 9,0	318,4	[80]
Ni-NPs/rGO/GCE	NaOH (0,1M)	0,01	0,00025 -1,2	-	[81]
Ni/Au biNWAs	NaOH (1,0M)	10,69	0,05 – 10 - 10 – 65	5154,84 - 1750,16	[82]
NiPt-3 nanosheets/CP	NaOH (0,1M)	0,4	0,001 – 10,8	2225,5	[83]
NiCu-MOF-6/GCE	NaOH (0,1M)	15	0,02–4,93	1832	[84]
NiO/CuO/PANI electrode	NaOH (0,1M)	2,0	0,02 – 2,5	-	[85]
Ni(OH) <sub>2</sub> /NPGF	NaOH (0,1M)	073	0,002- 7,0	3529	[86]
NiO-NPs-GCE	NaOH (0,1M)	3,2	0,05 – 0,6 - 1,0 - 10	987850 - 170850	[87]
CuNPs/PVP	NaOH (0,1M)	0,01	0,0001 – 5,0	-	[89]
CuNBs/CE	PBS (pH = 7,4)	10	0,01 – 1,13	79,8 $\mu\text{A}/\text{mM}$	[91]
Cu nanocubes-MWCNTs	NaOH (0,1M)	1,0	up to 7,5	1096	[92]
Cu-Pt NPs/GCE	NaOH (0,1M)	1,8	0,01 – 0,75	2209	[93]
Cu/Ni NPs-CMWCNTs/ITO	NaOH (0,1M)	0,67	0,001 – 1,0	6782	[94]
Cu-Ag/NF	NaOH(0,5M)	0,08	0,005 – 3,5	7745,7	[95]
CuO/NiO-0.4 NFs	NaOH (0,2 M)	0,85	0,001– 0,01	1324,17	[96]
Ti6Al4V-TNTs/Cu <sub>2</sub> ONPs	NaOH (0,1M)	655	Up to 35 mM	101,65	[97]
Cu(OH) <sub>2</sub> /PGE	NaOH (0,1M)	0,2	0,001 - 10	1064,7	[77]
NCoNWs/Nafion/GCE	NaOH (0,3M)	5,0	0,005 – 0,57	300,8	[101]
CoOOH nanosheets	NaOH (0,1M)	10,9	0,01 – 0,5	967	[102]
Co3O4 NFs-Nafion/GCE	PBS (0,1M)	0,97	-	36,25	[103]
Co3O4 NDs/GCE	NaOH (0,1M)	0,8	0,5 – 5,0	27,33	[104]

### I.5.2.2. Mécanisme d'oxydation non enzymatique du glucose

- **Modèle de chimisorption**

La plupart des processus électrocatalytiques se déroulent par l'adsorption de molécules réactives sur les sites actifs des électrodes. L'adsorption des molécules réactives s'accompagne de la rupture des liaisons et de la formation de nouveaux intermédiaires. L'interaction entre l'électrode et le produit diminue lorsque l'état d'oxydation du centre redox change, ce qui entraîne la désorption des produits de la réaction de la surface de l'électrode (Figure I.22). La méthode qui implique l'adsorption et la désorption des réactifs sur l'électrode est appelée modèle de chimisorption qui est proposé par *Pletcher* [105].

Dans ce modèle, l'interaction chimique de la surface de l'électrode avec le C-1 d'une molécule de glucose et son atome d'hydrogène augmente lorsque la molécule de glucose atteint l'électrode, ce qui entraîne la déshydrogénation du C-1 et son adsorption à la surface de l'électrode. Ensuite, lors de l'électro-oxydation des adsorbants, la gluconolactone est oxydée en acide gluconique par plusieurs voies réactionnelles dépendant du pH.



**Figure I.22.** Schéma du modèle de chimisorption proposé par *Pletcher*. C1 : atome de carbone hémiacétalique ; R : autres composants de la molécule de glucose [47].

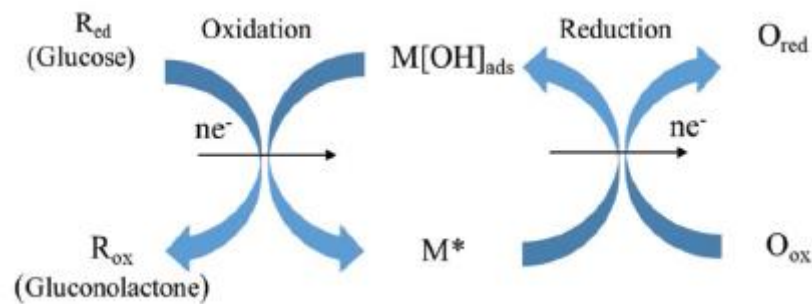
- **Modèle IHOAM**

Le modèle IHOAM proposée par Burke et *al.* est connu sous le nom de « Incipient Hydrus Oxide Adatom Mediator » [47], et fait intervenir des espèces réactives d'hydroxyde à la surface de l'électrode (OHads) produites pendant l'électrocatalyse et leur effet sur les réactions redox de nombreuses molécules organiques. L'oxydation directe des réactifs se fait par les radicaux hydroxyles. Simultanément, une pré-monocouche d'OHads réactifs avec une faible valeur de coordination de réseau est créée sur la surface de l'électrode et sert de médiateur à différentes réactions redox. Plusieurs études sur l'utilisation d'autres électrodes métalliques (Me) pour l'oxydation du glucose ont prouvé la participation des OHads réactifs (figure I.23).

Étant donné que les modèles IHOAM et de chimisorption supposent en fin de compte des électrodes en métal noble, par exemple l'or (Au) et le platine (Pt), de nombreuses électrodes à base d'oxyde métallique ne sont pas entièrement liées à cette explication. Par conséquent, la

réaction d'oxydoréduction des centres de métaux de transition peut clarifier l'oxydation du glucose pour des matériaux comme le cobalt (Co) et nickel (Ni).

Les chercheurs ont révélé que l'oxydation directe du glucose est affectée par différentes conditions de réaction, où elle est rarement acide et généralement alcaline ou neutre. Dans un milieu alcalin, des OHads réactifs sont formés, tandis que dans un milieu acide, les matériaux d'électrode en oxyde métallique sont instables [105].



**Figure I.23.** Schéma du modèle IHOAM proposé par *Bruke*. M[OH]<sub>ads</sub> est le radical hydroxyde adsorbé par oxydation, et M\* est le site d'adsorption métallique réducteur [47].

## I.6. Conclusion

Cette étude bibliographique a permis de faire un bilan sur les capteurs du glucose enzymatiques et non enzymatiques tant au niveau du choix des catalyseurs que des performances catalytiques ainsi que sur leurs mécanismes d'oxydation du glucose. Il en ressort un intérêt croissant pour la substitution des catalyseurs enzymatiques, dont le principal inconvénient réside dans le manque de stabilité, au profit des catalyseurs métalliques.

Elle a également mis en exergue tous les avantages et les inconvénients de ces catalyseurs qu'ils soient à base de métaux nobles ou encore à base de métaux de transition de différentes structures et morphologies. En effet, les électrocatalyseurs métalliques à base de métaux nobles présentent une activité électrolytique particulière vis-à-vis de l'oxydation du glucose, mais souffrent d'une faible sélectivité et stabilité, du coût élevé et de la réduction de l'activité de l'électrode en présence de produits intermédiaires d'oxydation et d'ions chlorure. Il en est de même pour les nanomatériaux de transition qui montrent une faible conductivité électrique et une sélectivité limitée.

Ces nanocatalyseurs sont biocompatibles mais ne répondent donc pas parfaitement à nos attentes c'est pourquoi cette étude bibliographique se poursuivra et sera détaillée dans le prochain chapitre qui portera sur l'exploration des mousses métalliques et leurs performances en tant que capteurs non enzymatiques du glucose.

**Références bibliographies**

- [1] P. Sabatier, Analyse et Optimisation des performances d'un capteur de gaz à base de SnO<sub>2</sub> nanoparticulaire : Application à la détection de CO et CO<sub>2</sub>, Université de Toulouse, Thèse de doctorat, 2009.
- [2] A. Maalaoui, Etude et caractérisation du positionnement de nanotubes de carbone par diélectrophorèse pour la fabrication de capteurs chimiques en milieu liquide, Université de Sherbrooke, Thèse de doctorat, 2018.
- [3] M. Boutamine, Etude et caractérisation d'un capteur chimique à base de couches minces, Université Constantine 1, Thèse de doctorat, 2014.
- [4] N. Benattou, Etude des caractéristiques de detection d'un capteur a effet de champ isfet avec membrane en nitrure d'aluminium, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, Mémoire de Magister, 2013.
- [5] E. Pardieu, Conception et développement d'un capteur électrochimique à base de polymères conducteurs à mémoire de forme pour la détection de petites molécules : application au cas de l'atrazine, École doctorale ED 415, Thèse de doctorat, 2020.
- [6] G. Wenga, Mise en œuvre d'un capteur chimique et biologique à base de nanofils de silicium, Université de Rennes 1, Thèse de doctorat ,2015.
- [7] N. A. Hassani, Conception et Réalisation de Capteurs et de Biocapteurs Électrochimiques à Base de Nanomatériaux pour le Contrôle de la Qualité en Agroalimentaire et pour l'Analyse Biomédicale, Université Claude Bernard Lyon 1, Thèse de doctorat, 2018.
- [8] A. T. Mai, Développement de biocapteurs électrochimiques à base de tyrosinase pour la détection de polluants organiques en phase aqueuse, Université claudes bernard - lyon 1, Thèse de doctorat, 2002.
- [9] R. Manai, Réseaux de biocapteurs de type MEMS en diamant pour la reconnaissance d'odeurs, Université Pierre et Marie Curie, Thèse de doctorat, 2014.
- [10] Tejraj M. Aminabhvi Nagaraj P. Shetti, Graphene – Clay-Based Hybrid Nanostructures for Electrochemical Sensors and Biosensors Functionalized metal and metal oxide nanomaterial-based electrochemical sensors, *Sci. direct*, 2019.
- [11] J. Jasmin, Élaboration De Capteurs Nanostructurés Pour La Détection De Polluants Métalliques à l'état de traces, Université de paris-saclay, Thèse de doctorat, 2015.

- [12] N. Mecheri, Elaboration de nouveaux capteurs à base d'ionophores sélectifs pour la détection des métaux lourds dans l'eau, Université Badji Mokhtar-Annaba, Thèse de doctorat, 2018.
- [13] N. Benattou, Etude des circuits de mesure d'un capteur chimique ISFET à membrane en nitrure d'aluminium, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, Thèse de doctorat, 2021.
- [14] L. Oularbi, Etude de nanocomposites polypyrrole/nanoparticule de carbone par impédance électrochimique et *Ac*-électrogravimétrie : application aux capteurs électrochimiques, Université Hassan II de Casablanca, Thèse de doctorat, 2018.
- [15] N. Tauqir, Electrochemical sensors of environmental pollutants based on carbon electrodes modified by ordered mesoporous silica, Université de Lorraine, Thèse de doctorat, 2018.
- [16] F. Lisdat and D. Schäfer, The use of electrochemical impedance spectroscopy for biosensing, *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 391, p. 1555–1567, 2008.
- [17] I. Boubezari, Conception et développement de nouveaux capteurs chimiques et de (bio) capteurs à transduction électrochimique, Université Claude Bernard Lyon 1, Thèse de doctorat, 2021.
- [18] A. Harhouz, Contribution à l'étude et la conception des capteurs à base de cristaux photoniques, Université Mohamed Boudiaf - M'sila, Thèse de doctorat, 2017.
- [19] R. Zegadi, Etude, conception et modélisation de capteurs à base de cristaux Photoniques pour les systèmes à régulation autonome, Université ferhat Abbas – Setif 1, Thèse de doctorat, 2021.
- [20] R. Tawabur, Two-dimensional nanomaterials and their composites for electrochemical detection of toxic mercury ions in water, Université de South Dakota State, Thèse de doctorat, 2020.
- [21] P. C. Pwavodi, Electrochemical detection of dna and their interaction with chemical compounds, Université de NEAR EAST, Thèse de doctorat, 2021.
- [22] D. Dupont, Applications des biocapteurs dans l'industrie agroalimentaire, Techniques de l'ingénieur, Réf : F4010 v1, consulté 2022.
- [23] S. Jouanneau, G. Thouand, Biocapteurs pour la surveillance des polluants dans l'environnement, Techniques de l'ingénieur, Réf : chv1620 v1, consulté 2022.

- [24] A. Toghan, M. Abd-ElSabour, and A. M. Abo-Bakr, A novel electrochemical sensor based on EDTA-NQS/GC for simultaneous determination of heavy metals, *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 322, pp. 112603, 2021.
- [25] J. M. S. Alshawi, M. Q. Mohammed, H. F. Alesary, H. K. Ismail, and S. Barton, Voltammetric Determination of  $Hg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , and  $Pb^{2+}$  Ions Using a PEDOT/NTA-Modified Electrode, *ACS Omega*, vol. 7, pp. 20405–20419, 2022.
- [26] M. A. Rashed, M. Faisal, S. A. Alsareii, M. Alsaiani, M. Jalalah, and F. A. Harraz, Highly sensitive and selective electrochemical sensor for detecting imidacloprid pesticide using novel silver nanoparticles/mesoporous carbon/hematite ore ternary nanocomposite, *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 10, pp. 108364, 2022.
- [27] B. Kaur, R. Srivastava, and B. Satpati, Nanocrystalline Titanosilicate-Acetylcholinesterase Electrochemical Biosensor for the Ultra-Trace Detection of Toxic Organophosphate Pesticides, *ChemElectroChem*, vol. 2, pp. 1164–1173, 2015.
- [28] M.A.Dendane, Conception et réalisation d'un capteur passif biomédical implantable et d'un lecteur assurant l'activation et la communication sans fil, Université du Québec, Mémoire de master, 2017.
- [29] S. Diego, Heat Flow and Evaporation Measurements, *Biomed. Sensors Instruments*, C 1855.
- [30] S. Zhang, X. Liu, J. Wang, F. Yuan, and Y. Liu, Targeting ferroptosis with miR-144-3p to attenuate pancreatic  $\beta$  cells dysfunction via regulating USP22/SIRT1 in type 2 diabetes, *Diabetol. Metab. Syndr.*, vol. 14, pp. 1–14, 2022.
- [31] K. E. Toghill and R. G. Compton, Electrochemical non-enzymatic glucose sensors : A perspective and an evaluation, *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 5, pp. 1246–1301, 2010.
- [32] M. Gougis, Développement de capteurs électrochimiques non enzymatiques pour la gestion du diabète, Université du Québec, Thèse de doctorat, 2014.
- [33] I. Kucherenko, Développement de biocapteurs pour la détermination de substances biologiquement actives, Université Claude Bernard Lyon 1, Thèse de doctorat, 2016.
- [34] Q. Palomar, Intégration de matériaux nanostructurés dans la conception et la réalisation de biocapteurs sans marquage pour la détection de cibles d'intérêt, Université de Beer Sheva, Thèse de doctorat, 2017.



- [35] A. T. Mai, Développement de biocapteurs électrochimiques à base de tyrosinase pour la détection de polluants organiques en phase aqueuse, Université Claude Bernard - LYON 1, Thèse de doctorat, 2002.
- [36] A. Santos, G. MacÍas, J. Ferré-Borrull, J. Pallarès, and L. F. Marsal, Photoluminescent enzymatic sensor based on nanoporous anodic alumina,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, pp. 3584–3588, 2012.
- [37] I. Boubezari, Conception et développement de nouveaux capteurs chimiques et de (bio) capteurs à transduction électrochimique,
- [38] G. Garet, Classification et caractérisation de familles enzymatiques à l’aide de méthodes formelles, Université de Rennes 1, Thèse de doctorat, 2015.
- [39] D. Mislovičová, V. Pätoprstý, and A. Vikartovská, Enzymatic oxidation and separation of various saccharides with immobilized glucose oxidase, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, vol. 162, pp. 1669–1677, 2010.
- [40] A. PrévotEAU, Effet de la déglycosylation de la glucose oxydase et mise en évidence d’une réduction parasite de l’oxygène sur le médiateur rédox, Université Bordeaux, Thèse de doctorat, 2010.
- [41] N. Dujardin, Vérification à l’état solide du glucose et maîtrise de la mutarotation, Université de Lille 1, Thèse de doctorat, 2009.
- [42] R. Wilson and Q. Elizabeth, Glucose oxidase: An ideal enzyme, *Biosens. t Biwlecrroia*, vol. 5663, pp. 165–185, 2016.
- [43] C. Chen, X. Qingji, Y. Dawei, X. Hualing, F. Yingchun, T. Yueming, Y. Shouzhuo, Recent advances in electrochemical glucose biosensors: A review, *RSC Adv.*, vol. 3, pp. 4473–4491, 2013.
- [44] S. Radhakrishnan, S. Lakshmy, S. Santhosh, N. Kalarikkal, B. Chakraborty, and C. S. Rout, Recent Developments and Future Perspective on Electrochemical Glucose Sensors Based on 2D Materials, *Biosensors*, vol. 12, pp. 467, 2022.
- [45] M. Wei, Q. Yanxia, Z. Haitao, L. Jie, L. Tingshuai, L. Yonglan, L. Siyu, S. Xifeng, L. Wenbo, S. Xuping, Electrochemical non-enzymatic glucose sensors: recent progress and perspectives, *Chem. Commun.*, vol. 56, pp. 14553–14569, 2020.
- [46] E. Sehit and Z. Altintas, Significance of nanomaterials in electrochemical glucose sensors: An updated review (2016-2020), *Biosens. Bioelectron.*, vol. 159, pp. 112165 2020.

- [47] C. He, M. Asif, Q. Liu, F. Xiao, H. Liu, and B. Y. Xia, Noble Metal Construction for Electrochemical Nonenzymatic Glucose Detection, *Adv. Mater. Technol.*, vol. 8, pp. 1–14, 2023.
- [48] A. Sassolas, J. L. Marty, Biocapteurs au service du diagnostic médical, Techniques de l'ingénieur, Réf : bio7110 v1, consulté 2022.
- [49] C. Marie, P. Leblanc, La mesure flash du glucose, nouvel outil d'auto surveillance du diabète, conseils à l'officine, Université de bordeaux, Thèse de doctorat, 2019.
- [50] A. Boudjellal et A. Abouriche Meriem, Etude et conception d'un biocapteur basé sur la voltamétrie cyclique pour la détection enzymatique : application à la détection du glucose, Université de Saad Dahleb Blida, Mémoire de Master, 2019.
- [51] S. Y. Tee, C. P. Teng, and E. Ye, Metal nanostructures for non-enzymatic glucose sensing, *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 70, pp. 1018–1030, 2017.
- [52] M. Simsek and N. Wongkaew, Carbon nanomaterial hybrids via laser writing for high-performance non-enzymatic electrochemical sensors: a critical review, *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 413, pp. 6079–6099, 2021.
- [53] L. Charly, Synthèse de nanocatalyseurs métalliques supportés pour l'électrooxydation du glucose : application en pile implantable, Université de poitiers, Thèse de doctorat, 2019.
- [54] D. W. Hwang, S. Lee, M. Seo, and T. D. Chung, Recent advances in electrochemical non-enzymatic glucose sensors – A review, *Anal. Chim. Acta*, vol. 1033, pp. 1–34, 2018.
- [55] K. E. Toghill and R. G. Compton, Electrochemical non-enzymatic glucose sensors: A perspective and an evaluation, *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 5, pp. 1246–1301, 2010.
- [56] M. F. L. Mele, H. A. Videla, and A. J. Arvía, The electrooxidation of glucose on platinum electrodes in buffered media, *J. Electroanal. Chem.*, vol. 155, pp. 239–249, 1983.
- [57] L. Q. Rong, C. Yang, Q. Y. Qian, and X. H. Xia, Study of the nonenzymatic glucose sensor based on highly dispersed Pt nanoparticles supported on carbon nanotubes, *Talanta*, vol. 72, pp. 819–824, 2007.
- [58] J. H. Shim, K. Jang, and Y. Lee, Applications of porous Pt-filled micropore electrode: Direct amperometric glucose detection and potentiometric pH sensing, *Electroanalysis*, vol. 23, pp. 2063–2069, 2011.

- [59] S. Badhulika, R. K. Paul, Rajesh, T. Terse, and A. Mulchandani, Nonenzymatic glucose sensor based on platinum nanoflowers decorated multiwalled carbon nanotubes-graphene hybrid electrode, *Electroanalysis*, vol. 26, pp. 103–108, 2014.
- [60] J. Yuan, K. Wang, and X. Xia, Highly ordered platinum-nanotubule arrays for amperometric glucose sensing, *Adv. Funct. Mater.*, vol. 15, pp. 803–809, 2005.
- [61] S. Nantaphol, T. Watanabe, N. Nomura, W. Siangproh, O. Chailapakul, and Y. Einaga, Bimetallic Pt–Au nanocatalysts electrochemically deposited on boron-doped diamond electrodes for nonenzymatic glucose detection, *Biosens. Bioelectron.*, vol. 98, pp. 76–82, 2017.
- [62] X. Niu, M. Lan, C. Chen, and H. Zhao, Nonenzymatic electrochemical glucose sensor based on novel Pt-Pd nanoflakes, *Talanta*, vol. 99, pp. 1062–1067, 2012.
- [63] R. Zhu, Z. Zhao, J. Cao, H. Li, Li Ma, K. Zhou, Z. Yu, Q. Wei, Effect of Pt-Ni deposition sequence on the bimetal-modified boron-doped diamond on catalytic performance for glucose oxidation in neutral media, *J. Electroanal. Chem.*, vol. 907, pp. 0–2, 2022.
- [64] M. H. Hassan, C. Vyas, B. Grieve, and P. Bartolo, Recent advances in enzymatic and non-enzymatic electrochemical glucose sensing, *Sensors*, vol. 21, pp. 4672, 2021.
- [65] Y. G. Zhou, S. Yang, Q. Y. Qian, and X. H. Xia, Gold nanoparticles integrated in a nanotube array for electrochemical detection of glucose, *Electrochem. commun.*, vol. 11, pp. 216–219, 2009.
- [66] L. Y. Chen, X. Y. Lang, T. Fujita, and M. W. Chen, Nanoporous gold for enzyme-free electrochemical glucose sensors,” *Scr. Mater.*, vol. 65, pp. 17–20, 2011.
- [67] B. K. Jena and C. R. Raj, Enzyme-free amperometric sensing of glucose by using gold nanoparticles, *Chem. - A Eur. J.*, vol. 12, pp. 2702–2708, 2006.
- [68] R. Prehn, M. Cortina-Puig, and F. X. Muñoz, A Non-Enzymatic Glucose Sensor Based on the Use of Gold Micropillar Array Electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, pp. F134–F139, 2012.
- [69] M. Chen, X. Cao, K. Chang, H. Xiang, and R. Wang, A novel electrochemical non-enzymatic glucose sensor based on Au nanoparticle-modified indium tin oxide electrode and boronate affinity, *Electrochim. Acta*, vol. 368, pp. 137603, 2021.
- [70] A. Ghanam, N. Haddour, H. Mohammadi, A. Amine, A. Sabac, and F. Buret, A membrane-less Glucose/O<sub>2</sub> non-enzymatic fuel cell based on bimetallic Pd–Au nanostructure anode and air-breathing cathode : Towards micro-power applications at neutral pH, *Biosens. Bioelectron.*, vol. 210, pp. 114335, 2022.

- [71] L. M. Lu, H. B. Li, F. Qu, X. B. Zhang, G. L. Shen, and R. Q. Yu, In situ synthesis of palladium nanoparticle-graphene nanohybrids and their application in nonenzymatic glucose biosensors, *Biosens. Bioelectron.*, vol. 26, pp. 3500–3504, 2011.
- [72] K. Promsuwan, N. Kachatong, and W. Limbut, Simple flow injection system for non-enzymatic glucose sensing based on an electrode modified with palladium nanoparticles-graphene nanoplatelets/multi-walled carbon nanotubes, *Electrochim. Acta*, vol. 320, pp. 134621, 2019.
- [73] J. S. Ye, B. De Hong, Y. S. Wu, H. R. Chen, and C. L. Lee, Heterostructured palladium-platinum core-shell nanocubes for use in a nonenzymatic amperometric glucose sensor, *Microchim. Acta*, vol. 183, pp. 3311–3320, 2016.
- [74] B. Huang, Y. Wang, Z. Lu, H. Du, and J. Ye, One pot synthesis of palladium-cobalt nanoparticles over carbon nanotubes as a sensitive non-enzymatic sensor for glucose and hydrogen peroxide detection, *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 252, pp. 1016–1025, 2017.
- [75] M. Waqas, L. Jianjun, Z. Xiaoxia, F. Youjun, Z. Panyu, L. Chengzhou, J. Zhe, W. Xiaoqu, Z. Jianqiang, C. Wei, Fabrication of Non-enzymatic Electrochemical Glucose Sensor Based on Pd–Mn Alloy Nanoparticles Supported on Reduced Graphene Oxide, *Electroanalysis*, vol. 32, pp. 1226–1236, 2020.
- [76] M. Nacef, M. L. Chelaghmia, O. Khelifi, M. Pontié, M. Djelaibia, R. Guerfa, V. Bertagna, C. Vautrin, F. Aissat, A.M. Affoune, Electrodeposited Ni on pencil graphite electrode for glycerol electrooxidation in alkaline media, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, pp. 37670–37678, 2021.
- [77] C. Boukharouba, M. Nacef, M.L.Chelaghmia, R. Kihal, W. Drissi, H. Fisli, A.M. Affoune, M. Pontié, Dendritic Cu(OH)<sub>2</sub> nanostructures decorated pencil graphite electrode as a highly sensitive and selective impedimetric non-enzymatic glucose sensor in real human serum blood samples, *Monatshefte fur Chemie*, vol. 153, pp. 171–181, 2022.
- [78] M. Fleischmann, K. Korinek, and D. Pletcher, The oxidation of organic compounds at a nickel anode in alkaline solution,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 31, pp. 39–49, 1971.
- [79] H. Nie, Z. Yao, X. Zhou, Z. Yang, and S. Huang, Nonenzymatic electrochemical detection of glucose using well-distributed nickel nanoparticles on straight multi-walled carbon nanotubes, *Biosens. Bioelectron.*, vol. 30, pp. 28–34, 2011.

- [80] B. Fall, D. D. Sall, M. Hémadi, A. K. D. Diaw, M. Fall, H. Randriamahazaka, S. Thomas, Highly efficient non-enzymatic electrochemical glucose sensor based on carbon nanotubes functionalized by molybdenum disulfide and decorated with nickel nanoparticles (GCE/CNT/MoS<sub>2</sub>/NiNPs), *Sensors and Actuators Reports*, vol. 5, pp. 100136, 2022.
- [81] S. Darvishi, M. Souissi, F. Karimzadeh, M. Kharaziha, R. Sahara, and S. Ahadian, Ni nanoparticle-decorated reduced graphene oxide for non-enzymatic glucose sensing: An experimental and modeling study, *Electrochim. Acta*, vol. 240, pp. 388–398, 2017.
- [82] M. Wang, F. Liu, M. Shi, F. Gong, and F. Li, Ultra-sensitive Non-enzymatic Glucose Sensor Based on Ni/Au Bilayer Nanowire Arrays, *J. Electron. Mater.*, vol. 51, pp. 2490–2499, 2022.
- [83] J. Zhou, Y. Haoyong, W. Ling, Z. Heyu, Z. Zongfei, G. Jianying, Z. Yifan, and N. Qiulin, Electrodeposition of bimetallic NiPt nanosheet arrays on carbon papers for high performance nonenzymatic disposable glucose sensors,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 32, pp. 22493–22505, 2021.
- [84] W. Pan, Z. Zheng, X. Wu, J. Gao, Y. Liu, Q. Yuan, W. Gan, Facile synthesis of 2D/3D hierarchical NiCu bimetallic MOF for non-enzymatic glucose sensor, *Microchem. J.*, vol. 170, pp. 1–8, 2021.
- [85] K. Ghanbari and Z. Babaei, Fabrication and characterization of non-enzymatic glucose sensor based on ternary NiO/CuO/polyaniline nanocomposite, *Anal. Biochem.*, vol. 498, pp. 37–46, 2016.
- [86] M. M. Guo, X. Le Yin, C. H. Zhou, Y. Xia, W. Huang, and Z. Li, Ultrasensitive nonenzymatic sensing of glucose on Ni(OH)<sub>2</sub>-coated nanoporous gold film with two pairs of electron mediators, *Electrochim. Acta*, vol. 142, pp. 351–358, 2014.
- [87] M. Youcef, H. Bezzi, N. Hellal, W. Belbacha, S. Messali, A. Belghidoum, M. Foudia, M. Schmutz, Christian, Blanck, A novel green synthesized NiO nanoparticles modified glassy carbon electrode for non-enzymatic glucose sensing, *Microchem. J.*, vol. 178, pp. 107332, 2022.
- [88] K. Tian, K. Baskaran, A. Tiwari, Nonenzymatic Glucose Sensing Using Metal Oxides – Comparison of CuO, *Elsevier*, pp. 1–20, 2018.
- [89] H. Liu, X. Su, X. Tian, Z. Huang, and W. Song, Preparation and Electrocatalytic Performance of Functionalized Copper-Based Nanoparticles Supported on the Gold Surface, *Electroanalysis*, vol. 18, pp. 2055–2060, 2006.

- [90] Y. Zhang, S. Liang, M. Dan, V. Honorio, M. Espinosa De Los, J. Wenzhao, H. Danqun, H. Changjun, L. Yu, Ultrasensitive and selective non-enzymatic glucose detection using copper nanowires,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 31, pp. 426–432, 2012.
- [91] T. Huang, K. Lin, S. Tung, T. Cheng, I. Chang, and Y. Hsieh, Glucose sensing by electrochemically grown copper nanobelt electrode, *J. Electroanal. Chem.*, vol. 636, pp. 123–127, 2009.
- [92] J. Yang, W. Zhang, and S. Gunasekaran, An amperometric non-enzymatic glucose sensor by electrodepositing copper nanocubes onto vertically well-aligned multi-walled carbon nanotube arrays, *Biosens. Bioelectron.*, vol. 26, pp. 279–284, 2010.
- [93] C. Wang, X. Yang, G. Zhu, T. Wang, D. Yu, Y. Lu, H. Yu, One-step synthesis of copper-platinum nanoparticles modified electrode for non-enzymatic salivary glucose detection, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 658, pp. 130672, 2023.
- [94] C. Zhang, F. Li, S. Huang, M. Li, T. Guo, C. Moa, X. Pang, L. Chen, X. Li, In-situ facile preparation of highly efficient copper / nickel bimetallic nanocatalyst on chemically grafted carbon nanotubes for nonenzymatic sensing of glucose, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 557, pp. 825–836, 2019.
- [95] H. Li, C. Guo, and C. Xu, A highly sensitive non-enzymatic glucose sensor based on bimetallic Cu – Ag superstructures, *Biosens. Bioelectron.*, vol. 63, pp. 339–346, 2015.
- [96] M. Li, K. Huan, D. Deng, X. Yan, Y. Li, and L. Luo, Coaxial electrospinning synthesis of size-tunable CuO / NiO hollow heterostructured nanofibers : Towards detection of glucose level in human serum, *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 222, pp. 113047, 2023.
- [97] B. Kumar and S. Kumar, Nanostructured Cu<sub>2</sub>O deposited on TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for ultra - sensitive non - enzymatic glucose electrochemical biosensor, *Ionics*, vol. 29, pp. 793–805, 2023.
- [98] T. Wang, L. Xi, and J. Wang, In situ fabrication of cobalt nano fl owers on sulfonated and fl uorinated poly (arylene ether ketone-benzimidazole) template fi lm for the electrocatalytic oxidation of glucose, *Talanta*, vol. 178, pp. 481–490, 2018.
- [99] M. Wei, Q. Yanxia, Z. Haitao, L. Jie, L. Tingshuai, L. Yonglan, L. Siyu, S. Xifeng, L. Wenbo, S. Xuping, Electrochemical non-enzymatic glucose sensors: recent progress and perspectives, *R. Soc. Chem.*, vol. 56, pp. 14553–14569, 2020.

- [100] F. Wang, F. Shi, C. Chen, K. Huang, N. Chen, and Z. Xu, Electrochemical fabrication of  $\text{Co}(\text{OH})_2$  nanoparticles decorated carbon cloth for non - enzymatic glucose and uric acid detection, *Microchim. Acta*, vol. 13, pp. 189–385, 2022.
- [101] L. Kang, D. He, L. Bie, and P. Jiang, “Nanoporous cobalt oxide nanowires for non-enzymatic electrochemical glucose detection,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 220, pp. 888–894, 2015.
- [102] K. Keat, P. Yee, C. Haur, and W. Shong, “CoOOH nanosheets on cobalt substrate as a non-enzymatic glucose sensor,” *Electrochem. commun.*, vol. 20, pp. 128–132, 2012.
- [103] Y. Ding, Y. Wang, L. Su, M. Bellagamba, H. Zhang, and Y. Lei, Electrospun  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanofibers for sensitive and selective glucose detection, *Biosens. Bioelectron.*, vol. 26, pp. 542–548, 2010.
- [104] R. Ali, A. Nafady, H. Zafar, T. Syed, H. Sherazi, W. Magnus, I. Muhammad, Development of sensitive non-enzymatic glucose sensor using complex nanostructures of cobalt oxide,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 34, pp. 373–381, 2015.
- [105] G. A. Naikoo, H. Salim, I. U. Hassan, T. Awan, and F. Arshad, Recent Advances in Non-Enzymatic Glucose Sensors Based on Metal and Metal Oxide Nanostructures for Diabetes Management- A Review, *Front. Chem.*, vol. 9, pp. 1–20, 2022.

*Chapitre II*  
*Capteurs non*  
*enzymatique à*  
*base des mousses*  
*métalliques*



**Introduction**

On désigne, usuellement par un milieu poreux, un solide (matrice) d'une certaine forme contenant des vides appelés pores. Ces vides peuvent être reliés ou non les uns aux autres. Une ou plusieurs phases fluides s'écoulent à l'intérieur et peuvent échanger, avec la matrice solide, de la matière et /ou de l'énergie [1]. Les mousses métalliques qui sont de nouveaux matériaux cellulaires forment une catégorie de milieux poreux très répandue dans le domaine de l'ingénierie et de la recherche en raison des propriétés spécifiques intéressantes comme, par exemple, une certaine isotropie, ou la possibilité d'échanges thermiques et électriques avec des surfaces spécifiques élevées. Outre le matériau qui les compose, les caractéristiques de ces matériaux sont essentiellement tributaires de leur taux de porosité, ainsi que des morphologies de leurs cellules.

Ce chapitre se compose de deux parties, la première présente des généralités sur les types, les caractéristiques géométriques des mousses métalliques ainsi que leurs procédés d'élaboration alors que la deuxième fournit une brève synthèse sur l'application de certaines mousses notamment les mousses de cuivre et les mousses de nickel dans la fabrication des capteurs de glucose non enzymatiques.

**II. Mousses métalliques****II.1. Définition des mousses métalliques**

La mousse métallique est une structure poreuse constituée d'une matrice métallique avec des pores remplis de gaz ou fluide qui constituent une partie importante du volume [1] (figure II.1). Ce type de matériau a été mentionné pour la première fois dans un brevet français par *Meller* en 1926, et la première production commerciale a été réalisée dans les années 1990 [2].

Les mousses métalliques ont été un domaine d'intérêt pour la recherche sur les matériaux en raison de leurs propriétés exceptionnelles telles que leur rapport résistance/poids élevé, leur résistance au feu, leur capacité à supporter des températures et des pressions élevées [3].

Les mousses métalliques constituées de super alliages résistant à la chaleur présentent un intérêt particulier en raison de la nécessité de résister à des températures extrêmement élevées, aux vibrations, à la corrosion et à l'oxydation, notamment dans l'industrie aérospatiale et pétrochimique [3].

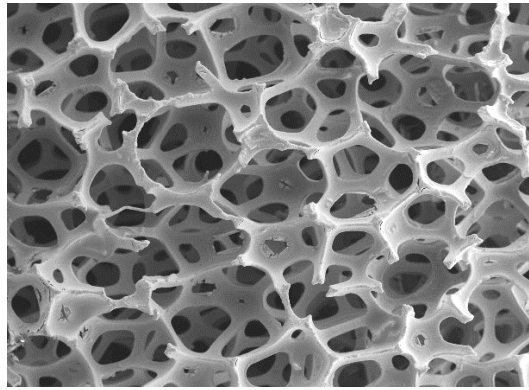


Figure II.1. Mousse métallique

## II.2. Principaux types de mousses métalliques

Les mousses métalliques sont classées selon la structure des pores en deux catégories : mousse à porosité fermée et mousse à porosité ouverte.

### II.2.1. Mousse à porosité fermée

La mousse à porosité fermée est caractérisée par des parois cellulaires continues qui confinent complètement les cellules les unes aux autres et forment des cellules scellées individuellement (figure II.2). Ce type de mousse est généralement appelé mousse humide si sa teneur en liquide est supérieure à 5 % [4].

La structure des mousses métalliques à porosité fermée est beaucoup moins adaptée au transfert de chaleur car la convection (naturelle ou forcée) n'a pas lieu à l'intérieur du matériau [5].

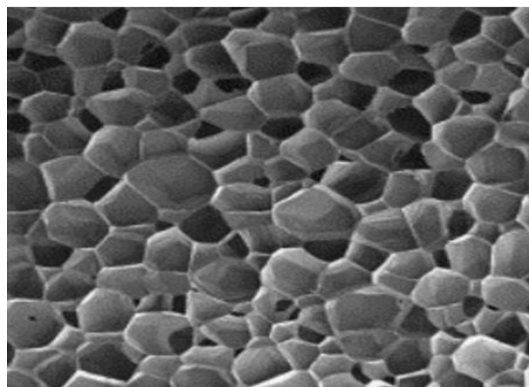


Figure II.2. Mousse métallique à porosité fermée

### II.2.2. Mousse à porosité ouverte

La mousse à porosité ouverte est définie par son nom descriptif, qui indique que ses cellules ne sont pas fermées et que le matériau peut se déplacer librement d'une cellule à l'autre (figure II.3). Ce type de mousse est généralement obtenu au cours de la fabrication de la mousse en retirant les membranes intercellulaires d'une mousse à cellules fermées [4].

Elles possèdent des caractéristiques particulières telles que : Une grande porosité, une faible densité, une grande rigidité, une large surface de contact et une bonne absorption d'énergie [6]. Ces caractéristiques en font des outils essentiels pour le stockage, le transfert et la conversion de l'énergie thermique [7].

Les mousses métalliques les plus utilisées sont : la mousse de cuivre, d'aluminium et de nickel.

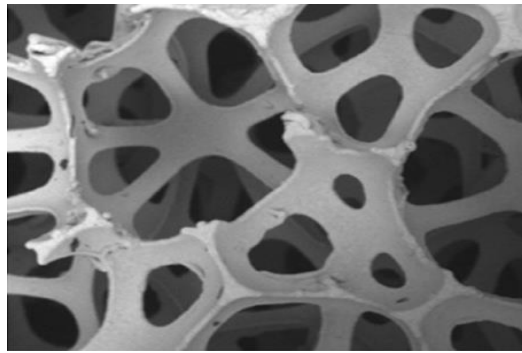


Figure II.3. Mousse métallique à porosité ouverte

### II.3. Caractéristiques géométriques des mousses métalliques

#### II.3.1. Porosité

La porosité est une caractéristique physique représentant le taux de vide d'un milieu poreux. Cette grandeur est définie comme un rapport entre le volume des vides et le volume total du milieu poreux [8].

Elle est présentée par l'équation II.1 suivante :

$$\mathcal{E} = \frac{V_0}{V_T} \quad (\text{II.1})$$

$V_0$  : Le volume de vide d'un mousse métallique ;

$V_T$  : Le volume total du milieu poreux ;

Le volume total  $V_T$  est égal à la somme du volume vide par les pores et de celui occupé par la matrice solide  $V_s$ .

$$V_T = V_0 + V_s \quad (\text{II.2})$$

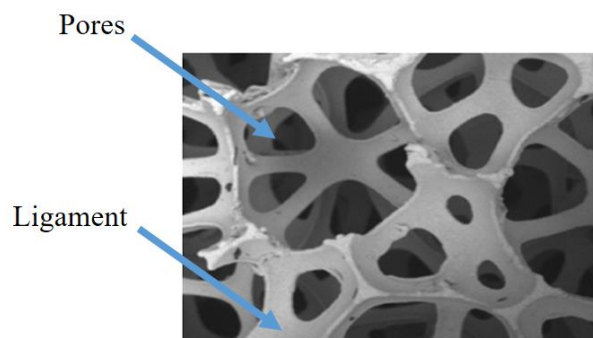
La porosité peut être réelle ou effective. On parle de porosité effective, dans le cas où le volume  $V_0$  ne tient compte que les pores connectés. Dans le cas des milieux poreux non consolidés, la porosité effective est égale à la porosité réelle. Il faut noter que la porosité est un paramètre variable pour les milieux poreux non consolidés, et invariable dans le cas des pores consolidés [9].

### II.3.2. Densité relative

La densité relative est la caractéristique la plus importante des mousses métalliques. Il s'agit d'une des caractéristiques macroscopiques, définie par la densité du métal et le pourcentage de métal et d'air. Pour certaines mousses métalliques typiques, leur densité relative est inférieure à 0,35. Parfois, la structure des mousses réelles est très complexe, de sorte que la détermination de la densité est relativement difficile en raison de son inhomogénéité. De plus, la mesure exacte de la structure réelle est pratiquement impossible. Cependant, elle pourrait être obtenue par le principe d'Archimède [10].

### II.3.3. Diamètre de pore

La majorité des cas, il est très difficile de déterminer le diamètre du pore. Une cellule est constituée d'un pore de diamètre  $d_p$  délimité par plusieurs fibres (ligaments) de diamètre moyen  $d_f$  (figure II.4). Cependant, la mesure précise des diamètres des pores et des fibres nécessite l'utilisation de techniques 3D spécifique [8].



**Figure II.4.** Structure géométrique des mousses métalliques

Le diamètre des pores  $d_p$  et le diamètre des fibres  $d_f$  ont été déterminés par *Calmidi* et *Mahajan* [11] et *Fourier* et *Du Plessis* [12] respectivement, et sont donnés comme suit :

$$d_p = \frac{22,4 \times 10^{-3}}{\omega} \quad (\text{II.3})$$

$$d_f = 1,18 \sqrt{\frac{1-\varepsilon}{3\pi}} d_p \quad (\text{II.4})$$

$\omega$  : la densité de pore.

### II.3.4. Surface spécifique

La surface spécifique  $S_{sp}$  est le rapport entre la surface totale des vides et le volume total de la mousse [9], elle s'exprime en ( $\text{m}^2/\text{m}^3$ ) [13]. Elle donnée par l'équation suivant :

$$S_{sp} = \frac{\text{Surface totale des vides intersticiels}}{\text{volume total du milieu}} \quad (\text{II.5})$$

Pour les fibres, *Miscevic* (1997) donne la formule suivante pour le calcul de cette surface

$$S_{sp} = \frac{2(1-\mathcal{E})(2r+1)}{r d} \quad (\text{II.6})$$

$\mathcal{E}$  : Porosité ;

$r$  : Rapport d'aspect ;

$d$  : Diamètre des fibres.

Cette propriété joue un rôle important dans de nombreuses applications industrielles : catalyse, transfert de chaleur, absorption, filtration, etc.

### II.3.5. Tortuosité

La tortuosité est un facteur très pertinent pour écrire le comportement d'un matériau poreux. Elle dépend de la géométrie interne du matériau [14]. La tortuosité est un paramètre purement géométrique, sans dimension [15] (figure II.5). Elle est définie comme le rapport entre la longueur moyenne du chemin parcouru par une particule fluide traversant un échantillon et à la longueur rectiligne de l'échantillon [9]. Elle donnée par l'équation II.7 suivant :

$$\tau = \frac{L_{cap}}{L_0} \quad (\text{II.7})$$

$\tau$  : Tortuosité ;

$L_{cap}$  : Longueur capillaire ;

$L_0$  : Longueur de l'échantillon.

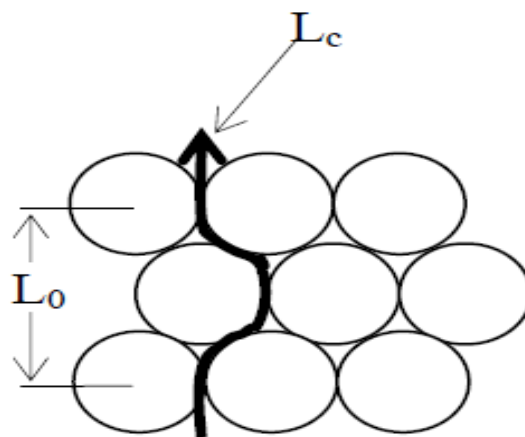


Figure II.5. Définition de la tortuosité [9]

#### II.4. Méthodes d'élaboration des mousses métalliques

Depuis les années 1950, un certain nombre de procédés ont été mis au point pour la production des mousses métalliques (figure II.6) [16]. Ces procédés peuvent être divisés en quatre voies selon l'état physique du métal lors de sa mise en forme (solide, liquide, vapeur, ion) [17] :

- métal liquide.
- métallurgie des poudres.
- composé gazeux ou vapeur de métal.
- solution de métal ionisé.

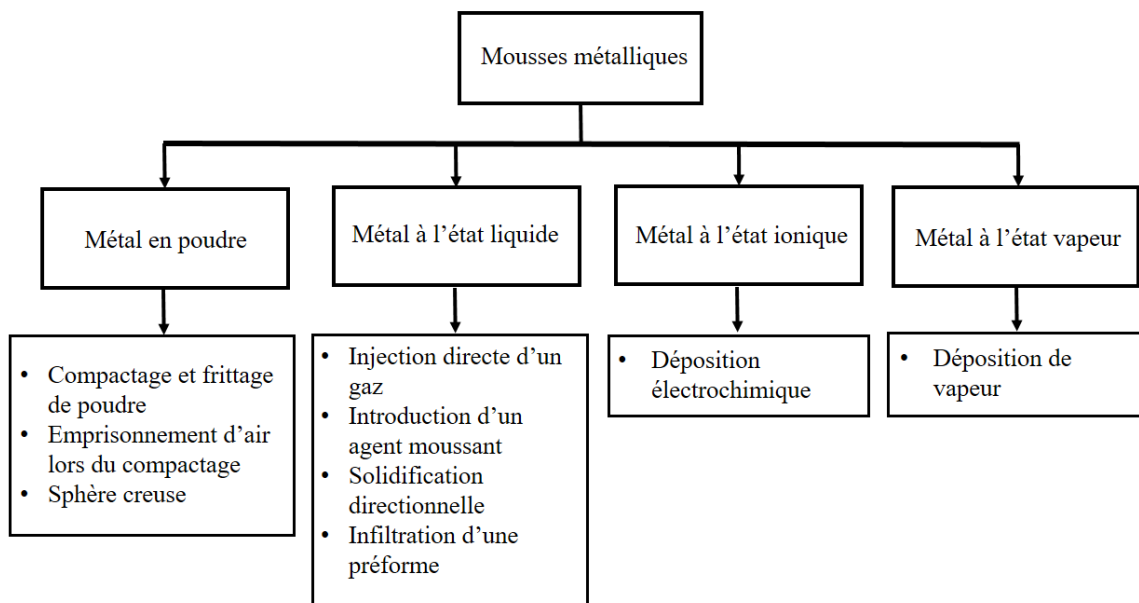


Figure II.6. Méthodes principales d'élaboration des mousses métalliques [18]

##### II.4.1. Elaboration à partir de poudre métallique

Le frittage des poudres ou de fibres est le moyen le plus simple pour obtenir des matériaux poreux. Dans ce cas, au lieu du métal en fusion, on utilise le métal sous forme de poudre mélangée en général avec un autre agent en poudre. Ce dernier, à une certaine température, éclate et forme les pores [19].

##### II.4.2. Elaboration à partir de métal en liquide

Les procédés de moussage permettent d'obtenir une mousse métallique (solide) par formation d'une mousse de métal liquide qui est ensuite solidifiée. En effet, le métal fondu est transformé en mousse soit par l'injection d'air à travers un rotor qui permet d'homogénéiser les

bulles de gaz dans le bain, ou par la coulée du métal fondu autour d'un matériau qui laisse sa place ensuite aux pores, ou encore par ajout d'éléments qui permettent de libérer un agent gonflant à une certaine température [20].

Plusieurs paramètres influencent la qualité de la mousse finale : la composition, la forme, la taille et la fraction volumique des particules qui doivent être ajoutées pour stabiliser la mousse [21].

#### **II.4.3. Elaboration à partir de métal vaporisé**

Pour former des mousses métalliques à partir de métaux gazeux ou de composés métalliques gazeux, il faut utiliser des précurseurs de cellules solides tels que des mousses de polymères réticulés pour définir la forme du matériau cellulaire à produire, ce qui conduit à des structures à cellules ouvertes [21].

Dans cette technique, un métal ou un composé métallique à l'état gazeux est condensé dans une chambre à vide sur un précurseur pour avoir la structure d'une mousse métallique [21]. Le métal condensé recouvre la surface du précurseur de polymère et forme un film d'une certaine épaisseur, caractérisée par la densité de la vapeur et le temps d'exposition [20]. Par exemple la mousse de nickel à porosité ouverte est produite par cette technique [21].

#### **II.4.4. Elaboration à partir de métal ionisé**

Les techniques de dépôt sont basées sur l'état ionique des métaux, c'est-à-dire sur la solution ionique de l'électrolyte. Le métal est déposé électriquement sur une mousse polymère à cellules ouvertes qui est ensuite détruite [20].

L'électrodéposition est la technique la plus utilisée pour produire des mousses de cuivre, de nickel et bien d'autres matériaux. Au fait, l'électrodéposition sur la mousse polymère nécessite une certaine conductivité électrique dans la mousse polymère initiale. Le principe de la technique d'électrodéposition comporte quatre étapes à savoir le prétraitement de la matrice, le traitement de la conductivité électrique, le frittage réducteur et la galvanoplastie [20].

Les mousses obtenues par cette technique donnent des réseaux à cellules ouvertes de nickel, d'alliages nickel-chrome et de cuivre [21].

### **II.5. Différentes familles des mousses métalliques**

#### **II.5.1. Mousse de cuivre**

La mousse de cuivre (figure II.7) est un matériau poreux tridimensionnel [22] rigide de ligaments de cuivre interconnectés qui forment des cellules à pores ouverts. Elles présentent l'avantage d'une conductivité thermique élevée grâce à la conductivité thermique du cuivre qui

est de  $401 \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  [23]. Les mousses de cuivre à faible densité de pores, environ 10 à 30 PPI, présentent un transfert de chaleur plus élevé que les mousses à haute densité de pores, supérieures à 50 PPI (pores par inch) [24]. Ce type de mousse se caractérise par une large surface spécifique, une porosité élevée, un rapport résistance/poids élevé, l'anticorrosion, une conductivité thermique et électrique élevée et enfin par une excellente capacité d'amortissement [25].

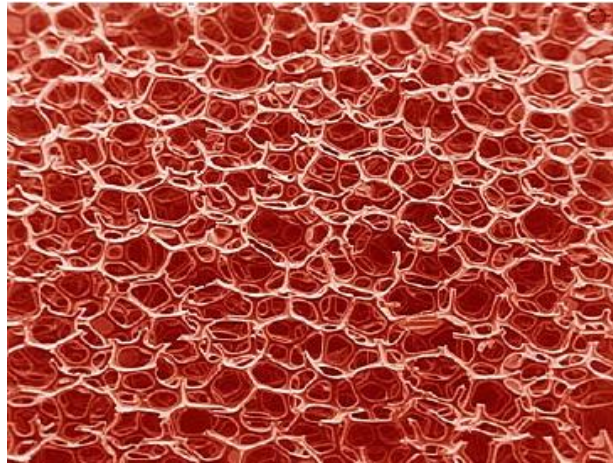


Figure II .7. Mousse de cuivre [26]

### II.5.2. Mousse d'acier inoxydable 316L

L'acier inoxydable est un terme générique désignant un large groupe d'alliages (fer-carbone) résistant à la corrosion ayant une teneur en chrome au moins de 10,50 % (selon la norme européenne (EN10088) [27], et souvent d'autres éléments d'addition tels que le nickel (ou son substitut le manganèse) et dans une moindre mesure le molybdène [28].

#### II.5.2.1. Types d'aciers inoxydables

Il existe différents types d'aciers inoxydables suivant leur teneur en chrome et les traitements thermiques qu'ils ont subis, ils présentent une large gamme de propriétés [29].

- **Aciers inoxydables martensitiques**

Les aciers inoxydables martensitiques sont connus depuis plus de 70 ans [30] et peuvent être décrits comme des alliages Fe-Cr-C ayant une structure cristalline tétragonale centrée (martensitique) à l'état trempé [31]. En général, les aciers inoxydables martensitiques ont une teneur en chrome d'environ 12 % [32] et une teneur en carbone relativement élevée de 0,15 à 1,20 % par rapport aux autres aciers inoxydables, et le molybdène peut également être utilisée [27].



Ces aciers sont généralement livrés à l'état traité. La trempe dans la région austénitique (ou biphasé) produit une structure martensitique, qui doit être adoucie par traitement thermique.

Il existe plusieurs possibilités [32] :

- ✓ Un détensionnement vers 250 °C produit une relaxation des contraintes,
- ✓ Des traitements de revenu vers 550 à 650 °C adoucissent la martensite et améliorent ainsi la ductilité des aciers (allongement à rupture, pliage, tenue au choc).

Les propriétés de l'acier inoxydable martensitique sont ferromagnétiques, durcissables par des traitements thermiques et généralement résistantes à la corrosion dans des environnements doux [31].

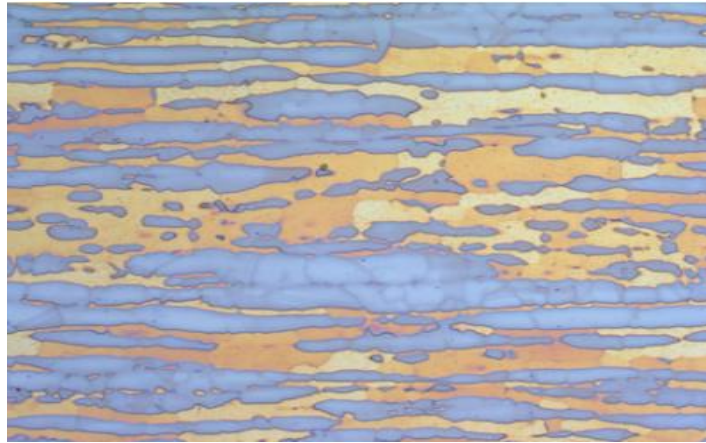


Figure II.8. Métallographie d'un acier martensitique [30]

- **Aciers inoxydables austéno-ferritiques**

Les aciers austéno-ferritiques ont été développés en Suède dans les années 1930 pour améliorer la tenue à la corrosion des équipements utilisés dans les procédés de fabrication du papier sulfurisé [33]. Ces aciers sont composés de 50-70% de ferrite et de 30-50% d'austénite [34].

Les aciers austéno-ferritiques possèdent des résistances à la traction et à l'élasticité supérieures à celles de l'acier inoxydable austénitique [27], et une structure biphasée de l'alliage [35].



**Figure II.9.** Métallographie d'un acier inoxydable austéno-ferritique [30]

- **Aciers inoxydables ferritiques**

Dans ces alliages, la proportion de chrome varie de 11 à 17% et peut atteindre jusqu'à 24 à 28 %. On parle alors d'aciers ferritiques à haute teneur en chrome ou encore d'aciers super-ferritiques. Ces derniers présentent une bonne résistance à la corrosion par piqûres et par crevasses en milieux riches en chlorures [36]. Ces aciers inoxydables ferritiques ont une structure cubique centrée et sont certainement les plus simples de tous les aciers inoxydables et les moins chers économiquement [37].



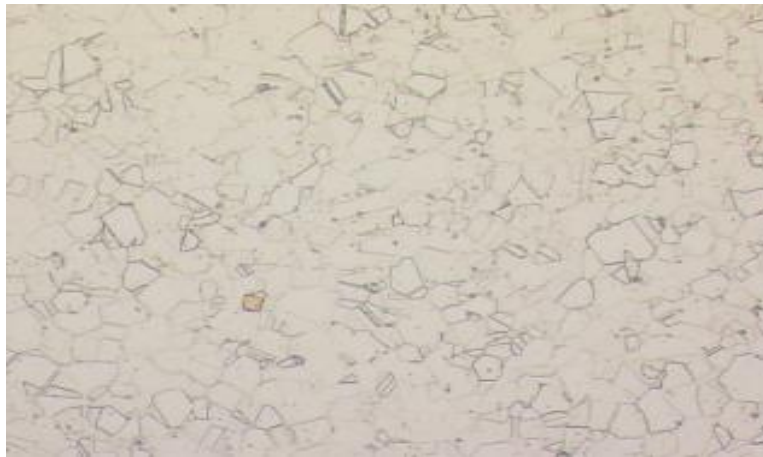
**Figure II.10.** Métallographie d'un acier inoxydable ferritiques [30]

- **Aciers inoxydables austénitiques**

Les aciers inoxydables austénitiques les plus utilisées sont caractérisées par des teneurs en chrome et en nickel respectivement de 17 à 18 % et 8 à 14 %. L'addition de molybdène (de 2 à 3 %) leur confère une bonne tenue dans les milieux acides et ceux générateurs de piqûres ou de corrosion caverneuse [38].

La teneur en nickel sert à donner et à conserver la structure austénitique ( $\gamma$ ) à ces aciers même à température ambiante, en plus d'augmenter leur résistance à la corrosion [39].

Les aciers inoxydables austénitiques présentent généralement une bonne ductilité, une ténacité élevée, un allongement à la rupture significative, une résistance élevée à la corrosion et aux acides oxydants, de très bonnes propriétés de formage à froid, un léger fluage à température ambiante, une faible conductivité thermique, un coefficient de dilatation élevé et ils sont facilement fabriqués/usinés [33]. Ils sont plus chers que les aciers inoxydables martensitiques et ferritiques en raison de la forte proportion d'éléments d'addition [40].



**Figure II.11.** Métallographie d'un aciers inoxydables austénitiques [30]

#### **II.5.2.2. Composition chimique de la mousse d'acier inoxydable 316L**

La mousse d'acier inoxydable 316L est caractérisée par une structure poreuse tridimensionnelle, classée comme un acier inoxydable austénitique dont la teneur en carbone ne dépasse pas 0,02 %. Dans l'abréviation 316L, le L signifie que le matériau est un acier à faible teneur en carbone (Low Carbon).

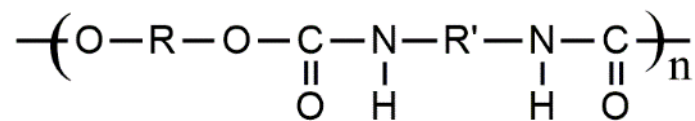
La mousse d'acier inoxydable 316L se compose majoritairement de fer (Fe), de chrome (Cr), de nickel (Ni) avec un pourcentage de 16,0 -18,0 % et 10,0 -14,0 % respectivement et des additifs de faible teneur. La composition chimique de cette mousse est présentée dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Composition chimique de mousse d'acier inoxydable de types 316L [41].

Élément	Composition (%)	Rôle des éléments d'addition
<b>Cr</b>	16,0 – 18,0	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Protéger l'acier contre la corrosion atmosphérique modérée.</li> <li>• Favorisé la forme ferritique, c'est-à-dire la structure cubique centrée du fer.</li> <li>• Augmente également la résistance à l'oxydation aux températures élevées.</li> </ul>
<b>Ni</b>	10,0 – 14,0	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Etendre la gamme de présence de l'austénite.</li> <li>• Amélioration de la résistance à la corrosion ; notamment la résistance à la corrosion sous contrainte.</li> <li>• Affine le grain et améliore la ductilité.</li> <li>• Le nickel a un effet bénéfique sur la dureté et la résistance aux chocs.</li> </ul>
<b>Mo</b>	2,0 – 3,0	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Augmente la résistance au fluage des aciers au chrome,</li> <li>• Diminué la fragilité au revenu,</li> <li>• Améliore sensiblement la résistance à la corrosion intercrystalline et par piqûre,</li> <li>• Confère une plus grande sensibilité à la décarburation et au phénomène d'oxydation pour des maintiens entre 1000 et 1100°C.</li> <li>• Augmente la résistance mécanique à chaud,</li> <li>• Augmente la résistance à la corrosion sous contrainte.</li> </ul>
<b>Mn</b>	2,0	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bien que classé comme élément gammagène, a un rôle alphagène pour des teneurs supérieures à 7 %, rend ainsi difficile la transformation de l'austénite en martensite dans les aciers Cr-Ni et lors des sollicitations mécaniques aux basses températures.</li> </ul>
<b>Si</b>	1,0	<ul style="list-style-type: none"> <li>• L'ajout de cet élément provoque une corrosion intergranulaire dont la valeur maximale est d'environ 1 % de Si en masse.</li> </ul>
<b>C</b>	0,03	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Stabiliser la structure austénitique introduite pour augmenter les propriétés mécaniques de l'acier (dureté, charge de rupture, fluage). Cependant, le carbone exerce un effet néfaste sur la résistance à la corrosion (précipitation de carbures de chrome lorsque la teneur en carbone dépasse 0,030 %, ce qui entraîne une corrosion intergranulaire).</li> </ul>
<b>P</b>	0,045	/
<b>S</b>	0,03	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Améliorer considérablement l'usinabilité (tournage, fraisage, perçage, etc.) mais cette amélioration se fait au détriment de la résistance à la corrosion par piqûre.</li> </ul>

### II.5.3. Mousse polyuréthane

Les polyuréthanes (PU), développés en 1937, sont fréquemment utilisés dans divers domaines d'application : revêtements de protection minces tels que les peintures et vernis, adhésifs et colles, élastomères absorbants ou antidérapants [42]. Ce sont des polymères dont la chaîne principale est composée de sections aliphatiques ou aromatiques, R et R., reliées par des groupements uréthanes [43]. La fonction uréthane est plus rarement appelée fonction carbamate R'-NH-CO-O-R. Elle résulte de la réaction de condensation entre un composé à hydrogène R-OH et un isocyanate R'-N=C=O [44].



**Figure II.12.** Formule d'un polyuréthane linéaire [43]

Les polyuréthanes appartiennent à un vaste groupe de polymères synthétiques qui sont aujourd'hui largement utilisés dans la fabrication d'objets industriels courants. En fonction de leur nature chimique, ils peuvent être divisés en deux groupes principaux : les polyuréthanes éther et les polyuréthanes ester [45].

Les mousses polyuréthanes sont des dérivées du pétrole (polymères) comme le polyol et l'isocyanate (catalyseur), chaque fabricant de mousse polyuréthane garde jalousement sa recette de composants principaux [46].

La fabrication des mousses de polyuréthane s'effectue par deux réactions chimiques simultanées [47] :

- ✓ Réaction Isocyanate-Polyol : la fonction alcool du polyol réagit avec le groupement isocyanate pour former la structure de base du pré-polymère PU. La quantité de polyol présente dans le mélange aqueux initial et sa classe d'alcool lui permettent d'agir comme régulateur de la réaction. Ainsi, on définit deux autres facteurs principaux qui sont le taux de polyol greffé et le taux d'eau.
- ✓ Réaction Isocyanate-Polyol activé-eau : l'expansion de la mousse et son durcissement est provoquée par le dégagement du CO<sub>2</sub> et de la chaleur. Plus la quantité du mélange Isocyanate-Polyol activé injectée dans l'aqueux est importante, plus l'espace d'expansion est limité et moins les bulles de gaz carbonique formées pourront se développer. On définit ainsi un dernier facteur principal qui est le poids liquide injecté.

La mousse de polyuréthane est un matériau qui se détériore rapidement. Les principaux signes de détérioration sont décoloration, la perte d'élasticité et l'effritement, qui se produisent sous l'influence de l'humidité, de la chaleur et de la lumière [45].

#### II.5.4. Mousse de Nickel (NiF)

La mousse de nickel est un matériau poreux tridimensionnel (3D) interconnecté en métal Ni, perméable de faible densité caractérisé par une grande surface, une forte porosité généralement entre 70-95% du volume étant constitué d'espaces vides, une excellente conductivité électrique et thermique, une résistance élevée à la corrosion ainsi qu'une excellente stabilité chimique. La mousse de nickel (NiF) est fréquemment utilisée comme matériau de substrat.

Le procédé de fabrication consiste à déposer environ 10  $\mu\text{m}$  de nickel sur une mousse de polyuréthane à cellules ouvertes. Un traitement thermique est ensuite appliqué avec un double objectif : élimination du polymère sous air lors d'un cycle thermique jusqu'à 600°C, suivi d'un recuit à 1000°C sous atmosphère réductrice pour atteindre les propriétés mécaniques requises au cahier des charges [48].



**Figure II.13.** Mousse de nickel

**Tableau II.2.** Composition chimique de mousse de nickel [49].

Elément	Ni	C	Fe	S	Cu	Si
Composition (w, %)	balance	$\leq 0,02$	$\leq 0,01$	$\leq 0,008$	$\leq 0,01$	0,005



### II.5.5. Mousse d'inconel 625

La mousse d'inconel 625 est un superalliage cubique à base de nickel renforcé par une solution solide contenant du molybdène (Mo) et du niobium (Nb) sur sa matrice en nickel-chrome [50].

Les principaux constituants de la mousse Inconel 625 sont le nickel (Ni) avec un pourcentage minimum de 58%, le chrome (Cr) et le fer avec un pourcentage de 20,0-23,0% et 5,0% respectivement (Tableau II.3). Le molybdène et le niobium sont ajoutés à la matrice nickel-chrome, ce qui lui confère une résistance élevée qui peut être conservée sans traitement thermique [51].

La mousse d'inconel 625 possèdent des propriétés exceptionnelles tels une résistance élevée à la traction, à la corrosion, à la fatigue et à la fatigue thermique, et à l'oxydation, une excellente soudabilité, une meilleure stabilité et une large surface.

**Tableau II.3.** Composition chimique de la mousse d'inconel 625 [51] :

Elément	Composition (%)
Nickel	58,0 min
Chrome	20,0 – 23,0
Fer	5,0 max
Molybdène	8,0 – 10,0
Niobium	3,15 – 4,15
Carbone	0,10 max
Manganèse	0,50 max
Silicium	0,50 max
Phosphore	0,015 max
Soufre	0,015 max
Aluminium	0,40 max
Titane	0,40 max
Cobalt	1,0 max

### II.6. Domaines d'utilisation des mousses métalliques

Les mousses métalliques font l'objet de nombreuses recherches en raison de leurs applications et de leur importance. Elles présentent un intérêt pour diverses applications industrielles communes par exemple : Les structures porteuses de catalyseur, l'échangeur de chaleur, les absorbeurs et déflecteurs d'ultrasons, l'électrode pour batteries, l'électrode pour

électrolyse, et de nombreuses autres applications [52], car leurs propriétés thermiques et mécaniques peuvent être contrôlées en choisissant des processus de fabrication spécifiques.

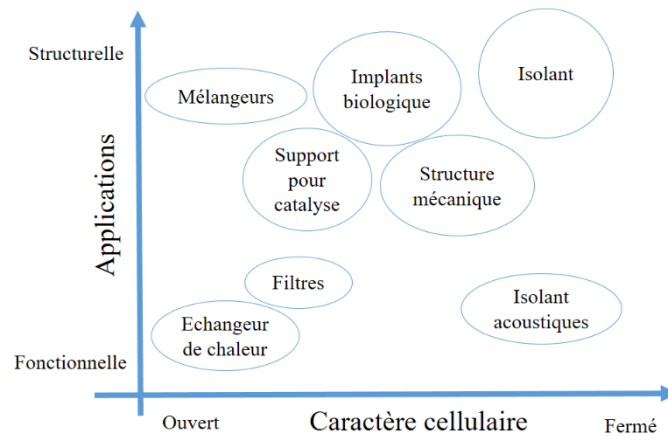


Figure II.14. Application des matériaux cellulaires [20].

### II.6.1. Domaine médical

Dans le domaine médical, les mousses métalliques sont principalement utilisées car leur structure ressemble beaucoup à celle de l'os [53], c'est pourquoi, elles sont utilisées pour réparer ou pour remplacer les os et les tissus [52]. Ainsi, les mousses à structure ouverte sont les seules concernées [53]. Le titane est le matériau le plus utilisé pour la fabrication de ces mousses [53], car il est bio-inerte et compatible avec les tissus [20].

En outre, les mousses métalliques peuvent être utiles dans le traitement des troubles musculo-squelettiques tels que l'ostéo-arthrite, les tendinites ou les problèmes d'articulation. Elle peut être utilisée dans les prothèses dentaires ou orthopédiques telles que les prothèses de hanche ou de genou [52].



Figure II.15. Prototype poreux pour implants dentaires en titane [52].



### II.6.3. Domaine d'absorption d'énergie

L'absorption d'énergie est l'un des domaines d'application populaire pour les matériaux métalliques. Ces mousses peuvent être plus puissantes par exemple, les mousses polymères particulièrement les mousses d'aluminium, en raison de bonnes propriétés d'absorption. Notamment utilisés comme absorbeurs de choc dans les voitures [5].



Figure II.16. Boîte de choc pour les véhicules [5].

### II.6.4. Domaine des capteurs

Actuellement, les mousses métalliques sont étudiées comme un nouveau matériau pour l'élaboration des capteurs électrochimiques. En effet, elles sont utilisées comme substrat dans les capteurs non enzymatiques pour la détection du glucose [54].

Parmi les différentes mousses métalliques, la mousse de nickel (NiF) et la mousse de cuivre (CF) sont celles qui sont les plus utilisées dans le secteur des capteurs électrochimiques pour la détection du glucose.

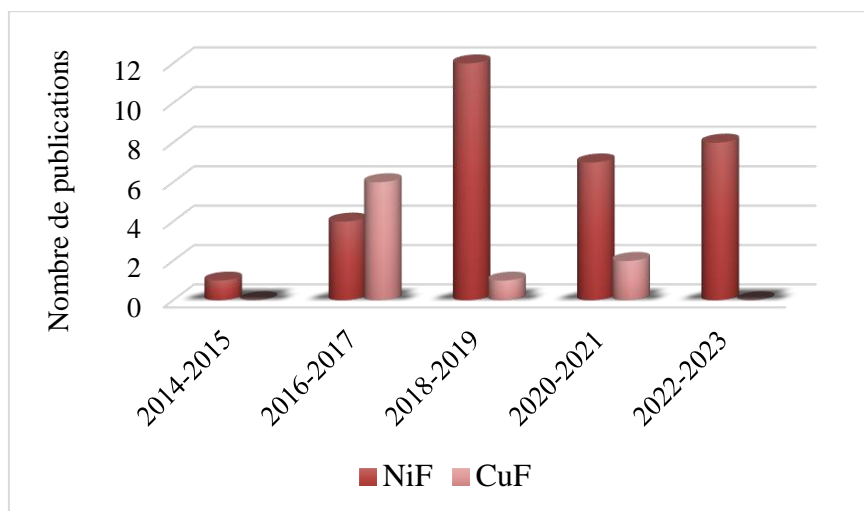


Figure I.17. Nombre des articles publiés dans la base de données « Scopus » pour les capteurs électrochimiques non enzymatiques à base de mousse de nickel (NiF) et la mousse de cuivre (CF)

La mousse de nickel (NiF) est l'électrode la plus utilisée dans le domaine des capteurs électrochimiques par rapport à la mousse de cuivre (Figure II.17). NiF est un support privilégié pour la formation de  $\text{Ni(OH)}_2$  en raison de la structure poreuse tridimensionnelle (3D) qui offre une grande perméabilité, une excellente conductivité électrique et thermique, une grande surface spécifique, une résistance élevée à la corrosion, et aussi une excellente stabilité chimique [50, 54].

Ces derniers temps, de nombreuses études se sont portées sur le développement des capteurs à base de mousse de nickel [55-58].

Des nanofils de  $\text{Ni(OH)}_2$  [55], des nanoparticules de  $\text{Ni(OH)}_2$  [56], des nanofeuilles d'hydroxyde de nickel  $\text{Ni(OH)}_2$  [57] et des nanocomposites [58] ont été élaborés avec succès sur toute la surface de la mousse de nickel par différentes méthodes électrochimiques (électroactivation, hydrothermique à basse température) dans une solution alcaline NaOH de concentration 0.1M et sans l'ajout de précurseur de nickel et testés pour la détection électrochimique du glucose. Les résultats ont montré que ces capteurs possèdent un effet promoteur vis-à-vis de l'électrooxydation du glucose et que la porosité de dimensions nanoscopiques améliorent considérablement les performances analytiques des capteurs.

Par conséquent, l'utilisation des mousses de nickel (NiF) comme substrats ouvre une nouvelle voie pour l'obtention des capteurs de glucose hautement stables et sensibles et peuvent être considérées comme une alternative aux capteurs enzymatiques de glucose.

La mousse de cuivre (CF) a été également utilisée comme capteurs électrochimiques (Figure II.17), en raison de sa bonne conductivité électrique, de sa grande surface spécifique.

De multiples études expérimentales ont été effectuées sur cette mousse de cuivre comme support pour la détection non enzymatique du glucose.

Des shuttles  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  [59], des nanoflocons de NiCo-LDH supportés par des nanoparticules d'or [60], l'hydroxyde de carbonate de cuivre-cobalt amorphe ( $\text{CuCoCH}$ ) [61], des nanotubes de  $\text{CuO}$  [62] ont été élaborés par différentes méthodes comme par exemple la méthode de calcination hydrothermique, la méthode galvanique, la méthode d'électrodéposition, la méthode SILAR (successive ionic layer adsorption and reaction) et l'anodisation de la mousse de cuivre suivie de traitements thermiques. Ces études ont montré que ces capteurs fabriqués à base de la mousse de cuivre présentent une bonne activité électrocatalytique vis-à-vis de l'oxydation du glucose.

L'utilisation des mousses métalliques en cuivre est limitée par leur prix, elles sont très chères par rapport aux autres mousses métalliques [68].

Les performances analytiques des capteurs étudiés pour l'oxydation non enzymatique du glucose à base des mousses de nickel et de cuivre sont présentées dans le tableau II.4.

**Tableau II.4.** Les capteurs électrochimiques non enzymatiques à base de mousse de nickel et cuivre.

Electrode	Electrolyte support	LOD ( $\mu\text{M}$ )	Linéarité (mM)	Sensibilité ( $\mu\text{AmM}^{-1}\text{cm}^{-2}$ )	Réf
<b>Cu@Ni CSNPs/CNCs/NiF</b>	NaOH (0,1M)	0,03	0,001–1,63	6905	[55]
<b>Cu/NiF</b>	NaOH (0,1M)	2,0	0,006–0,206 0,240–1,630	-	[56]
<b>Ag@CNC@NiF</b>	NaOH (0,5M)	6,0 nM	0,5 nM-10 nM 0,5 mM-7,0 mM	$3,64 \times 10^{10}$	[57]
<b>Cu–CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiF</b>	KOH (3,5M)	3,39	0,01–1,0	5360	[58]
<b><math>\alpha</math>-Ni(OH)<sub>2</sub>-rGO/NiF</b>	NaOH (0,1M)	-	0,5–22,5	95,5	[59]
<b>.Ni(OH)<sub>2</sub> nanowires /NiF</b>	NaOH (0,1M)	1,0	0,1–6,0	1598	[60]
<b>Ni(OH)<sub>2</sub>NPs/NiF</b>	NaOH (0,1M)	0,16	0,6-6,0	1950,3	[61]
<b>Ni(OH)<sub>2</sub>/NiF</b>	NaOH (0,2M)	-	0,002 – 0,04	1130	[62]
<b>HLTH/NiF</b>	NaOH (0,1M)	1,49	0,015 – 2,0	2253	[63]
<b>CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Ss/NiF</b>	KOH (1,0M)	1,17	0,15–5,75	12,520	[64]
<b>NiCo-LDH@ Au/CF</b>	NaOH (0,1M)	0,17	0,0005-0,5	23100	[65]
<b>CuCoCH/CF</b>	NaOH (0,1M)	2,3	0,005 – 3,47	15167	[66]
<b>NTs-CuO/CF</b>	NaOH (0,1M)	0,275	0,0002-2,0	59843	[67]

## II.7. Conclusion

Les mousses métalliques possèdent des caractéristiques spécifiques telles qu'une porosité élevée, une faible densité, une grande conductivité thermique et une large surface de

contact par unité de volume, c'est pourquoi, elles sont largement utilisées dans divers domaines d'application.

De plus, les capteurs à base de mousse de nickel présentent une bonne activité électrolytique vis-à-vis de l'oxydation du glucose et ont fourni de bonne performance en raison de la forte porosité, l'excellente conductivité électrique et thermique et aussi de la large surface spécifique.

Ainsi, ces mousses métalliques peuvent être une alternative idéale aux méthodes d'analyse classiques et aux capteurs enzymatiques de glucose.

Dans cette optique, l'objectif de ce travail de recherche est axé sur l'élaboration de deux nouveaux capteurs électrochimiques non enzymatiques à base de mousse d'acier inoxydable 316L et de mousse d'inconel 625 pour la détection du glucose dans un milieu alcalin.

**Références bibliographiques**

- [1] X. Chen, An Investigation and Characterization of Metal Foam Filled Double-Pipe Heat Exchangers, Université de California, Mémoire de Master, 2014.
- [2] F. Zhu, Experimental and Numerical Study of Metal Foam Composites in Innovative Application of Thermal Energy Storag, Universite de technologie de Troyes, Thèse de doctorat, 2017.
- [3] J. W. Chua, X. Li, T. Li, B. W. Chua, X. Yu, and W. Zhai, Customisable sound absorption properties of functionally graded metallic foams, *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 108, pp. 196–207, 2022.
- [4] K. S. Boomsma, Metal Foams as Novel Compact High Performance Heat Exchangers for the Cooling of Electronics, Université de Illinois, Mémoire de Master, 2002.
- [5] E. GROS, Caractérisation thermique des mousses métalliques, Université de Sherbrooke, Mémoire de Master, 2006.
- [6] M. M. Elidi, Stockage d'énergie thermique par changement de phase solide/liquide dans les milieux poreux, Université de Paris-Est, Thèse de doctorat, 2021.
- [7] P. Lea, Propriétés de transfert dans les mousses solides : Caractérisation expérimentale et modélisation pour l'échange et la conversion d'énergie thermique, Université de Reims Champagne-Ardenne, Thèse de doctorat, 2021.
- [8] R. S. Ferfera, Analyse numérique et expérimentale des performances thermiques d'un échangeur de chaleur équipé d'une structure cellulaire imbibée de matériaux à changement de phase, Université de Houari Boumediene, Thèse de doctorat, 2020.
- [9] B. Madani, Etude expérimentale des écoulements et de l'ébullition dans les milieux poreux cellulaires, Université de Houari Boumediene, Thèse de doctorat, 2007.
- [10] C. Zhang, Aluminum Foams Composite : Elaboration and Thermal Properties for Energy Storage, Université de technologie de Troyes, Thèse de doctorat, 2017.
- [11] V. V. Calmidi and R. L. Mahajan, Forced convection in high porosity metal foams, *J. Heat Transfer*, vol. 122, pp. 557–565, 2000.
- [12] J. G. Fourie and J. P. Du Plessis, Pressure drop modelling in cellular metallic foams, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 57, no. 14, pp. 2781–2789, 2002.

- [13] A. Belhadj, Etude de la performance des dissipateurs thermiques hybrides (ailettes, mousse métallique) aux configurations multiples dans un environnement de convection forcée, Université Echahid Hamma Lakhdar d'El-Oued, Mémoire de Master, 2021.
- [14] C. MINGO, Étude des propriétés acoustiques et comportement à l'impact de matériaux poreux de type mousses métalliques homogènes et inhomogènes, Université de Bourgogne, Thèse de doctorat, 2015.
- [15] A. Dubourg, Intégration de structures absorbantes acoustiques innovantes au sein d'une turbosoufflante, Université de Montréal, Mémoire de Master, 2015.
- [16] Y. Gaillard, Mousses métalliques Propriétés, Techniques de l'Ingénieur, 2000, consulté 2022.
- [17] M. Loretz, Caractérisation des propriétés Thermiques de mousse céramiques et métalliques à partir d'analyses tomographiques aux rayons X, Ecole doctoral de Lyon, Thèse de doctorat, 2008.
- [18] M. B. Abd-elmoune, Thèse de doctorat Contribution à l'élaboration et à la caractérisation mécanique des mousses métalliques à base d'étain -plomb , nickel et zinc, Université de Houari Boumediene , Thèse de doctorat, 2010.
- [19] B. Parveez, N. A. Jamal, H. Anuar, Y. Ahmad, A. Aabid, and M. Baig, Microstructure and Mechanical Properties of Metal Foams Fabricated via Melt Foaming and Powder Metallurgy Technique : A Review, *Materials (Basel)*, vol. 15, pp. 5302, 2022.
- [20] J. Banhart, "Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 46, pp. 559–632, 2001.
- [21] P. M. P. Flores, Aluminium Foams Fabricated by the PM Route using Nickel-coated Titanium Hydride Powders of Controlled Particle Size, Université Montreal, Thèse de doctorat, 2010.
- [22] Y. Wu and Z. Ke, Novel Cu-doped zeolitic imidazolate framework-8 membranes supported on copper foam for highly efficient catalytic wet peroxide oxidation of phenol, *Mater. Today Chem.*, vol. 24, 2022.

- [23] M. Kraiem, Contribution à la caractérisation thermophysique des composites mousses métalliques/matériaux à changement de phase solide-liquide, Université Paris –Est, Thèse de Doctorat, 2021.
- [24] C. Huang, H. Wang, E. Lichtfouse, Y. Tang, and H. Xiang, Experimental study of multilayer gradient copper foam effect on pool boiling heat transfer performance and gas-liquid behavior characteristics, *Int. J. Therm. Sci.*, vol. 183, 2023.
- [25] D. Zang, C. Wu, R. Zhu, W. Zhang, X. Yu, and Y. Zhang, Porous copper surfaces with improved superhydrophobicity under oil and their application in oil separation and capture from water, *Chem. Commun.*, vol. 49, pp. 8410–8412, 2013.
- [26] F. Topin, C. Louis, L. Tadrist, R. Rouget, and S. Catillon, Utilisation de mousses métalliques dans un réformeur catalytique du méthanol pour la production de H<sub>2</sub>, *Gecat*, vol. 37, 2005.
- [27] P. Cunat, Chromium-Containing Alloys, pp. 1–24, 2004.
- [28] P.J. Cunat, Aciers inoxydables - Critères de choix et structure, Techniques de l'Ingénieur, 2000, consulté 2022.
- [29] M. S. Idrissi, Etude du comportement électrochimique de l'acier C38 et l'acier inoxydable UR45N dans différents milieux, Université de Rabat, Thèse de doctorat, 2016.
- [30] M. KACEM, Étude de la corrosion d'une calandre en 316L d'un condenseur d'une unité de dessalement, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, Mémoire Master, 2019.
- [31] Z. B. Abdullah, Fabrication of 316l stainless steel (ss316l) foam via powder compaction method, Université Tun Hussein Onn Malaysia, Thèse de doctorat, 2015.
- [32] P. Soullignac, B. Bonnefois, E. Soutif, Chaudronnerie en aciers inoxydables «Aciers inoxydables martensitiques», Technique de l'ingénieur, 2007, consulté 2022.
- [33] M. Naoun, Influence du peroxyde d'hydrogène sur la susceptibilité à la corrosion des aciers inoxydables en milieu salin, Université el hadj Lakhdar Batna, Thèse de doctorat, 2014.

- [34] N. Baffie, Influence de la microstructure de différents aciers inoxydables sur leurs mécanismes d'endommagement en fatigue oligocyclique, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, Thèse de doctorat, 2002.
- [35] R. Ben Mohamed, Corrosion des aciers inoxydables 316L, Université Badji Mokhtar Annaba, Mémoire de Master, 2020.
- [36] S. Hamza, Caractérisation des joints soudés des pipelines en acier inox 304L, Université Mohamed Khieder – Biskra, Thèse de doctorat, 2019.
- [37] S. E. M. Torshizi, Ecrouissage cyclique d'aciers inoxydables austénitique, ferritique et austeno-ferritique : influence de l'histoire du chargement, Université de sciences et technologies de Lille, Thèse de doctorat, 1997.
- [38] N. Le Bozec, Réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables en eau de mer naturelle Influence du biofilm sur les processus de corrosion, Université de Bretagne Occidentale, Thèse de doctorat, 2000.
- [39] M. Saad et A. Abdellaoui, Etude de l'influence de la corrosion sur le comportement mécanique de l'acier, Université DE M'sila, Mémoire de Master, 2022.
- [40] S. Hamza, Caractérisation des joints soudés des pipelines en acier inox 304L, Université Mohamed Khieder – Biskra, Mémoire de doctorat, 2019.
- [41] A. H. Mekky, Computational Modelling for Specific Heat and Thermal Conductivity of Austenitic Stainless Steels Alloys at Solid Phase *Revue des Composites et des Matériaux Avancés-Journal of Composite and Advanced Materials Computational Modelling for Specific Heat and, Int. Inf. Eng. Techenology Assoc.*, pp. 21–26, 2020.
- [42] F. Cerdan, Etude du vieillissement hydrique et des effets de couplages hygro-thermomécaniques sur le comportement d'une mousse polyuréthane renforcée par des fibres de verre au sein d'une membrane Mark III, L'école nationale supérieure de mécanique et d'aérotechnique, Thèse de doctorat, 2016.
- [43] A. Boukrim, Mousses de polyuréthane à l'eau, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Thèse de doctorat, 2011.



- [44] K. Dris, Contribution l'amélioration des Propriétés de la Mousse Flexible de Polyuréthane ' Effet d'addition d'un Retardateur de Flamme et de Charges Minérales, Université Ferhat Abbas -Setif1, Mémoire de Magister, 2014.
- [45] E. Pellizzi, Étude du vieillissement des mousses de polyuréthane ester et consolidation par les aminoalkylalkoxysilanes, Université d'Évry Val d'Essonne, These de doctorat, 2012.
- [46] K. Bouchahdane, A. Bezazi, and F. Scarpa, Comportement mécanique en statique et en fatigue des mousses polyuréthanes à cellules ouvertes, vol. 1, pp. 113–120, 2013.
- [47] B. Jebali, T. Weisser, and R. Dupuis, Influence de la formulation et de la mise en œuvre des mousses polyuréthanes sur les paramètres d'un modèle non-linéaire à dérivées fractionnaires, *24<sup>eme</sup> Congrès Français Mécanique*, 2019.
- [48] V. Goussery Vafiadès, Caractérisations microstructurale et mécanique de mousses de nickel à cellules ouvertes pour batteries de véhicules hybrides, e l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Thèse de doctorat, 2004.
- [49] P. Zhao, H. Zhang, H. Zhou, and B. Yi, Nickel foam and carbon felt applications for sodium polysulfide / bromine redox flow battery electrodes, *Electrochim. Acta*, vol. 51, pp. 1091–1098, 2005.
- [50] R. Kihal, H. Fisli, M. L. Chelaghmia, W. Drissi, C. Boukharouba, S. Abdi, M. Nacef, A. M. Affoune, M. Pontié, novel and ultrasensitive non-enzymatic electrochemical glucose sensor in real human blood samples based on facile one-step electrochemical synthesis of nickel hydroxides nanoparticles onto a three-dimensional Inconel 625 foam," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 53, pp. 315–329, 2023.
- [51] S. M. Corporation, Inconel alloy 625, Special metals, 2006.
- [52] F. Arouri, Elaboration et caractérisation des mousses métalliques, Université de Houari Boumediene, Mémoire de Magister, 2009.
- [53] Y. Gaillard, Mousses métalliques Propriétés, Réf : N3801 v1, 2015 consulté 2022.

- [54] W. Drissi, M. L. Chelaghmia, M. Nacef, A. M. Affoune, H. Satha, R. Kihal, H. Fisli, C. Boukharouba, M. Pontié, In situ Growth of Ni(OH)<sub>2</sub> Nanoparticles on 316L Stainless Steel Foam: An Efficient Three-dimensional Non-enzymatic Glucose Electrochemical Sensor in Real Human Blood Serum Samples,” *Electroanalysis*, vol. 34, pp. 1735–1744, 2022.
- [55] A. Farid, K. A. Sammed, J. Muhammad, M. Usman, I.A. Khan, Construction of a binder-free non-enzymatic glucose sensor based on Cu@Ni core–shell nanoparticles anchored on 3D chiral carbon nanocoils-nickel foam hierarchical scaffold, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 624, pp. 320–337, 2022.
- [56] G. Melinte, A. Cernat, A. Petica, O. Lazar, M. Enachescu, L. Anicai and C. Cristea, Electrochemical non-enzymatic detection of glucose based on 3D electroformed copper on Ni foam nanostructures, *Materials (Basel)*, vol. 13, no. 12, pp. 1–16, 2020.
- [57] M. Usman, L. Pan, A. Farid, A. S. Khan, Z. Yongpeng, M. A. Khan, and M. Hashim, Carbon nanocoils-nickel foam decorated with silver nanoparticles/sheets using a novel stirring assisted electrodeposition technique for non-enzymatic glucose sensor, *Carbon N. Y.*, vol. 157, pp. 761–766, 2020.
- [58] X. Tian, S. Peng, Synthesis of Cu–CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles decorated on nickel foam as a sensitive non-enzymatic electrochemical sensor for glucose detection,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 33, pp. 17949–17962, 2022.
- [59] M. Dong and H. Hu, High-performance non-enzymatic glucose-sensing electrode fabricated by a-nickel hydroxide-reduced graphene oxide nanocomposite on nickel foam substrate, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 32, pp. 19327–19338, 2021.
- [60] Q. Xiao, X. Wang, and 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,” *Mater. Lett.*, vol. 198, pp. 19–22, 2017.
- [61] C. Kung, Y. Cheng, and K. Ho, Sensors and Actuators B : Chemical Single layer of nickel hydroxide nanoparticles covered on a porous Ni foam and its application for highly sensitive non-enzymatic glucose sensor, *Sensors Actuators B. Chem.*, vol. 204, pp. 159–166, 2014.
- [62] Y. Zhao, G. Gub, Y. Shengquan, J. Renhua, S. Hui, Z. Chun and L. Fengmin, Preparation of Ni(OH)<sub>2</sub> nanosheets on Ni foam via a direct precipitation method

for a highly sensitive non-enzymatic glucose sensor, *RSC Adv.*, vol. 5, pp. 53665–53670, 2015.

- [63] N. I. Chandrasekaran and M. Manickam, A sensitive and selective non-enzymatic glucose sensor with hollow Ni-Al-Mn layered triple hydroxide nanocomposites modified Ni foam, *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 288, pp. 188–194, 2019.
- [64] Q. Cui, W. Zhang, W. Wang, C. Zhang, W. Wang, J. Wang, S. Wang, P. Yang, H. Xu, Highly sensitive non-enzymatic glucose sensor based on CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> shuttles supporting on Ni foam, *Ionics (Kiel)*, vol. 28, pp. 2447–2456, 2022.
- [65] M. Shen, W. Li, L. Chen, Y. Chen, S. Ren, and D. Han, NiCo-LDH nanoflake arrays-supported Au nanoparticles on copper foam as a highly sensitive electrochemical non-enzymatic glucose sensor, *Anal. Chim. Acta*, vol. 1177, pp. 338787, 2021.
- [66] S. Wang, W. Xu, D. Zeng, R. Zhang, and T. Shu, “Amorphous copper cobalt carbonate hydroxide prepared by SILAR on copper foam for non-enzymatic glucose sensing,” *J. Mater. Sci.*, vol. 58, pp. 199–210, 2023.
- [67] W. Lu, S. Yujing, D. Haichao, N. Pengjuan, J. Shu Jiang, CuO nanothorn arrays on three-dimensional copper foam as an ultra-highly sensitive and efficient nonenzymatic glucose sensor, *RSC Adv.*, vol. 6, pp. 16474–16480, 2016.
- [68] M. Elidi, Stockage d'énergie thermique par changement de phase solide/liquide dans les milieux poreux, Université Paris-Est, Thèse de doctorat, 2021.

*Chapitre III*  
*Méthodes et*  
*techniques*  
*expérimentales*

Dans ce chapitre, nous présentons une description générale des appareillages et des conditions expérimentales utilisées dans ce travail de recherche pour élaborer un nouveau capteur électrochimique non enzymatique à base de mousses métalliques tels que : la mousse d'acier inoxydable 316L (SSF-316L), et la mousse d'inconel 625 (IN625F) pour la détection du glucose. Dans un premier temps, nous avons décrit la procédure de préparation des solutions électrolytiques et de dosage ainsi que la préparation des solutions de sérum humain. Dans un second temps, nous avons passé en revue les méthodes de caractérisation physicochimique utilisées en la présente étude : la spectroscopie de rayons X à dispersion en énergie (EDX), la microscopie électronique à balayage (MEB), et la diffraction des rayons X (DRX). Enfin, un aperçu général a été sur les méthodes électrochimiques utilisées pour la détection du glucose tels que la voltamétrie cyclique (VC), la spectroscopie d'impédance (SIE), et la chronoampérométrie (CA).

### **III.1. Matériel expérimental**

Notre travail a été réalisé au sein du laboratoire d'Analyse Industrielle et Génie des Matériau (LAIGM). Faculté des sciences et de la technologie de l'université de 8 Mai 1945 à Guelma, dans le but d'élaborer et caractériser un capteur électrochimique à bases de mousses métalliques pour la détection non enzymatique du glucose.

#### **III.1.1. Electrolyte support**

En général, le choix de l'électrolyte support utilisé dans notre travail pour les études électrochimiques dépend de la molécule à détecter et des réactions électrochimiques mises en jeux. Les électrolytes suivants ont été utilisés selon le cas :

- Hydroxyde de sodium (NaOH),
- Sulfate de sodium (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

#### **III.1.2. Produits chimiques**

Les produits chimiques sont tous de qualité analytique et sont utilisés directement tels qu'ils sont reçus, sans purification. Toutes les solutions aqueuses ont été préparées avec de l'eau distillée de pH = 7,0. Cette eau est préparée au laboratoire LAIGM avec un distillateur de marque (SI Analytics). Le tableau III.1 donne les principales propriétés des produits utilisés.

**Tableau III.1.** Les caractéristiques des produits chimiques utilisés dans la partie expérimentale.

Nom de produit	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	Pureté	Producteur
Hydroxyde de sodium	NaOH	40,0	97 %	Fluka
Sulfate de sodium	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	142,04	99 %	Sigma-Aldrich
Chlorure de potassium	KCl	74,551	99 %	Fluka
Ferricyanure de potassium	K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	329,244	99 %	Merck
Ferrocyanure de potassium	K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	368,343	99 %	Merck
Glucose	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	180,156	99,5 %	Fluka
Acide ascorbique	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	176,12	99 %	Fluka
Acétaminophène	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	151,163	99 %	Fluka
Acide urique	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	168,110	99 %	Sigma-Aldrich
Sucrose	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	342,3	99 %	Fluka

### III.1.3. Préparation des solutions électrolytiques et de dosage

L'électrochimie est une science de précision, extrêmement sensible à la présence d'impuretés. Pour éliminer ces impuretés, il faut d'abord nettoyer la verrerie par détergent, puis la rincer à l'eau distillée et avec de l'acétone et enfin la sécher à l'étuve à 50 °C.

Dans cette étude, nous avons préparé plusieurs solutions qui diffèrent selon la composition, la concentration et le rôle. Ces solutions sont exposées dans le tableau III.2.

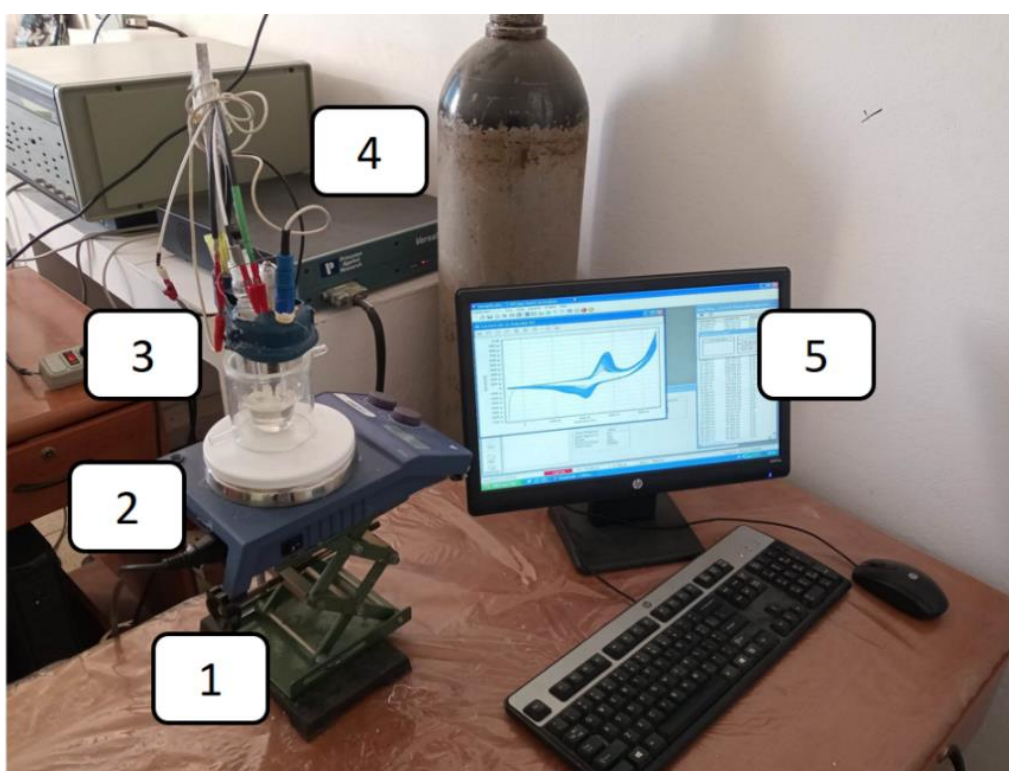
**Tableau III.2.** La composition des solutions préparées.

N°	Solutions	Concentrations	Rôles
1	NaOH	0,1 M	Milieu de travail (électrolyte)
2	[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> / [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup> + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,0 mM + 0,1 M	Etude de comportement électrochimique de la mousse d'acier inoxydable 316L
3	[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> + NaOH	5,0 mM + 0,05 M	Etude de comportement électrochimique d'inconel 625.
4	Glucose (Glc)	1,0 mM - 1,0 M	Détection
5	Acide ascorbique (AA)	0,01 mM	Pour évaluer la sélectivité des électrodes modifiée
6	Acétaminophène (AP)	0,01 mM	
7	Acide urique (UA)	0,02 mM	
8	Sucrose (Suc)	0,01 mM	

### III.1.4. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé dans notre travail de recherche (figure III.1) comprend:

- (1) : Un support mobile, utilisé pour le réglage de la surface immergée dans la solution électrolytique,
- (2) : Un agitateur magnétique,
- (3) : Une cellule électrochimique,
- (4) : Un Potentiostat (VersaStat 3) piloté par logiciel versa Studio et relié à un ordinateur (5).



**Figure III.1.** Présentation du dispositif expérimental dans le laboratoire LAIGM

#### III.1.4.1. Potentiostat (VersaSTAT 3)

Dans ce travail de recherche, nous avons utilisé le potentiostat de la marque Princeton Applied Research, AMETEK, USA (figure III.2).



**Figure III.2.** Appareil de potentiostat VersaSTAT 3 [LAIGM]

Un potentiostat est un appareil électronique [1] dont le but est d'imposer une différence de potentiel constante, entre l'électrode de travail (ET) et l'électrode de référence (ER) tout en fournissant la puissance nécessaire à la cellule [2]. Il mesure le courant circulant entre l'électrode de travail et la contre électrode au cours de l'étude.

#### III.1.4.2. Cellule électrochimique

Toutes les expériences électrochimiques ont été réalisées dans une cellule en verre d'une capacité 75 mL à double paroi contenant la solution électrolytique dans laquelle sont immergées trois électrodes : Electrode de référence (Electrode Ag/AgCl ou l'électrode au calomel saturé (ECS)), une électrode de travail (Mousse d'acier inoxydable 316L et la mousse d'inconel 625F), et la contre électrode (Electrode de platine) (Figure III.3).



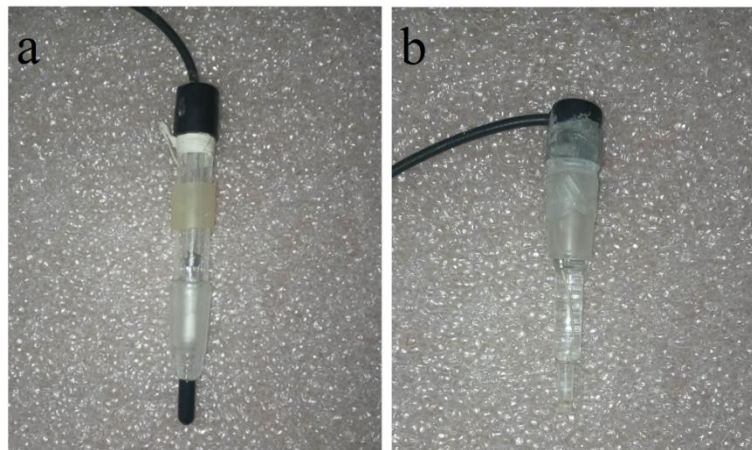
**Figure III.3.** Cellule électrochimique [LAIGM]



### III.1.4.2.1. Electrode de référence

Cette électrode à un potentiel constant dans le milieu où elle est plongée. De ce fait, le potentiel mesuré entre une électrode indicatrice et une électrode de référence est uniquement représentatif de la réponse de l'électrode indicatrice [3].

L'électrode de référence utilisée au cours de toutes les manipulations de ce travail est l'électrode d'argent ( $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ ) ou l'électrode au calomel saturé (ECS)  $\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$  (Figure III.4).



**Figure III.4.** Electrodes de référence (a) l'électrode au calomel saturé et (b) chlorure d'argent saturée [LAIGM]

L'électrode de référence est munie d'une allonge (Figure III.5) remplie de  $\text{KCl}$  saturé. Cette allonge fournit un élément de conduction ionique sans diffusion entre l'électrolyte étudié et l'électrode de référence [4].



**Figure III.5.** Photo d'une allonge [LAIGM]

### III.1.4.2.2. Electrode auxiliaire

L'électrode auxiliaire ou la contre électrode est une électrode utilisée dans la cellule électrochimique. Elle permet d'assurer le passage du courant engendré par les réactions étudiées à l'électrode de travail [5]. Dans notre étude, nous avons utilisé l'électrode de platine (figure III.6).

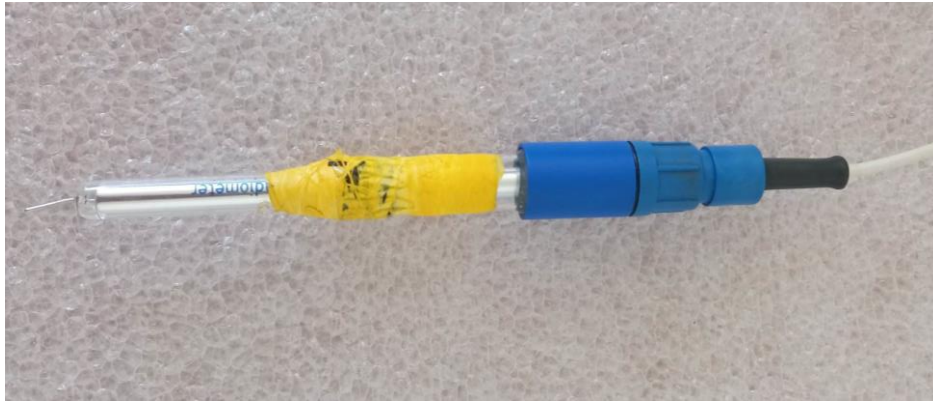


Figure III.6. Electrode auxiliaire de platine [LAIGM]

### III.1.4.2.3. Electrode de travail

L'électrode de travail appelée aussi électrode indicatrice, c'est une électrode dans un système électrochimique sur laquelle se déroule la réaction (d'oxydation ou de réduction) ou l'équilibre à explorer [3].

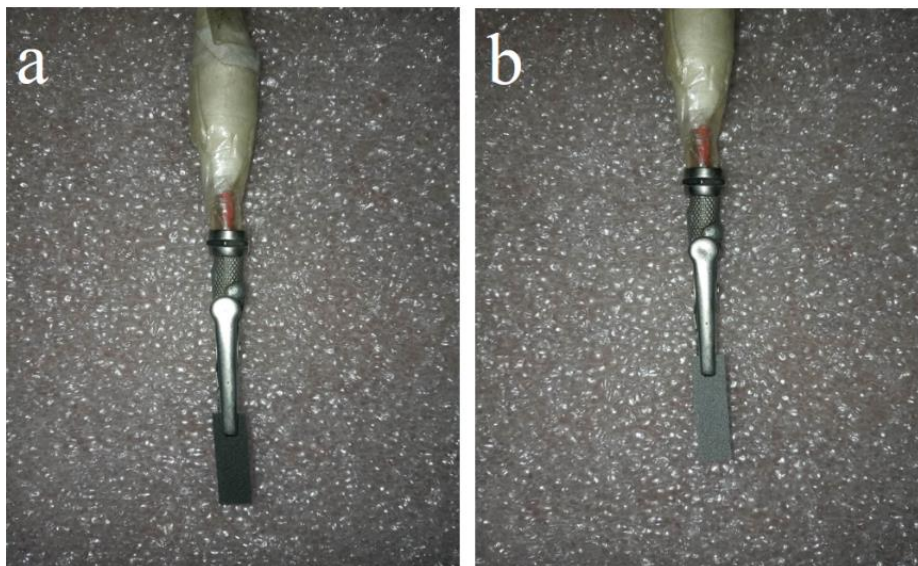


Figure III.7. Electrodes de travail à base des mousses métalliques (a) mousse d'acier inoxydable 316L, (b) mousse d'inconel 625

Dans cette étude, nous avons utilisé deux électrodes de travail à base de mousses métalliques comme capteurs électrochimiques pour la détection non enzymatique du glucose.

Les substrats en mousses ((0,5 cm× 0,5 cm)/SSF-316L, (0,5 cm× 0,2 cm)/IN625F) sont achetés par Atlantum (Munich, Allemagne). Avant chaque manipulation, les surfaces des deux électrodes (figure III.7) sont nettoyées avec l'acétone pendant 5 minutes, puis avec l'eau distillé, et enfin avec l'éthanol par l'ultrason de marque J.P SELECTA (figure III.8) pendant 15 min, Enfin, ils sont séchés à 105°C dans l'étuve pendant 2 heures.



**Figure III.8.** Photo de l'ultrason de la marque J.P SELECTA [LAIGM]

### III.1.5. Préparation des solutions de sérum sanguin

Le prélèvement sanguin a été effectué au sein de l'hôpital local de Hakim Okbi sur des personnes volontaires diabétiques en insérant une aiguille dans une veine dans le but de récolter des échantillons de sang. Ces échantillons sont transférés dans des tubes secs qui ne contiennent pas d'anticoagulant. En effet, le sang coagule donc et forme ce qu'on appelle un caillot de sang. Il suffit alors de centrifuger les tubes, à 10 000 tours/minute pour précipiter les protéines éventuelles et obtenir un caillot de sang en bas des tubes et un surnageant au-dessus, le sérum.

## III.2. Méthodes expérimentales

### III.2.1. Méthodes de caractérisation physicochimique

Actuellement, il existe plusieurs méthodes de caractérisation physicochimique. Parmi ces techniques nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB), et la diffraction de rayon X (DRX) pour identifier les propriétés morphologiques et structurales des mousses métalliques utilisées dans ce travail de recherche permettant ainsi de mieux

comprendre le mécanisme mis en jeu lors de l'étude du processus d'oxydation non enzymatique du glucose.

### III.2.1.1. Microscopie électronique à balayage

La caractérisation physicochimique des mousses métalliques par la microscopie électronique à balayage (MEB) de la marque JEOL. JSM – IT. 100 (figure III.9) a été effectuée au sein du laboratoire des silicates, Polymères et des Nanocomposites (LSPN). Faculté des sciences et de la technologie de l'université de 8 Mai 1945 à Guelma.

- **Définition**

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou SEM (Scanning Electron Microscopy) est une méthode destinée à étudier l'état de surface des matériaux par l'observation directe des images à haute résolution et la détermination de la rugosité de surface. Le MEB est basé sur les interactions électrons – matière. Un faisceau d'électrons balaie la zone de l'échantillon étudié qui en réponse réémet certaines particules. Plusieurs détecteurs servent à l'analyse de ces particules et à la reconstruction de l'image de la surface [6].

Ces interactions sont :

- ✓ Les électrons secondaires (ES) : description de la topographie géométrique,
- ✓ Les électrons rétrodiffusés (ER) : donne la topographie chimique,
- ✓ Les électrons de photon- X (RX) : Analyse qualitative et quantitative de l'échantillon.

- **Principe de fonctionnement**

Le principe du microscope électronique à balayage, qui a été présenté par *Manfred Van Ardenne* et *Max Knoll*, a donné lieu à une première réalisation vers 1938, en Allemagne, à partir d'un microscope à transmission [7].

Le MEB génère un faisceau d'électrons incidents dans une colonne d'électrons au-dessus de la chambre d'échantillonnage. Les électrons sont produits par une source d'émission thermique, telle qu'un filament de tungstène chauffé, ou par une cathode à émission de champ. L'énergie des électrons incidents peut aller de 100 eV à 30 keV selon les objectifs de l'analyse. Les électrons sont concentrés dans un petit faisceau par une série de lentilles électromagnétiques dans la colonne du MEB. Les bobines de balayage situées à l'extrémité de la colonne dirigent et positionnent le petit faisceau sur la surface de l'échantillon [8].





Figure III.9. Appareil de microscopie électronique à balayage [LSPN]

### III.2.1.2. Diffraction de rayon X

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode basée sur la détermination des angles de diffraction des rayons X par les plans cristallins de l'échantillon à analyser. La loi de *Bragg* relie ces angles de diffraction aux caractéristiques du réseau cristallin et du rayonnement incident [9-12] (figure III.10).

La loi de *Bragg* donnée par l'équation suivant :

$$2 \cdot d_{(hkl)} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (\text{III.1})$$

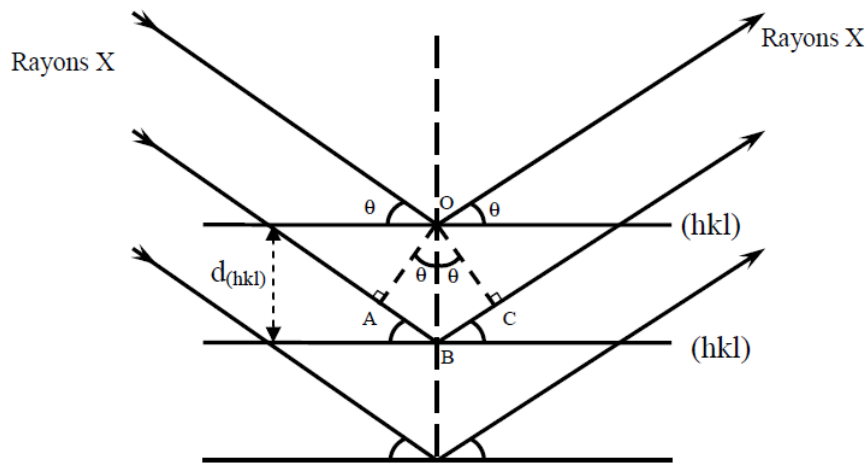
Avec :

$d_{(hkl)}$  : Distance inter-réticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl).

$\theta$  : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

$n$  : Ordre de la réfraction.

$\lambda$  : Longueur d'onde du faisceau de rayons X.



**Figure III.10.** Schéma de principe de la loi de Bragg [11]

L'équation de Bragg possède trois paramètres :  $d_{hkl}$ ,  $\theta$  et  $\lambda$ . Le paramètre  $d_{hkl}$  est déterminé par la nature du matériau. Pour obtenir des termes de diffraction dans une famille de niveaux (hkl), un seul des deux autres doit être fixe, tandis que l'autre doit être variable.

Le choix du paramètre variable détermine deux groupes de méthodes de diffraction des RX :

- $\theta$  fixé,  $\lambda$  variable : la méthode de LAUE.
- $\lambda$  fixé,  $\theta$  variable : la méthode du cristal tournant et la méthode des poudres [10].

Ainsi, pour déterminer la valeur des différentes distances inter réticulaire, il est nécessaire de déterminer les valeurs de  $\theta$  pour lesquelles le matériau se diffracte. Les expériences de diffraction des rayons X produisent une série de pics de diffraction (ou raies) ; chaque pic correspond à une famille de plan réticulaire d'indice (hkl). La détermination de la phase et de ses caractéristiques de maille est ensuite effectuée par comparaison avec les bases de données de matériaux existantes. Les diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux poly-cristallins contiennent de nombreuses d'informations qui sont utilisées de manière classique. Ces informations sont obtenues à partir de la position, de l'intensité et du profil des raies de diffraction ou de l'ensemble du diagramme [11].

Le diffractomètre utilisée dans notre étude de recherche est de la marque Bruker eco D8 ADVANCE (figure III.11).



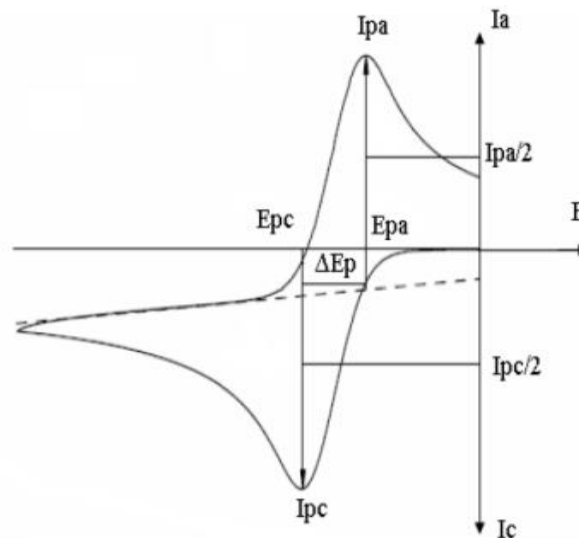
**Figure III.11.** Appareil de diffractomètre de rayon X de la marque Bruker eco D8 ADVANCE [LSPN]

### III.2.2. Méthodes électrochimiques

Les techniques électrochimiques employées dans ce travail de recherche pour la détection non enzymatique du glucose comprennent la voltamétrie cyclique (VC), la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), la chronoampérométrie (CA).

#### III.2.2.1. Voltampérométrie cyclique

Les techniques de voltampérométrie sont basées sur l'étude de la relation entre le potentiel  $E$  de l'électrode et le courant  $I$  qui traverse une cellule électrochimique lors de l'imposition de ce potentiel [13]. Il est le plus souvent utilisé pour effectuer deux types de balayages linéaires, le premier appelé " aller " et le second " retour ", dans des directions opposées, en revenant à la position de départ après le cycle [14].



**Figure III.12.** Présentation générale d'un voltammogramme cyclique [14].

La figure III.12 indique la forme générale d'un voltammogramme  $I=f(E)$ . Les paramètres caractéristiques d'un voltammogramme sont :

- $I_{pc}$ ,  $I_{pa}$  : Courant de pic cathodique et anodique,
- $E_{pc}$ ,  $E_{pa}$  : Potentiel de pic cathodique et anodique,
- $E_{pc}/2$ ,  $E_{pa}/2$  : Potentiel à mi-hauteur des pics cathodique et anodique,
- $\Delta E_p$  : Différence de potentiel entre  $E_{pc}$  et  $E_{pa}$ .

La voltampérométrie n'atteint sa véritable performance que lorsqu'elle est utilisée en mode cyclique, dont le principe est de balayer le potentiel de manière linéaire à partir du potentiel initial  $E_i$  de manière à ce que [14] :

$$E = E_i \pm v \cdot t \quad (\text{III.2})$$

Où

- $E_i$  : Potentiel initial,
- $v$  : Vitesse de balayage,
- Le signe (+) correspond à un balayage vers les potentiels positifs,
- Le signe (-) correspond à un balayage vers les potentiels négatifs.

Les courants mesurés traduisent les mécanismes et les vitesses des diverses réactions liées au procédé de l'électrode et permettent une détermination qualitative ou quantitative des différents facteurs associés (thermodynamiques et cinétiques), si un modèle théorique du procédé est disponible.



En voltammétrie cyclique (VC), le potentiel imposé est une fonction linéaire du temps à taux constant (vitesse de balayage), et dans une même expérience, il est varié d'abord dans une direction (généralement vers les potentiels négatifs), et ensuite dans la direction inverse. 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 mécanistique. La technique de voltammétrie cyclique est généralement applicable à tous types d'électrodes et électrolytes [13].

### III.2.2.2. Chronoampérométrie

La chronoampérométrie (CA) est une technique électrochimique qui permet d'imposer un potentiel constante sur l'électrode de travail immergé dans une solution et de suivre l'évolution du courant en fonction du temps [15].

Lorsqu'une espèce électroactive est oxydée ou réduite au potentiel appliqué, on observe une diminution de la densité de courant dans le temps. Pour le cas d'un régime de diffusion pure, ce courant diminue selon la loi de *Cottrell*, pour un temps de fonctionnement de quelques dizaines de secondes (figure III.13). Dans ce cas, les espèces oxydées ou réduites sont en concentration constante dans la solution (Microélectrolyse). Par contre, l'application du potentiel pendant une longue période de temps (Macroélectrolyse) provoque un changement de la composition de la solution. Comme la concentration de chaque espèce dans la solution diminue avec le temps, la loi de Cottrell n'est plus valable [16].

La loi de Cottrell est représentée par la formule suivante :

$$I = n \cdot F \cdot A \cdot C \cdot \sqrt{\frac{D}{\pi \cdot t}} \quad (\text{III.3})$$

Où :

$F$  : Faraday « constante = 96500 C/ mole » ;

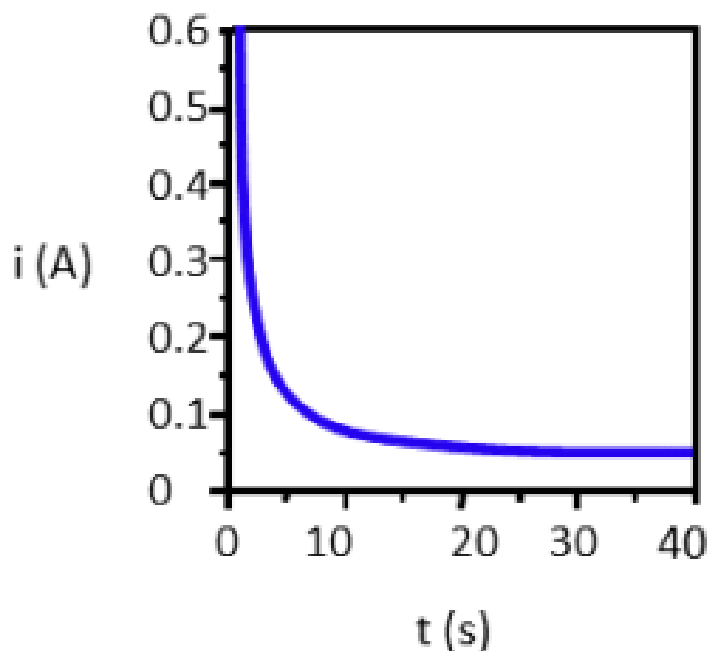
$n$  : nombre d'électrons transférer / molécule ;

$A$  : Surface d'électrode en (cm<sup>2</sup>) ;

$D$  : coefficient de diffusion (cm<sup>2</sup>. s<sup>-1</sup>) ;

$C$  : concentration (mol. cm<sup>-3</sup>) ;

$t$  : temps (seconde).

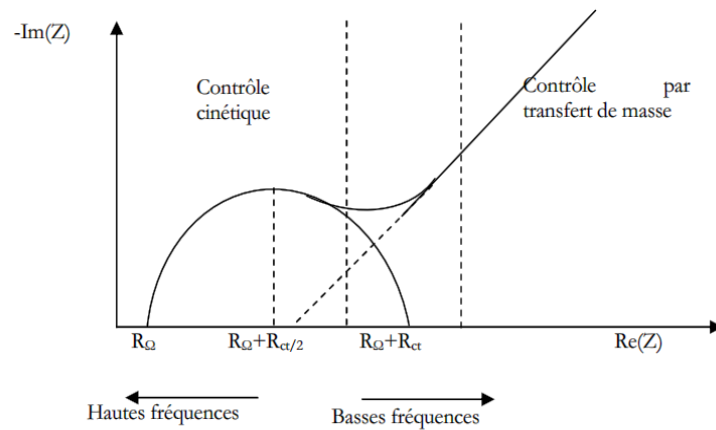


**Figure III.13.** Diagramme ampérométrique d'une espèce redox contrôlée par diffusion [17]

### III.2.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique d'analyse puissante, largement utilisée dans différents domaines de recherche [18] notamment en génie électrique, électrochimie, micro-électronique, industrie pharmaceutique [19]. Elle fournit des informations sur les propriétés de transfert de charge des matériaux et sur les phénomènes électrochimiques à l'interface entre l'électrode et la solution (figure III.14).

La spectroscopie d'impédance électrochimique consiste à introduire une perturbation au moyen d'un signal alternatif de faible amplitude et étudier la façon dont le système électrochimique répond à cette perturbation de l'état stationnaire. De façon plus spécifique, l'impédance électrochimique désigne la réponse d'un système électrochimique à une tension ou à un courant alternatif en fonction de sa fréquence. Etant donné que selon la loi d'Ohm, l'impédance ( $Z$ ) s'exprime en Ohm ( $\Omega$ ), la résistance et l'impédance traduisent une résistance du système au passage du flux d'électrons (courant). Compte-tenu du cas de la cellule électrochimique, on pourrait alors en déduire que la cinétique de transfert de charge aux électrodes, la vitesse des réactions chimiques à ces mêmes électrodes ainsi que la diffusion des espèces de la solution vers l'électrode constituent de minimes phénomènes résistifs dont dépend l'impédance totale du système [20].



**Figure III.14.** Diagramme de Nyquist

Cette technique de spectroscopie d'impédance électrochimique, un processus se produisant dans une cellule électrochimique peut être modélisé par des circuits équivalents dérivés de l'utilisation d'une combinaison de résistances (R), de condensateurs (C) et/ou d'inductances (L). L'interprétation des mesures SIE est généralement effectuée en adaptant les données d'impédance à un circuit électrique équivalent qui est représentatif des processus physiques ayant lieu dans le système étudié. En utilisant des circuits équivalents, le spectre expérimental peut être ajusté à la courbe théorique correspondant au modèle de circuit approprié, ce qui permet d'obtenir les valeurs des paramètres électriques [21].

### Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons mis au point les conditions expérimentales et le protocole d'élaboration des électrodes à base des mousses métalliques ayant permis une bonne reproductibilité des résultats. Par la suite, nous avons décrit les différentes méthodes de caractérisation physicochimiques comme la spectroscopie de rayons X à dispersion en énergie (EDX), la microscopie électronique à balayage (MEB), et la diffraction des rayons X (DRX) pour caractériser la surface et la morphologie des électrodes élaborées. Nous avons aussi défini les méthodes électrochimiques de détection de la molécule cible pour déterminer les performances analytiques des capteurs élaborés. Ces techniques multiples sont sources d'informations utiles sur les capteurs de glucose à élaborer.

## Références bibliographiques

- [1] M. A. Benchettara, Modification d'une électrode de graphite par des oxydes de métaux de transition-Application à la détection électrochimique de substances oxydables, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, Thèse de doctorat, 2016.
- [2] N. HOUAS, Synthèse, caractérisation, calculs quantiques et étude comparative de l'activité biologique d'un acide  $\alpha$ -aminophosphonique et une base de Schiff, Université ferhat abbas setif-1, Thèse de doctorat, 2022.
- [3] M. NACEF, Contribution à l'étude thermodynamique et cinétique des piles à combustible à électrolyte polymère solide PEMFC, Université 8 Mai 1945 Guelma, Thèse de doctorat, 2012.
- [4] I. Djaghout, Etude de l'influence des additifs organiques sur les propriétés des dépôts électrolytiques de nickel, Université 8 Mai 1945 Guelma, Thèse de doctorat, 2016.
- [5] M. T. Attar, Dosage des éléments traces dans le sang humain par voltampérométrie à redissolution anodique et /ou cathodique, Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen, Thèse de doctorat, 2014.
- [6] G. Mecheri, Préparation et caractérisation des matériaux poreux à partir d'un sable siliceux de la région d'El -Oued «Algérie», Université Larbi Ben M'hidi Oum El Boua, Thèse de doctorat, 2020.
- [7] J. Ruste, Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement, Technique de l'ingénieur, P865 v3, 2017, consulté 2022.
- [8] P. Y. F. R. Bako, Développement de microcapteurs électrochimiques pour l'analyse des résidus de pesticides organophosphorés et leurs métabolites dans les eaux : Cas du fénitrothion et du 3-méthyl-4-nitrophénol, Université Joseph Ki-Zerbo, Thèse de doctorat, 2019.
- [9] N. Gherbi, Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels, Université de Constantine, Thèse de doctorat, 2008.
- [10] A. Mekkaoui, Electrodeposition et caractérisation des couches minces nanostructurées à base d'oxydes, Université Mohamed Khider-Biskra, Thèse de doctorat, 2018.

- [11] N. Bahlouli, Synthèse d'oxydes mixtes à partir d'un précurseur hydroxyde double lamellaire et application, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, Thèse de doctorat, 2016.
- [12] S. Azalim, Synthèse et caractérisation d'oxydes mixtes à base de zirconium, cérium et manganèse, massiques ou supportés sur monolithe, destinés à l'oxydation catalytique totale du 1-butanol, Université de Lille 1, Thèse de doctorat, 2011.
- [13] I. Fotsing, Étude par voltammétrie cyclique des conditions d'électrodéposition de phosphore de zinc pour des applications photovoltaïques, Université de Montréal, Mémoire de Master, 2015.
- [14] N. Hakimi, Matériau d'électrode composite ITO/poly [acide 4-(pyrrol-1-yl : Synthèse, caractérisation et 0 méthyl) benzoïque]-cobalt propriétés magnétiques, Université Ferhat Abbas – Setif 1, Thèse de doctorat, 2019.
- [15] H. Chettah, Electrodéposition de TiO<sub>2</sub> sur substrats métalliques et étude de l'effet du dopage par des colorants, Université Ferhat Abbas, Mémoire de Magister, 2007.
- [16] L. Djoudi, Synthèse et propriétés d'oxydes mixtes à base de Lanthane, Aluminium et Nickel, Université Mohamed Khider-Biskra, Thèse de doctorat, 2016.
- [17] A. Forget, Caractérisations électro- et spectroélectrochimique d'électrodes d'ITO planes et nanostructurées modifiées par des sondes organophosphorées, Université paris diderot (Paris 7), Thèse de doctorat, 2015.
- [18] M. BLAL, Application de la Spectroscopie d'Impédance à Une Membrane Echangeuse d'Ions, Université des sciences et de la technologie d'Oran - Mohamed Boudiaf, Mémoire de Magister, 2011.
- [19] W. Berkani, B. Hachmaoui, Modélisation des spectres d'impédance électrochimique par circuits électriques équivalents. Application à la cémentation du cadmium sur électrode à disque tournant, Université A. Mira Bejaia, Mémoire de Master, 2014.
- [20] Y. Ghalmi, Etude du comportement électrochimique et optique de couches minces d'oxyde de nickel (NiO) ; application en photovoltaïques, Université Ferhat Abbas – Setif 1, Thèse de doctorat, 2019.
- [21] J. Muñoz, R. Montes, and M. Baeza, "Trends in electrochemical impedance spectroscopy involving nanocomposite transducers: Characterization, architecture surface and bio-sensing," *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 97, pp. 201–215, 2017.

*Chapitre IV*  
*Capteur de*  
*glucose non*  
*enzymatique à*  
*base de mousse*  
*d'inconel 625*

### IV.1. Introduction

Les mousses métalliques sont des matériaux cellulaires généralement considérés comme nouveaux. Elles sont nombreuses, à commencer par la mousse IN625F, un alliage de nickel-chrome-molybdène. Cette mousse possède une structure poreuse constituée d'une matrice métallique avec des pores qui constituent une partie importante du volume et de composition hétérogène. Ce type de mousse possède des caractéristiques morphologiques particulières et des propriétés exceptionnelles comme par exemple une résistance élevée à la traction, à la corrosion et à l'oxydation, une faible densité, une conductivité électronique élevée, un faible coût, une meilleure stabilité et une large surface. Ces qualités ont permis d'ouvrir de nouvelles voies de recherche permettant le développement de capteurs de glucose électrochimiques non enzymatiques.

Ce chapitre résume l'ensemble des résultats obtenus sur l'élaboration et la caractérisation de la mousse choisie comme capteur électrochimique non enzymatique pour la détection du glucose. Ce capteur a été préparé avec succès par la croissance directe in situ de nanoparticules d'hydroxyde de nickel ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$  NPs) sur la mousse IN625F sans l'ajout d'un précurseur de nickel, par voltampérométrie cyclique (VC) en milieu alcalin.

Ensuite, nous avons procédé à la caractérisation de la surface des électrodes IN625F  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{IN625F}$  en recourant à des techniques de caractérisation avancées, telles que la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la diffraction des rayons X (XRD).

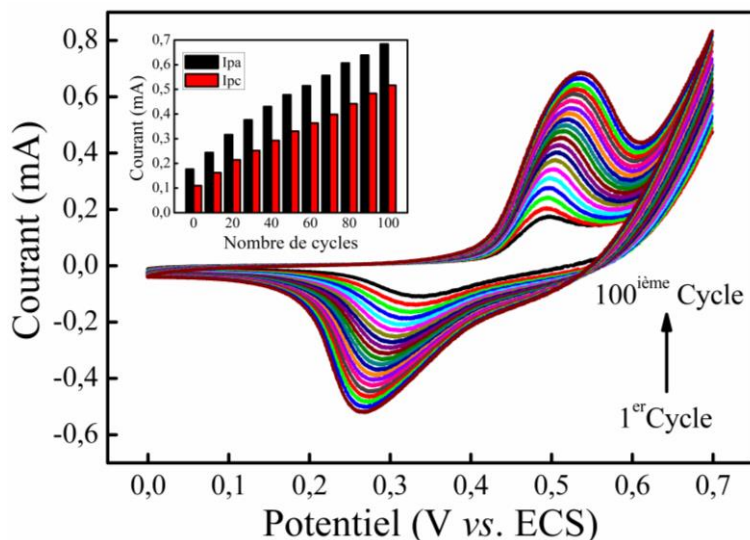
De plus, les propriétés électrochimiques et l'activité catalytique de l'électrode élaborée ont été étudiées par la voltamétrie cyclique (VC), la chronoampérométrie (CA) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Enfin, des analyses des échantillons réels de sérum humain ont été, également, effectuées pour confirmer l'applicabilité de ce capteur.

### IV.2. Formation de nanoparticules de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sur la surface de la mousse IN625F

Avant de procéder à la caractérisation physique, électrochimique et au dosage du glucose, il est nécessaire de faire une électroactivation de l'électrode IN625F dans une solution alcaline de NaOH 0,1 M. Ce traitement électrochimique permet de transformer le nickel contenu dans la composition de la mousse d'inconel 625 en nanoparticules d'hydroxyde de nickel ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$  NPs) et ceci sans l'addition d'un précurseur de nickel.

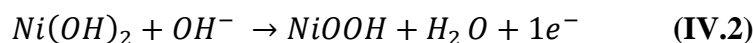
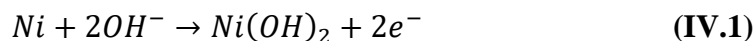
L'électroactivation est effectuée dans une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) de concentration 0,1 M par voltamétrie cyclique avec une vitesse de balayage de  $100 \text{ mV s}^{-1}$  jusqu'à ce que le dernier cycle soit quasiment identique au précédent (100 cycles). Un exemple

de voltammogrammes d'électroactivation de la mousse d'inconel 625 est présenté sur la figure IV.1.



**Figure IV.1.** Voltammogrammes cycliques de formation de  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{IN625F}$  dans la solution de  $\text{NaOH}$  (0,1 M) avec une vitesse de balayage  $100 \text{ mV s}^{-1}$

Cette figure montre la présence de deux pics redox bien définis et qui s'intensifient au fur et à mesure que le nombre de cycles augmente. Le premier pic est anodique et correspond à la conversion de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  en  $\text{NiOOH}$  à 0,53 V, tandis que le deuxième pic est cathodique et correspond à la transition de  $\text{NiOOH}$  en  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  à 0,26 V, selon les deux réactions suivantes:



Il est clairement visible que les courants du pic d'oxydation et de réduction augmentent avec l'augmentation du nombre de cycles puis tendent à se stabiliser indiquant qu'une quantité importante de nanoparticules de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  s'est formée sur toute la surface de la mousse d'inconel 625.

### IV.3. Caractérisation morphologique et structurale de la surface de l'électrode $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{IN625F}$

#### IV.3.1. Caractérisation par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX)

Une analyse élémentaire et chimique de la mousse d'inconel 625 a été réalisée à l'aide de la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX) pour visualiser les éléments et leurs pourcentages présents dans la mousse. Les résultats de l'analyse sont présentés dans le tableau IV.1 suivant :



**Tableau IV.1.** Composition chimique de la mousse d'inconel 625

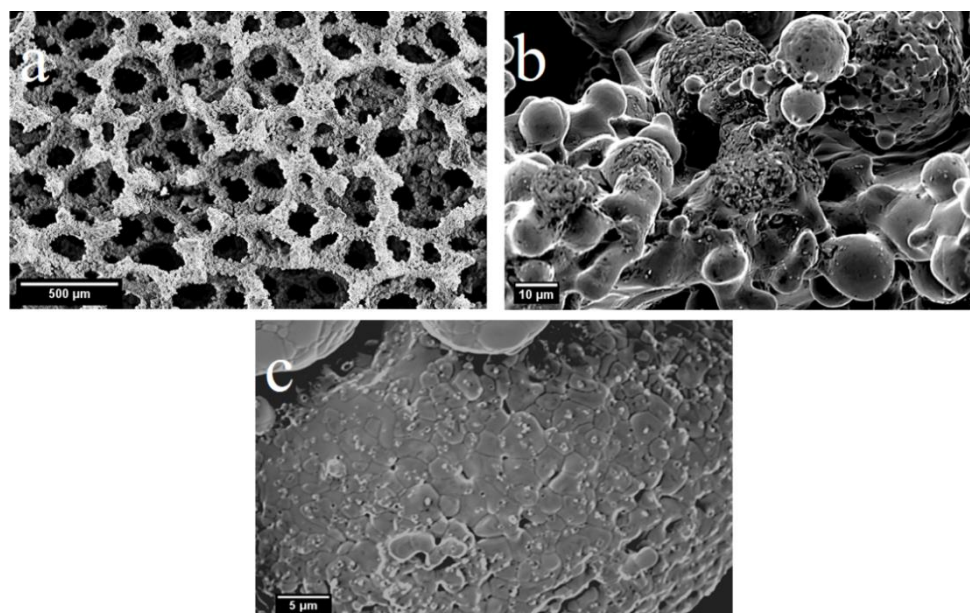
Élément	Ni	Cr	Mo	Fe	Nb	Ti	Si	Al	S	Mn
Composition (w, %)	58	22,76	7,96	4,18	2,86	0,39	0,37	0,36	0,28	0,20

Les résultats obtenus ont montré que la mousse d'inconel 625 se caractérise par une teneur élevée (58 w, %) en nickel, de 22,76 w, % en chrome et de 7,96 w, % en molybdène. Elle se caractérise aussi par de faibles teneurs en fer (4,18 w, %) et également par d'autres éléments sous forme de trace.

### IV.3.2. Caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB)

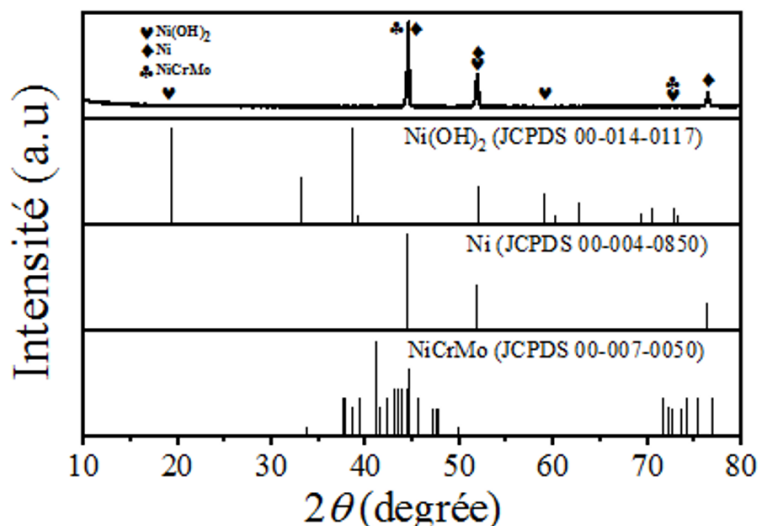
Une étude morphologique a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage pour visualiser la surface de l'électrode  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{IN625F}$ , comme illustré dans la figure IV.2.

La figure IV.2a présente une structure réticulée tridimensionnelle (3D) de la mousse d'inconel 625, contenant des pores sphériques d'une taille moyenne de 200  $\mu\text{m}$ . Sa surface présente, également, des rides substantielles et uniformes, ce qui lui confère une porosité élevée, une grande surface spécifique et plus de sites actifs. Cependant, les micrographies MEB (b, c) ont révélé que les nanoparticules de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  d'une taille moyenne d'environ 40 à 50 nm ont été formées et bien dispersées sur toute la surface de la mousse IN625F, ce qui montre que le processus d'électroactivation a modifiée la mousse IN625 en  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{IN625F}$  avec succès.

**Figure IV.2.** Micrographies MEB de l'électrode  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{IN625F}$  à différents agrandissements

### IV.3.3. Caractérisation par la diffraction de rayon X (DRX)

Une étude structurale a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre de rayon X pour examiner la surface de l'électrode Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F, comme présenté dans la figure IV.3.



**Figure IV.3.** Diffractogramme DRX de l'électrode Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F modifiée

A partir de cette figure, on remarque la présence de quatre pics aux positions angulaires  $2\theta = 19,33^\circ$ ,  $51,88^\circ$ ,  $60,18^\circ$ , et  $72,58^\circ$  correspondant aux diffractions (001), (102), (003), et (201), respectivement de la structure hexagonale  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> (JCPDS File No. 00-014-0117), les pics caractéristiques de Ni(OH)<sub>2</sub> sont en bon accord avec ceux rapportée par la littérature [1-3].

De plus, les pics observés à  $2\theta = 44,53^\circ$  et  $72,58^\circ$  ont été indexés aux plans (411) et (2 12 1) de la phase orthorhombique de l'alliage Ni-Cr-Mo dans la mousse IN625F, ces pics sont en accord avec la fiche JCPDS no 00-007-0050. En outre, les trois pics de diffraction situés à des positions angulaires  $2\theta = 44,53^\circ$ ,  $51,88^\circ$  et  $76,40^\circ$ , correspondant aux plans cristallins (111), (200) et (220) de la phase cubique Ni dans la mousse IN625F. Les pics de Ni obtenus sont en accord avec la fiche JCPDS no 00-004-0850 du composé standard Ni.

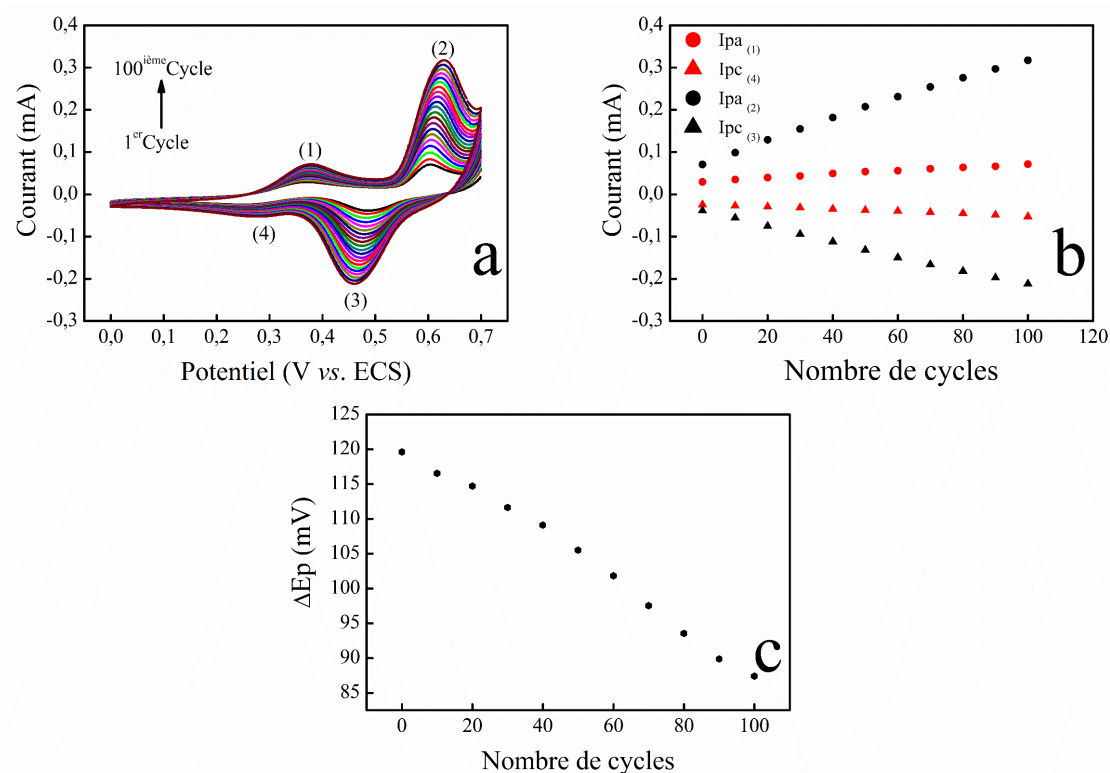
Les résultats de DRX obtenus ont confirmé avec succès la croissance in situ des nanoparticules de Ni(OH)<sub>2</sub> sur toute la surface la mousse d'inconel 625.

### IV.4. Caractérisation électrochimique

Pour évaluer les propriétés électrochimiques avant et après la modification de l'électrode IN625F et étudier leurs caractéristiques liées aux transferts d'électrons entre l'électrolyte et leurs surfaces, la voltammétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisées.

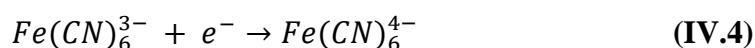
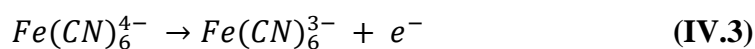
## IV.4.1. Caractérisation par la voltammétrie cyclique

La mousse d'inconel 625 et Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F ont été simultanément caractérisés électrochimiquement par VC en étudiant le comportement redox du couple ferricyanure (figure IV.4) pendant l'activation dans un milieu alcalin (0,05 M de NaOH) dans une gamme de potentiels entre 0,0 V et 0,7 V.



**Figure IV.4.** (a) Voltammogrammes cycliques de l'électrode Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F modifiée dans la solution ferricyanure de potassium [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> de 5,0 mM contenant de 0,05 M de NaOH avec une vitesse de balayage 100 mV s<sup>-1</sup>. (b) Courbes du courant des pics anodiques et cathodiques en fonction du nombre de cycles. (c) Différence de potentiel en fonction du nombre de cycles

La figure IV.4a présente les voltammogrammes cycliques enregistrés pour IN625F et Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F, pendant 100 cycles avec une vitesse de balayage de 100 mV s<sup>-1</sup>. D'après le voltammogramme, il est clairement visible que l'électrode non modifiée (Premier cycle) ainsi que l'électrode modifiée (deuxième cycle – centième cycle) présentent deux systèmes réversibles avec deux pics redox (1 et 4, 2 et 3) bien définis, chacun. Le premier système correspond au couple redox [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> à 0.37 V, selon les réactions suivante [4,5] :



Alors que le second correspond au couple redox  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$  à 0,62 V selon les équations IV.1 et IV.2 citées précédemment.

A partir du deuxième cycle les courants des pics anodiques et cathodiques de l'électrode ont augmenté de manière significative avec l'augmentation du nombre de cycles par rapport à l'électrode non modifiée (1<sup>er</sup> cycle) (figure IV.4b). Cette augmentation de l'intensité des courants au cours des balayages rend compte de la formation du film de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  NPs in-situ l'électrode avec le nombre des cycles. De plus, le transfert de charge a été amélioré menant à une diminution de la différence de potentiel ( $\Delta E_p$ ) entre le pic anodique et le pic cathodique du système ferrocyanure avec le nombre des cycles de 120 mV à 80 mV (figure IV.4c) révélant que les nanoparticules d'hydroxyde de nickel ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ NPs) ont été formées avec succès sur la surface de l'électrode et ont amélioré considérablement le transfert électronique et par conséquent l'activité catalytique.

Il est à noter que le système  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$  est abordé en détail ci-dessus et qu'outre le nickel, les autres composants de la mousse d'inconel 625, et en particulier, le chrome et le molybdène ont accéléré le transfert des électrons et ont amélioré les propriétés de l'électrode par l'effet synergétique sans s'impliquer directement dans la réaction redox.

Ces résultats indiquent alors que la croissance directe des nanoparticules d'hydroxyde de nickel  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  NPs sur la mousse IN625F a fourni une large surface active en produisant plus de sites actifs pour la réaction d'électrooxydation du glucose, et a augmenté la conductivité et le taux de transfert d'électrons à l'interface électrode/solution.

#### IV.4.2. Détermination de la surface électroactive

La surface électroactive est un paramètre indispensable dans la détermination des performances analytiques des capteurs notamment « la sensibilité » c'est pourquoi une caractérisation électrochimique des électrodes IN625F et  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{IN625F}$  par la voltammétrie cyclique a été réalisée dans une solution de 5,0 mM de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  contenant de 0,05 M de NaOH à différentes vitesses de balayages [ $10 \text{ mV s}^{-1}$  -  $120 \text{ mV s}^{-1}$ ].

Les figures IV.5a et IV.5c illustrent une série de voltammogrammes cycliques enregistré pour les deux électrodes. Comme on peut le voir, les courants des pics anodique et cathodique et la différence de potentiel augmentent avec l'augmentation de la vitesse de balayage. De plus, le courant du pic anodique est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage. Ces résultats indiquent que le processus est contrôlé par la diffusion (figure IV.5b et IV.5d).

Les surfaces électro-actives des deux électrodes ont été calculées à partir des pentes des courbes  $I_{pa}$  vs  $V^{1/2}$ , en utilisant l'équation de *Randles-Sevcik*, [6] :

$$I_p = 0,436 nFAC \sqrt{\frac{nFDv}{RT}} \quad (\text{IV.5})$$

Avec

$I_p$  : Le courant de pic (A),

$n$  : Nombre d'électrons impliqués dans la réaction électrochimique (sans unité),

$F$  : Constante de Faraday ( $9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),

$A$  : Surface de l'électrode ( $\text{cm}^2$ ),

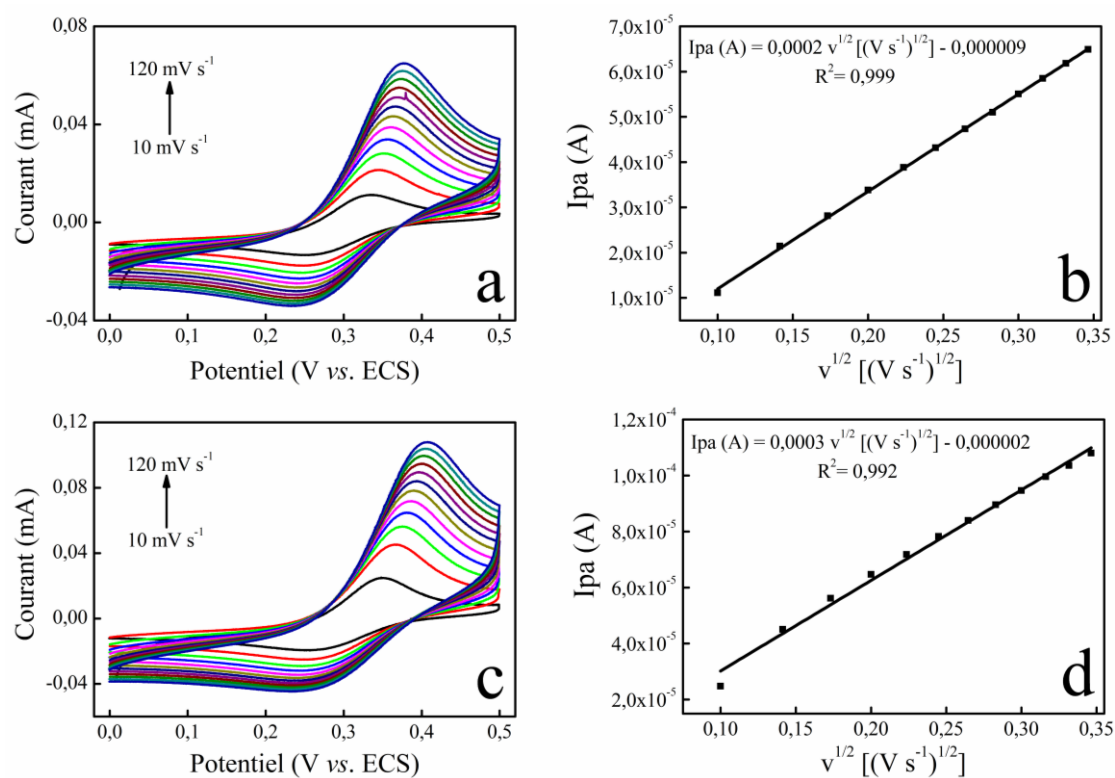
$C$  : Concentration en espèce électroactive ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ),

$D$  : Coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ),

$v$  : La vitesse de balayage ( $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ ),

$R$  : La constante des gaz parfaits ( $8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ),

$T$  : La température (K).



**Figure IV.5.** Voltammogrammes cycliques (a) IN625F et (c) Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F à différentes vitesses de balayages [10 - 120  $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ] dans 5,0 mM de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  contenant 0,05 M NaOH. (b) et (d) variation du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse

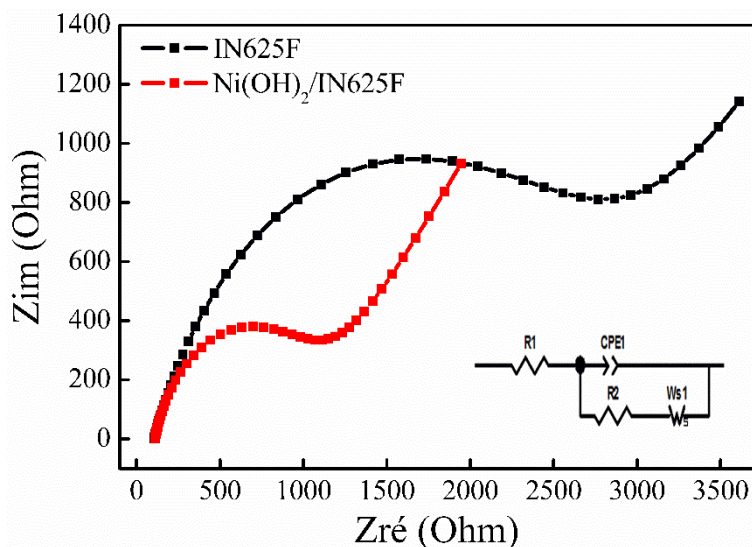
Les surfaces électroactives des électrodes IN625F et Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F ont été estimées à 0,06  $\text{cm}^2$  et 0,09  $\text{cm}^2$  respectivement.

D'après ces résultats, on constate que la surface électroactive de  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{IN625F}$  a été accrue par rapport à celle de l'électrode non modifiée, en raison de la croissance des nanoparticules d'hydroxyde de nickel ( $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{NPs}$ ) tridimensionnelles sur la mousse IN625F.

#### IV.4.3. Caractérisation par la spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique puissante pour caractériser les propriétés électrochimiques des interfaces électrode/solution.

Les mesures ont été réalisées dans la même solution préparée précédemment à 0,3 V dans une gamme de fréquence allant de 100 kHz à 0,1 Hz et à une amplitude de 10 mV.



**Figure IV.6.** Diagrammes de Nyquist des électrodes non modifiée IN625F et  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{IN625F}$  modifiée dans une solution de 5,0 mM  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  préparée dans 0,05 M de NaOH, avec de fréquence allant de 100 kHz à 0,1 Hz, [Insert : Le circuit équivalent]

Les diagrammes de Nyquist obtenus des électrodes IN625F et  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{IN625F}$  sont représentés dans la figure IV.6. A partir de cette figure, on constate que le diamètre de demi-cercle de l'électrode modifiée est plus faible que le diamètre de l'électrode non modifiée. Ainsi, la valeur de résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ) obtenue sur l'électrode modifiée (983,5  $\Omega$ ) est deux fois plus faible que celle obtenue sur l'électrode non modifiée (2735  $\Omega$ ). Ce qui nous permet de dire que la modification effectuée sur la mousse nue facilite le transfert de charge à l'interface électrode/solution.

Il est intéressant de signaler que les résultats obtenus par la spectroscopie d'impédance sont en parfaite concordance avec ceux de la voltammétrie cyclique.

Ainsi, on peut conclure que la modification effectuée a un effet significatif sur les propriétés électrochimiques de la mousse d'inconel.



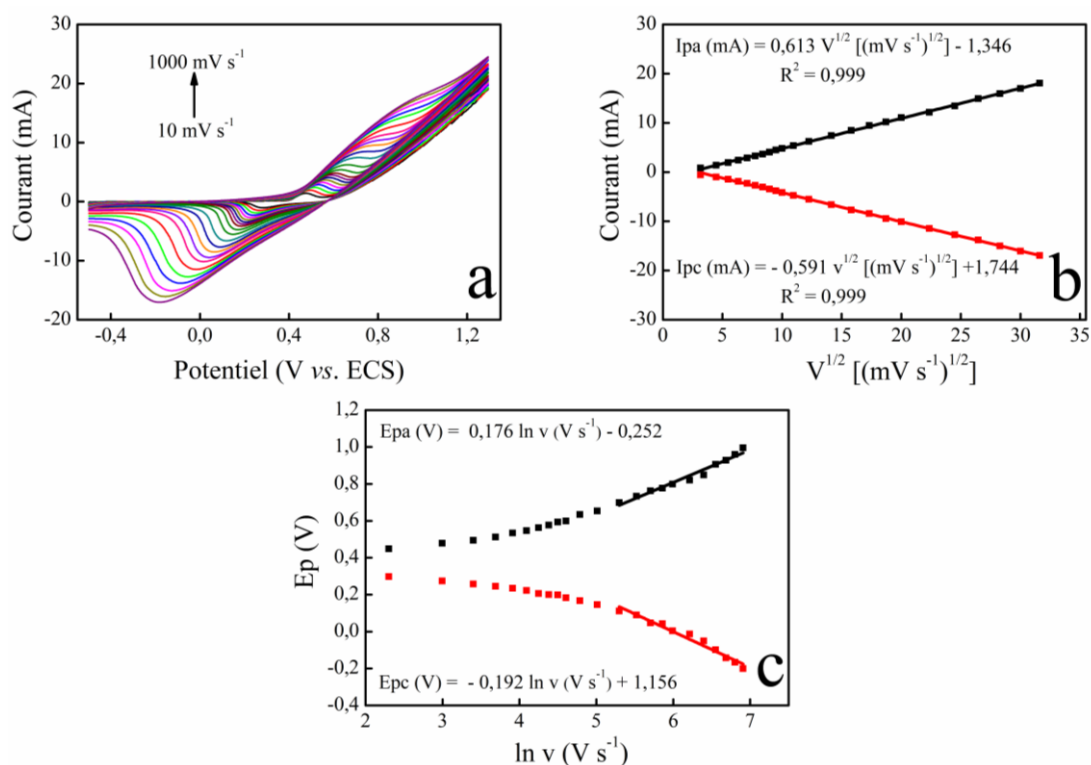
#### IV.5. Etude de l'oxydation électro-catalytique du glucose par Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F

La VC et la EIS ont été utilisées pour étudier l'influence de la vitesse de balayage sur le comportement électrochimique de Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F ainsi que le processus d'oxydoréduction du couple  $Ni^{2+}/Ni^{3+}$  sur les deux électrodes dans une solution aqueuse de 0,1 M NaOH, en présence et en absence du glucose.

##### IV.5.1. Influence de la vitesse de balayage dans un milieu alcalin sans glucose

La figure IV.7a illustre les voltammogrammes cycliques de Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F réalisés à différentes vitesses de balayage allant de 10 mV s<sup>-1</sup> à 1000 mV s<sup>-1</sup> en absence du glucose.

A partir de cette figure, on constate que les courants des pics d'oxydation et de réduction augmentent avec l'augmentation de la vitesse de balayage. De plus, les potentiels de ces deux pics sont décalés vers des potentiels positifs et négatifs, respectivement. Ce déplacement peut être lié à la cinétique rapide du transfert d'électrons.



**Figure IV.7.** (a) Voltammogrammes cycliques de l'électrode Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F modifiée dans une solution de NaOH 0,1 M à différentes vitesses de balayage. (b) Courbe d'étalonnage de courants en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage. (c) Courbe de variation de potentiel en fonction de  $\ln v$

La figure IV.7.b montre que les courants du pic anodique et cathodique varient linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage, comme indiqué dans les équations de régression linéaire suivantes :

$$I_{p_a}(mA) = 0,176 V^{1/2} [(mV s^{-1})^{1/2}] - 1,346 \quad (\text{IV.6})$$

$$I_{p_c}(mA) = -0,59 V^{1/2} [(mV s^{-1})^{1/2}] + 1,744 \quad (\text{IV.7})$$

Cette linéarité montre que le processus est gouverné par un régime diffusionnel, qui a reflété la diffusion des ions OH<sup>-</sup> à la surface de l'électrode Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F.

Les potentiels des pics anodique (E<sub>pa</sub>) et cathodique (E<sub>pc</sub>) sont proportionnels au logarithme de la vitesse de balayage (ln v) et se déplacent vers des valeurs de potentiels plus anodiques et plus cathodiques, respectivement (Figure IV.7c), pour des vitesses de balayage plus élevées [400-1000 mV s<sup>-1</sup>]. Ceci peut être attribué à la résistance de diffusion des OH<sup>-</sup> indiquant que le système est lent et que le processus est limité par la cinétique de transfert de charge.

Le taux de recouvrement ( $\Gamma^*$ ) en Ni(OH)<sub>2</sub> formés sur la surface de la mousse d'inconel 625 a été calculé et estimé à  $2,56 \times 10^{-8}$  mol cm<sup>-2</sup> par le biais de l'équation (IV.8) :

$$I_p = \left( \frac{n^2 F^2}{4RT} \right) v A \Gamma^* \quad (\text{IV.8})$$

Il faut noter que ce taux de recouvrement ne prend en compte que les motifs électrochimiquement actifs et qu'en réalité, cette valeur ne présente que la moyenne en raison de l'hétérogénéité du matériau constituant l'électrode.

En se basant sur la théorie de *Laviron*, les paramètres cinétiques de la réaction du couple redox autrement dit le coefficient de transfert  $\alpha_s$  et la constante de transfert  $K_s$  ont été déterminés par le tracé de la courbe E<sub>pa</sub> en fonction de ln v et estimés à 0,37 et 1,18 s<sup>-1</sup>, respectivement, selon l'équation de régression linéaire suivante :

$$E_{p_a}(V) = 0,176 \ln v (V s^{-1}) - 0,252 \quad (\text{IV.9})$$

De plus, pour une différence de potentiel  $\Delta E_p > 200/n$  mV, le potentiel des pics anodiques (E<sub>pa</sub>) et cathodiques (E<sub>pc</sub>) ont été exprimées selon les équations suivantes :

$$E_{p_a} = E^\circ + [RT/(1 - \alpha)nF] \ln v \quad (\text{IV.10})$$

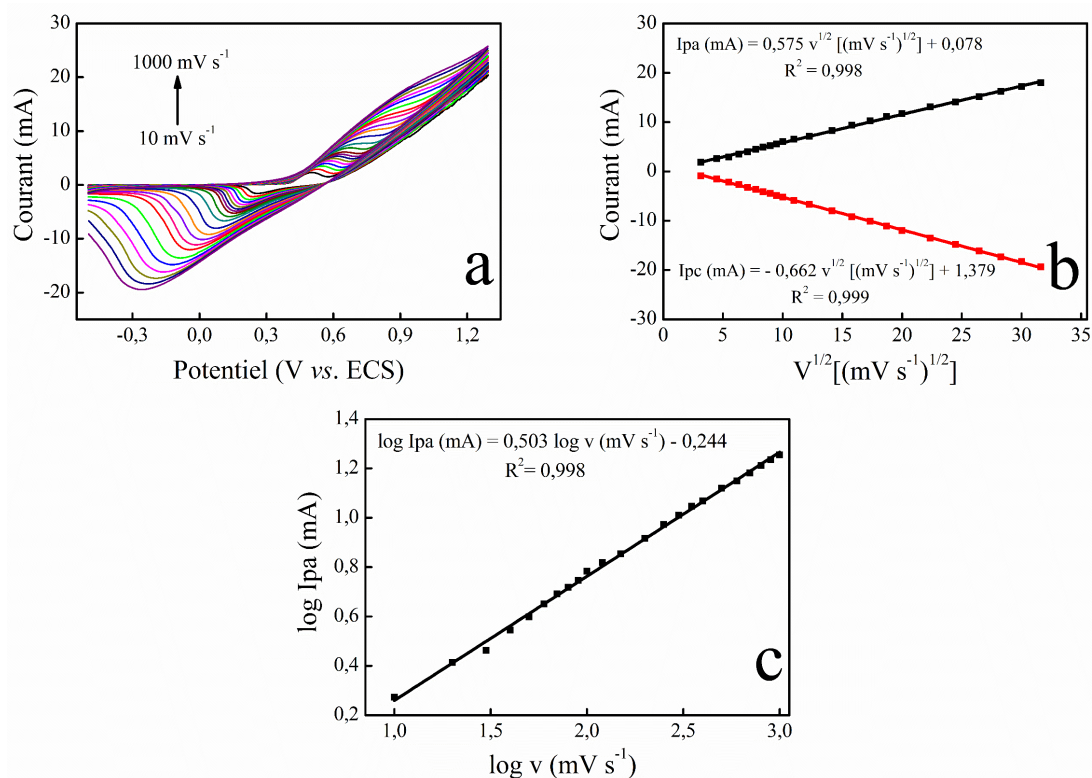
$$E_{p_c} = E^\circ - \left( \frac{RT}{\alpha n F} \right) \ln v \quad (\text{IV.11})$$

$$\ln K_s = \alpha \ln(1 - \alpha) + (1 - \alpha) \ln \alpha - \ln \left( \frac{RT}{n F v} \right) - \alpha(1 - \alpha) n F \Delta E_p / RT \quad (\text{IV.12})$$



## IV.5.2. Influence de la vitesse de balayage dans un milieu alcalin avec glucose

Afin d'étudier la cinétique électrochimique de l'électrode Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F pendant l'électrooxydation du glucose, nous avons enregistré une série de voltammogrammes cycliques à différentes vitesses de balayage comprise entre 10 mV s<sup>-1</sup> et 1000 mV s<sup>-1</sup> dans une solution aqueuse de NaOH 0,1 M en présence de 0,5 mM de glucose.



**Figure IV.8.** (a) Voltammogrammes cycliques de l'électrode modifiée dans NaOH (0,1M) à différentes vitesses de balayage en présence de 0,5 mM de glucose. (b) Courbe d'étalonnage correspondantes. (c) Variation de Log  $I_{pa}$  en fonction de Log  $v$

D'après la figure IV.8a, on remarque que les pics d'oxydation et de réduction augmentent avec l'augmentation de la vitesse de balayage. En plus, le potentiel de ces deux pics anodique et cathodique est décalé vers des potentiels positifs et négatifs, respectivement.

Simultanément, les pics anodiques et cathodiques varient linéairement avec la racine carrée des vitesses de balayages avec un coefficient de corrélation élevé de 0,999 (figure IV.8b), conformément aux équations de régression linéaire suivantes :

$$I_{pa}(mA) = 0,575 V^{1/2} [(mV s^{-1})^{1/2}] + 0,078 \quad \text{(IV.13)}$$

$$I_{pc}(mA) = -0,662 V^{1/2} [(mV s^{-1})^{1/2}] + 1,379 \quad \text{(IV.14)}$$

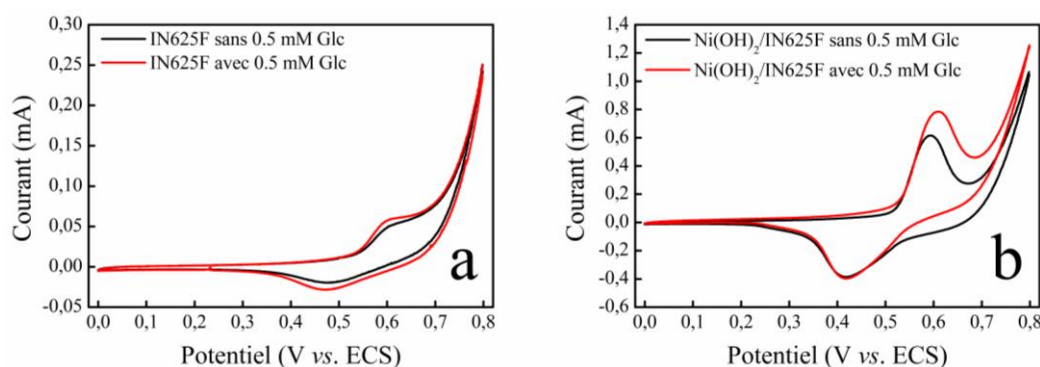
De plus, le tracé de  $\log I_{pa}$  en fonction de  $\log v$  montre une bonne linéarité, avec une pente (0,503) très proche de la valeur théorique de 0,5 (figure IV.8c).

Ces résultats montrent que la réaction d'oxydation de glucose qui se produit à la surface de l'électrode  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{IN625F}$  est contrôlée par le processus de diffusion des espèces électro-actives.

#### IV.5.3. Etude de l'oxydation électro-catalytique du glucose par la voltammétrie cyclique

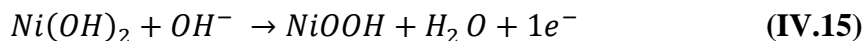
Après la modification électrochimique de la mousse d'inconel 625 mentionnée ci-dessus, une étude comparative sur l'activité électro-catalytique des électrodes IN625F et  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{IN625F}$  vis à vis de l'oxydation du glucose a été étudiée par la voltammétrie cyclique dans un milieu alcalin de concentration 0,1 M en absence et en présence de 0,5 mM du glucose, avec une vitesse de balayage de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  dans une gamme de potentiel entre 0,0 V et 0,8 V.

Les voltammogrammes cycliques obtenus des deux électrodes sont illustrées dans la figure IV.9.

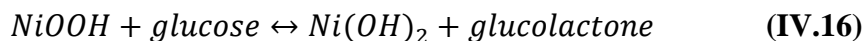


**Figure IV.9.** Voltammogrammes cycliques de l'électrode IN625F non modifiée (a) et modifiée  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{IN625F}$  (b) dans la solution 0,1 M NaOH en absence et en présence de 0,5 mM du glucose à une vitesse de balayage  $50 \text{ mVs}^{-1}$

Comme le montre les figures a et b, les voltampérogrammes cycliques des deux électrodes en absence de glucose ont révélé une paire de pics redox, attribuée au couple redox de  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ , comme suit :



Par contre, après l'ajout de 0,5 mM du glucose, le courant de pic d'oxydation de l'électrode  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{IN625F}$  modifiée est significativement plus élevé que celui de l'électrode non modifiée, en raison de l'excellente propriété électrocatalytique des nanoparticules de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , et de la plus grande surface active de l'électrode modifiée. Le mécanisme d'oxydation du glucose en glucolactone à la surface de l'électrode  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{IN625F}$  est attribuée à l'effet catalytique du couple redox de  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$  selon l'équation suivante, comme rapporté dans la littérature [7,8]:



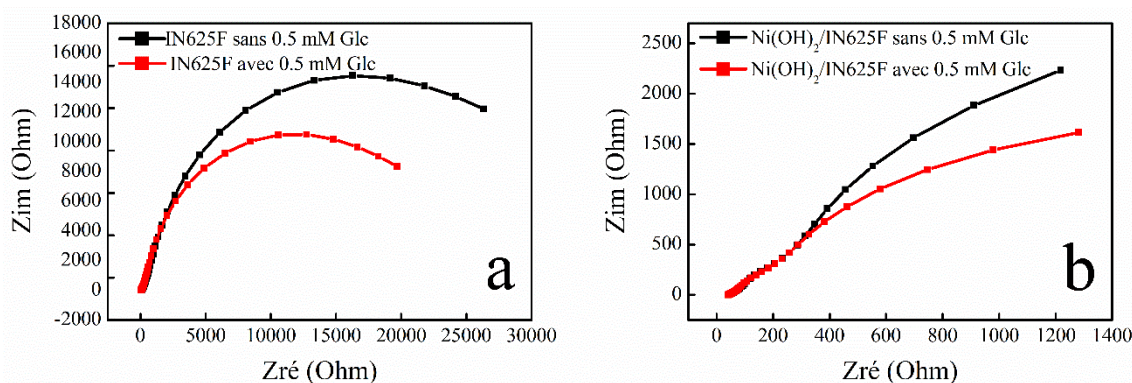
Dans cette réaction, à des potentiels anodiques, lorsque le glucose diffuse progressivement à la surface de l'électrode, il est rapidement oxydé en gluconolactone par les espèces Ni (III), qui sont simultanément réduites en Ni (II). Par conséquent, la concentration de Ni(III) diminue tandis que celle de Ni(II) augmente, ce qui entraîne une augmentation du courant de pic anodique et une diminution du courant de pic cathodique. Le potentiel de pic anodique s'est déplacé vers un potentiel plus positif, en raison du processus de diffusion limité du glucose à la surface de l'électrode. Enfin, la gluconolactone s'est transformée en acide gluconique par hydrolyse, comme suit.



Les résultats obtenus montrent que l'activation électrochimique a un effet remarquable sur l'oxydation électrocatalytique du glucose à la surface de l'électrode modifiée par rapport à l'électrode non modifiée.

#### **IV.5.4. Etude de l'oxydation électrocatalytique du glucose par la spectroscopie d'impédance électrochimique**

Après la modification électrochimique de l'électrode IN625F mentionnée ci-dessus, une étude comparative sur l'activité électrocatalytique des électrodes non modifiées et modifiées à l'oxydation du glucose a été examinée par la spectroscopie d'impédance électrochimique dans une solution aqueuse 0,1 M NaOH en absence et en présence de 0,5 mM du glucose. La SIE a été utilisée dans une gamme de fréquence comprise entre 100 kHz à 0,1 Hz, avec une amplitude de perturbation sinusoïdale de 10 mV et un potentiel de travail de + 0,5 V. Les diagrammes de Nyquist obtenus des électrodes nue et modifiée sont représentés dans la figure IV.10.



**Figure IV.10.** Diagrammes de Nyquist de l'électrode non modifiée IN625F (a) et modifiée Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F (b) dans la solution 0,1 M NaOH en absence et en présence de 0,5 mM du glucose avec une fréquence allant de 100 kHz à 0,1 Hz

A partir de la figure IV.10a, on remarque clairement que le diagramme de Nyquist de l'électrode IN625F non modifiée en l'absence de glucose a montré une résistance remarquable au transfert de charge (R<sub>ct</sub>) d'environ 22 kOhm. Cependant, lorsque 0,5 mM de glucose a été ajouté, la valeur R<sub>ct</sub> est réduite à 17 kOhm. En outre, la valeur R<sub>ct</sub> estimée de l'électrode Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F modifiée en l'absence de glucose est d'environ 6,2 kOhm. Cette valeur a diminué plus rapidement de deux fois pour atteindre 3,5 kOhm en présence de glucose, comme le montre dans la figure IV.10b.

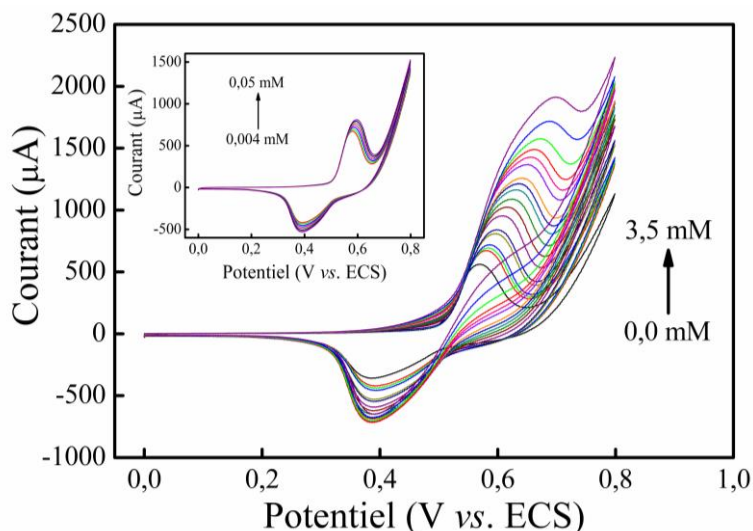
Les résultats obtenus ont révélé que l'électrode modifiée présente une conductivité électrique plus élevée et un transfert de charge beaucoup plus rapide envers l'oxydation du glucose que l'électrode IN625F. Ces résultats sont parfaitement en accord avec ceux de la voltammétrie cyclique.

#### IV.6. Modes de détection de glucose

Afin de démontrer l'application de l'électrode Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F à la détection du glucose, la VC et la chronoampérométrie ont été utilisées.

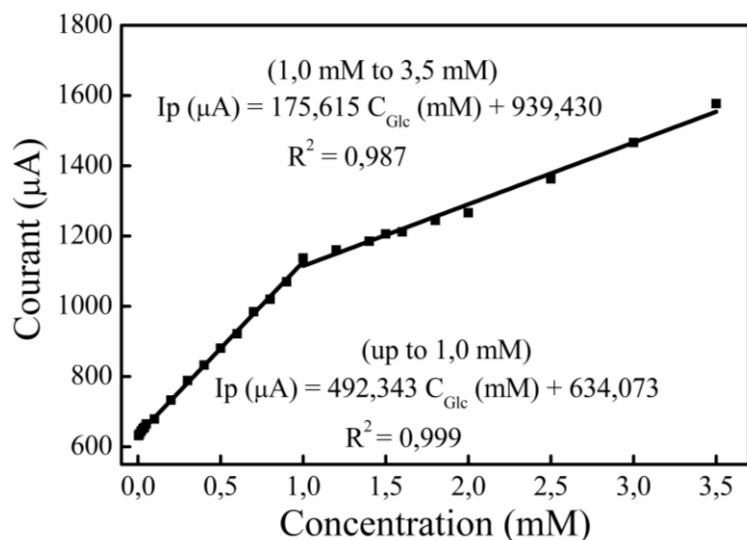
##### IV.6.1. Détection de glucose par la voltammétrie cyclique

L'électrooxydation du glucose sur l'électrode Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F modifié a été effectuée par la voltammétrie cyclique par l'injection successive de glucose à différentes concentrations allant de 0,0 mM – 3,5 mM dans une solution contenant 0,1 M de NaOH, à une vitesse de balayage constante de 50 mV s<sup>-1</sup>, suivi par 30 secondes d'agitation. Les voltammogrammes cycliques obtenus sont illustrés dans la figure IV.10.



**Figure IV.11.** Voltammogrammes cycliques de Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F avec des injections consécutives de glucose à différentes concentrations à 50 mV s<sup>-1</sup>

Lorsque les concentrations de glucose augmentent, les courants des pics anodiques du couple redox Ni(OH)<sub>2</sub>/NiOOH augmentent graduellement, tandis que les courants des pics cathodiques diminuent. En outre, l'encart de la figure IV.11 montre que les courants des pics anodiques augmentent légèrement avec l'ajout de faibles concentrations de glucose (4,0 mM - 0,05 mM).



**Figure IV.12.** Dépendance du pic anodique de l'électroxydation du glucose en fonction de la concentration du glucose obtenu sur l'électrode de Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F

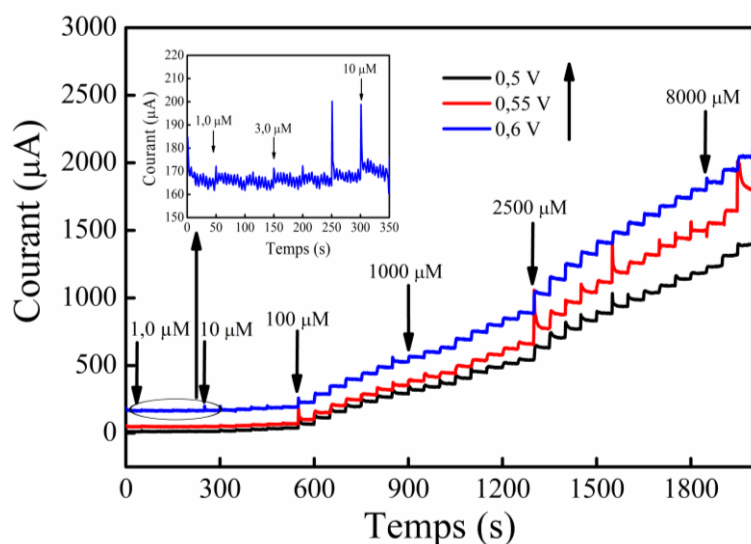
Afin de vérifier la linéarité et déterminé certaines performances du capteur élaboré, nous avons analysé l'évolution de l'intensité des pics d'oxydation I (mA) en fonction de la concentration du glucose C (mM).

La figure IV.12 montre que la droite d'étalonnage du glucose présente une rupture de pente à  $C = 1,0 \text{ mM}$ . Cela signifie qu'au-delà de cette concentration, les courants des pics anodiques commencent à diminuer à cause peut être de l'adsorption des produits d'oxydation du glucose sur les sites électroactifs de la mousse IN625F.

La sensibilité et la limite de détection (LOD) du capteur élaboré ont été calculées et estimées à  $5470 \mu\text{AmM}^{-1}\text{cm}^{-2}$  et  $10 \mu\text{M}$ , respectivement. Ces résultats montrent que le capteur nonenzymatique  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{IN625F}$  convient parfaitement au contrôle de la glycémie humaine.

#### IV.6.2. Détection de glucose par la chronoampérométrie

Cette technique a été réalisée dans une solution de  $0,1 \text{ M NaOH}$  en ajoutant successivement ( $50 \text{ s}$ ), à l'aide d'une micropipette, de glucose, sous une agitation magnétique de  $300 \text{ t/min}$ , à trois potentiels de détection  $0,5, 0,55$  et  $0,6 \text{ V}$ , afin d'optimiser le potentiel et tester la qualité de détection de l'électrode modifiée élaborée.



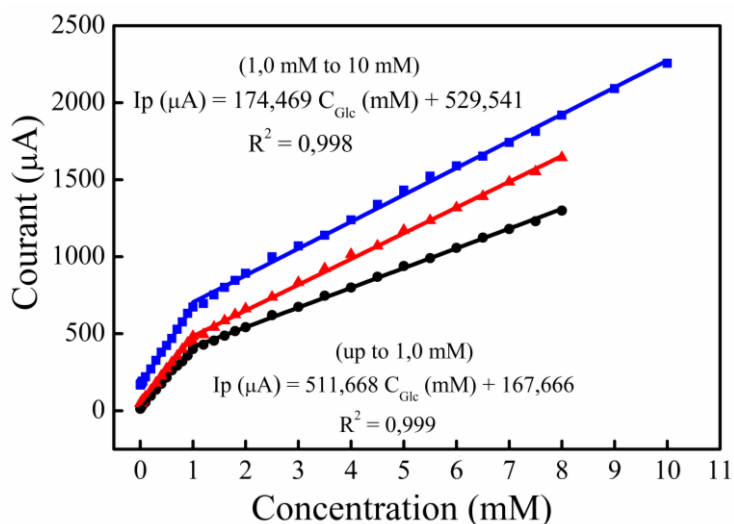
**Figure IV.13.** Courbes ampérométriques de l'électrode  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{IN625F}$  dans  $0,1 \text{ M NaOH}$  avec des injections consécutives de glucose à différentes concentrations sous trois potentiels  $0,5 \text{ V}$ ,  $0,55 \text{ V}$ ,  $0,6 \text{ V}$ , avec insert: [courbe  $i-t$  avec l'ajout de glucose de  $1,0 - 10 \mu\text{M}$ ]

La figure IV.13.exhibite les courbes ampérométriques de l'électrooxydation du glucose sur l'électrode  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{IN625F}$  à différents potentiels. A partir de cette figure, on voit nettement que l'addition successive d'une quantité prédéfinie de glucose entraîne une augmentation du courant anodique en escalier avec un temps de réponse de  $2 \text{ s}$ .

Les résultats obtenus montrent que le capteur  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{IN625F}$  non enzymatique proposé possède une activité catalytique exceptionnelle vis-à-vis de l'oxydation du glucose, en milieu alcalin.



Les courbes d'étalonnage typiques de l'électrode modifiée correspondantes aux différents chronoampérogrammes sont présentées dans la figure IV.14. De cette figure, il en ressort que tous les courants de réponse augmentent linéairement en deux pentes avec les injections successives de glucose. Ces déviations trouvent leur origine dans l'adsorption des d'intermédiaires sur les sites actifs de l'électrode, contraignant ainsi la réaction d'oxydation du glucose.



**Figure IV.14.** Courbes des étalonnages typiques de Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F avec des additions successives de glucose pour les trois potentiels

Les résultats tirés des courbes d'étalonnages du capteur élaboré sont résumés dans le tableau IV.2.

**Tableau IV.2.** Résultats des courbes d'étalonnages du capteur Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F proposé à différents potentiels.

Potentiel (V)	L'équation de la régression de 1 <sup>er</sup> intervalle	L'équation de la régression de 2 <sup>ème</sup> intervalle	linéarité
0.5	$I_p (\mu A) = 389,866 C_{Gl} (mM) + 15,617$ $R^2 = 0,998$ Sensibilité (S) = 4332 $\mu A \text{ mM}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ LOD = 11 $\mu M$	$I_p (\mu A) = 128,110 C_{Gl} (mM) + 285,752$ $R^2 = 0,999.$	1,0 $\mu M$ à 1,0 mM et 1,0 mM à 8,0 mM
0.55	$I_p (\mu A) = 438,042 C_{Gl} (mM) + 47,664$ $R^2 = 0,999$ Sensibilité (S) = 4867 $\mu A \text{ mM}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ LOD = 4,0 $\mu M$	$I_p (\mu A) = 166,401 C_{Gl} (mM) + 318,391$ $R^2 = 0,998.$	1,0 $\mu M$ à 1,0 mM et 1,0 mM à 8,0 mM
0.6	$I_p (\mu A) = 511,668 C_{Gl} (mM) + 167,666$ $R^2 = 0,999$ Sensibilité (S) = 5685 $\mu A \text{ mM}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ LOD = 2,0 $\mu M$	$I_p (\mu A) = 174,469 C_{Gl} (mM) + 529,541$ $R^2 = 0,998$	1,0 $\mu M$ à 1,0 mM et 1,0 mM à 10 mM

En résumé, l'électrode  $\text{Ni(OH)}_2/\text{IN625F}$  a présenté des performances électrocatalytiques, au potentiel 0,6 V beaucoup meilleures que celles obtenues aux potentiels 0,5 et 0,55 V. C'est pourquoi, 0,6 V a été choisi comme potentiel de détection optimal suggérant que le capteur proposé peut être un candidat prometteur pour la détection électrochimique non enzymatique du glucose.

Le tableau IV.3 compare également les performances analytiques de notre nouveau capteur de glucose à celles des capteurs à base de mousses de Ni rapportées précédemment dans la littérature.

**Tableau IV.3** : Comparaison de performances analytiques du  $\text{Ni(OH)}_2/\text{IN625F}$  à celles des électrodes modifiées rapportées dans la littérature pour la détection du glucose.

Electrode	LOD ( $\mu\text{M}$ )	Sensibilité ( $\mu\text{AmM}^{-1}\text{cm}^{-2}$ )	Linéarité (mM)	Réf
$\alpha\text{-Ni(OH)}_2\text{-rGO}/\text{NiF}$	-	95,5	0,5-22,5	[9]
NiO superstructures/ $\text{NiF}$	6,5	395	0,018-1,2	[10]
$\text{Ni(OH)}_2/\text{NiF}$	1,0	1130	0,002-0,04	[11]
$\text{Ni(OH)}_2$ nanowires/ $\text{NiF}$	1,0	1598	0,1-6,0	[12]
PDs- $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiF}$	1,0	1598	0,1-6	[13]
NiFoam	2,2	-	0,05-7,35	[14]
$\text{Ni}_3\text{S}_2\text{NS}/\text{NiF}$	1,2	230,89	0,005-3,0	[15]
$\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{NiF}$	4,0	15,64	0,1-3,0	[16]
Ni/ $\text{NiF}$	5,0	2370	0,01-0,7	[17]
CoPO MA/ $\text{NiF}$	1,0	3350	0,001-1,16	[18]
$\text{Ni(OH)}_2$ flakes/ $\text{NiF}$	2,5	2617,4	0,0025-1,05	[19]
$\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{NWs}/\text{NiF}$	0,94	5916	0,001-3,987	[20]
Ni-Al-Mn/ $\text{NiF}$	1,49	2253	0,015-2,0	[21]
$\text{Ni(OH)}_2/\text{IN625F}$	<b>2,0</b>	<b>5685</b>	<b>0,001-10</b>	<b>Ce travail</b>

Cette étude comparative a démontré que le  $\text{Ni(OH)}_2/\text{IN625F}$  présente d'excellentes performances analytiques et peut être utilisé pour la détection non enzymatique du glucose.

#### IV.7. Performances analytiques de capteur $\text{Ni(OH)}_2/\text{IN625F}$ élaborée

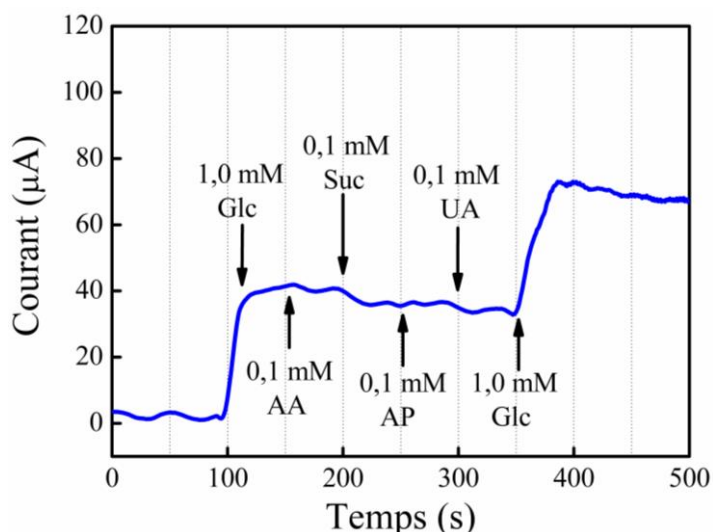
Les qualités d'un capteur sont appréciées en déterminant ses principales caractéristiques à l'instar des 3 « S » : Sensibilité, Sélectivité et Stabilité mais aussi la reproductibilité et la



répétabilité. Ce sont ces performances excepté la sensibilité que nous allons tenter de les caractériser.

#### IV.7.1. Sélectivité

Cette étude permet de vérifier l'influence de la présence de ces espèces interférentes sur la réponse électrochimique à l'interface de notre capteur  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{IN625F}$  à l'égard de glucose. Pour ce faire, plusieurs espèces interférentes tels que l'acide ascorbique L (AA), l'acétaminophène (AP), l'acide urique (UA) et le sucrose (Suc) sont testés en utilisant une technique ampérométrique dans une solution de 0,1 M NaOH, agitée à 300 t/min avec des injections successives de 1,0 mM glucose et 0,1 mM d'interférents avec un potentiel de détection à 0,6 V. La courbe ampérométrique du capteur  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{IN625F}$  en présence d'autres espèces interférentes est présentée dans la figure IV.15.

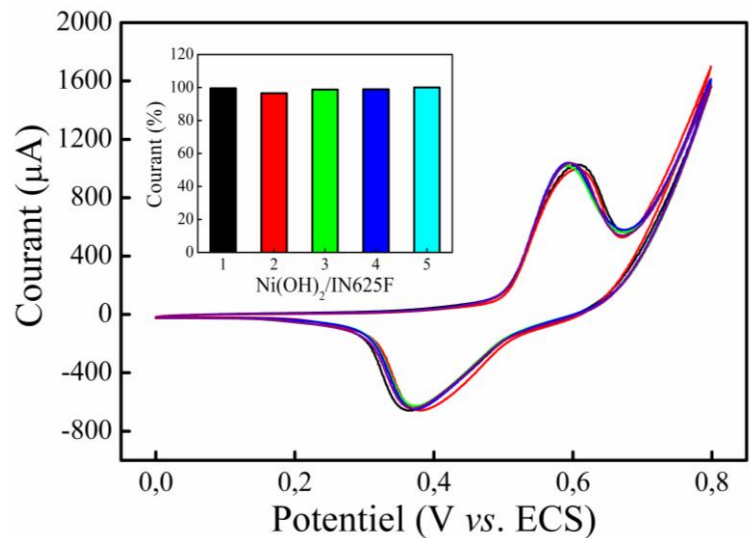


**Figure IV.15.** Ampérogramme du capteur  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{IN625F}$  dans la solution 0,1M NaOH avec ajouts successifs agités de 1,0 mM glucose et d'espèces interférentes 0,1 mM d'acide urique, 0,1 mM d'acide ascorbique, de 0,1 mM saccharose et 0,1 mM d'acétaminophène, à potentiel 0.6 V

Comme le montre la figure IV.15, il existe des réponses en courant insignifiantes vis-à-vis des interférents (moins de 4,0 %) par rapport à celle du glucose, ce qui implique que l'électrode  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{IN625F}$  fabriqué en tant que capteur non enzymatique présente une excellente sélectivité vis-à-vis du glucose au voisinage des espèces interférentes.

#### IV.7.2. Reproductibilité

La réponse de 1,0 mM de glucose a été mesurée par la voltammétrie cyclique pour évaluer la reproductibilité de cinq capteurs  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{IN625F}$  qui ont été préparés indépendamment dans les mêmes conditions, comme illustré à la figure. IV.16.



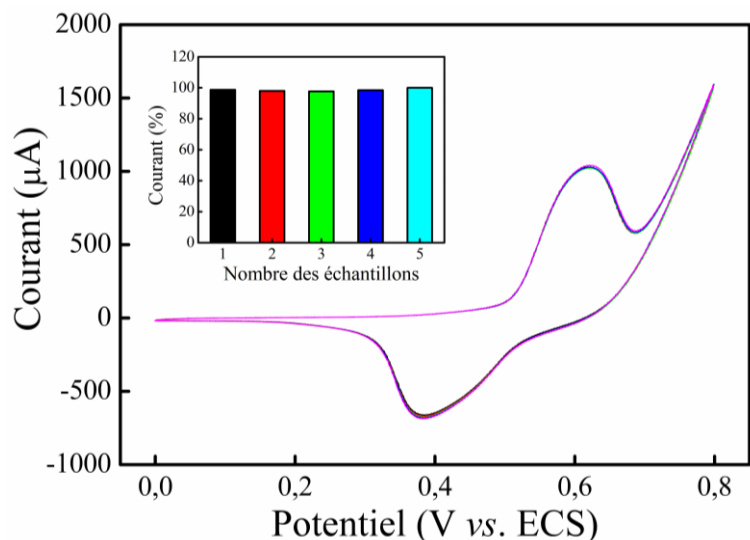
**Figure IV.16.** CVs de cinq électrodes  $\text{Ni(OH)}_2/\text{IN625F}$  avec l'ajout de 1,0 mM de glucose dans 0,1 M NaOH à  $50 \text{ mVs}^{-1}$ , avec insert: [Illustration de la réponse actuelle de cinq électrodes  $\text{Ni(OH)}_2/\text{IN625F}$  avec 1,0 mM de glucose pendant deux mois ]

D'après cette figure, il est clairement visible que le courant de pic d'oxydation et de réduction du glucose est le même pour les cinq électrodes de  $\text{Ni(OH)}_2/\text{IN625F}$ . L'écart-type relatif estimé (RSD) est de 4,98 %, ce qui indique que les différents capteurs conçus ont une bonne reproductibilité.

#### IV.7.3. Répétabilité

Dans le but d'évaluer la répétabilité du capteur, cinq mesures consécutives de VC de 1,0 mM de glucose ont été prises à l'aide du même capteur dans une gamme de potentiel 0,0 V à 0,8 V, comme le montre la figure IV.17.

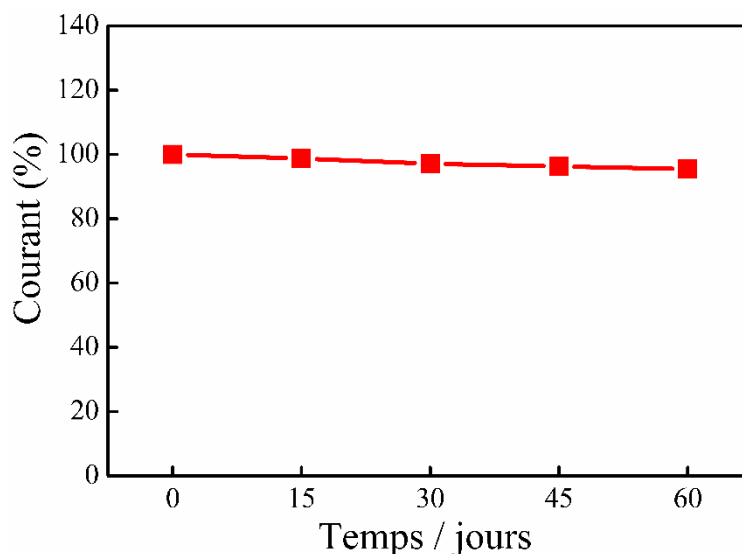
D'après cette figure, on voit clairement que l'électrode  $\text{Ni(OH)}_2/\text{IN625F}$  présente le même courant pour cinq mesures successives. L'écart type relatif (RSD) du courant de réponse est estimé à 2,39 %, ce qui suggère que le capteur  $\text{Ni(OH)}_2/\text{IN625F}$  à une excellente répétabilité et qu'il n'est pas contaminé par les produits d'oxydation du glucose.



**Figure IV.17.** CVs du capteur Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F pour cinq injections consécutives de glucose 1,0 mM dans 0,1 M NaOH à 50 mVs<sup>-1</sup>, avec insert: [Illustration de la réponse actuelle du capteur Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F avec le nombre d'échantillons]

#### IV.7.4. Stabilité

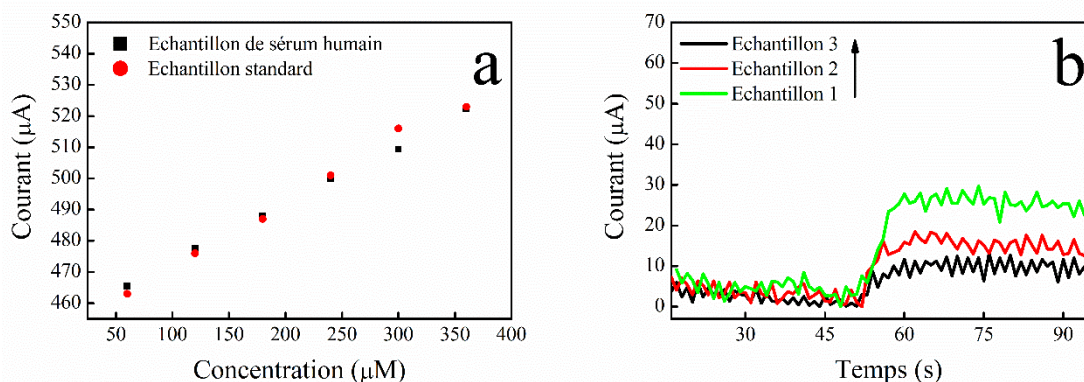
Pour examiner la stabilité de notre capteur Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F, les courbes de réponse ampérométrique ont été enregistrées tous les quinze jours pendant deux mois dans un milieu alcalin (0,1 M NaOH) avec l'ajout de 1,0 mM du glucose à 0,6 V, comme le montre la figure IV.18. A titre d'information, le capteur a été maintenu au sec entre deux mesures. Cette figure montre que le courant est stable pour les premiers 15 jours et diminue légèrement pendant les autres. Les résultats ont montré qu'une réduction de la réponse en courant de 6,4 %, ce qui indique que notre capteur Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F a une stabilité plus élevée lorsqu'il est stocké dans un environnement sec.



**Figure IV.18.** Variation du courant de l'électrode  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{IN625F}$  en fonction du temps dans la solution de  $\text{NaOH}$  (0,1M) en présence de 1,0 mM du glucose pendant deux mois

#### IV.8. Application : Analyses des échantillons réels de sérum humain

La faisabilité de notre capteur  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{IN625F}$  a été testée par la VC en utilisant des échantillons réels de sérum humain fournis par l'hôpital local de Hakim Okbi, ainsi qu'un échantillon standard de mêmes concentrations en glucose. Ces mesures ont été réalisées dans la solution aqueuse de 0,1 M  $\text{NaOH}$ . Le capteur  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{IN625F}$  présente des réponses de courant très proches, comme l'illustre la figure IV.19a, indiquant qu'il pourrait être utilisé comme capteur non enzymatique de glucose dans des applications réelles.



**Figure IV.19.** (a) Réponses du capteur  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{IN625F}$  dans des échantillons de sérum humain et dans un échantillon standard de mêmes concentrations. (b) Ampérogrammes du capteur  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{IN625F}$  dans  $\text{NaOH}$  0,1 agité contenant du sérum sanguin humain avec un potentiel de 0,6 V

En sus, pour évaluer l'applicabilité de notre capteur  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{IN625F}$  pour l'analyse de glucose dans les échantillons réels, nous avons analysé trois échantillons de sérum humain de concentrations différentes, par un glucomètre commercial ISUCARE GlucoLeader Check puis par notre capteur élaboré en recourant aux mesures ampérométrique.

La figure IV.19b présente des ampérogrammes réalisés dans une solution de 10 mL de  $\text{NaOH}$  de concentration 0,1 M, sous agitation 300 t/min avec l'addition de 10  $\mu\text{L}$  de sérum sanguin humain à 0,6 V. Les résultats obtenus ont été mentionnés dans le tableau IV.4. De plus les taux de recouvrement de l'électrode modifiée varient de 93,27 à 103,60 %.

A partir de ces résultats, nous pouvons conclure que le capteur  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{IN625F}$  présente une excellente applicabilité pour la détection du glucose dans des échantillons de sérum humain.

**Tableau IV.4.** Application du nouveau capteur ampérométrique pour la détection de glucose dans des échantillons de sérum sanguin humain.

Echantillons	Concentration de glucose (mM)		Taux de recouvrement (%)
	Notre capteur	Glucomètre commercial	
1	3,72	3,47	93,27
2	7,77	8,05	103,60
3	24,03	24,28	101,04

#### IV.9. Conclusion

Pour la première fois, des nanoparticules de Ni(OH)<sub>2</sub> ont été formées avec succès sur la mousse d'inconel 625 par une électroactivation de l'électrode IN625F dans un milieu alcalin (0,1 M NaOH) en utilisant la voltammétrie cyclique (VC) sans l'ajout d'un précurseur de nickel.

La caractérisation physicochimique de l'électrode modifiée a été réalisée par différentes techniques de caractérisation à savoir : EDX, MEB et DRX. Les résultats ont montré que ce capteur a été modifié avec succès et que la formation d'une structure tridimensionnelle (3D) de Ni(OH)<sub>2</sub> sur la mousse a élevé sa surface spécifique et par conséquent les sites électroactifs nécessaire à l'oxydation du glucose.

De plus, la caractérisation électrochimique de la surface des électrodes IN625F et Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F a été réalisée pour la première fois par VC en étudiant le comportement redox du couple ferricyanure pendant l'activation dans un milieu alcalin. Cette étude a abouti à l'augmentation de la surface électrochimique et à l'amélioration de sa conductivité.

Par ailleurs, les performances analytiques du capteur proposé ont été étudiées par voltampérométrie cyclique et chronoampérométrie (CA). Subséquemment, le nouveau capteur Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F a montré une sensibilité très élevée (5685  $\mu\text{AmM}^{-1}\text{cm}^{-2}$ ) sur une large gamme de concentration allant de 1,0  $\mu\text{M}$  à 10 mM, un temps de réponse rapide ( $< 2\text{s}$ ), ainsi qu'une plus faible limite de détection (LOD) de 2,0  $\mu\text{M}$  dans des conditions optimisées.

En définitive, on peut dire que la structure tridimensionnelle de l'hydroxyde de nickel et l'activation ont un effet significatif sur les propriétés électrochimiques de la surface de l'électrode en mousse IN625F. Outre la sensibilité, le capteur Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F fabriqué, présente une sélectivité fascinante au voisinage des espèces interférentes, une grande stabilité, une bonne reproductibilité et une excellente applicabilité pour la détection du glucose dans des échantillons réels. C'est pourquoi, l'électrode Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F, dotée de performances appropriées et d'un faible coût pourrait être utilisé comme un dispositif prometteur pour l'analyse d'échantillons réels.

## Références bibliographiques

- [1] X. Wu, F. Li, C. Zhao, and X. Qian, One-step construction of hierarchical Ni(OH)<sub>2</sub>/RGO/Cu<sub>2</sub>O on Cu foil for Ultra-Sensitive Non-enzymatic Glucose and Hydrogen peroxide Detection, *Sensors Actuators B. Chem.*, 2018.
- [2] D. Yang, L. Gao, and J. Yang, Facile synthesis of ultrathin Ni(OH)<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>S hexagonal nanosheets hybrid for oxygen evolution reaction, *J. Power Sources*, vol. 359, pp. 52–56, 2017.
- [3] W. Mao, H. He, Z. Ye, and J. Huang, Three-dimensional graphene foam integrated with Ni(OH)<sub>2</sub> nanosheets as a hierarchical structure for non-enzymatic glucose sensing, *J. Electroanal. Chem.*, vol.18, pp.30758-30756, 2018.
- [4] G. Kumar, K. Krishnamoorthy, and S. Jae, Improved electrochemical performances of binder-free CoMoO<sub>4</sub> nanoplate arrays @ Ni foam electrode using redox additive electrolyte, *J. Power Sources*, vol. 306, pp. 378–386, 2016.
- [5] M.O. Larbi, Etude de nanocomposites polypyrrole/nanoparticule de carbone par impédance électrochimique et Ac-électrogravimétrie : application aux capteurs électrochimiques, Sorbonne Université, Thèse de doctorat, 2018.
- [6] A. G. M. Ferrari, C. W. Foster, P. J. Kelly, D. A. C. Brownson, and C. E. Banks, Determination of the electrochemical area of screen-printed electrochemical sensing platforms, *Biosensors*, vol. 8, pp. 1–10, 2018.
- [7] M. L. Chelaghmia, M. Nacef, A. M. Affoune, M. Pontié, and 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*, vol. 30, pp. 1117–1124, 2018.
- [8] M. L. Chelaghmia, H. Fisli, M. Nacef, D. Brownson, A.M. Affoune, H. Satha and C. Banks, Disposable non-enzymatic electrochemical glucose sensors based on screen-printed graphite macroelectrodes modified *via* a facile methodology with Ni, Cu, and Ni/Cu hydroxides are shown to accurately determine glucose in real human serum blood samples, *Anal. Methods*, Vol.13, pp. 2812-2822, 2021.
- [9] M. Dong and H. Hu, High-performance non-enzymatic glucose-sensing electrode fabricated by a-nickel hydroxide-reduced graphene oxide nanocomposite on nickel foam substrate, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 32, pp. 19327–19338, 2021.

- [10] L. Wang, Y. Xie, C. Wei, X. Lu, X. Li, and Y. Song, Hierarchical NiO Superstructures/Foam Ni Electrode Derived from Ni Metal-Organic Framework Flakes on Foam Ni for Glucose Sensing, *Electrochim. Acta*, vol. 174, pp. 846–852, 2015.
- [11] Y. Zhao *et al.*, Preparation of Ni(OH)<sub>2</sub> nanosheets on Ni foam via a direct precipitation method for a highly sensitive non-enzymatic glucose sensor, *RSC Adv.*, vol.5, pp. 53665–53670, 2015.
- [12] Q. Xiao, X. Wang, and 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, *Mater. Lett.*, vol. 198, pp. 19–22, 2017.
- [13] H. Jun, A. Shit, H. Sauk, and S. Young, Highly sensitive non-enzymatic wireless glucose sensor based on Ni – Co oxide nanoneedle-anchored polymer dots, *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 89, pp. 485–493, 2020.
- [14] W. Lu, X. Qin, A. Asiri, Ni foam: a novel three-dimensional porous sensing platform for sensitive and selective nonenzymatic glucose detection, *Anal. J. - R. Soc. Chem.*, vol. 138, pp. 417–420, 2013.
- [15] H. Huo, Y. Zhao, and C. Xu, 3D Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> nanosheet arrays supported on Ni foam for high-performance supercapacitor and nonenzymatic glucose detection, *J. Mater. Chem. A Mater. energy Sustain.*, vol. 2, pp. 15111–15117, 2014.
- [16] S. Kumar, YP. Fu, PANI/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite over ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Ni-foam, a bi-functional electrode as a supercapacitor and electrochemical glucose sensor, *Sustain Energy Fuels*, Vol.5, pp. 3987–4001, 2021.
- [17] K. O. Iwu, A. Lombardo, R. Sanz, S. Scirè, and S. Mirabella, Facile synthesis of Ni nanofoam for flexible and low-cost non-enzymatic glucose sensing, *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 224, pp. 764–771, 2016.
- [18] X. Wang, M. Wang, S. Feng, and D. He, Controlled synthesis of flower-like cobalt phosphate microsheet arrays supported on Ni foam as a highly efficient 3D integrated anode for non-enzymatic glucose sensing, *Inorg. Chem.*, vol. 7, pp. 108–116, 2020.
- [19] K. Xia, C. Yang, Y. Chen, L. Tian, and Y. Su, 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 Actuators B Chem.*, vol. 240, pp. 979–987, 2017.
- [20] Q. Guo, W. Zeng, and Y. Li, Highly sensitive non-enzymatic glucose sensor based on porous NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanowires grown on nickel foam, *Mater. Lett.*, vol. 256, pp. 2–5, 2019.

- [21] N. I. Chandrasekaran and M. Matheswaran, A sensitive and selective non-enzymatic glucose sensor with hollow Ni-Al- Mn layered triple hydroxide nanocomposites modified Ni foam, *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 288, pp. 188–194, 2019.



*Chapitre V*  
*Capteur de*  
*glucose non*  
*enzymatique à*  
*base de mousse*  
*d'acier*  
*inoxydable 316L*

## V.1. Introduction

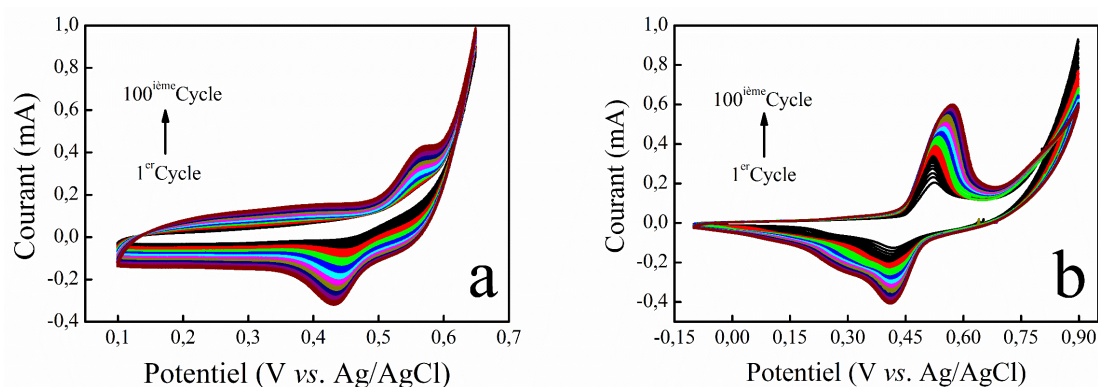
Dans ce chapitre, nous avons étudié un autre type de mousse métallique en l'occurrence la mousse d'acier inoxydable 316L possédant des propriétés uniques résultant principalement de la combinaison de sa forme cellulaire et des caractéristiques intrinsèques de sa phase solide.

Ce chapitre sera dédié, dans un premier temps, à la modification de SSF-316L en  $\text{Ni(OH)}_2/\text{SSF-316L}$  par la voltammétrie cyclique puis à sa caractérisation en utilisant les techniques physico-chimiques telles que la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction de rayon X (DRX), et la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX). Puis, nous avons utilisé la voltammétrie cyclique (VC), la chronoampérométrie (CA) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) pour évaluer les performances électrochimiques du capteur élaboré pour la détection du glucose. Enfin, des tests réels de l'électrode  $\text{Ni(OH)}_2/\text{SSF-316L}$  dans des échantillons de sérum sanguin humain closent ce chapitre.

## V.2. Elaboration de dépôt $\text{Ni(OH)}_2/\text{SSF-316L}$

Après le prétraitement de l'électrode de la mousse d'acier inoxydable 316L et avant d'effectuer la détection de glucose, il est important de faire une électro-activation. Ce polissage électrochimique permet d'activer les sites électroactifs.

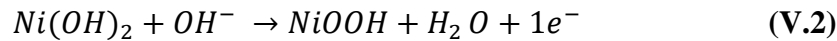
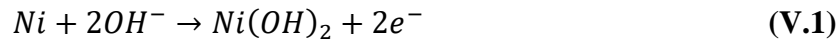
L'électroactivation est réalisé dans une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) de concentration 0,1 M avec une vitesse de balayage de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  jusqu'à ce que l'allure de voltammogramme soit stable et identique au précédent.



**Figure V.1.** (a) Voltammogrammes de formation de dépôt  $\text{Ni(OH)}_2/\text{SSF-316L}$  (a) et (b)  $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiF}$  dans 0,1 M de NaOH avec une vitesse de balayage  $50 \text{ mV s}^{-1}$

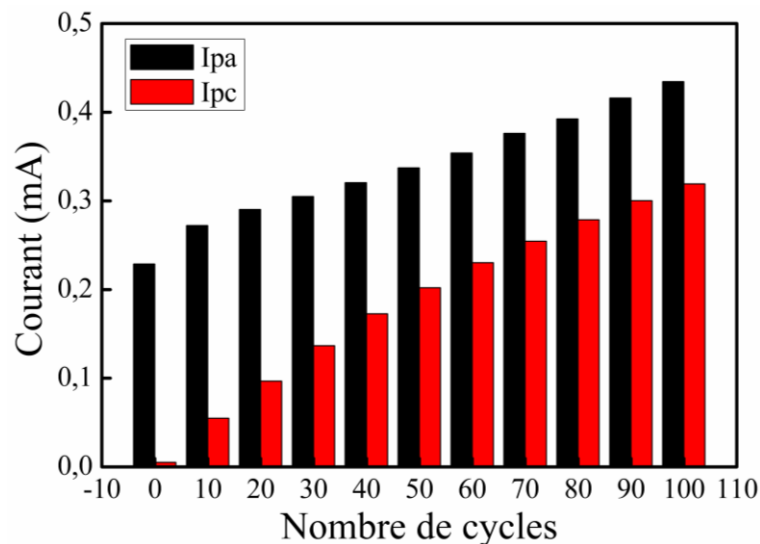
Figure V.1a présente la superposition des voltammogrammes cycliques consécutifs de la mousse d'acier inoxydable 316 L dans la plage de potentiel de 0,1 à 0,65 V. Comme on peut le voir, au début de la cyclisation, aucun pic n'est observé, et ce n'est qu'à partir du dixième cycle que deux pics redox apparaissent et que les courants de ces deux pics augmentent et

s'intensifient au fur et à mesure que le nombre de cycles augmente. Le premier pic à 0,56 V correspond au pic anodique (balayage aller) et explique la formation de Ni(OH)<sub>2</sub> puis à la transformation de cette espèce en NiOOH, alors que le deuxième pic à 0,43 V correspond au pic cathodique (balayage retour) et explique la réduction de NiOOH en Ni(OH)<sub>2</sub> selon les réactions V.1 et V.2 suivantes:



Etant donné que la composition de la mousse d'acier inoxydable 316 L est hétérogène, ne contenant que 11,1 % de nickel, nous avons procédé à une étude supplémentaire sur la mousse de nickel (NiF) (99,5% de Ni) pour confirmer la nature des deux pics redox illustrés dans la figure V.1a. Cette étude consiste à activer le NiF dans la même solution et de travailler dans les mêmes conditions et faire par la suite une analyse comparative.

Comme le montre la figure V.1b, les voltammogrammes cycliques successifs de la mousse de nickel présentent une allure identique à celle de SSF-316L et manifestent deux pics redox au potentiel 0,57 V (Potential proche de celui déterminé précédemment) correspondant à la conversion de Ni(OH)<sub>2</sub> en NiOOH et vice versa selon le mécanisme réactionnel indiqué ci-dessus.



**Figure V.2.** Variation du courant anodique et cathodique en fonction du nombre de cycles

La figure V.2 illustre l'histogramme des courants anodique et cathodique en fonction du nombre de cycles. Nous pouvons voir que ces courants augmentent avec l'augmentation du

nombre de cycles ce qui prouve que le métal Ni in-situ dans la mousse d'acier inoxydable 316L s'est transformé avec succès en hydroxyde de nickel Ni(OH)<sub>2</sub>.

### **V.3. Caractérisation morphologique et structurale**

#### **V.3.1. Caractérisation par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX)**

La spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX) permet d'identifier les éléments chimiques grâce aux rayons X caractéristiques générés dans un échantillon irradié par un faisceau d'électrons [1].

Dans le tableau V.1, les résultats d'EDX livrent les compositions chimiques de la mousse d'acier inoxydable 316L et de la mousse de nickel (NiF). Ces résultats indiquent que la mousse SSF-316L se caractérise par des teneurs élevées en fer, mais qui ne dépasse pas ( $\leq 68$  w, %), en chrome (17,6 w, %) et en nickel (11,1 w, %) et par des traces de certains métaux.

**Tableau V.1.** Composition chimique de la mousse SSF-316L.

Elément	Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	C	P	S
Composition (w, %)	$\leq 68$	17,6	11,1	2,16	1,21	0,56	0,025	0,017	0,001

A l'inverse de SSF-316L, la mousse de nickel se compose majoritairement de nickel (99,5 w,%) et de traces de métaux (Tableau V.2).

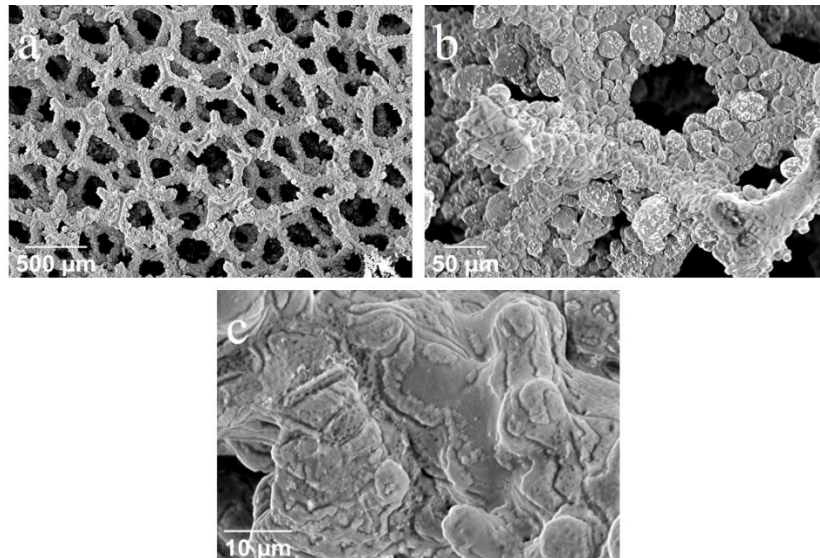
**Tableau V.2.** Composition chimique de la mousse de nickel (NiF).

Elément	Ni	Cr	Mo	Mn	C	Cu	P	Fe	Zn
Composition (w, %)	99,5	$\leq 0,1$	$\leq 0,1$	$\leq 0,1$	$\leq 0,1$	0,1	$\leq 0,1$	0,2	0,1

#### **V.3.2. Caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB)**

Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir des informations se présentant sous la forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié [2].

La caractérisation de la mousse d'acier inoxydable 316L par microscopie électronique à balayage (MEB) a été effectuée au laboratoire des silicates, Polymères et des Nanocomposites (LSPN), Université 8 Mai 1945, Guelma.



**Figure V.3.** Image MEB de Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L à différents grossissements [LSPN]

La figure V.3a montre que l'électrode Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L contient des pores presque sphériques avec une surface lisse, qui sont reliés par des ligaments créant une structure à porosité ouverte tandis que la figure V.3b indique que la surface de la mousse est devenue plus rugueuse après un seul cycle en solution alcaline avec l'apparition de nombreuses petites particules.

La figure V.3c présente la morphologie du Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L à haute magnitude. Cette image montre que la surface de la mousse est recouverte d'un mince film de nanoparticules de Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L. De plus, elle présente une structure tridimensionnelle (3D) qui se traduit par une grande surface sur laquelle les réactions électrochimiques peuvent se produire, par conséquent la mousse d'acier inoxydable est un matériau très intéressant pour diverses applications.

### **V.3.3. Caractérisation par la diffraction de rayon X (DRX)**

La diffraction de rayon X (DRX) est une méthode couramment employée pour identifier les phases cristallines d'un matériau [2]. Le diagramme DRX de la mousse d'acier inoxydable 316L modifiée est présenté dans la figure V.4.

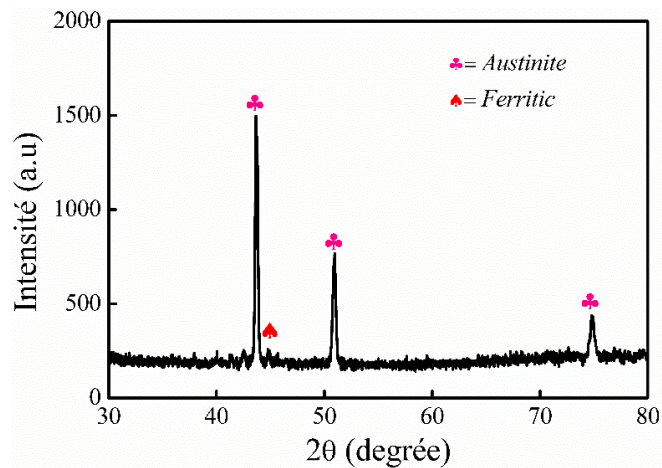


Figure V.4. Courbe de DRX de l'électrode Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L [LSPN]

Le résultat montre que la mousse d'acier inoxydable 316L est principalement composée de la phase austénite et d'une petite quantité de ferrite. Comme on le constate, trois pics de diffraction caractéristiques ont été observés à  $2\theta = 43,56^\circ$ ,  $50,61^\circ$ , et  $74,81^\circ$ , et sont indexés respectivement aux plans cristallins (111), (200), et (220) de l'austénite cubique à faces centrées (phase  $\gamma$ ) de Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L.

#### V.4. Caractérisation électrochimique

##### V.4.1. Etude de comportement électrochimique de l'électrode modifiée et non modifiée par ferri/ferrocyanure

Avant d'étudier l'effet de l'électro-oxydation du glucose sur Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L, nous avons d'abord évalué le comportement électrochimique et étudié le transfert de charge de l'électrode non modifiée et modifiée dans la solution de ferri-ferrocyanure.

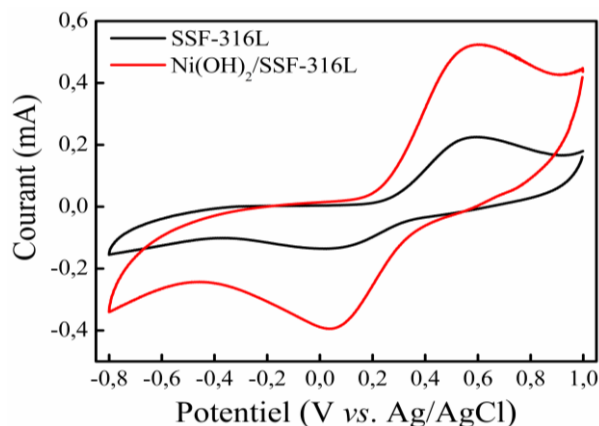


Figure V.5. Les Voltammogrammes cycliques de l'électrode SSF-316L et Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L obtenus dans la solution de ferri/ferrocyanure (1,0 mM) contenant 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> avec une vitesse de balayage 50 mV s<sup>-1</sup>.

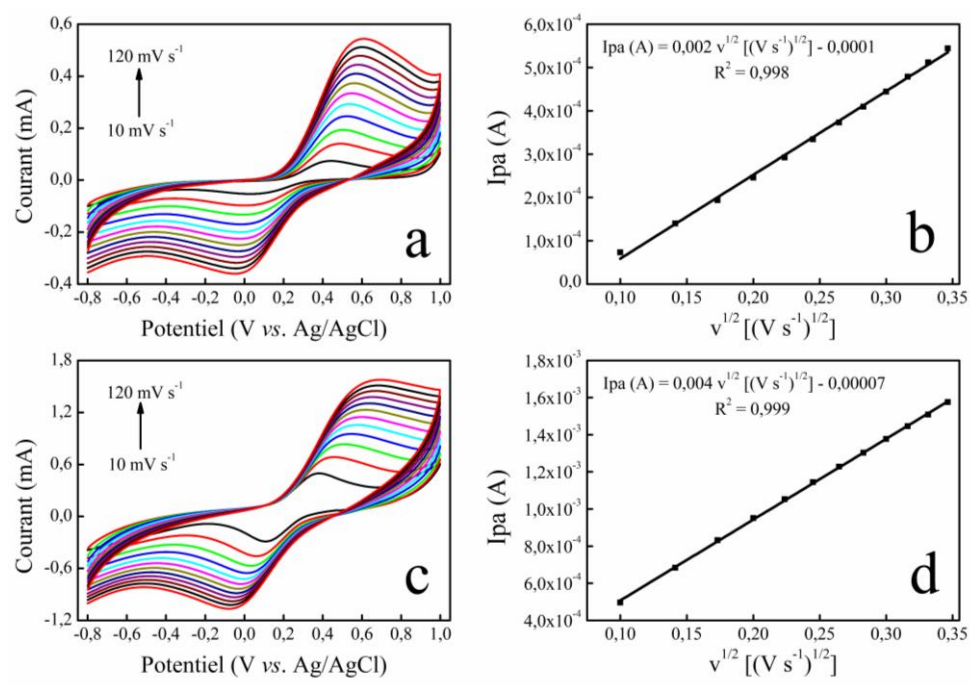
La figure V.5 présente les voltammogrammes enregistrés pour l'électrode SSF-316L et Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L, à partir d'une solution comportant le couple redox ferri/ferrocyanure [Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>/Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>] de concentration 1,0 mM contenant 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La simplicité des propriétés de transfert électronique et la rapidité de la réaction électrochimique qui caractérisent ce couple redox sont à l'origine du choix de ce système [3].

Le comportement de processus d'oxydo-réduction Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>/Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup> est similaire sur les deux électrodes non modifiée et modifiée, le courant du pic anodique de l'électrode modifiée est trois fois plus élevé que celui obtenu avec l'électrode non modifiée. De plus, la différence de potentiel ( $\Delta E_p$ ) entre le pic anodique et le pic cathodique de la mousse d'acier inoxydable 316L et Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L a légèrement diminué de 0,585 V à 0,541 V, respectivement.

Ces résultats montrent que l'électrode Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L présente une excellente propriété électrochimique attribuée à l'augmentation de la surface active.

#### V.4.2. Détermination de la surface électro-active

Le processus électrochimique de couple rédox [Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>/Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>] est un système simple qui permet de calculer la surface électro-active, paramètre déterminant dans le calcul de la sensibilité qui est une performance caractéristique du capteur développé.



**Figure V.6.** Voltammogrammes cyclique (a) SSF-316L et (c) Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L à différentes vitesses de balayage [10 - 120 mV s<sup>-1</sup>] obtenus dans 1,0 mM ferri/ferrocyanure contenant 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (b) et (d) variation du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse des deux électrodes respectivement

Les figures V.6a et V.6c présentent les voltammogrammes cycliques obtenus à partir d'une même solution comportant le couple redox ferri/ferrocyanure [ $Fe(CN_6)^{3-}/Fe(CN_6)^{4-}$ ] de concentration 1,0 mM contenant 0,1 M  $Na_2SO_4$  avec différentes vitesses de balayage [ $10\text{ mV s}^{-1}$ - $120\text{ mV s}^{-1}$ ] pour l'électrode SSF-316L et  $Ni(OH)_2/SSF-316L$  respectivement. Ces deux figures montrent que le courant des pics anodique et cathodique augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage. De plus, on observe aussi que les courants des pics anodiques sont linéairement proportionnels à la racine carrée de la vitesse de balayage comme le montrent les figures V.6b et V.6d ce qui montre que ce système de couple rédox est contrôlé par le processus de diffusion.

Les surfaces électrochimiques des électrodes SSF-316L et  $Ni(OH)_2/SSF-316L$  ont été calculé à partir de la pente du courant de pic anodique  $I_p$  par rapport à la racine carrée de la vitesse de balayage (figure V.6b et V.6d) pour une concentration connue de couple rédox [ $Fe(CN_6)^{3-}/Fe(CN_6)^{4-}$ ] basée sur l'équation de *Randles-Sevcik*.

L'équation de *Randles-Sevcik* [4,5] :

$$I_p = 0,436 nFAC \sqrt{\frac{nFDv}{RT}} \quad (\text{V.3})$$

Les paramètres de cette équation sont bien définis dans le chapitre précédent.

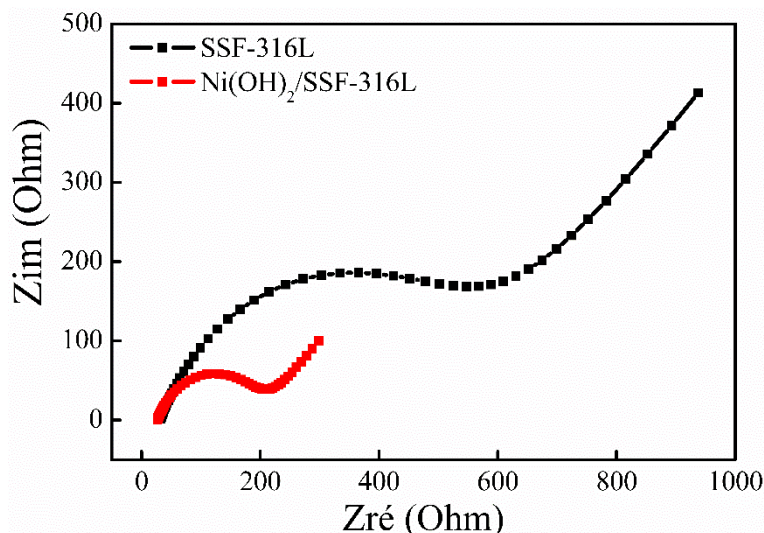
D'après ces résultats, les surfaces électrochimiques sont respectivement 0,11 et 0,23  $cm^2$  pour l'électrode SSF-316L et  $Ni(OH)_2/SSF-316L$ .

#### **IV.4.3. Caractérisation par la spectroscopie d'impédance**

Afin de consolider les données obtenues par la méthode de voltammétrie cyclique, nous avons utilisé la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Cette dernière est également une technique électrochimique puissante et largement utilisée qui permet d'étudier les propriétés électroniques (par exemple la résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ )) à l'interface d'électrodes [6].

Pour montrer que l'interface étudiée a été bien modifiée, on a mesuré sa résistance de transfert de charge avant et après sa modification. Les mesures de la spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisées dans une solution de ferri/ferrocyanure [ $Fe(CN_6)^{3-}/Fe(CN_6)^{4-}$ ] de 1,0 mM contenant 0,1 M  $Na_2SO_4$  dans une gamme de fréquence allant de 100 KHz à 0,1 Hz avec une amplitude de 10 mV et un potentiel de 0,3 V.





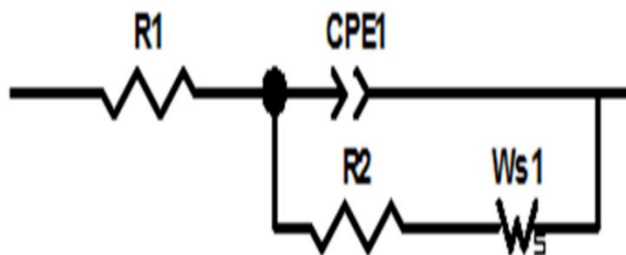
**Figure V.7.** Diagrammes de Nyquist de SSF-316L et Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L obtenus dans 1,0 mM de Fe(CN<sub>6</sub>)<sup>3-</sup>/Fe(CN<sub>6</sub>)<sup>4-</sup> contenant 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et une gamme de fréquence allant 100kHz à 0,1Hz

La figure V.7 illustre un diagramme de la résistance Zim (composante imaginaire) en fonction de Zre (composante réelle). Ce diagramme comporte deux parties : un demi-cercle dans le domaine des hautes fréquences qui traduit le phénomène de transfert de charge, et la seconde partie qui correspond à une pente droite, qui caractérise le phénomène de diffusion [7-9].

Pour l'électrode SSF-316L et Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L (figure V.7), on remarque que la résistance de transfert de charge (Rct) a diminué de 547.3 Ohm à 179,5 Ohm respectivement, indiquant que le transfert de charge est plus rapide pour l'électrode Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L par rapport à l'électrode SSF-316L.

Par conséquent, les résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique sont cohérents avec les résultats de la voltammétrie cyclique ci-dessus et démontrent que le substrat SSF-316L a été modifiée avec succès.

Le circuit électrique équivalent permet de décrire l'impédance faradique de SSF-316L et de Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L.



**Figure V.8.** Circuit électrique

Dans le circuit équivalent (figure V.8) de Randles R1, CPE1, R2 et WS1 représentent la résistance de la solution qui représente la chute ohmique dans l'électrolyte entre l'électrode de travail et de référence lorsqu'un courant passe, l'élément à phase constante, la résistance de transfert de charge, et l'élément de Warburg respectivement.

En conclusion, La croissance des nanoparticules de Ni(OH)<sub>2</sub> sur la surface poreuse tridimensionnel du SSF-316L a amélioré les propriétés électrochimiques de l'électrode modifiée.

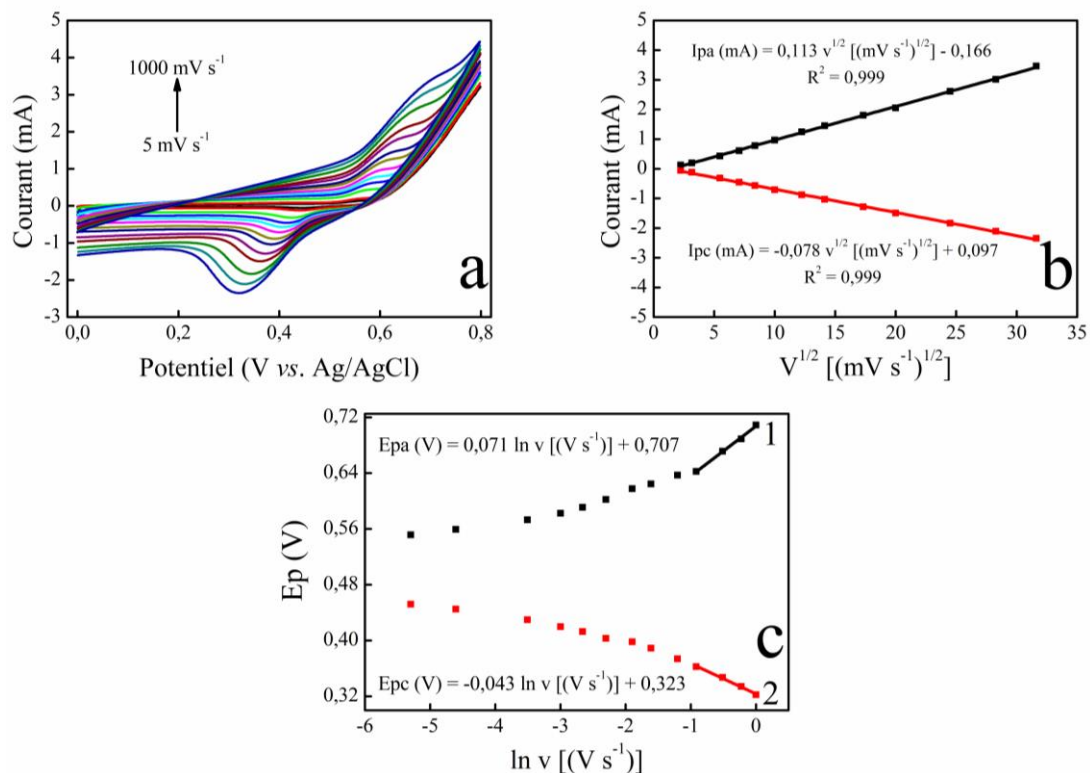
### **V.5. Etude d'oxydation électrocatalytique de glucose**

Dans la majorité des articles publiés précédemment, l'oxydation électrocatalytique du glucose est étudiée dans la solution d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration 0,1 M.

#### **V.5.1. Influence de vitesse de balayage en absence et en présence du glucose sur l'électrode modifiée**

Après la caractérisation électrochimique de l'électrode modifiée et non modifiée par la voltammétrie cyclique (VC) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) dans la solution rédox ferri/ferrocyanure, nous avons étudié l'influence de la vitesse de balayage en absence et en présence du glucose sur Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L.

Le comportement électrochimique du processus d'oxydoréduction  $Ni^{2+}/Ni^{3+}$  sur l'électrode modifiée Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L a été également étudié par voltampérométrie cyclique dans une solution de NaOH de concentration 0,1 M à différentes vitesses de balayage allant de 5 à 1000 mV s<sup>-1</sup> en absence du glucose (figure V.9).



**Figure V.9.** (a) Les voltammogrammes cycliques de Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L à différentes vitesses de balayages [5, 10, 30, 50, 70, 100, 150, 200, 300, 400, 600, 800 et 1000 mV s<sup>-1</sup>] en absence de glucose dans une solution de NaOH (0,1M). (b) les courbes de calibration du courant  $I_p$  vs  $(V^{1/2})$ . (c) courbes de Potentiel du pic anodique (1) et cathodique (2) en fonction de  $\ln v$

Il est clairement observé sur la figure V.9a que les courants de pic anodique ( $I_{p_a}$ ) et cathodique ( $I_{p_c}$ ) augmentent avec l'augmentation de la vitesse de balayage, alors que les potentiels du pic anodique ( $E_{p_a}$ ) et du pic cathodique ( $E_{p_c}$ ) subissent des décalages positifs et négatifs respectivement. Ce déplacement peut être lié à la cinétique rapide du transfert d'électrons sur cette gamme de vitesses de balayage [10].

La figure V.9b montre que les courants des deux pics sont proportionnels à la racine carrée de la vitesse de balayage, ce qui prouve que ce processus est contrôlé par la diffusion à la surface de l'électrode Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L.

Les potentiels des pics anodiques ( $E_{p_a}$ ) et cathodiques ( $E_{p_c}$ ) sont proportionnels au logarithme de la vitesse de balayage ( $\ln v$ ) et se déplacent vers des valeurs de potentiels plus anodiques et plus cathodiques, respectivement (figure V.9c), pour des vitesses de balayage plus élevées [5-1000 mV s<sup>-1</sup>]. Ceci peut être attribué à la résistance de diffusion des OH<sup>-</sup> indiquant que le système est lent et que le processus est limité par la cinétique de transfert de charge.

Ainsi, le taux de recouvrement ( $\Gamma^*$ ) de la surface de Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L peut être déterminée à l'aide de l'équation suivante [11]:

$$I_p = \left( \frac{n^2 F^2}{4RT} \right) v A \Gamma^* \quad (\text{IV.4})$$

**Avec :**

$I_p$  : Le courant de pic (A),  $n$  : Nombre d'électrons impliqués dans la réaction électrochimique (sans unité),  $F$  : Constante de Faraday ( $9,65 \times 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$ ),  $R$  : La constante des gaz parfaits ( $8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $T$  : La température (K),  $v$  : La vitesse de balayage ( $\text{V s}^{-1}$ ),  $A$  : Surface de l'électrode ( $\text{cm}^2$ ).

Il faut noter que ce taux de recouvrement calculé et estimé à  $3,51 \times 10^{-8}$  ne prend en compte que les motifs électrochimiquement actifs et qu'en réalité, cette valeur ne présente que la moyenne en raison de l'hétérogénéité du matériau constituant l'électrode.

En se basant sur la théorie de *Laviron* [12], les paramètres cinétiques de la réaction du couple redox autrement dit le coefficient de transfert  $\alpha_s$  et la constante de transfert  $K_s$  ont été déterminés par le tracé de la courbe  $E_{pa}$  en fonction de  $\ln v$  et estimés à 0,41 et  $0,21 \text{ s}^{-1}$ , respectivement, selon l'équation de régression linéaire suivante :

$$E_{pa}(V) = 0,071 \ln v (\text{V s}^{-1}) + 0,707 \quad (\text{V.5})$$

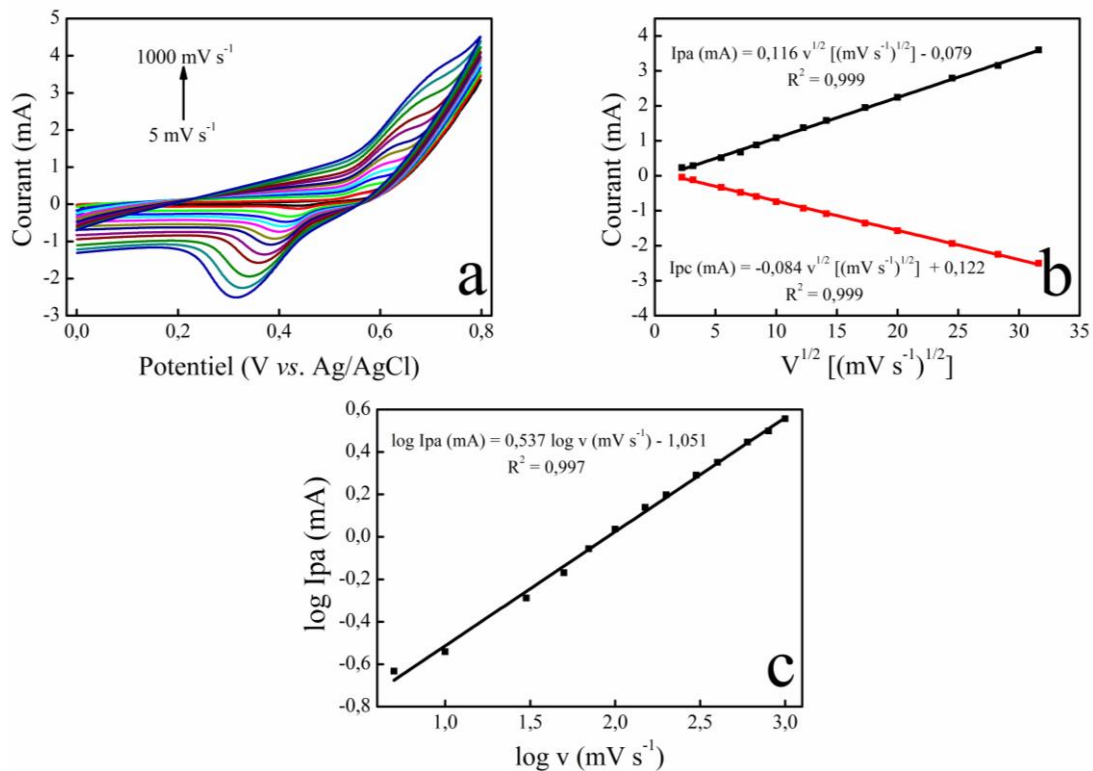
En outre, pour estimer le potentiel du pic anodique et cathodique nous avons utilisé les équations suivantes :

$$E_{pa} = E^\circ + [RT/(1 - \alpha)nF] \ln v \quad (\text{V.6})$$

$$E_{pc} = E^\circ - \left( \frac{RT}{\alpha n F} \right) \ln v \quad (\text{V.7})$$

$$\ln K_s = \alpha \ln(1 - \alpha) + (1 - \alpha) \ln \alpha - \ln \left( \frac{RT}{n F v} \right) - \alpha(1 - \alpha) n F \Delta E_p / RT \quad (\text{V.8})$$

Le processus cinétique le l'électrode modifiée au cours de l'électro-oxydation de glucose a été étudiée par VC. La figure V.10 illustre les voltamogrammes cycliques de  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{SSF-316L}$  dans la solution de  $\text{NaOH}$  de concentration 0,1M contenant de 0,5 mM du glucose, sur la gamme des vitesses de balayage 5 à  $1000 \text{ mV s}^{-1}$ .



**Figure V.10.** (a) Les voltammogrammes cycliques de Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L à différentes vitesses de balayage [5, 10, 30, 50, 70, 100, 150, 200, 300, 400, 600, 800 et 1000 mV s<sup>-1</sup>] en présence de 0,5 mM du glucose dans une solution de NaOH (0,1M). (b) Les courbes de calibration du courant I<sub>p</sub> vs (V<sup>1/2</sup>). (c) Courbe de log I<sub>pa</sub> vs log v

Pour la figure V.10a on observe que les courants des pic redox ont également augmenté avec l'augmentation des vitesses de balayage et que les pics des potentiels anodique et cathodique sont décalés vers les potentiels positifs et négatifs respectivement, indiquant une réaction de transfert d'électrons quasi-réversible sur l'électrode Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L.

La figure V.10b montre que la variation de la densité de courant du pic anodique ou cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage est linéaire, ce qui indique que l'oxydation électro-catalytique du glucose sur le Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L est contrôlée par un processus de diffusion.

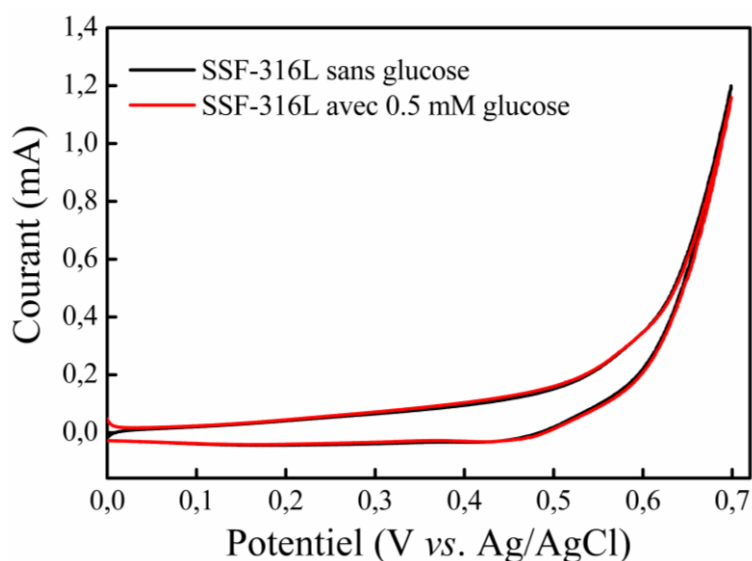
Pour confirmer ce processus de diffusion, nous avons tracé la courbe du logarithme de l'intensité du courant d'oxydation log (I<sub>pa</sub>) en fonction du logarithme de la vitesse de balayage (log v), la figure V.10c montre une bonne linéarité entre log I<sub>pa</sub> en fonction de log v. De plus, la valeur de la pente est égale à 0,537. Elle est très proche de la valeur qui existe dans la théorie 0,5 [13].

En conclusion, le processus d'oxydation du glucose sur l'électrode Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L est contrôlé par diffusion.

### V.5.2. Influence de l'oxydation de glucose par la voltammétrie cyclique sur l'électrode non modifiée et modifiée

Des tests ont été réalisés pour évaluer l'électro-oxydation du glucose sur l'électrode SSF-316L et Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L .

Les figures V.11 et V.12 illustrent les voltammogrammes cycliques de l'électrode SSF-316L et de Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L réalisés dans une solution aqueuse de NaOH 0,1 M avec une vitesse de balayage de 50 mV s<sup>-1</sup> en absence et en présence de 0,5 mM de glucose.

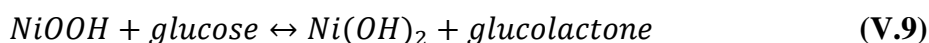


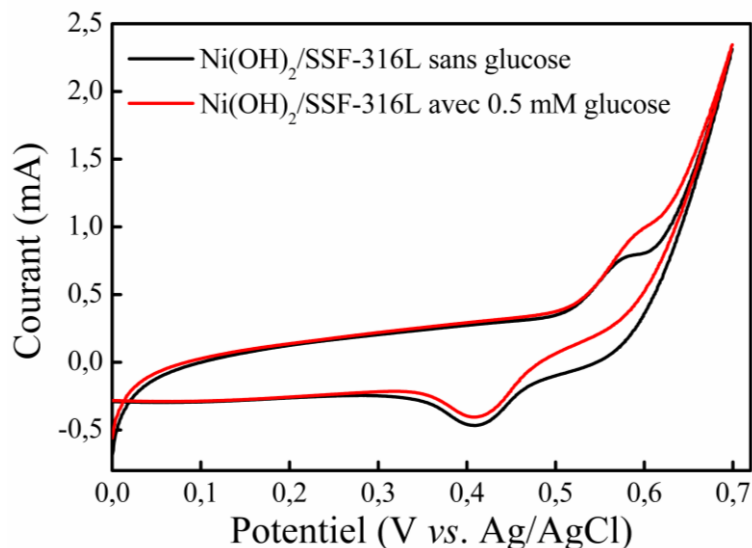
**Figure V.11.** Voltammogrammes de SSF-316L en absence et en présence de 0,5 mM de glucose dans une solution de NaOH 0,1 M avec une vitesse de balayage 50 mV s<sup>-1</sup>.

L'allure du voltammogramme obtenue en présence de 0,5 mM de glucose ne présente aucun pic redox, ce qui montre que la mousse SSF-316L non modifiée ne réagit pas avec le glucose.

Paradoxalement, le courant anodique de Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L après l'ajout de 0,5 mM de glucose a augmenté de manière significative (figure V.12). Par contre, le courant de pic cathodique a légèrement diminué en raison de la consommation de Ni<sup>3+</sup> lors de l'électro-oxydation du glucose. Pendant ce temps, le potentiel d'oxydation s'est également déplacé vers des valeurs plus positives, attribué à la diffusion plus rapide du glucose à la surface de l'électrode modifiée.

L'oxydation du glucose en glucolactone à la surface de l'électrode Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L est attribuée à l'effet catalytique du couple redox Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>3+</sup> qui est responsable de la conversion de glucose en glucolactone selon l'équation suivante:

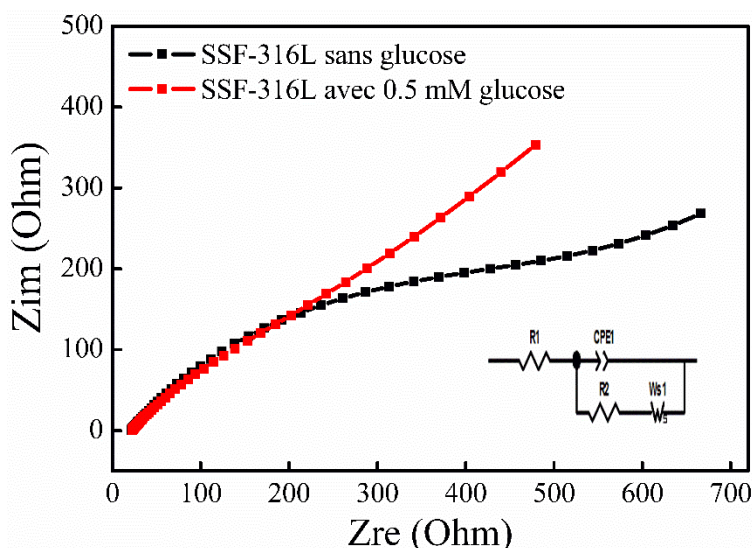




**Figure V.12.** Voltammogrammes de  $\text{Ni(OH)}_2/\text{SSF-316L}$  en absence et en présence de 0,5 mM de glucose dans la solution  $\text{NaOH}$  (0,1) M avec une vitesse de balayage  $50 \text{ mV s}^{-1}$

### V.5.3. Influence de l'oxydation de glucose par spectroscopie d'impédance sur l'électrode non modifiée et modifiée

La spectroscopie d'impédance est utilisée pour l'étude de l'électro-oxydation électrochimique du glucose sur l'électrode 316L-SSF et  $\text{Ni(OH)}_2/\text{SSF-316L}$ , en absence et en présence de 0,5 mM du glucose dans une solution d'hydroxyde de sodium  $\text{NaOH}$  de concentration 0,1 M avec une amplitude de 10 mV et un potentiel de 0,5 V, dans une gamme de fréquences comprise entre 100 kHz et 0,1 Hz.

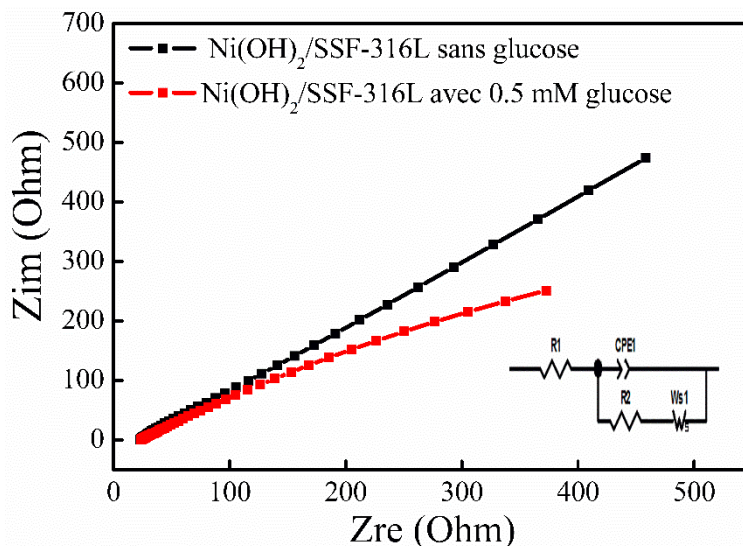


**Figure V.13.** Diagrammes de Nyquist de SSF-316L en absence et en présence de 0.5 mM de glucose dans une solution de  $\text{NaOH}$  (0,1 M) à une gamme de fréquence de 100 kHz à 0,1 Hz



Les figures V.13 et V.14 montrent les diagrammes de Nyquist obtenus de l'électrode SSF-316L en de l'électrode modifiée en absence et en présence de 0,5 mM de glucose.

La figure V.13 indique que la résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ) de l'électrode SSF-316L en absence du glucose est égale 635 Ohm. Puis cette valeur diminue en présence du glucose pour atteindre 446 Ohm.



**Figure V.14.** Diagrammes de Nyquist de  $\text{Ni(OH)}_2/\text{SSF-316L}$  en absence et en présence de 0,5 mM de glucose obtenu dans 0,1 M NaOH

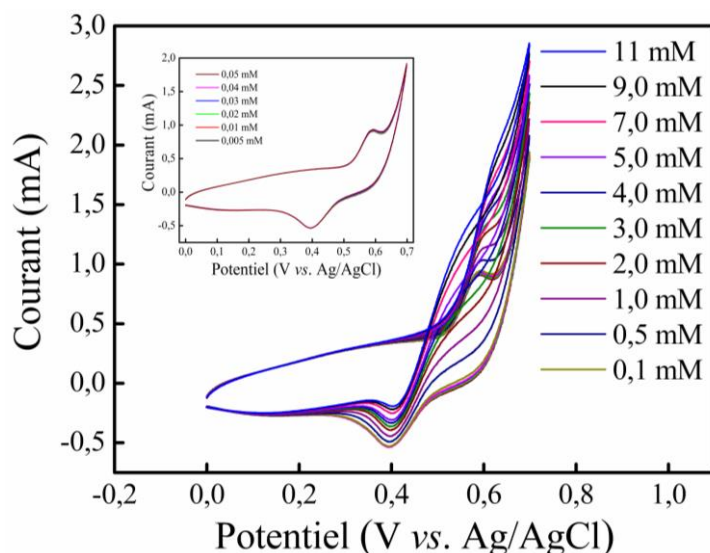
Cependant, la figure V.14 montre que la résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ) de l'électrode modifiée avant l'ajout de glucose est égale de 101 Ohm puis, elle a diminué subitement après l'ajout de 0,5 mM pour atteindre 30 Ohm.

D'après ces résultats, on peut déduire que l'électrode modifiée possède une bonne activité catalytique vis-à-vis de l'oxydation non enzymatique du glucose.

### V.6. Détection de glucose par la voltammétrie cyclique

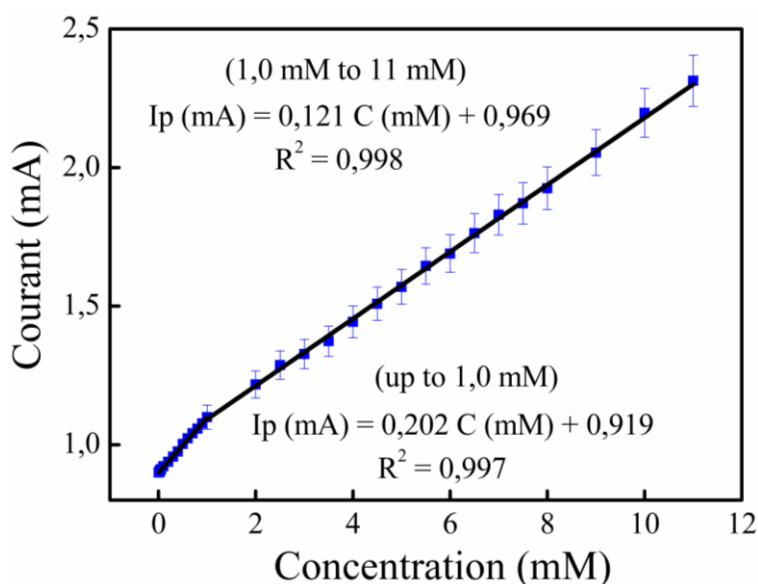
La détection du glucose par  $\text{Ni(OH)}_2/\text{SSF-316L}$  a été réalisée en milieu alcalin (NaOH 0,1 M) avec une vitesse de balayage de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  par la voltammétrie cyclique, dans la plage de potentiel entre 0,0 V et 0,7 V.





**Figure V.15.** Voltammogrammes cycliques de l'électrode Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L a différentes concentrations du glucose obtenu dans 0,1 M NaOH avec une vitesse de balayage 50 mV s<sup>-1</sup>

La figure V.15 montre les voltammogrammes cycliques enregistrés de l'électrode Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L au cours de l'addition de glucose. Dans cette figure, nous constatons une augmentation de l'intensité du courant du pic d'oxydation anodique lorsque la concentration en glucose augmente. Cela indique que l'excès d'espèces électroactives formées à la surface de l'électrode permet l'oxydation de quantités plus importantes de glucose. Par contre, le pic cathodique a diminué avec l'augmentation de concentration du glucose ceci s'explique par la consommation des ions Ni<sup>3+</sup> dans l'oxydation du glucose.



**Figure V.16.** Courbe d'étalonnage obtenue par voltammétrie cyclique

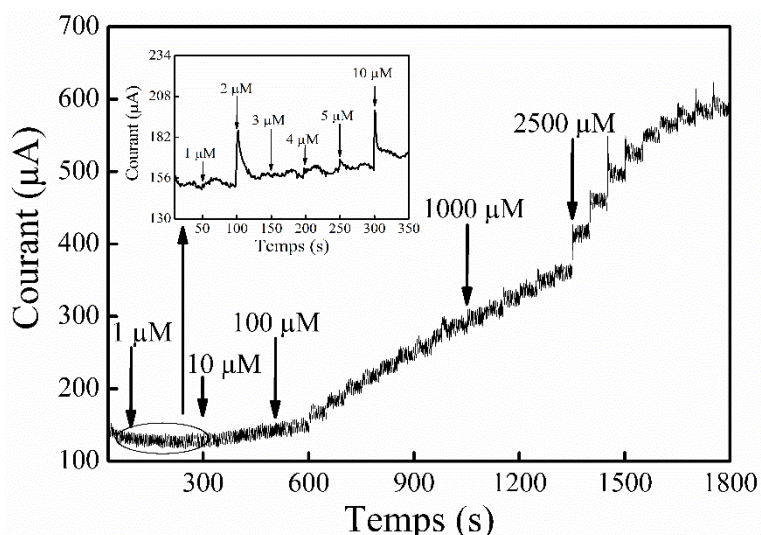
La courbe de variation de l'intensité de courant du pic d'oxydation en fonction de la concentration du glucose de l'électrode Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L est présentée sur la figure V.16.

La courbe présente deux parties linéaires. Cela veut dire qu'au-delà de 1,0 mM, les courants des pics anodiques commencent à diminuer à cause peut être de l'adsorption des intermédiaires sur les sites électro-actifs de la mousse Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L. La limite de détection du premier intervalle est de l'ordre de 10 µM.

#### **IV.7. Détection de glucose par la chronoampérométrie**

La chronoampérométrie consiste à suivre l'évolution du courant en fonction du temps à un potentiel imposé.

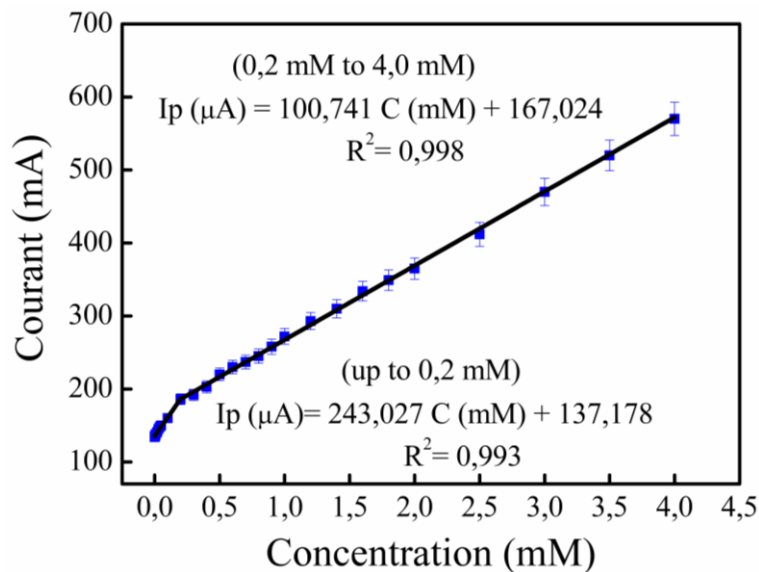
La détection ampérométrique du glucose sur l'électrode Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L a été réalisée dans une solution alcaline (0,1 M NaOH) agitée en continu, en appliquant un potentiel de + 0,55 V à l'électrode de travail. Une fois que le courant de fond est devenu stable, le courant est mesuré pour chaque ajout de glucose (après 50 s).



**Figure V.17.** Courbe ampérométrique de l'électrode Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L lors des additions consécutives de glucose obtenu dans 0,1 M NaOH avec un potentiel de 0,55 V

L'addition consécutive de glucose à différentes concentrations (figure V.17) indiquent une augmentation de l'intensité du courant d'oxydation anodique en escalier avec un temps de réponse de 2 s résultant de l'oxydation électro-catalytique du glucose.

On peut dire alors que la modification portée au capteur élaboré a amélioré notablement son activité catalytique par rapport à l'oxydation du glucose, en milieu alcalin.



**Figure V.18.** Courbe d'étalonnage ampérométrique de Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L

La présente étude a également évalué les performances de Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L en tant que capteur pour la détection du glucose par la méthode électrochimique ampérométrique. Ces performances sont : la sensibilité, la limite de détection, le temps de réponse et la gamme de linéarité.

La figure V.18 illustre la courbe d'étalonnage obtenue à partir de la courbe ampérométrique. Cette dernière présente deux intervalles linéaires :

- ✓ Le premier intervalle présente une très bonne linéarité avec un coefficient de corrélation  $R^2 = 0,993$  dont la plage de concentration s'étend de 1,0  $\mu\text{M}$  à 0,2 mM.
- ✓ Le deuxième intervalle présente une linéarité avec un coefficient de corrélation  $R^2=0,998$  dont la concentration varie de 0,2 mM à 4,0 mM.

De plus, la sensibilité qui est un paramètre très important pour évaluer le capteur, a été calculée à partir du premier intervalle de la courbe d'étalonnage et estimée à  $1062 \mu\text{A}\cdot\text{mM}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Cette valeur montre que Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L présente une très bonne sensibilité. La limite de détection (LOD) de l'électrode modifiée est de 2,0  $\mu\text{M}$  (S/N=3). En effet, cette valeur est nettement meilleure à celle obtenue, par la mesure voltamétrique.

Il est très intéressant de noter que les performances de ce capteur non enzymatique [Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L] sont très bien positionnées comparativement à celles présentées dans la littérature, comme le montre le tableau V.3.

**Tableau V.3 :** Les performances analytiques de Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L par rapport aux autres références bibliographiques destinées à la détection de glucose à base de mousse métallique.

Electrode	LOD (μM)	Sensibilité (μAmM <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> )	Linéarité (mM)	Réf
Ni(OH) <sub>2</sub> nanowires/NiF	1,0	1598	0,1-6,0	[14]
Cu-Cu <sub>2</sub> O NPs@3DGF	16,0	230,89	0,8-10	[15]
α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /NiF	0,87	10,35	0,005-0,2	[16]
BiOI/ZnO/NiF	2,0	115,2	0,01-3,25	[17]
NiO superstructures/NiF	6,15	395	0,018-1,2	[18]
α-Ni(OH) <sub>2</sub> -rGO/NiF	-	95,5	0,5-22,5	[19]
Ni(OH) <sub>2</sub> nanosheets/NiF	1,0	1097	0,1-2,5	[20]
NiFoam	2,2	-	0,05-7,35	[21]
Ni(OH) <sub>2</sub> /SSF-316L	<b>2,0</b>	<b>1062</b>	<b>0,001-4,0</b>	<b>Ce travail</b>

Ces résultats montrent clairement que l'électrode Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L est un capteur sensible, de hautes performances, prometteur pour l'application analytique de détection non enzymatique du glucose.

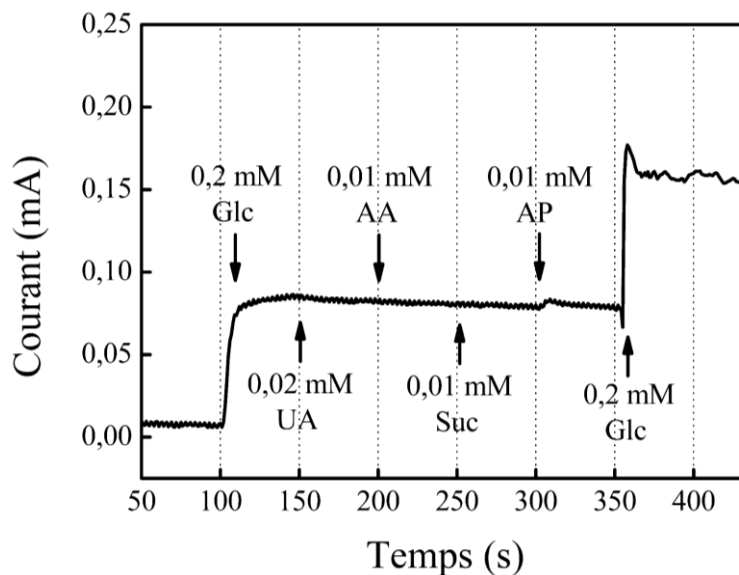
### V.8. Sélectivité, Reproductibilité, Répétabilité, et la Stabilité de Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L

La sélectivité, la reproductibilité, la répétabilité, et la stabilité sont des paramètres très importants pour l'évaluation de la qualité de capteur. L'objectif de ces travaux étant d'évaluer ces paramètres dans le but de développer un capteur de glucose non enzymatique performant.

#### V.8.1. Sélectivité

Il est primordial d'évaluer la sélectivité du capteur en présence d'autres espèces interférentes déjà énumérées dans le chapitre précédent communes susceptibles de se retrouver dans le sérum sanguin humain sachant que la concentration de glucose dans le sang humain est 30 fois plus élevée à celle de ces interférents [22].

La figure V.19 représente le diagramme ampérométrique de l'électrode Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L effectué dans une solution aqueuse de NaOH 0,1 M avec l'addition successive de 0,2 mM de glucose (Glc) et de 0,01 mM de chaque espèce interférente, en appliquant un potentiel de travail de 0,55 V.

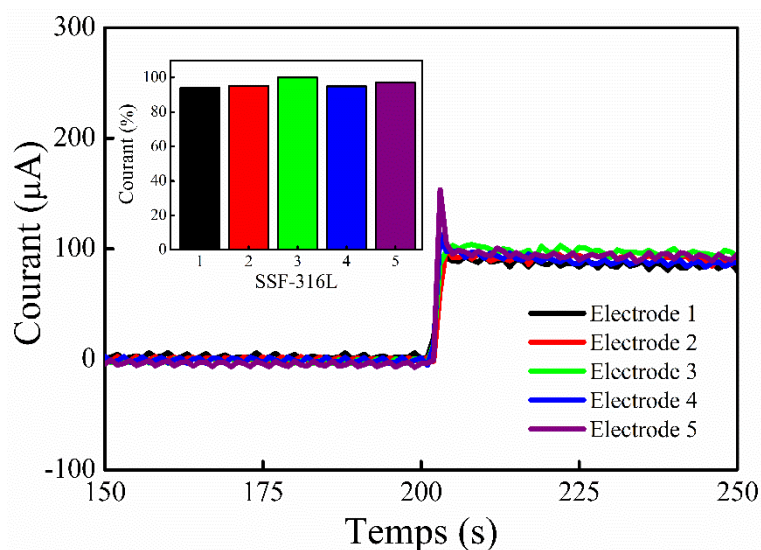


**Figure V.19.** Courbe ampérométrique de Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L dans la solution de NaOH(0,1M) avec l'addition successive de Glc, UA, AA, Suc et AP

Dans cette figure, nous n'observons aucune augmentation du courant d'oxydation pour AA, AP, UA et Suc, sauf celle correspondante à l'oxydation du glucose, ce qui implique évidemment que l'électrode Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L présente une excellente sélectivité pour la détection non enzymatique du glucose.

### V.8.2. Reproductibilité

La reproductibilité de cinq capteurs Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L, préparés indépendamment dans les mêmes conditions a été réalisée dans la solution de NaOH 0,1M contenant 1,0 mM de glucose, par la méthode ampérométrique (figure V.20).

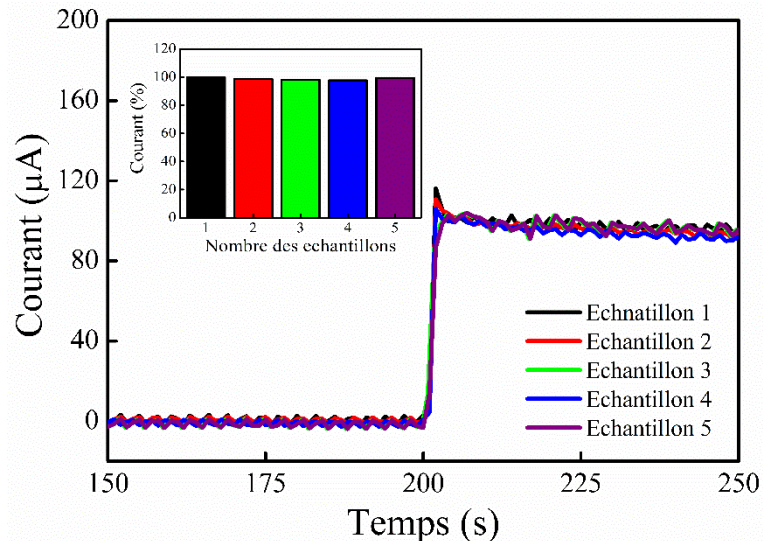


**Figure V.20.** Courbe de reproductibilité pour cinq électrodes Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L dans la solution NaOH(0,1M) avec l'ajout de 1,0 mM de glucose

Comme on peut le voir, le courant d'oxydation du glucose est presque le même pour les cinq électrodes de Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L. L'écart type relatif (RSD) calculé est de 2,48 %, ce qui prouvent que le Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L présente une bonne reproductibilité.

### V.8.3. Répétabilité

La répétabilité de l'électrode Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L a été effectuée sur une seul électrode modifiée mais dans les mêmes conditions précédentes (figure V.21).

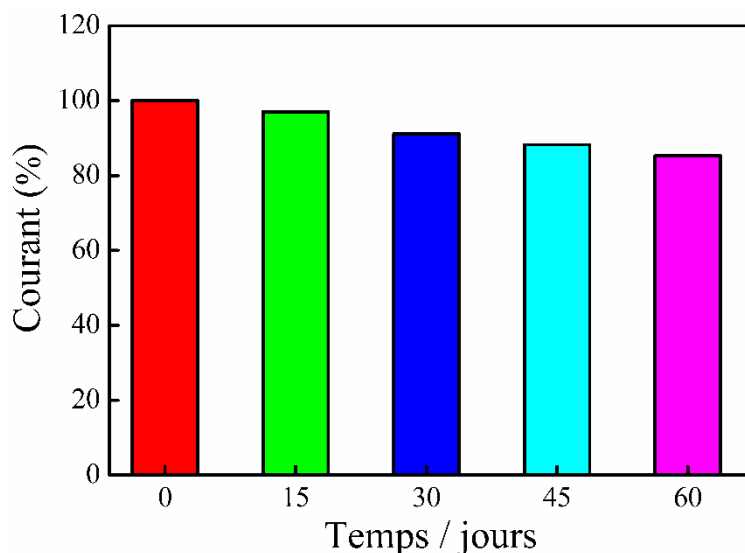


**Figure V.21.** Courbe de répétabilité de l'électrode Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L dans la solution NaOH (0,1M) avec l'ajout de 1,0 mM de glucose

Après cinq mesures successives réalisées avec la même électrode, l'écart type relatif (RSD) calculé est de 1,18 %. Ce résultat explique que l'électrode Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L présente une excellente répétabilité.

### V.8.4. Stabilité

Tous les quinze jours et pendant deux mois, des essais ampérométriques de stabilité ont été réalisés sur la même électrode de Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L, dans la solution de NaOH 0,1 M, avec l'ajout de 1,0 mM de glucose a 0,55 V. Les réponses ampérométriques ont été enregistrées et représentées par un histogramme (figure V.22).

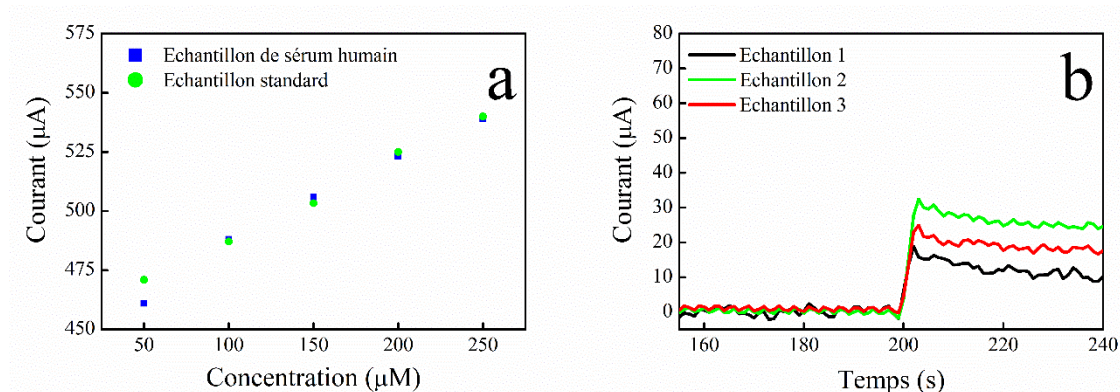


**Figure V.22.** Variation du courant de l'électrode  $\text{Ni(OH)}_2/\text{SSF-316L}$  dans la solution de  $\text{NaOH}$  (0,1M) avec en présence de 1,0 mM du glucose pendant deux mois

Cette figure montre que le courant d'oxydation est stable pendant la première quinzaine de jours puis diminue légèrement pour le reste des jours. Ces résultats montrent que le capteur  $\text{Ni(OH)}_2/\text{SSF-316L}$  présente une bonne stabilité.

### V.9. Test réel

Afin de démontrer la faisabilité de notre capteur  $\text{Ni(OH)}_2/\text{SSF-316L}$  pour la détection de glucose dans des échantillons réels. Nous avons testé du sérum humain livré par l'hôpital local de Hakim Okbi, ainsi qu'un échantillon standard de mêmes concentrations en glucose dans un milieu alcalin (figure V.23a).



**Figure V.23.** (a) Réponses du capteur  $\text{Ni(OH)}_2/\text{SSF-316L}$  dans des échantillons de sérum humain et dans un échantillon standard de mêmes concentrations. (b) Ampérogrammes du capteur  $\text{Ni(OH)}_2/\text{SSF-316L}$  dans  $\text{NaOH}$  0,1 agité contenant du sérum sanguin humain



## Chapitre V Capteur de glucose non enzymatique à base de mousse d'acier inoxydable 316L

Cette figure montre que l'électrode Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L a une réponse de courant proche à celle de l'échantillon standard, ce indique que cette électrode peut être utilisée comme capteur non enzymatique pour la détection de glucose dans les échantillons réels.

En respectant le même protocole expérimental et en travaillant dans les mêmes conditions (chapitre IV), nous avons réussi à évaluer l'applicabilité de notre capteur Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L pour la détection du glucose dans le sang réel.

La figure V.23b illustre le diagramme ampérométrique réalisé dans une solution de 10 mL de NaOH de concentration 0,1 M sous agitation avec l'addition de 10 µL de sérum sanguin. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau V.4.

**Tableau V.4 :** Application du glucose dans le sérum humain.

Echantillons	Concentration de glucose (mM)		Taux de recouvrement (%)
	Ce capteur	Glucomètre commercial	
1	3,85	3,52	109,3
2	11,75	10,45	112,44
3	7,53	8,25	91,27

Le taux de recouvrement calculé pour les trois échantillons est très satisfaisant, allant de 91,27 à 112,44%. A partir de ces résultats, nous pouvons conclure que le capteur Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L peut être utilisé comme un candidat potentiel pour l'analyse de routine et la détermination du glucose.

### V.10. Conclusion

Au cours de ce chapitre, la mousse d'acier inoxydable 316L a été modifiée avec succès par les nanoparticules d'hydroxyde de nickel par la voltammétrie cyclique sans l'addition de précurseur de nickel. Cette modification simple et facile a donné naissance à un nouveau capteur de glucose non enzymatique fiable et économique.

La caractérisation électrochimique de l'électrode modifiée a révélé que la surface active tridimensionnelle (3D) sur laquelle les réactions électrochimiques se produisent a été grandement élargie. De plus, les résultats obtenus sur l'électrode Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L par les méthodes électrochimiques tels que la voltammétrie cyclique (VC), ampérométrie et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) montrent que notre capteur présente non seulement une excellente activité catalytique pour l'oxydation de la molécule cible (glucose), mais aussi des propriétés analytiques exceptionnelles. Enfin, ces résultats indiquent que le capteur Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L peut être utilisé pour la détection du glucose dans les échantillons réels de sérum humain.



### Références bibliographiques

- [1] M. Karlik, B. Jouffrey, Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) - Analyse chimique locale, Technique de l'ingénieur, Réf : M4136 v1, 2008, consulté 2022.
- [2] T. Bibienne, Alliages cubiques centrés Ti-V-X (X= Cr ou Mn) pour le stockage de l'hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières, Thèse de doctorat, 2015.
- [3] M.O. Larbi, Etude de nanocomposites polypyrrole/nanoparticule de carbone par impédance électrochimique et Ac-électrogravimétrie : application aux capteurs électrochimiques, Sorbonne Université, Thèse de doctorat, 2018.
- [4] A. G. M. Ferrari, C. W. Foster, P. J. Kelly, D. A. C. Brownson, and C. E. Banks, Determination of the electrochemical area of screen-printed electrochemical sensing platforms, *Biosensors*, vol. 8, pp. 1–10, 2018.
- [5] M. L. Chelaghmia, M. Nacef, A. M. Affoune, M. Pontie, and 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*, vol. 30, pp. 1–9, 2018.
- [6] A. Benchettara, Modification d'une électrode de graphite par des oxydes de métaux de transition-Application à la détection électrochimique de substances oxydables, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, Thèse de doctorat, 2016.
- [7] M. Bensegueni, Synthèse, étude et applications potentielles de nouveaux polymères, Université Mentouri de Constantine, Thèse de doctorat, 2012.
- [8] W. Su, S. Kim, M. Cho, J. Nam, W. Choe, and Y. Lee, Selective detection of endotoxin using an impedance aptasensor with electrochemically deposited gold nanoparticles, *Innate Immun.*, pp. 1–10, 2013.
- [9] N. Wang, M. Lin, H. Dai, and H. Ma, Biosensors and Bioelectronics Functionalized gold nanoparticles / reduced graphene oxide nanocomposites for ultrasensitive electrochemical sensing of mercury ions based on thymine – mercury – thymine structure, *Biosens. Bioelectron.*, vol. 79, pp. 320–326, 2016.
- [10] M. L. Chelaghmia, H. Fisli, M. Nacef, D. A. C. Brownson, A. M. Affoune, H. Satha, C. E. Banks, Disposable non-enzymatic electrochemical glucose sensors based on screen-printed graphite macroelectrodes modified *via* a facile methodology with Ni, Cu, and

- Ni/Cu hydroxides are shown to accurately determine glucose in real human serum blood samples, *Anal. Methods*, vol. 13, pp. 2812–2822, 2021.
- [11] M. Mathew and N. Sandhyarani, A highly sensitive electrochemical glucose sensor structuring with nickel hydroxide and enzyme glucose oxidase, *Electrochim. Acta*, vol. 108, pp. 274–280, 2013.
- [12] E. Laviron, General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems, *J. Electroanal. Chem*, vol. 101, pp. 19–28, 1979.
- [13] R. Kihal, H. Fisli, M. L. Chelaghmia, W. Drissi, C. Boukharouba, S. Abdi, M. Nacef, A. M. Affoune, M. Pontié, novel and ultrasensitive non-enzymatic electrochemical glucose sensor in real human blood samples based on facile one-step electrochemical synthesis of nickel hydroxides nanoparticles onto a three-dimensional Inconel 625 foam,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 53, pp. 315–329, 2023.
- [14] Q. Xiao, X. Wang, and 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, *Mater. Lett.*, vol. 198, pp. 19–22, 2017.
- [15] Z. Khosroshahi, F. Karimzadeh, M. Kharaziha, and A. Allafchian, A non-enzymatic sensor based on three-dimensional graphene foam decorated with Cu-xCu<sub>2</sub>O nanoparticles for electrochemical detection of glucose and its application in human serum. Elsevier B.V., vol. 19, pp. 31239-31231, 2019.
- [16] Y. Liu, W. Zhao, X. Li, J. Liu, Y. Han, and J. Wu, Hierarchical  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microcubes supported on Ni foam as non-enzymatic glucose sensor,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 512, pp. 145710, 2020.
- [17] M. Zhao, J. Shang, H. Qu, R. Gao, H. Li, and S. Chen, Fabrication of the Ni/ZnO/BiOI foam for the improved electrochemical biosensing performance to glucose, *Anal. Chim. Acta*, vol. 1095, pp. 93–98, 2020.
- [18] L. Wang, Y. Xie, C. Wei, X. Lu, X. Li, and Y. Song, Hierarchical NiO Superstructures/Foam Ni Electrode Derived from Ni Metal-Organic Framework Flakes on Foam Ni for Glucose Sensing, *Electrochim. Acta*, vol. 174, pp. 846–852, 2015.
- [19] M. Dong and H. Hu, High-performance non-enzymatic glucose-sensing electrode fabricated by a-nickel hydroxide-reduced graphene oxide nanocomposite on nickel foam substrate, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 32, pp. 19327–19338, 2021.

- [20] Y. Zhao, G. Gub, S. Youa, R. Jic, H. Suo†a, C. Zhao†a and F. Liua, Ni(OH)<sub>2</sub> Preparation of Ni(OH)<sub>2</sub> nanosheets on Ni foam via a direct precipitation method for a highly sensitive non-enzymatic glucose sensor,” *RSC Adv.*, vol. 5, pp. 53665–53670, 2015.
- [21] W. Lu, X. Qin, A. M. Asiri, Ni foam: a novel three-dimensional porous sensing platform for sensitive and selective nonenzymatic glucose detection, *Anal. J. - R. Soc. Chem.*, vol. 138, pp. 417–420, 2013.
- [22] Palve YP, Jha N. A novel bilayer of copper nanowire and carbon nanotube electrode for highly sensitive enzyme free glucose detection. *Mater ChemPhys.*, vol. 240, pp. 122086, 2020.

# *Conclusion générale*

## **Conclusion générale**

L'objectif de cette thèse est de développer de nouvelles électrodes sous forme de mousses métalliques pour les futures générations de capteurs électrochimiques non-enzymatiques de glucose.

Ces mousses ont été modifiées avec succès par la croissance directe in situ de nanoparticules d'hydroxyde de nickel ( $\text{Ni(OH)}_2$  NPs) sur les deux mousses sans l'ajout d'un précurseur de nickel, par une simple méthode électrochimique dans un milieu alcalin de concentration 0,1 M NaOH.

Dans optique, les propriétés structurales et morphologiques des deux électrodes modifiées ont été caractérisées par les méthodes physicochimiques comme la spectroscopie de rayons X à dispersion en énergie (EDX), la microscopie électronique à balayage (MEB), et la diffraction des rayons X (DRX).

Les résultats obtenus par l'EDX montrent que deux électrodes présentent des compositions chimiques différentes. La mousse d'acier inoxydable 316L se caractérise par une teneur élevée, mais qui ne dépasse pas ( $\leq 68$  w, %) en fer, de 17,6 w, % en chrome et de 11,1 w, % en nickel, par de faibles teneurs de carbone (0,025 w, %) et par d'autres éléments sous forme de trace. Cependant, la mousse d'inconel 625 se caractérise par une teneur élevée (58 w, %) en nickel, de 22,76 w, % en chrome et de 7,96 w, % en molybdène, et d'autres éléments en teneurs négligeables.

De plus, les images obtenues par la microscopie à balayage électronique ont montré que des nanoparticules de  $\text{Ni(OH)}_2$  d'une taille moyenne d'environ 40 à 50 nm ont été formées et bien dispersées sur toute la surface des deux mousses, ce qui leur donnent une structure poreuse tridimensionnelle (3D) avec une grande surface spécifique et par conséquent, plus de sites actifs sur lesquelles des réactions électrochimiques peuvent se produire.

Les performances électrochimiques (la sensibilité, la stabilité, la reproductibilité, et la sélectivité) de  $\text{Ni(OH)}_2/\text{IN625F}$  et  $\text{Ni(OH)}_2/\text{SSF-316L}$  ainsi que leurs comportements électrochimiques vis-à-vis de l'oxydation du glucose ont été étudiées par la voltammétrie cyclique (VC), la chronoampérométrie (CA), et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).

Les résultats obtenus sur  $\text{Ni(OH)}_2/\text{IN625F}$ , ont montré une sensibilité très élevée, atteignant  $5685 \mu\text{AmM}^{-1}\text{cm}^{-2}$  sur une gamme de linéarité allant de 1,0  $\mu\text{M}$  jusqu'à 10 mM, et présentant une limite de détection de 2,0  $\mu\text{M}$ . Tandis que ceux obtenues sur  $\text{Ni(OH)}_2/\text{SSF-316L}$  montrent une plage de concentration allant de (1,0  $\mu\text{M}$  à 4,0 mM). La limite de détection et la sensibilité est de 2,0  $\mu\text{M}$  et  $1062 \mu\text{AmM}^{-1}\text{cm}^{-2}$  respectivement.

Les performances obtenues de ces deux capteurs sont par ailleurs très bien positionnées par rapport à celles présentées dans la littérature, on peut aussi remarquer que le Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F montre de meilleures performances par rapport au Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L. On présume que cette amélioration est due, entre autres, au pourcentage élevé de nickel dans la composition chimique de cette mousse.

Notre étude sur la faisabilité et l'applicabilité des deux électrodes modifiées pour la détection du glucose ont été également testées dans les échantillons réels de sérum humain. Les résultats ont montré que ces deux capteurs Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L et Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F pourraient être un candidat prometteur pour le contrôle de la glycémie humaine.

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 sur l'utilisation d'autres mousses métalliques sont, bien entendu, nécessaires afin de booster le domaine de capteur non-enzymatique de glucose.

# *Annexe*

doi.org/10.1002/elan.202100701

# In Situ Growth of Ni(OH)<sub>2</sub> Nanoparticles on 316L Stainless Steel Foam: An Efficient Three-dimensional Non-enzymatic Glucose Electrochemical Sensor in Real Human Blood Serum Samples

Widad Drissi,<sup>[a]</sup> Mohamed Lyamine Chelaghmia,<sup>\*[a]</sup> Mouna Nacef,<sup>[a]</sup> Abed Mohamed Affoune,<sup>[a]</sup> Hamid Satha,<sup>[b]</sup> Rafiaa Kihal,<sup>[a]</sup> Hassina Fisli,<sup>[c]</sup> Chahira Boukharouba,<sup>[a]</sup> and Maxime Pontié<sup>[d]</sup>

**Abstract:** For the first time, nickel hydroxide nanoparticles (Ni(OH)<sub>2</sub> NPs) grown on 316L stainless steel foam were used as a non-enzymatic electrochemical glucose sensor. The Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L was elaborated by applying a simple ultrafast CV method without nickel salts addition. Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L was characterized by SEM and XRD. The electrochemical behavior was

investigated by CV, EIS, and amperometric measurements. The fabricated sensor revealed higher sensitivity 1062  $\mu\text{A mM}^{-1}\text{cm}^{-2}$ , wide linear range from 1.0  $\mu\text{M}$  to 4.0 mM with a low detection limit of 2.0  $\mu\text{M}$  and good selectivity. In addition, real sample analysis was performed for controlled glucose in real blood serum.

**Keywords:** Nickel hydroxide · 316L stainless steel foam · Glucose non-enzymatic sensor · Electrochemical impedance spectroscopy

## 1 Introduction

Diabetes mellitus disease has become a major public health problem in recent decades, representing around 5% of the world's population [1–3]. Therefore, rapid and sensitive blood glucose detection has gained enormous importance for diagnosing and managing diabetic patients [4–6]. Several methods have been applied for quantitative glucose detection [7–12]. Electrochemical sensors exhibit superior performance towards glucose detection than traditional methods, owing to their simplicity, low cost, and reliability [13–16].

Then, electrochemical glucose sensors can be divided into enzyme-based and non-enzymatic sensors based on their detection mechanisms.

Typically, electrochemical enzymatic sensors with the glucose oxidase enzyme (GOD) show good selectivity and high sensitivity. However, they still suffer from a complex manufacturing procedure, limited temperature, unfavorable micro-environment factors, and the non-negligible response of some interfering species [17–21].

Therefore, non-enzymatic sensors, based on a wide range of metals, alloys, metal oxides, and metal hydroxides [22–35], are considered a potential substitute for enzymatic sensors through their high sensitivity and stability enzyme-free from activity [23,24]. Among these non-enzymatic sensors, nickel-based sensors exhibit excellent electrocatalytic activity for glucose oxidation. They have attracted many researchers due to their low toxicity and high stability [25–35]. Their electrocatalytic performance depends especially on the formation of Ni(OH)<sub>2</sub> as a strong oxidant of organic compounds in alkaline solutions [36–42].

Recently, significant progress in fabricating metallic or intermetallic foam-like materials has been made [43–48]. These new low-density materials offer a very interesting combination of physical and chemical properties, giving them a wide application field [45–47]. Among the different metallic foams, nickel foam (NF) is an ideal scaffold to grow Ni(OH)<sub>2</sub> due to its many advantages, such as high conductivity, three-dimensional network structure, high specific surface area, and strong mass transfer ability [48–51]. In addition, Ni foam has excellent properties, such as low-density and low-cost. It has been used as a substrate for glucose sensors [50].

Many porous metal foams could be used as substrates for the deposition of Ni(OH)<sub>2</sub>, such as 316L stainless steel

[a] W. Drissi, M. Lyamine Chelaghmia, M. Nacef, A. Mohamed Affoune, R. Kihal, C. Boukharouba  
Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux,  
Université 8 Mai 1945 Guelma 24000, BP 401, Guelma, Algeria  
E-mail: chelaghmia.mohamedlyamine@univ-guelma.dz  
amine\_chelaghmia@yahoo.fr

[b] H. Satha  
Laboratoire LSPN, Université 8 Mai 1945 Guelma 24000, BP 401, Guelma, Algeria

[c] H. Fisli  
Laboratoire de Chimie Appliquée, Université 8 Mai 1945 Guelma 24000, BP 401, Guelma, Algeria

[d] M. Pontié  
Groupe Analyses et Procédés (GA&P), Angers univ, Faculty of Sciences, 2 Bd. Lavoisier 49045 Angers Cedex 1 France

Supporting information for this article is available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/elan.202100701>



foam (SSF-316L) and Inconel foam (IncF). Compared to other metals foam, these two foams exhibit better stability, particularly excellent resistance to corrosion and oxidation [52,53]. However, to date, there are no reports in the literature on the use of 316L stainless steel foam for non-enzymatic glucose detection.

To our knowledge, this is the first report on modifying an inactive commercially three-dimensional 316L stainless steel foam electrode into a highly sensitive non-enzymatic glucose electrode through the direct in situ growth of nickel hydroxides nanoparticles without adding nickel salts via a simple one-step electrochemical method. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS), cyclic voltammetry (CV), and amperometric techniques were used to evaluate the electroanalytical performance of the Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L sensor. This non-enzymatic sensor is also suitable for detecting glucose in human blood serum with excellent stability and good reproducibility.

## 2 Experimental Details

### 2.1 Chemicals and Reagents

The macroporous 316L stainless steel foam (thickness: 1.5 mm, pore density: 110 PPI) was purchased from Atlantum Company (Munich, Germany). Table 1 lists its chemical composition. D-(+)-glucose (Glc), Sucrose (Suc), sodium hydroxide (NaOH), L-ascorbic acid (AA), uric acid (UA), and acetaminophen (AP) were bought from Sigma-Aldrich. Three fresh human blood serum samples were taken from diabetic and healthy people who volunteered. All experiments were carried out in compliance with the local hospital's ethical guidelines. The samples were first centrifuged at 10,000 rpm for 30 min to precipitate any proteins, after that, the top phase was filtered for coming tests. The reagents are all analytical grade and are used directly as received.

### 2.2 Preparation of Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L

The commercial 316L stainless steel foam substrate (0.5 × 0.5 cm) was soaked and sonicated consecutively in acetone, DI water, and absolute ethanol for 15 min. Then, it was dried at 105 °C for 2 h. The Ni(OH)<sub>2</sub> NPs were grown on SSF-316L substrate using multiple scan cyclic voltammetry until reproducible curves of active and stable Ni(OH)<sub>2</sub> NPs were obtained. The consecutive cyclic voltammograms ranged from 0.1 to 0.65 V in 0.1 M NaOH acquired at a fixed scan rate of 50 mVs<sup>-1</sup> for 100 cycles.

Table 1. Chemical composition of SSF-316L foam (wt.%).

S	P	C	Si	Mn	Mo	Ni	Cr	Fe
0.001	0.017	0.025	0.56	1.21	2.16	11.1	17.6	Bal

### 2.3 Instruments

All electrochemical experiments were performed with a potentiostat (Princeton Applied Research, AMETEK, USA) at room temperature. The typical three-electrode system configuration was used. The reference electrode was Ag/AgCl (Sat. KCl), the counter electrode was a Pt wire, and the working electrode was unmodified SSF-316L or modified Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L.

The electrocatalytic performances of the electrodes were carried out by CV, EIS, and amperometric measurements.

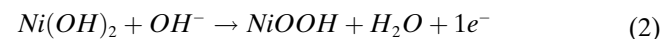
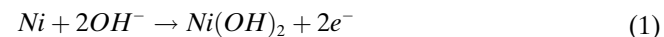
CV measurements were taken at a fixed scan rate of 50 mVs<sup>-1</sup> in the potential range of 0 to 0.65 V. Amperometric measurements were performed at an applied potential of 0.55 V in stirring 0.1 M NaOH. EIS technique was utilized in the frequency range of 100 kHz to 0.1 Hz, with an amplitude voltage of 10 mV. 10 μL of the serum blood sample was added to 10 mL of 0.1 M NaOH solution to detect a real sample. The current response was recorded at an applied potential of +0.55 V.

Scanning electron microscopy (SEM) analyses were performed using a JEOL JSM-IT 100. Electrode structure was investigated by X-ray diffraction (XRD) using a D8 Advance Bruker diffractometer (CuKα1, 2).

## 3 Results and Discussion

### 3.1 Electrochemical Formation and Characterization of Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L Foam

Figure 1a represents the overlay of the consecutive cyclic voltammograms (CV grams) in the potential range from 0.1 to 0.65 V in 0.1 M NaOH, acquired at 50 mVs<sup>-1</sup> for 100 cycles. A quasi-reversible redox system appears with only one redox couple in all CV curves, which may result in the redox process of Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>3+</sup> at about 0.57 and 0.43 V, respectively, with a peak potential separation ( $\Delta E_p$ ) of 140 mV, and indicates that electrochemical activity of SSF-316L electrode originating from following redox mechanism:



Moreover, increasing the number of cycles made these peaks more intense because more Ni(OH)<sub>2</sub> films were formed onto the electrodes' surface. Until the 100<sup>th</sup> cycle, the anodic and cathodic peak current values become stable (Figure 1b), suggesting that the entire Ni metal on the stainless steel surface was completely converted into Ni(OH)<sub>2</sub>.

Figure 2(a–d) illustrates the structure and morphology of Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L. Figure 2 shows the low (a) and medium (b) magnitude SEM images of the stainless steel foam. The foam has almost spherical pores with a smooth surface, which are connected by multiple small windows

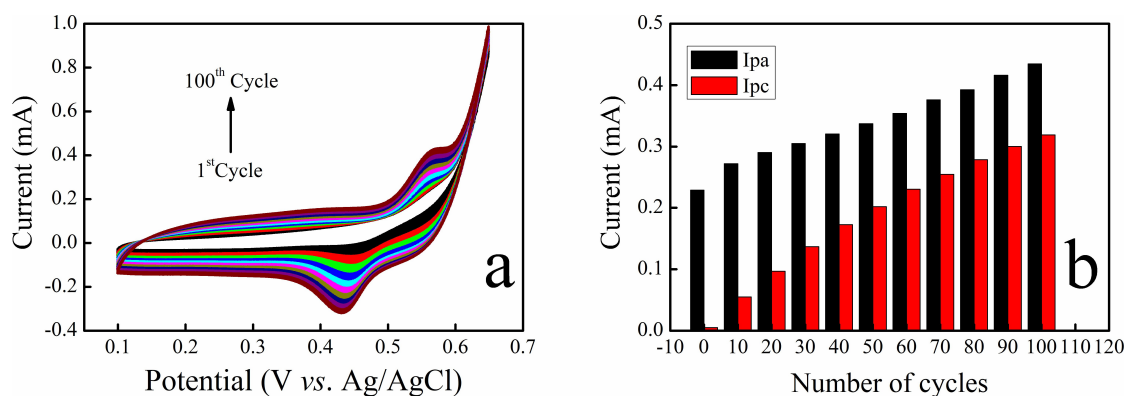


Fig. 1. (a) 100-cycles CV curves recorded on  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{SSF-316L}$  electrode preparation at  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , (b) Illustration of anodic and cathodic peak currents vs. plot the number of scan cycles.

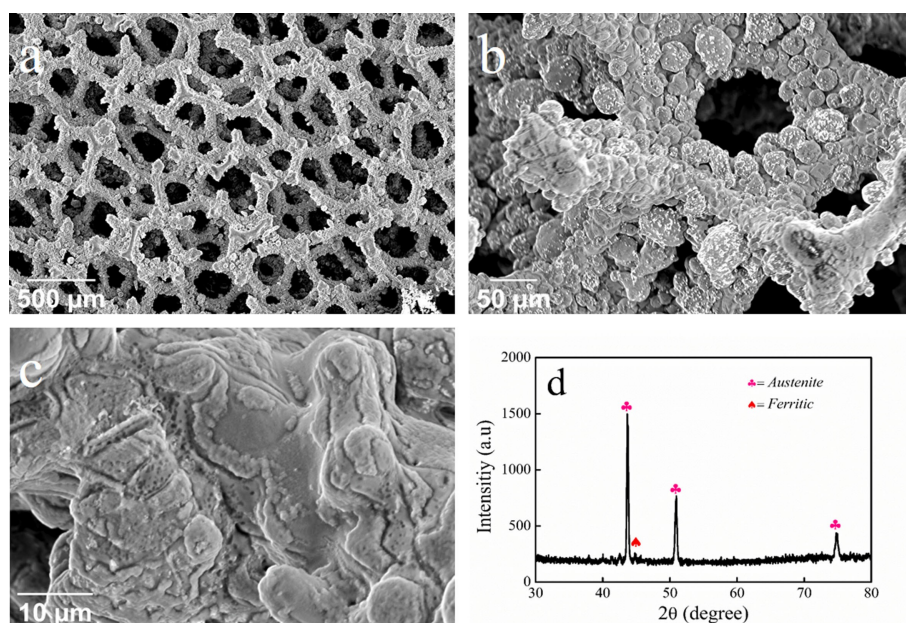


Fig. 2. (a) Low-, (b) medium, and (c) high-magnification SEM images of  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{SSF-316L}$ , (d) XRD patterns of  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{SSF-316L}$ .

creating an open cell structure. At the same time, the foam surface became rougher after only one cycle in alkaline solution with the emergence of many small particles (Figure 2b). Figure 2c shows the high magnitude SEM image of  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{SSF-316L}$ . It can be noted that the foam surface is covered with a thin film of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  nanoparticles.

This foam's three-dimensional (3D) architecture results in a large surface area on which electrochemical reactions can occur, making the stainless steel foam a very attractive material for various applications. Figure 2d shows the XRD patterns of the as-modified stainless steel foam. The result shows that stainless steel foam is mainly composed of austenite phase and a small amount of ferrite. The strong diffraction peaks corresponding to crystal faces (111), (200), and (220) of face-centered cubic

(fcc) austenite ( $\gamma$  phase) were positioned at  $2\theta = 43.56$ ,  $50.61$  and  $74.81^\circ$ , respectively.

### 3.2 Electrochemical Properties of the $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{SSF-316L}$ Foam

CV and EIS were carried out in  $1.0 \text{ mM } [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  and  $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  as redox probe solution to evaluate the electrochemical behavior and study the conductivity and charge transfer kinetics of the unmodified and modified electrodes.

Figure 3a displays the CV grams of the unmodified and modified electrodes with a pair of well-defined peaks of  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  redox species solution. As it can be seen, the difference in potential between the anodic and cathodic peaks ( $\Delta E_p$ ) was slightly decreased to  $0.541 \text{ V}$  at the  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{SSF-316L}$  compared to  $0.585 \text{ V}$  for unmodi-

fied SSF-316L. Furthermore, the redox peak currents at the Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L electrode are larger than that at the unmodified electrodes.

These results reveal that the growth of Nickel hydroxide NPs on the SSF-316L substrate improved the electron transfer on the electrode interface and increased the electrode surface area. The Nyquist plots illustrate a semicircle part related to the electron transfer limited process, which is equivalent to the electron transfer resistance (R<sub>ct</sub>) in EIS (Figure 3b).

By fitting the impedance data with the equivalent circuit (Figure 3b, inset), the Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L exhibited remarkably lower values of R<sub>ct</sub> (179.5 Ohm) than the unmodified electrode (547.3 Ohm). Hence, the EIS results are consistent with the above results from CV and demonstrate that the SSF-316L substrate was successfully modified. The growth of Ni(OH)<sub>2</sub> nanoparticles on the porous SSF-316L surface improved the electrochemical properties of the modified electrode.

The electrochemical surface areas of SSF-316L and Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L electrodes were calculated from the slope of anodic peak current *I<sub>p</sub>* versus square root of scan rate *v*<sup>1/2</sup> curves (Supporting Information, Figure S1) for a known concentration of [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> based on the Randles-Sevcik's equation [54]:

$$I_p = 0.436 nFAC\sqrt{\frac{nFDv}{RT}} \quad (3)$$

where, *I<sub>p</sub>* is the peak current (A), *C* is the bulk concentration of [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> (mol.cm<sup>-3</sup>), and *D* is the diffusion coefficient (cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>). From the calculated slopes belonging to each plot extracted as *I<sub>p</sub>* versus *v*<sup>1/2</sup>. The electrochemical active surface areas were 0.11 and 0.23 cm<sup>2</sup> for SSF-316L and Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L, respectively.

The electrochemical behavior of the Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>3+</sup> redox process on the modified electrode was also studied by cyclic voltammetry in 0.1 M NaOH solution at various scan rates (Figure 4a). When the scan rate increases, the values of the peak's currents are proportional to scan rates in the range of 5–1000 mV s<sup>-1</sup>, whereas the potentials

of the anodic peak (*E<sub>pa</sub>*) and cathodic peak (*E<sub>pc</sub>*) undergo positive and negative shifts, respectively.

These shifts can be related to rapid electron transfer kinetics over this range of scan rates [55]. Besides that, a linear proportionality between peaks currents and the square root of scan rate was found (Figure 4b), indicating a diffusion-controlled process over the Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L electrode surface. The electrode surface coverage (*Γ*<sup>\*</sup>) of the redox species of Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L can be determined using the following equation [56]:

$$I_p = \left(\frac{n^2F^2}{4RT}\right)vA\Gamma^* \quad (4)$$

where, *I<sub>p</sub>* is the peak current in ampere, and *A* is the electrode surface area in cm<sup>2</sup>. According to the average of both anodic and cathodic results, the value of *Γ*<sup>\*</sup> was estimated to be 3.51 × 10<sup>-8</sup>, which roughly corresponds to 35 monolayers of surface species for Ni.

For the surface-confined electroactive species, the electron transfer coefficient (*α<sub>s</sub>*) and electron transfer rate constant (*K<sub>s</sub>*) can be estimated from the CV grams using Laviron's theory [57]. For peak-to-peak potential separation Δ*E<sub>p</sub>* > 200/n mV, anodic and cathodic potentials are expressed as follows:

$$E_{pa} = E^o + [RT/(1 - \alpha)nF] \ln v \quad (5)$$

$$E_{pc} = E^o - (RT/anF) \ln v \quad (6)$$

$$\ln K_s = \alpha \ln(1-\alpha) + (1-\alpha) \ln \alpha - \ln \left(\frac{RT}{nFv}\right) - \quad (7)$$

$$\alpha(1 - \alpha)nF\Delta E_p/RT$$

where, *E<sup>o</sup>* is the standard electrode potential, while the other terms have their usual meanings. The peak potential is linearly dependent on the logarithmic function at higher scan rates [400–1000 mV s<sup>-1</sup>] (Figure 4c). Using the linear regression and Eqs. (5)-(7), *α<sub>s</sub>* and *K<sub>s</sub>* values were obtained as 0.41 and 0.21 s<sup>-1</sup>, respectively.

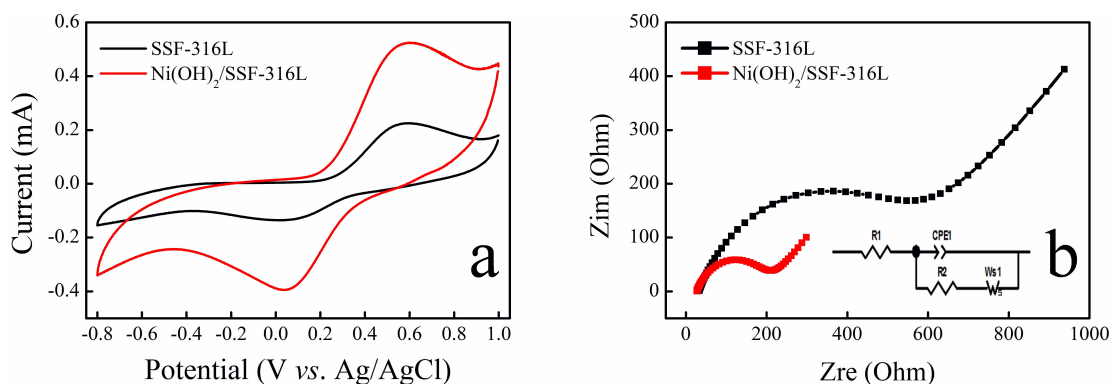


Fig. 3. (a) CV curves and (b) Nyquist plot of 1.0 mM [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> in 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at unmodified and Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L [Inset: The equivalent circuit].

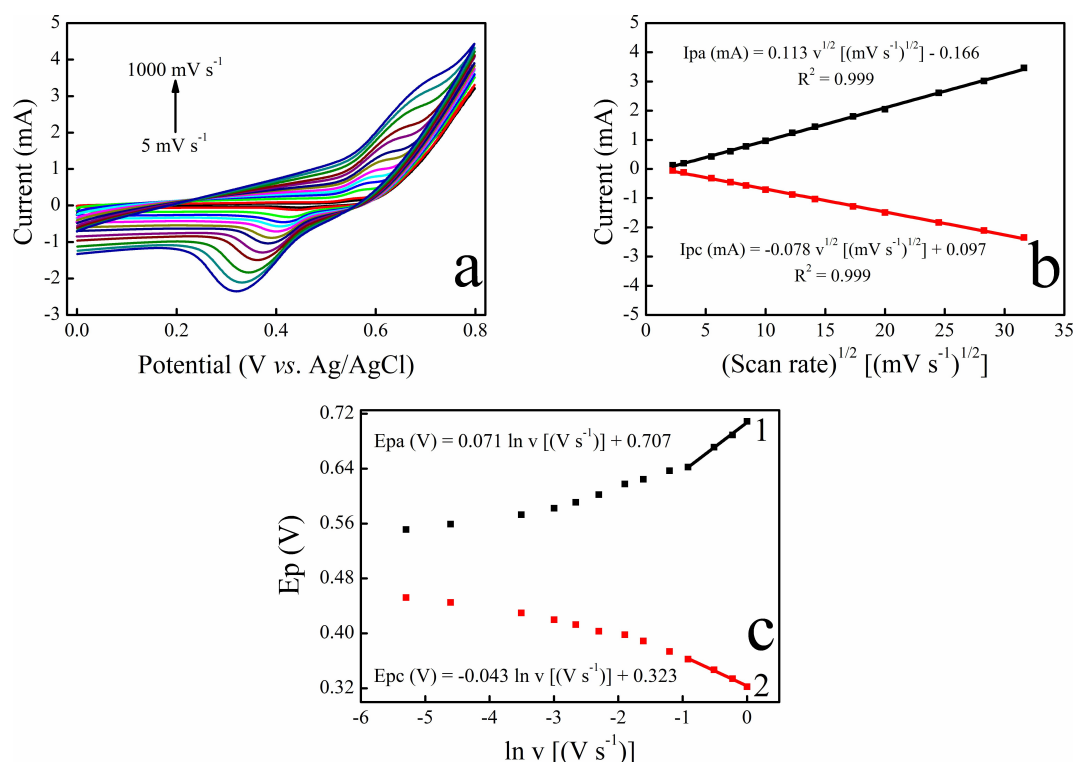


Fig. 4. (a) CV curves of Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L in 0.1 M NaOH at scan rates of 5, 10, 30, 50, 70, 100, 150, 200, 300, 400, 600, 800 and 1000 mV s<sup>-1</sup>, (b) Dependence of the anodic and cathodic peak currents on the square root of the scan rate, (c) The dependency of anodic (1) and cathodic (2) peak potentials on ln v.

After the pretreatment detailed above, the electrocatalytic behavior of SSF-316L and Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L was investigated using cyclic CV and EIS measurements in the absence and presence of glucose. Figure 5a shows the CV curves of the unmodified SSF-316L electrode in the absence and presence of glucose exhibited almost no oxidation peak and reduction peak, indicating that the unmodified SSF-316L had no response to glucose.

For the Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L the anodic peak current increased significantly when 0.5 mM of glucose was added (Figure 5b).

In contrast, the cathodic peak current slightly decreased due to the consumption of Ni<sup>3+</sup> in the electrooxidation of glucose. Meanwhile, the oxidation potential also shifted to more positive values, attributed to the faster glucose diffusion at the electrode surface. The oxidation mechanism of glucose to gluconolactone at the Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L electrode surface is attributed, as reported in the literature, to the well-known catalytic effect of the Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>3+</sup> redox couple according to the following reactions:



Furthermore, EIS is used to investigate the electrochemical performance of the SSF-316L and Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-

316L electrodes in the absence and presence of glucose at 0.5 V of potential in a wide range of frequencies from 100 kHz to 0.1 Hz. The Nyquist diagram represents data about R<sub>ct</sub> values, which are equal to semicircle diameters of the diagram.

Figure 5c indicates that the R<sub>ct</sub> for the SSF-316L electrode in the absence of glucose is 635 Ohm. At the same time, this value decreases in the presence of glucose to reach 446 Ohm. However, the electron resistance of SSF-316L decreased remarkably after the electrochemical deposition of Ni(OH)<sub>2</sub> on the SSF-316L surface (Figure 5d). This semicircle becomes small without glucose (101 Ohm) and becomes much smaller after adding glucose (30 Ohm).

These results show that the charge transfer of Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L is faster than that of the SSF-316L electrode. Therefore, CV and EIS diagrams support the successful preparation and excellent performance of Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L.

The kinetics process during the electrooxidation of glucose was derived from the scan rates dependence obtained from CV grams. Figure 6a illustrates the CVs curves of Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L electrode in 0.1 M NaOH solution with the addition of 0.5 mM of glucose over the range of scan rates 5–1000 mV s<sup>-1</sup>. The anodic and cathodic peak currents (I<sub>pa</sub> and I<sub>pc</sub>) also increased when the scan rates increased.



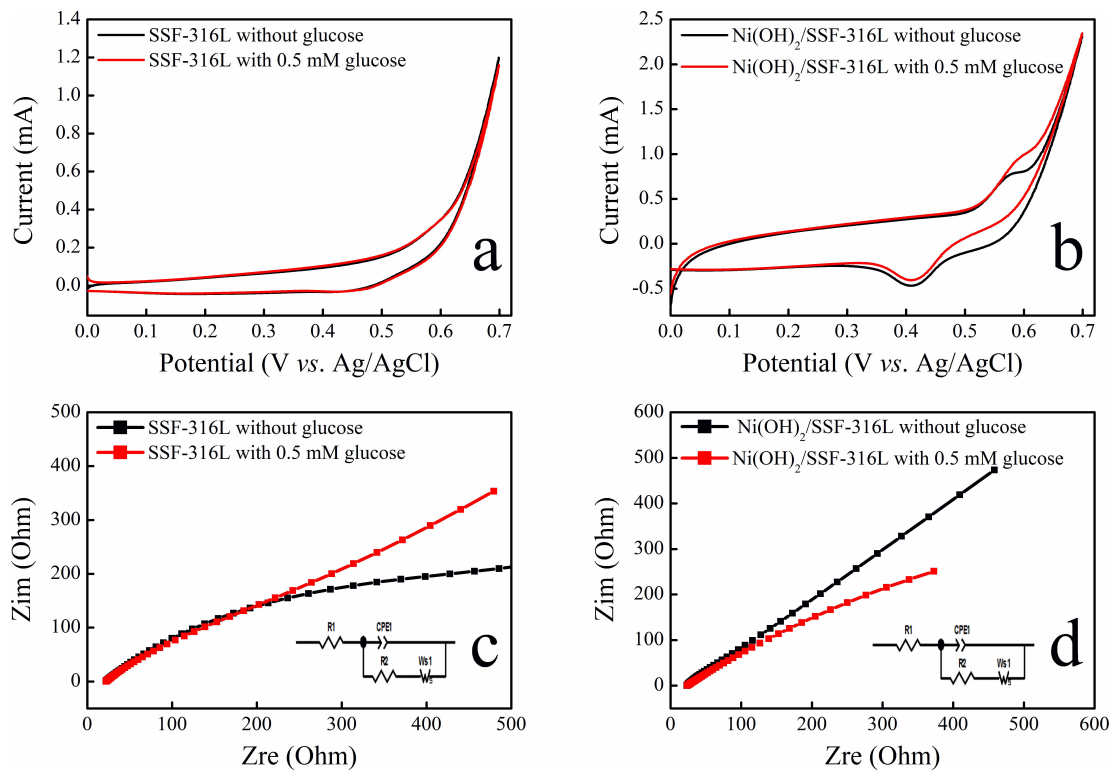


Fig. 5. CV curves of (a) unmodified and (b) Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L before and after the addition of 0.5 mM glucose in an alkaline medium. Nyquist plots of (c) unmodified and (d) Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L before and after addition of 0.5 mM glucose in 0.1 M NaOH solution. [The inset illustrates a corresponding equivalent circuit].

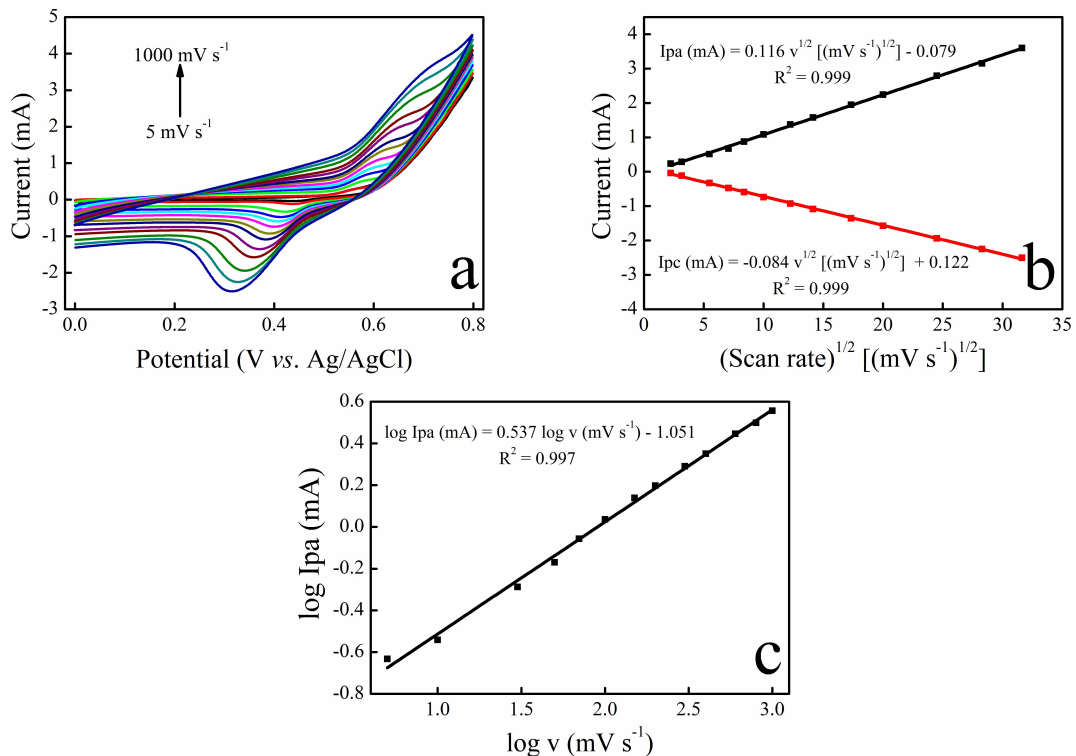


Fig. 6. (a) CV curves of 0.5 mM glucose in 0.1 M NaOH for different scan rates from 5 to 1000 mV s<sup>-1</sup> (b), Dependence of I<sub>pa</sub> and I<sub>pc</sub> vs. v<sup>1/2</sup>, (c) Plot of log I<sub>pa</sub> vs. log v.

Simultaneously, the anodic peak potential shifted positively, and the cathodic peak potential gradually shifted negatively. The relationship between  $I_{pa}$  and  $I_{pc}$  vs.  $v^{1/2}$  revealed good linearity with a high correlation coefficient of 0.999 (Figure 6b). Thus, the modified electrode acting in a diffusion-controlled electrochemical process is advantageous for voltammetric and amperometric glucose detection. Furthermore, the plot of  $\log I_{pa}$  vs.  $\log v$  shows good linearity, with a slope very close to the theoretical value of 0.5 (Figure 6c), demonstrating the diffusion-controlled process for glucose oxidation on Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L electrode.

The chemical sensing ability of the fabricated electrode was characterized by both CV and amperometry techniques. Figure 7a shows the CVs behavior of the proposed electrode for consecutive additions of varying concentrations of glucose. It was revealed that anodic peak currents distinctly increase by increasing glucose concentration. Figure 7b presents two linear responses: the first from 5.0  $\mu$ M to 1.0 mM and the second from 1.0 mM to 11 mM. Based on the first linear range, a limit of detection (LOD) was found corresponding to 10  $\mu$ M.

Figure 7c shows the amperometric response of the Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L electrode upon consecutive additions of glucose into a continuously stirred solution of 0.1 M NaOH under the applied potential of 0.55 V. The current-time curve shows an increase of oxidation peak current with glucose concentration. Figure 7d illustrates the calibration plot obtained from the amperometric curve.

This latter shows two linear responses: the first one from 1.0  $\mu$ M to 200  $\mu$ M and the second from 200  $\mu$ M to 4.0 mM.

In addition, the sensitivity was calculated from the first slope of the calibration curve, considering the linear region. The sensitivity was 1062  $\mu$ A mM<sup>-1</sup>cm<sup>-2</sup>. The LOD of 2.0  $\mu$ M (S/N=3) was obtained, thus improving the obtained LOD using cyclic voltammetric measurements. Table 2 compares the analytic performance of Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L with other foams-based glucose sensors. The results indicate that Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L electrode is promising for glucose analytical application.

### 3.3 Anti-interference, Reproducibility, and Stability of the Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L Sensor

The effects of some common interfering species such as L-ascorbic acid, acetaminophen, uric acid, and sucrose were studied using amperometry at the applied potential of 0.55 V. The Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L electrode interference study was performed by adding 0.01 mM interferents and 0.2 mM glucose. These values are in a similar ratio level to those in normal physiological conditions [33]. No significant signals can be observed for interfering species (<4%) (Figure 8a). At the same time, two well-defined glucose oxidation current responses were obtained, implying the excellent selectivity for glucose oxidation by Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L material-based sensor.

The reproducibility of five Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L sensors separately prepared under the same conditions was

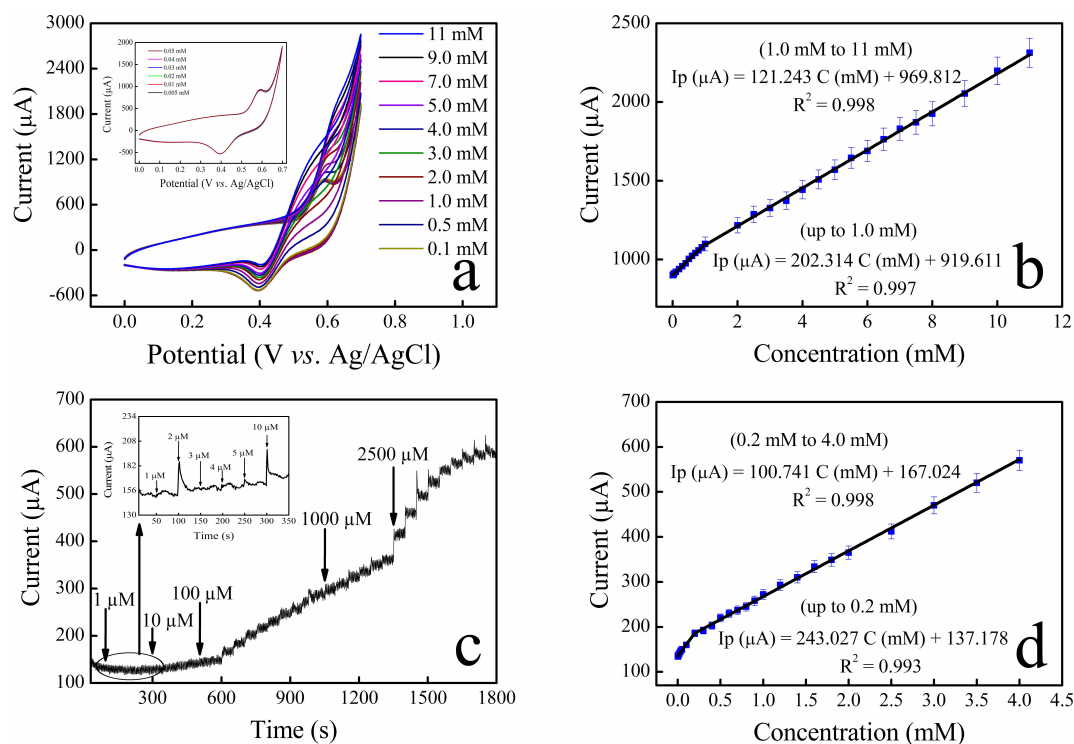


Fig. 7. (a) CV curves of Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L with various glucose concentrations in 0.1 M NaOH solution at a fixed scan rate of 50 mV s<sup>-1</sup>, (b) The corresponding calibration curves, (c) Amperometric response of Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L electrode upon consecutive additions of glucose in 0.1 M NaOH solution at 0.55 V, (d) The corresponding calibration curves.

Table 2. Comparison of different foams-based nanomaterials for electrochemical detection of glucose.

Electrode	Limit of detection ( $\mu\text{M}$ )	Sensitivity ( $\mu\text{A mM}^{-1}\text{cm}^{-2}$ )	Linear range (mM)	Ref
Ni(OH) <sub>2</sub> nanowires/NiF	1.0	1598	0.1–6.0	[30]
Cu–Cu <sub>2</sub> O NPs@3DGF	16.0	230.89	0.8–10	[45]
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /NiF	0.87	10.35	0.005–0.2	[51]
PdNPs/Ni <sub>3</sub> P <sub>4</sub> -NF	0.91	242.5	0.002–4.65	[58]
BiOI/ZnO/NiF	2.0	115.2	0.01–3.25	[59]
NiO superstructures/NiF	6.15	395	0.018–1.2	[60]
Cu/NiF	2.0	–	0.006–0.206	[61]
$\alpha$ -Ni(OH) <sub>2</sub> -rGO/NiF	–	95.5	0.5–22.5	[62]
Ni(OH) <sub>2</sub> nanosheets/NiF	1.0	1097	0.1–2.5	[63]
Ni foam	2.2	–	0.05–7.35	[64]
Ni(OH) <sub>2</sub> /SSF-316L	2.0	1062	0.001–4.0	This work

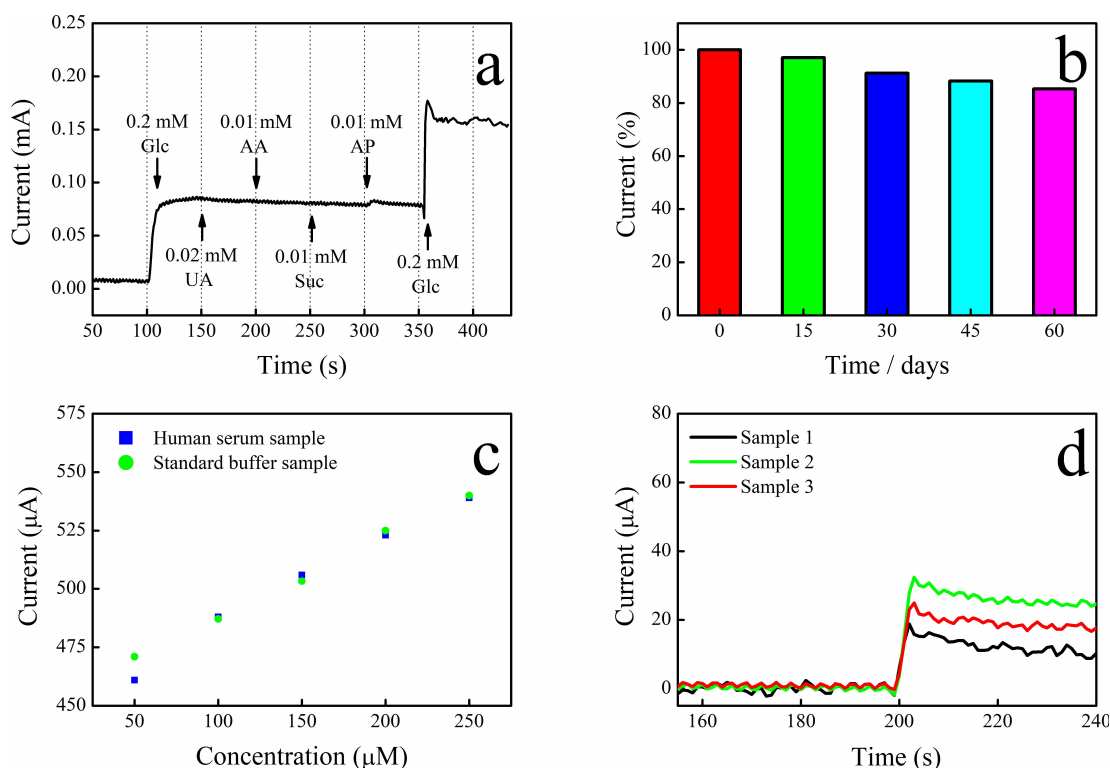


Fig. 8. (a) Chronoamperogram of Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L with successive addition of Glc, UA, AA, AP, and Suc, (b) Illustration of current response of Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L electrode towards 1.0 mM glucose in 0.1 M NaOH for two months, (c) Responses of the sensor to the same concentrations of glucose in human serum sample (blue) and in a standard sample (green), (d) Chronoamperogram of Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L electrode with the addition of human serum to 0.1 M NaOH at an applied potential of 0.55 V.

investigated by measuring the current response of 1.0 mM glucose (Figure S2). The estimated relative standard deviation (RSD) was 2.48 %, indicating that the various sensors had good reproducibility. To assess repeatability, five successive amperometric measurements of 1.0 mM glucose with the same electrode were measured (Figure S3). The calculated RSD of the response current was 1.18 %, demonstrating excellent electrode repeatability. These findings suggest that the proposed Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L sensor is not contaminated by glucose oxidation products and can be used repeatedly.

Furthermore, the long-term stability of the Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L sensor was also estimated by measuring its amperometric response every fifteen days over two months (Figure 8b). The sensor was stored in a dry state between two measurements. The results showed only a reduction in the current response of 7 % for 1.0 mM glucose in an aqueous solution containing 0.1 M NaOH at a fixed potential of 0.55 V, indicating that the as-prepared Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L electrode has good stability.

Table 3. Amperometric glucose sensor applied to human blood serum samples.

Samples	Concentration of glucose (mM) Proposed non-enzymatic method (mM)	Determined by a commercial glucometer (mM)	Recovery (%)
1	3.85	3.52	109.3
2	11.75	10.45	112.44
3	7.53	8.25	91.27

### 3.4 Determination of Glucose in Blood Serum Samples

The feasibility of Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L was further examined using the same glucose concentrations in human blood serums and a standard sample. Figure 8c shows that the Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L electrode had a close current response. Therefore, it can be used in real applications. The practical applicability of the Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L sensor for real sample analysis was tested by a commercial glucometer and then by our sensor using amperometric measurements. I-t curves were recorded at 0.55 V (Figure 8d) in 10 mL of 0.1 M NaOH solution under stirring conditions with 10 μL blood serum injected. Table 3 summarizes the results obtained. The proposed sensor gave recoveries between 91.27–112.44 %, suggesting the potential application of Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L for glucose determination in human blood serum.

### 4. Conclusion

For the first time, Ni(OH)<sub>2</sub> nanoparticles were successfully grown onto 316L stainless steel foam via a simple and facile electrochemical route using the CV method in an alkaline solution without nickel salts added. The analytical performance of the prepared electrodes was investigated by cyclic voltammetry and amperometric measurements.

Due to the unique nanostructure characteristics and active sites, the as-modified, Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L foam electrode with optimum sensing potential 0.55 V characterized by a large surface area, and showed higher sensitivity 1062 μA mM<sup>-1</sup>cm<sup>-2</sup>, faster response time of 2 s and wider linear range of concentration (1.0 μM–4.0 mM), as well as low glucose detection value of 2.0 μM.

In addition, the proposed sensor can be used for glucose determination in real human blood serum with excellent selectivity accuracy. It revealed high stability and good reproducibility. Therefore, due to its good performance and low cost, the fabricated Ni(OH)<sub>2</sub>/SSF-316L sensor could be used as a potential material for routine glucose analysis.

### Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the financial support from the General Direction of Scientific Research and Technology Development of the Algerian Ministry of Higher Education and Scientific Research.

### Data Availability Statement

The data that support the findings of this study can be obtained from the corresponding author upon request.

### References

- [1] C. C. Cowie, K. F. Rust, E. S. Ford, M. S. Eberhardt, D. D. Byrd-Holt, C. Li, D. E. Williams, E. W. Gregg, K. E. Bainbridge, S. H. Saydah, L. S. Geiss, *Diabetes Care* **2009**, *32*, 287–294.
- [2] S. A. Ross, E. A. Gulve, M. Wang, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1255–1282.
- [3] H. King, R. E. Aubert, W. H. Herman, *Diabetes Care* **1998**, *21*, 1414–1431.
- [4] W. Raza, K. Ahmad, *Mater. Lett.* **2018**, *212*, 231–234.
- [5] M. A. El-Shal, S. M. Azab, H. A. M. Hendawy, *Bull. Natl. Res. Cent.* **2019**, *43*, 95.
- [6] Z. Xu, Q. Wang, H. Zhangsun, S. Zhao, Y. Zhao, L. Wang, *Food Chem.* **2021**, *349*, 129202.
- [7] E. L. Rossini, M. I. Milani, H. R. Pezza, *Talanta* **2019**, *201*, 503–510.
- [8] D. N. Lindqvist, H. Æ Pedersen, L. H. Rasmussen, *J. Chromatogr. B* **2018**, *1081*, 126–130.
- [9] X. Chen, J. Chen, F. Wang, X. Xiang, M. Luo, X. Ji, Z. He, *Biosens. Bioelectron.* **2012**, *35*, 363–368.
- [10] Y. C. Shen, A. G. Davies, E. H. Linfield, P. F. Taday, D. D. Arnone, T. S. Elsey, *J. Biol. Phys.* **2003**, *29*, 129–133.
- [11] M. Hamtak, M. Hosseini, L. Fotouhi, M. Aghazadeh, *Anal. Methods* **2018**, *10*, 5723–5730.
- [12] W. Q. Xie, Y. X. Gong, K. X. Yu, *J. Chromatogr. A* **2017**, *1520*, 143–146.
- [13] H. Xu, C. Xia, S. Wang, F. Han, M. K. Akbari, Z. Hai, S. Zhuyikov, *Sens. Actuators B* **2018**, *267*, 93–103.
- [14] V. V. Khedekar, B. M. Bhanage, *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, 248–251.
- [15] S. M. Babulal, S. M. Chen, R. Palani, K. Venkatesh, A. S. Haidyrah, S. K. Ramaraj, C. C. Yang, C. Karuppiah, *Colloids Surf. A* **2021**, *621*, 126600.
- [16] S. Alexander, P. Baraneedharan, S. Balasubrahmanyam, S. Ramaprabhu, *Mater. Sci. Eng. C* **2017**, *78*, 124–129.
- [17] I. Osadebe, P. Conghaile, P. Kavanagh, D. Leech, *Electrochim. Acta* **2015**, *182*, 320–326.
- [18] B. L. Zhang, Y. Yang, Z. Q. Zhao, X. D. Guo, *Electrochim. Acta* **2020**, *358*, 136917.
- [19] J. C. M. Díaz-González, R. A. Escalona-Villalpando, L. G. Arriaga, S. D. Minter, J. R. Casanova-Moreno, *Electrochim. Acta* **2020**, *337*, 135782.
- [20] N. I. Chandrasekaran, M. Manickam, *Sens. Actuators B* **2019**, *288*, 188–194.
- [21] Y. Li, M. Xie, X. Zhang, Q. Liu, D. Lin, C. Xu, F. Xie, X. Sun, *Sens. Actuators B* **2019**, *278*, 126–132.
- [22] L. T. Hoa, N. T. Y. Linh, J. S. Chung, S. H. Hur, *Ionics* **2017**, *23*, 1525–1532.

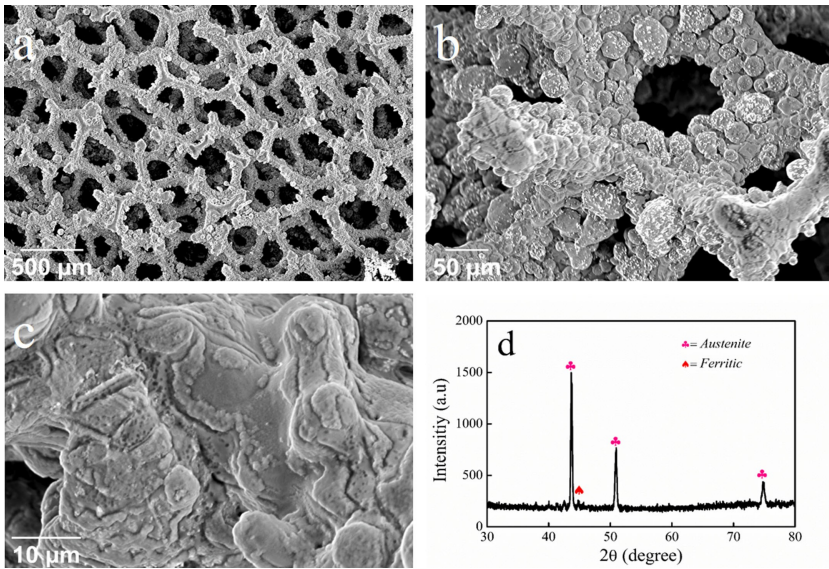


- [23] R. A. Soomro, O. P. Akyuz, R. Ozturk, Z. H. Ibupoto, *Sens. Actuators B* **2016**, 233, 230–236.
- [24] S. Nantaphol, T. Watanabe, N. Nomura, W. Siangproh, O. Chailapakul, Y. Einaga, *Biosens. Bioelectron.* **2017**, 98, 76–82.
- [25] X. Xu, H. Lv, L. Sun, P. Song, B. Liu, X. Chen, *ChemPlusChem* **2020**, 85, 970–976.
- [26] S. Khan, M. Iftikhar, M. A. Rasheed, M. Khan, S. Karim, A. Shah, M. Maqbool, G. Ali, *Appl. Nanosci.* **2019**, 9, 2069.
- [27] C. Karuppiyah, M. Velmurugan, S. M. Chen, S. H. Tsai, B. S. Lou, *Sens. Actuators B* **2015**, 221, 1299–1306.
- [28] M. Velmurugan, N. Karikalan, S. Chen, *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, 493, 349–355.
- [29] S. Guo, C. Zhang, M. Yang, Y. Zhou, C. Bi, Q. Lv, N. Ma, *Anal. Chim. Acta* **2020**, 1109, 130–139.
- [30] Q. Xiao, X. Wang, S. Huang, *Mater. Lett.* **2017**, 198, 19–22.
- [31] N. Karikalan, M. Velmurugan, S. M. Chen, C. Karuppiyah, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8, 22545–22553.
- [32] M. Baghayeri, A. Amiri, Z. Alizadeh, H. Veisi, E. Hasheminejad, *J. Electroanal. Chem.* **2018**, 810, 69–77.
- [33] C. W. Kung, Y. H. Cheng, K. C. Ho, *Sens. Actuators B* **2014**, 204, 159–166.
- [34] M. Adabi, M. Adabi, *J. Dispersion Sci. Technol.* **2021**, 42, 262–269.
- [35] H. Yin, J. Zhu, J. Chen, J. Gong, Q. Nie, *Mater. Lett.* **2018**, 221, 267–270.
- [36] M. L. Chelaghmia, M. Nacef, A. M. Affoune, M. Pontié, T. Derabla, *Electroanalysis* **2018**, 30, 1117–1124.
- [37] M. Nacef, M. L. Chelaghmia, A. M. Affoune, M. Pontié, *Electroanalysis* **2019**, 31, 113–120.
- [38] M. Usman, L. Pan, A. Farid, A. S. Khan, Z. Yongpeng, M. A. Khan, M. Hashim, *Carbon* **2020**, 157, 761–766.
- [39] M. L. Chelaghmia, M. Nacef, H. Fisli, A. M. Affoune, M. Pontié, A. Makhlof, T. Derabla, O. Khelifi, F. Aissat, *RSC Adv.* **2020**, 10, 36941–36948.
- [40] M. Nacef, M. L. Chelaghmia, O. Khelifi, M. Pontié, M. Djelaibia, R. Guerfa, V. Bertagna, C. Vautrin-UI, A. Fares, A. M. Affoune, *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, 46, 37670–37678.
- [41] I. Djaghout, A. M. Affoune, M. L. Chelaghmia, M. Bendjaballah, *Port. Electrochim. Acta* **2015**, 33, 209–222.
- [42] M. L. Chelaghmia, M. Nacef, A. M. Affoune, *J. Appl. Electrochem.* **2012**, 42, 819–826.
- [43] L. Jia, X. Wei, L. Lv, X. Zhang, X. Duan, Y. Xu, K. Liu, J. Wang, *Electrochim. Acta* **2018**, 280, 315–322.
- [44] S. Liu, W. Zeng, Y. Li, *Mater. Lett.* **2020**, 259, 126820.
- [45] Z. Khosroshahi, F. Karimzadeh, M. Kharaziha, A. Allafchian, *Mater. Sci. Eng. C* **2020**, 108, 110216.
- [46] X. Wang, H. Jian, Q. Xiao, S. Huang, *Appl. Surf. Sci.* **2018**, 459, 40–47.
- [47] Y. Zhang, D. Zhao, W. Zhu, W. Zhang, Z. Yue, J. Wang, R. Wang, D. Zhang, J. Wang, G. Zhang, *Sens. Actuators B* **2018**, 255, 416–423.
- [48] W. Mao, H. He, Z. Ye, J. Huang, *J. Electroanal. Chem.* **2019**, 832, 275–283.
- [49] Y. Lu, B. Jiang, L. Fang, S. Fan, F. Wu, B. Hu, F. Meng, *Electroanalysis* **2017**, 29, 1–8.
- [50] W. Liu, X. Wu, X. Li, *RSC Adv.* **2017**, 7, 36744–36749.
- [51] Y. Liu, W. Zhao, X. Li, J. Liu, Y. Han, J. Wu, X. Zhang, Y. Xu, *Appl. Surf. Sci.* **2020**, 512, 145710.
- [52] R. Prathipati, R. Ch. S. P. Dora, *SN Appl. Sci.* **2019**, 1, 1–11.
- [53] A. V. Ingle, V. S. Raja, J. Rangarajan, P. Mishra, *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, 45, 3094–3107.
- [54] A. G. M. Ferrari, C. W. Foster, P. J. Kelly, D. A. C. Brownson, C. E. Banks, *Biosensors* **2018**, 8, 53–63.
- [55] M. L. Chelaghmia, H. Fisli, M. Nacef, D. A. C. Brownson, A. M. Affoune, H. Satha, C. E. Banks, *Anal. Methods* **2021**, 13, 2812–2822.
- [56] M. Mathew, N. Sandhyarani, *Electrochim. Acta* **2013**, 108, 274–280.
- [57] E. Laviron, *J. Electroanal. Chem.* **1979**, 101, 19–28.
- [58] M. Wang, Z. Ma, J. Li, Z. Zhang, B. Tang, X. Wang, *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, 511, 355–364.
- [59] M. Zhao, J. Shang, H. Qu, R. Gao, H. Li, S. Chen, *Anal. Chim. Acta* **2020**, 1095, 93–98.
- [60] L. Wang, Y. Xie, C. Wei, X. Lu, X. Li, Y. Song, *Electrochim. Acta* **2015**, 174, 846–852.
- [61] G. Melinte, A. Cernat, A. Petica, O. Lazar, M. Enachescu, L. Anicai, C. Cristea, *Materials* **2020**, 13, 1–16.
- [62] M. Dong, H. Hu, S. Ding, C. Wang, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2021**, 32, 19327–19338.
- [63] Y. Zhao, G. Gu, S. You, R. Ji, H. Suo, C. Zhao, F. Liu, *RSC Adv.* **2015**, 5, 53665–53670.
- [64] W. Lu, X. Qin, A. M. Asiri, A. O. Al-Youbi, X. Sun, *Analyst* **2012**, 138, 417.

Received: December 27, 2021

Accepted: April 11, 2022

Published online on ■■, ■■



*W. Drissi, M. Lyamine Chelaghmia\*, M. Nacef, A. Mohamed Af-foune, H. Satha, R. Kihal, H. Fisli, C. Boukharouba, M. Pontié*


1 – 11

**In Situ Growth of Ni(OH)<sub>2</sub> Nanoparticles on 316L Stainless Steel Foam: An Efficient Three-dimensional Non-enzymatic Glucose Electrochemical Sensor in Real Human Blood Serum Samples**





# A novel and ultrasensitive non-enzymatic electrochemical glucose sensor in real human blood samples based on facile one-step electrochemical synthesis of nickel hydroxides nanoparticles onto a three-dimensional Inconel 625 foam

Rafiaa Kihal<sup>1,2</sup> · Hassina Fisl<sup>3</sup> · Mohamed Lyamine Chelaghmia<sup>1</sup>  · Widad Drissi<sup>1</sup> · Chahira Boukharouba<sup>1</sup> · Sara Abdi<sup>1</sup> · Mouna Nacef<sup>1</sup> · Abed Mohamed Affoune<sup>1</sup> · Maxime Pontié<sup>4</sup>

Received: 18 May 2022 / Accepted: 4 September 2022 / Published online: 17 September 2022  
© The Author(s), under exclusive licence to Springer Nature B.V. 2022

## Abstract

In this contribution, a simple and novel non-enzymatic electrochemical sensor for the detection of glucose was successfully prepared by direct in situ growth of nickel hydroxide nanoparticles ( $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{NPs}$ ) onto a three-dimensional Inconel 625 foam (IN625F) substrate through a facile electrochemical route, using cyclic voltammetry (CV) method in alkaline medium without addition of nickel salts. Then, surface characterization of modified  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{IN625F}$  electrodes was carried out through advanced technologies, such as scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The electrochemical catalytic behavior of the fabricated electrodes was investigated using CV and amperometric methods. The results revealed that the novel modified sensor,  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{IN625F}$ , showed the highest sensitivity of  $5685 \mu\text{A}\text{mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$  over a wide linear concentration range from 1 to 10 mM, with lowest detection limit (LOD) of  $2 \mu\text{M}$  ( $S/N=3$ ), and short response time within  $< 2$  s. Therefore, the proposed non-enzymatic electrochemical sensor demonstrated high selectivity and stability, good reproducibility, and low cost. In addition, analysis of human blood samples was performed. Hence, the constructed glucose sensor,  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{IN625F}$ , with suitable performance could be used as a promising material in real human blood samples.

---

✉ Mohamed Lyamine Chelaghmia  
chelaghmia.mohamedlyamine@univ-guelma.dz;  
amine\_chelaghmia@yahoo.fr

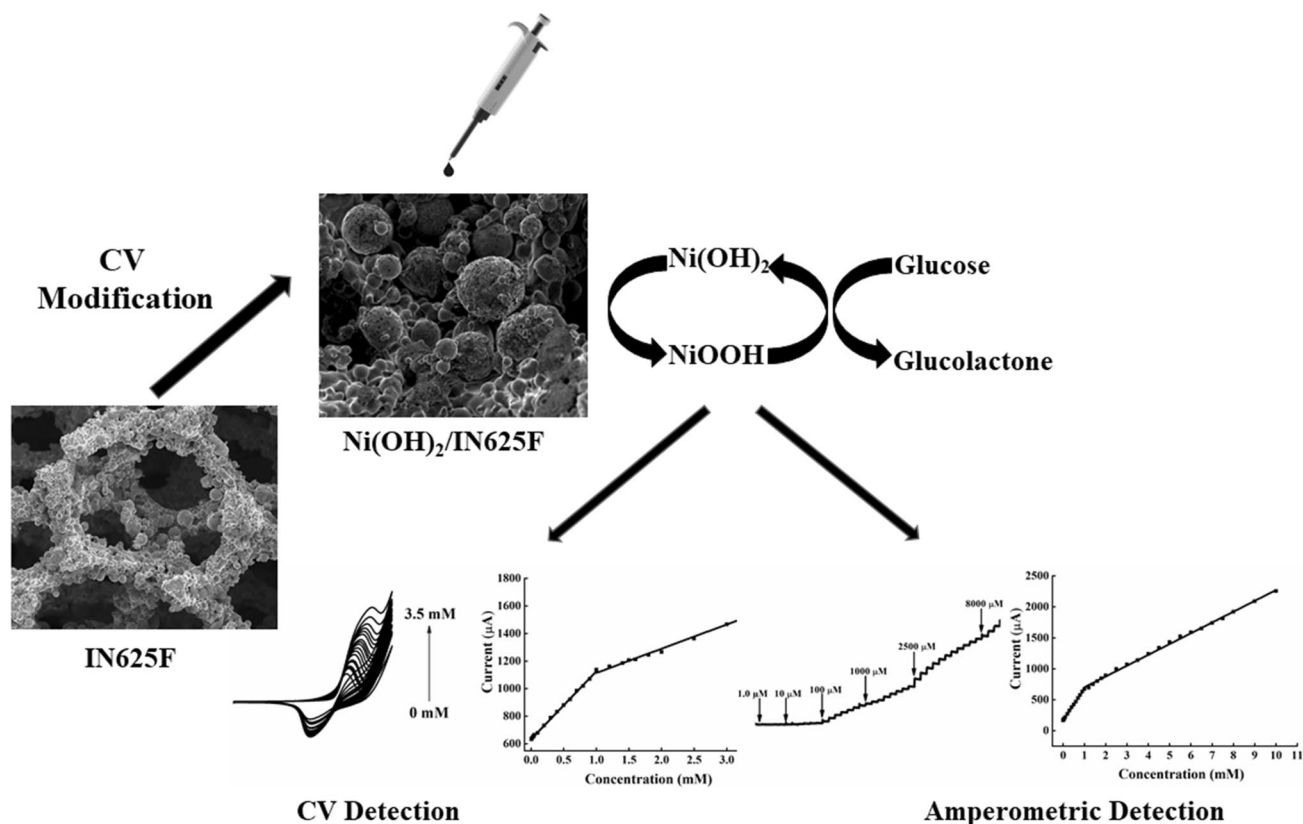
<sup>1</sup> Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie Des Matériaux, Université 8 Mai 1945 Guelma 24000, BP 401, Guelma, Algeria

<sup>2</sup> Université Abbes Laghrour Khenchela, BP 1252 Route de Batna, Khenchela 40004, Algeria

<sup>3</sup> Laboratoire de Chimie Appliquée, Université 8 Mai 1945 Guelma 24000, BP 401, Guelma, Algeria

<sup>4</sup> Univ. Angers, Group Analysis and Processes, 49045 Angers 01, France

## Graphical abstract



**Keywords** Inconel 625 foam · Nickel hydroxide · Non-enzymatic sensor · Glucose detection · EIS

## 1 Introduction

Carbohydrates are one of the most important sources of energy, providing a wide range of essential functions such as rapid digestibility, blood cholesterol control, and glucose regulation [1, 2]. Thus, diabetes mellitus is a common and serious chronic disease which is a significant public health problem, and often characterized by hyperglycemia. Therefore, determination of glucose concentration plays an important role in clinical diagnostics [3–7]. In fact, various methods have been frequently used for glucose detection, such as fluorescence spectroscopy [8], HPLC [9], electrochemiluminescence [10], and colorimetry [11]. However, these methods have some limitations in terms of time consumption and cost-effectiveness. To solve this problem, it's necessary to develop novel electrochemical glucose sensors with low cost, simplicity, stability, and portability [12–14].

Thereafter, electrochemical glucose sensors can be classified into two categories, based on their sensing mechanisms: enzyme-based biosensors and non-enzymatic

sensors. Then, enzyme-based biosensors are distinguished by their high cost of enzymes, instability, and poor reproducibility. Immobilization of glucose oxidase (GOx) is difficult on various substrates, and their performance is highly sensitive to changes in temperature, humidity, pH and substrate composition [15–17].

To address these issues, researchers have concentrated their efforts on developing and fabricating non-enzymatic glucose sensors with extended stability, fascinating sensitivity, simplicity, fast response, and outstanding catalytic performance [18–21]. Up to date, noble metals and their alloys, non-noble transition metals, and especially transition metal oxides/hydroxides have been considered as potential active materials for developing non-enzymatic glucose sensors, owing to their less expensive and more abundant on earth than noble metals [22, 23]. Diverse transition metal hydroxides, based on Ni(OH)<sub>2</sub> material, were proposed as a new kind of electrode configuration and shown improved electrochemical performance toward glucose molecules in an alkaline medium [24, 25]; the electrooxidation mechanism of glucose to glucolactone at electrode's surface might be significantly improved by the

well-known catalytic effect of the redox system  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$  [26–28].

Currently, significant advancements have been made in the fabrication of materials, such as metallic or intermetallic foams [29]. These new low-density materials have a unique combination of physical and chemical properties, allowing them to be used in a wide range of applications [30]. Among the different metallic foams, nickel foam (NF) is an ideal porous metal scaffold with a 3D network for growing  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  NPs that has been used as a substrate for glucose sensors, owing to its low-density, high electronic conductivity, large surface area, and low cost [28].

Actually, various porous metal foams, such as Inconel 625 foam and 316L stainless steel foam, are widely used as conductive substrates for the deposition of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  NPs. Among them, Inconel 625 foam (IN625F) is a cubic nickel-based superalloy reinforced with a solid solution containing molybdenum and niobium on its nickel–chromium matrix [31, 32]. Compared to other foams, Inconel 625 foam exhibited better stability, in particular excellent resistance to corrosion and oxidation [33, 34]. However, to our knowledge, there are no reports have been found in the literature on the use of Inconel 625 foam as a new electrocatalyst material that can boost the electrocatalytic activity of non-enzymatic glucose sensing. Therefore, the modification of Inconel 625 foam with nickel hydroxide nanoparticles by direct in situ growth is beneficial to enlarge its active surface area, improve nano-confinement effect, as well as enhance its electrocatalytic performance.

In this work, we report for the first time the modification of an inactive and a novel commercially three-dimensional Inconel 625 foam electrode into an active and ultrasensitive non-enzymatic electrochemical glucose sensor, through the direct in situ growth of nickel hydroxide nanoparticles, using a facile and simple one-step electrochemical method in alkaline medium without nickel salts added. Further, scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) techniques were used to characterize the surface of prepared  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{IN625F}$  electrodes. Cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and amperometric measurements were used to investigate the electrochemical surface properties and electroanalytical performance of the fabricated sensors. In addition, analysis of real human blood samples by this non-enzymatic sensor was also performed with excellent stability and good reproducibility.

## 2 Experimental sections

### 2.1 Materials and reagents

All chemical reagents used in this work were of analytical grade. Sodium hydroxide (NaOH), potassium ferricyanide ( $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ), D-(+)-glucose (Glc), L(+)-ascorbic acid (AA), uric acid (UA), sucrose (Suc), and acetaminophen (AP) were purchased from Sigma–Aldrich and Fluka and were used without any purification. Commercial Inconel 625 foam was bought from Atlantum Company (Munich, Germany) and its chemical composition is depicted in Table 1. Samples of blood serum were acquired from a local hospital. Electrolytes were prepared with deionized water (DI).

### 2.2 Instruments

Electrochemical experiments were carried out using a potentiostat (Princeton Applied Research, AMETEK, USA) at room temperature. A 3-electrode setup was used, containing unmodified IN625 foam or modified  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{IN625F}$  as the working electrodes, saturated calomel electrode (SCE) as the reference electrode, and platinum (Pt) wire as the counter electrode. All potentials values were cited versus SCE. CV, amperometric, and EIS measurements were used to assess the electrochemical surface properties and the electrocatalytic performance of modified  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{IN625F}$  electrodes. CV measurements were carried out in the potential range of 0.0–0.7 V, with a fixed scan rate  $50 \text{ mVs}^{-1}$ . Amperometric measurements were done at varied sensing potentials into a stirred alkaline medium. EIS technique was used in the frequency range of 100 to 0.1 Hz, with an amplitude voltage of 10 mV and a working potential of +0.5 V.

For glucose detection in real human blood samples by our prepared sensors, the current response of 25  $\mu\text{l}$  real blood sample in 10 ml of NaOH 0.1 M solution was measured with an applied potential of +0.6 V. Surface morphology and crystalline structure of the as-prepared electrodes were examined by scanning electron microscopy (SEM) analysis using a JEOL JSM-IT 100, and X-ray diffraction (XRD) using a D8 Advance Bruker diffractometer ( $\text{CuK}\alpha 1, 2$ ), respectively.

### 2.3 Preparation of modified Inconel 625 foam

Prior the modification, the open-cell Inconel 625 foam (IN625) substrates ( $0.5 \times 0.2 \text{ cm}$ ) were ultrasonically soaked with acetone, ethanol, and then rinsed with deionized water. Next,

**Table 1** Chemical composition of Inconel 625 foam (wt.%)

Element	Ni	Cr	Mo	Fe	Nb	Ti	Si	Al	S	Mn
Content	Bal	22.76	7.96	4.18	2.86	0.39	0.37	0.36	0.28	0.20

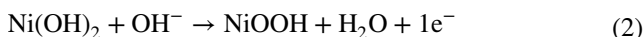
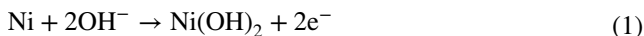


cleaned foams were dried in air at 100 °C for 2 h. Afterward, Inconel 625 foam substrates as working electrodes were activated to generate Ni(OH)<sub>2</sub> nanoparticles (NPs), using the 100 continuous CVs at 100 mV/s in alkaline solution (0.1 M NaOH) and in the range of 0.0 to 0.7 V. After reaching 100 cycles of CVs, the reproducible and stable CV curves were obtained. As a result, the modified Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F electrodes were designed and used as the active material for enzymeless glucose sensors.

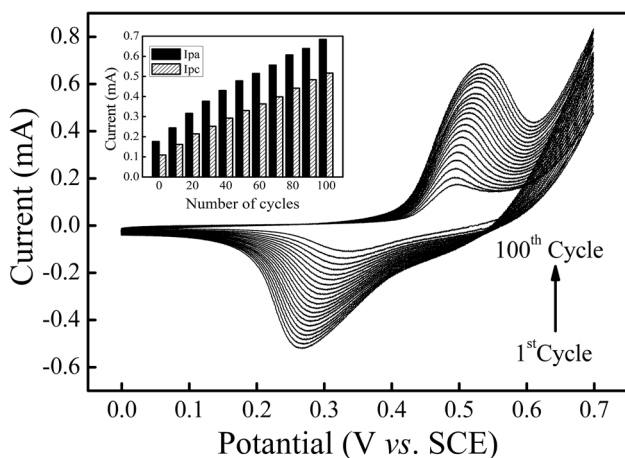
### 3 Results and discussion

#### 3.1 Electrochemical formation and characterization of Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625 foam

The active and stable nanoparticles of Ni(OH)<sub>2</sub> can be grown onto IN625 foam electrode via multiple scan cyclic voltammetry in 0.1 M NaOH solution. As observed in Fig. 1, a pair of well-defined redox peaks is obtained, in every voltammogram. So, the oxidation peak is due to the oxidation of Ni(OH)<sub>2</sub> phase to form NiO(OH), while the reduction peak is due to the reduction of NiO(OH) to form Ni(OH)<sub>2</sub>. Then, the proposed redox process may be represented by the following equations [26, 35–37]:



These peaks become more intense by increasing the number's cycles until reaching the 100<sup>th</sup> cycle, which indicated that the amount of Ni(OH)<sub>2</sub> deposited onto IN625 foam



**Fig. 1** 100 cycles of CV curves recorded on Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F electrode preparation at 100 mV s<sup>-1</sup>, with inset [Illustration of anodic and cathodic peak currents against the number of cycles]

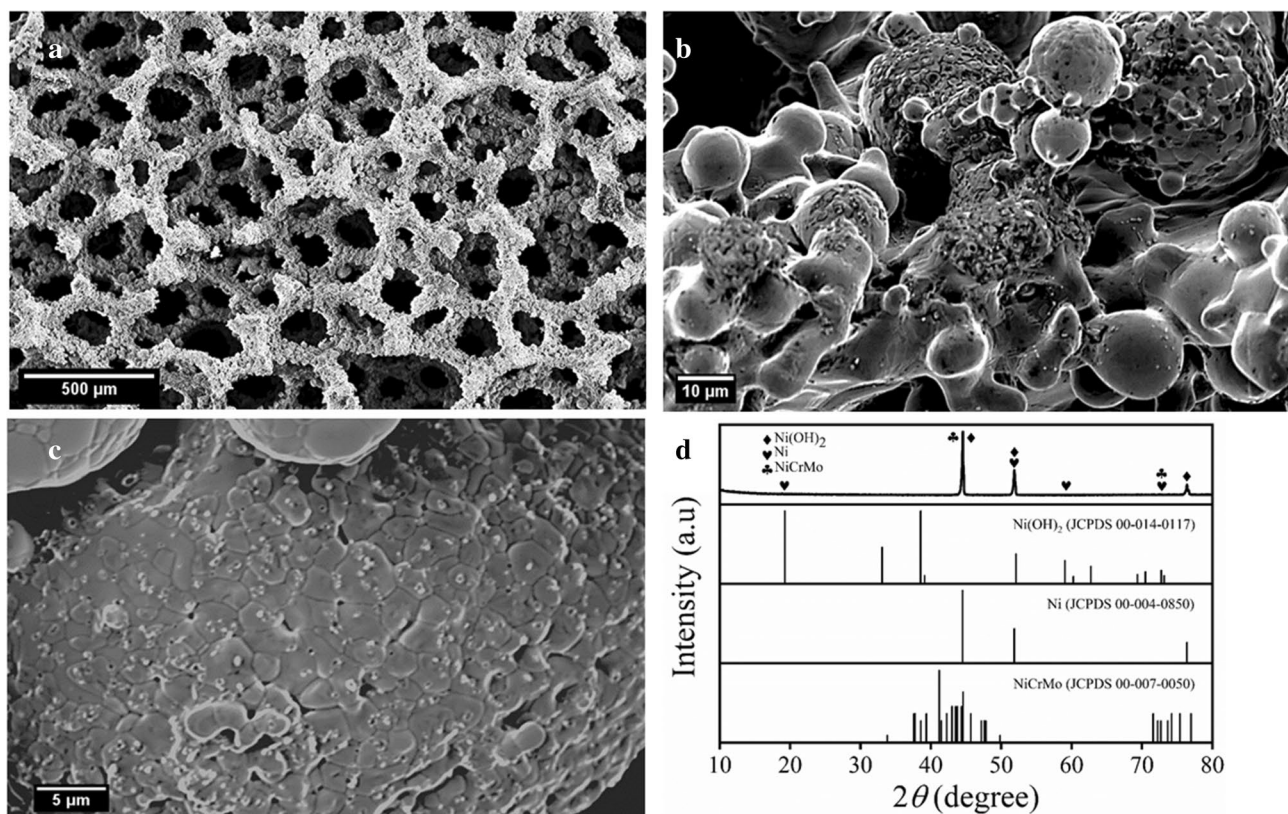
electrode surface was proportional to the plating time. After 100 cycles of CV scan, the anodic and cathodic peak currents values become stable (see Inset of Fig. 1), implying that the full surface of IN625 foam has been converted into Ni(OH)<sub>2</sub>.

These results indicate that Ni(OH)<sub>2</sub> NPs were successfully deposited onto IN625 foam via a simple electrochemical method. Furthermore, the main components of nickel-based IN625 foam, which are chromium and molybdenum, improve its structural stability and electrochemical reactivity. It is well known also that the redox Ni<sup>3+</sup>/Ni<sup>2+</sup> couple has excellent catalytic activity in alkaline medium. Then, Mo and Cr NPs aren't directly involved in the redox reaction like Ni atoms, but they are influenced by a synergetic combination with Ni to accelerate electron transport at the surface's electrode, improving the sensor's sensitivity to glucose detection.

SEM micrographs and XRD pattern of Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625 foam electrodes are shown in Fig. 2. As illustrated in Fig. 2a, the foam has a three-dimensional cross-linked structure, containing spherical pores with an average size of 200 μm. It also has substantial and uniform wrinkles on its surface, which gives it high porosity, large specific surface area, and more active sites. As seen in SEM micrographs (b, c), Ni(OH)<sub>2</sub> nanoparticles were grown and well dispersed into IN625 foam surface after the activation process in an alkaline medium without the addition of nickel salts, forming a modified 3D super nanostructure foam adorned with Ni(OH)<sub>2</sub> NPs with an average particle size of about 40–50 nm. Figure 2d shows the X-ray diffraction pattern of the modified electrode. From this figure we observed, four peaks at angular positions of 19.33°, 51.88°, 60.18°, and 72.58° correspond to (001), (102), (003), and (201) diffractions of hexagonal β-Ni(OH)<sub>2</sub> structure (JCPDS cards No. 00–014–0117). The characteristic Ni(OH)<sub>2</sub> peaks are in good agreement with previous work reported by [23, 24, 28]. Furthermore, the crystalline peaks appeared at 44.53° and 72.58° were indexed to the diffraction planes of (411) and (2 12 1) of orthorhombic Ni–Cr–Mo alloy in IN625 foam (JCPDS cards No. 00–007–0050). In addition, the observed three peaks at 44.53°, 51.88°, and 76.40°, corresponding to (111), (200), and (220) crystalline planes of cubic phase Ni in IN625 foam (JCPDS cards No. 00–004–0850). Results of XRD confirmed the successful in situ growth of Ni(OH)<sub>2</sub> NPs onto IN625 foam.

#### 3.2 Electrochemical surface properties of Inconel 625 foam electrode

To evaluate the electrochemical properties of unmodified and modified IN625 foam electrodes through the ferricyanide system, CV and EIS were performed in 5 mM Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> as redox probe in an alkaline medium (0.05 M NaOH) at the



**Fig. 2** **a** Low, **b** medium and **c** high-magnification SEM images and **d** XRD pattern of Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625 foam electrode

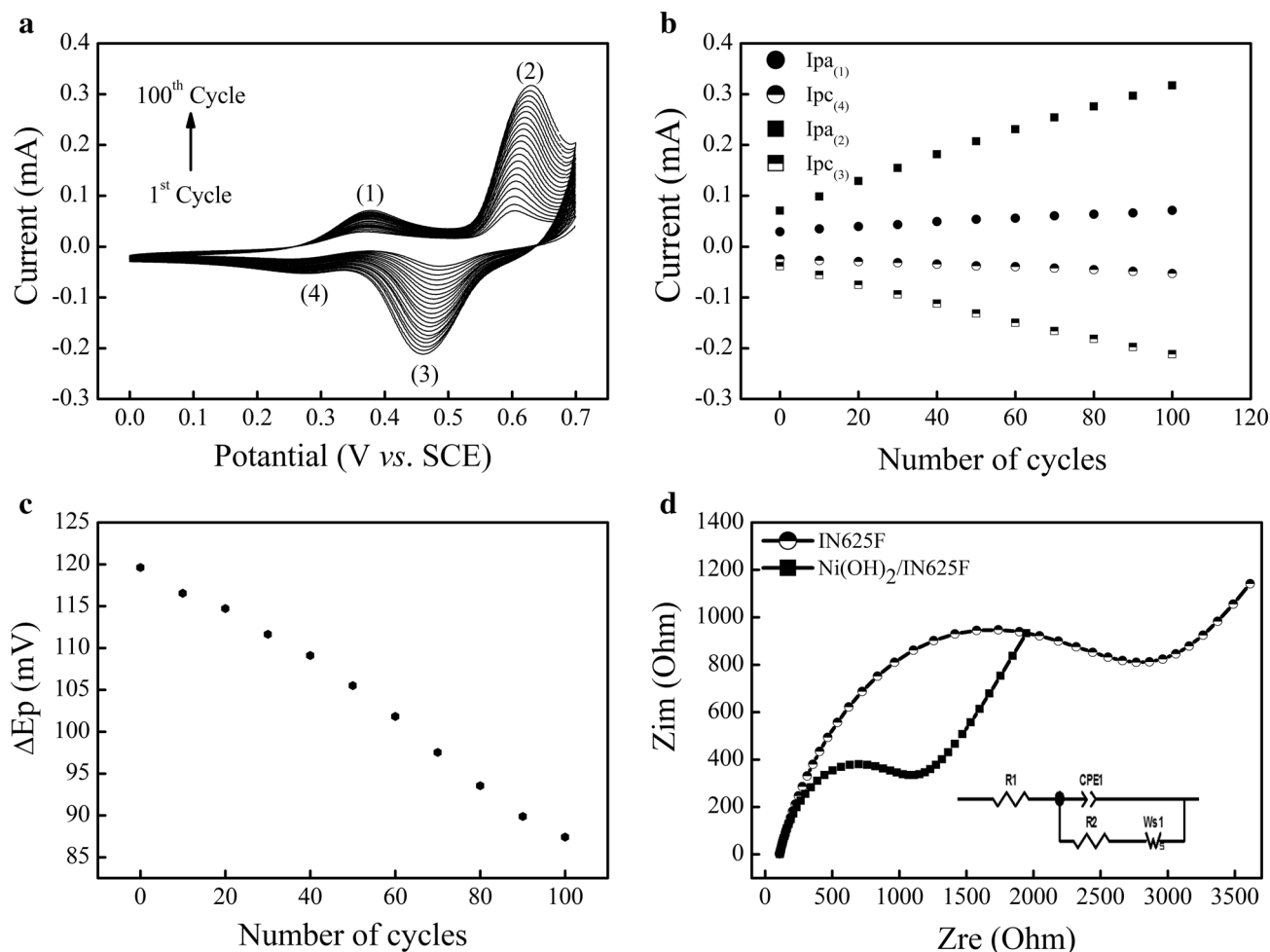
surface of both electrodes (Fig. 3). Figure 3a represents the overlay of the consecutive cyclic voltammograms of unmodified and modified foam electrodes, respectively, recorded at a potential sweep from 0.0 to 0.7 V and acquired at a scan rate of 50 mV s<sup>-1</sup>. From this figure, we observed in the first cycle of unmodified electrode two pairs of redox system which appear in all CVs and become more obvious as the number of cycles increases. The first pair located at 0.35 and 0.25 V, which assigned to the redox process of the ferrocyanide/ferricyanide couple, as follows [38]:



The second pair appeared at 0.65 and 0.45 V, due to the redox process of Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>3+</sup> according to the Eqs. (1–2) mentioned above. During the activation process, Ni-based IN625 foam surface electrode is oxidized into Ni(OH)<sub>2</sub>NPs, and its continued growth leads to a change in its electrochemical properties, which is explained in real time for the first time using Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> as redox probe. This is shown by the relationships between the anodic and cathodic peak currents and the peak-to-peak (ΔE<sub>p</sub>) separation with cycle's number, where both the anodic and cathodic peak currents of the ferrocyanide system, as well as the redox process of

Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>3+</sup>, gradually rise with increasing cycle's number (see Fig. 3b). Moreover, the peak-to-peak separation (ΔE<sub>p</sub>) of the ferrocyanide system was slightly decreased to 80 mV at the Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F compared to 120 mV for unmodified inconel foam (see Fig. 3c). These results indicate that the direct in situ growth of nickel hydroxide nanoparticles onto IN625 foam substrate improved the electrode surface area, providing more active sites for the glucose electrooxidation reaction, as well as increased conductivity, and the electron transfer rate at electrode/electrolyte solution interface.

The EIS was also used to study the interface properties of the unmodified and modified IN625 foam electrodes, under the same conditions as CV (see Fig. 3d). The Nyquist plot shows a semicircle part recorded at high frequencies, which correspond to a limited electron transfer process, and the diameter of the semi-circular part indicates the electron transfer resistance (R<sub>ct</sub>), in order to control the kinetics of electron transfer across the electrode/electrolyte interface. However, the modified Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F electrode with low diameter of the semi-circular portion shows a very low electron resistance and facilitated the interfacial conduction between electrode/electrolyte when compared with unmodified electrode. By fitting the impedance data with the equivalent circuit (see Fig. 3d, inset), the measured R<sub>ct</sub> value of Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F electrode (983.5 Ω) is nearly two times



**Fig. 3** **a** CVs curves of 5 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  in 0.05 M NaOH at  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{IN625F}$  electrode, acquired at a fixed scan rate of  $50 \text{ mV s}^{-1}$  for 100 cycle, **b** Plots of anodic and cathodic peak currents vs. number

of cycles, **c** Peak-to-peak ( $\Delta E_p$ ) separation vs. number of cycles, **d** Nyquist plots obtained for unmodified and modified electrodes in 5 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  solution prepared in 0.05 M NaOH [Inset: The equivalent circuit]

as low as that of the unmodified (2735  $\Omega$ ) electrode. As a result, the activation has a significant effect on the electrochemical surface properties of the unmodified IN625 foam electrode by converting Ni into  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

The electrochemical surface areas of unmodified IN625F and modified  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{IN625F}$  electrodes were determined from the slopes of the curves  $I_p$  vs.  $v^{1/2}$  (see Fig. S1), using Randles–Sevcik’s equation, as follows [39]:

$$I_p = 0.436 nFAC \sqrt{\frac{nFDv}{RT}} \quad (4)$$

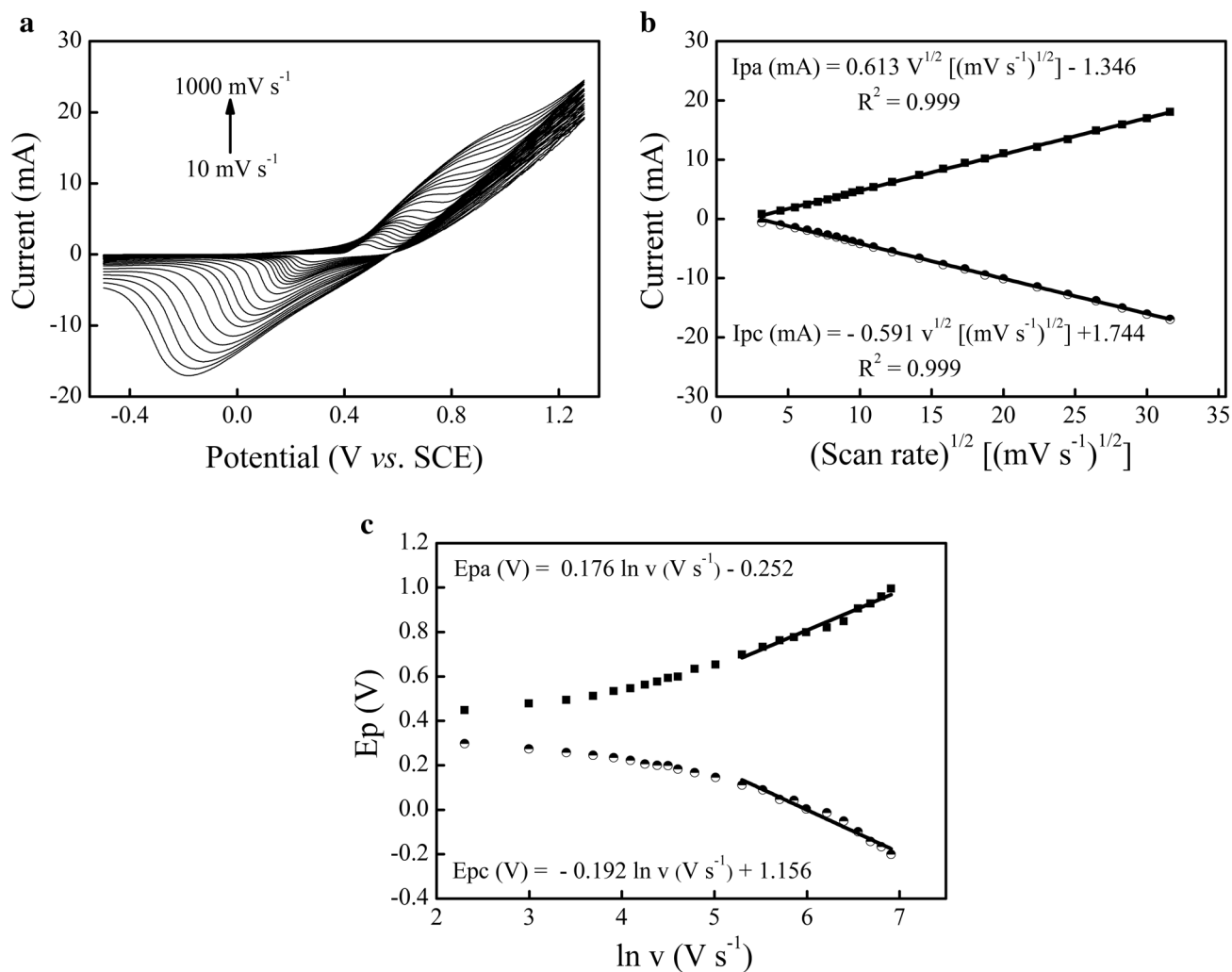
where  $I_p$  is the peak current (A),  $A$  is the electroactive area of the electrode ( $\text{cm}^2$ ),  $C$  is the bulk concentration ( $\text{mol cm}^{-3}$ ), and  $D$  is the diffusion coefficient ( $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ), and  $v$  is the applied scan rate ( $\text{V s}^{-1}$ ). Through the calculation, the electroactive surface area of modified electrode is 0.09

$\text{cm}^2$ . This value is higher than 0.06  $\text{cm}^2$  value of unmodified electrode. The results show that the proposed electrode’s surface area has been enlarged than unmodified electrode, due to the modification.

The effect of the potential scan rate on the electrochemical behavior of hydroxy and oxy-hydroxy-Ni species onto  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{IN625F}$  electrode is also investigated by CV in 0.1 M NaOH solution, as presented in Fig. 4a. The anodic and cathodic peak currents are proportionate to the scan rate’s square root, and the well-defined redox peaks were clearly observed at various scan rates ranging from 10 to 1000  $\text{mV s}^{-1}$ . Figure 4b shows an excellent linear relationship between peaks currents and sweep rate’s square root, as following equations:

$I_{pa} \text{ (mA)} = 0.613v^{1/2} [(\text{mVs}^{-1})^{1/2}] - 1.346$  and  $I_{pc} \text{ (mA)} = -0.591v^{1/2} [(\text{mVs}^{-1})^{1/2}] + 1.744$ , with high correlation coefficients of 0.999. This linearity suggests a





**Fig. 4** **a** CVs curves of Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F electrode in alkaline medium at scan rates of 10, 30, 50, 70, 100, 150, 200, 300, 400, 600, 800, and 1000 mV s<sup>-1</sup>, **b** Correlation plots between peak currents against scan rate’s square root, **c** Plots of peaks potential versus lnv

diffusion-controlled process for the electrochemical reaction occurs over the Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F electrode surface.

The electrode surface coverage ( $\Gamma^*$ ) of the redox species of Ni(OH)<sub>2</sub> onto IN625F electrode can be determined using the following equation [40, 41]:

$$I_p = \left( \frac{n^2 F^2}{4RT} \right) v A \Gamma^* \tag{5}$$

where  $\Gamma^*$  is the surface coverage of redox species (mol cm<sup>-2</sup>). Then, the estimated  $\Gamma^*$  value was  $2.56 \times 10^{-8}$  mol cm<sup>-2</sup>. On the other hand, the electrochemical parameters related to modified electrodes such as the electron transfer coefficient ( $\alpha_s$ ) and electron transfer rate constant ( $K_s$ ) can be calculated from the CV response, owing to the surface-confined electroactive species of modified electrode at low concentration using Laviron’s theory [42, 43]. For peak-to-peak potential

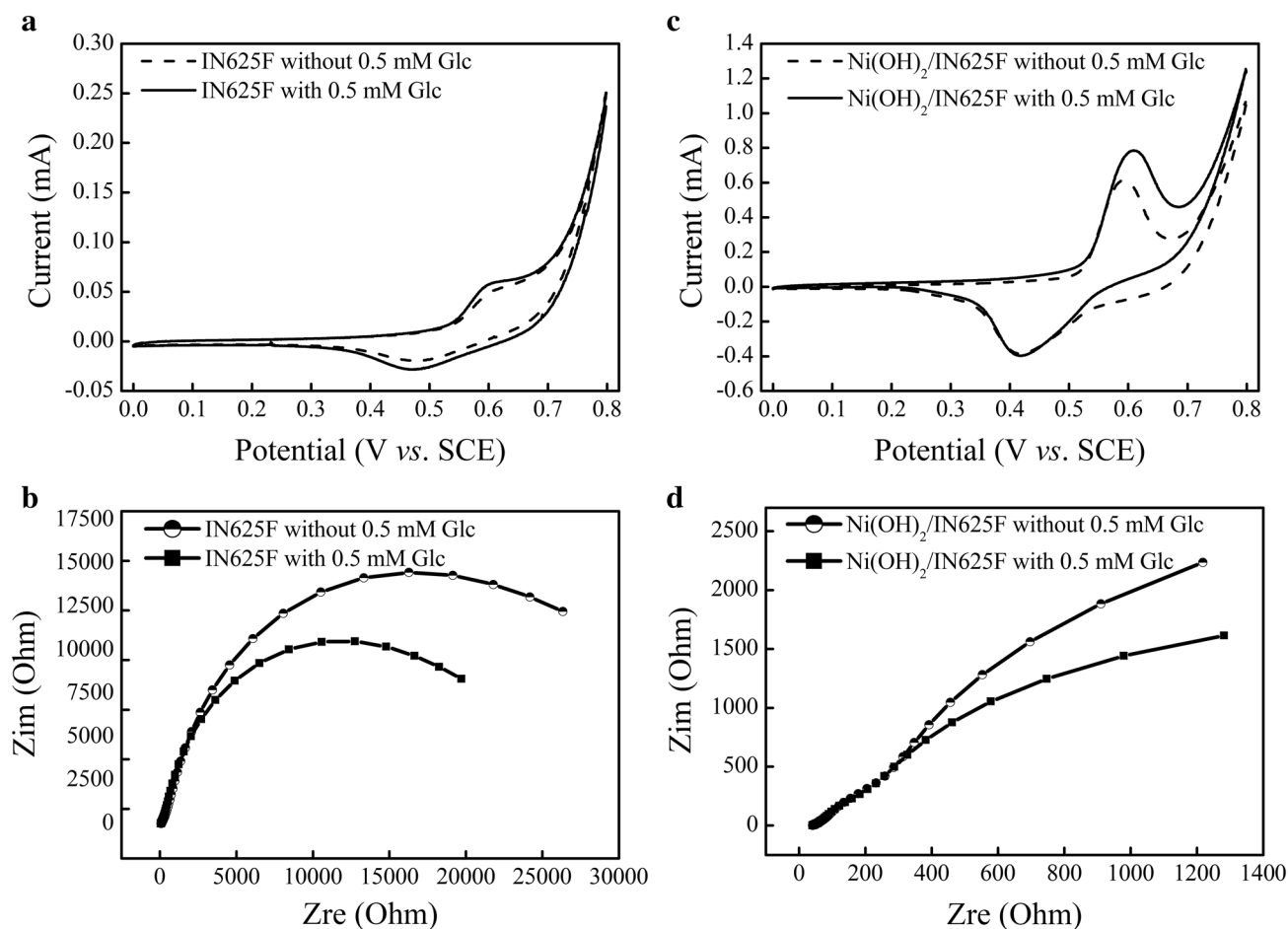
separation  $\Delta E_p > 200/n$  mV,  $E_{pa}$  and  $E_{pc}$  were expressed according to the following equations:

$$E_{pa} = E^o + [RT/(1 - \alpha)nF] \ln v \tag{6}$$

$$E_{pc} = E^o - (RT/\alpha nF) \ln v \tag{7}$$

$$\ln K_s = \alpha \ln(1 - \alpha) + (1 - \alpha) \ln \alpha - \ln(RT/nFv) - \alpha(1 - \alpha)nF\Delta E_p/RT \tag{8}$$

where  $E^o$  is the standard electrode potential (V) and the other terms have their usual meanings. At higher scan rates [400–1000 mV s<sup>-1</sup>], the peak potential demonstrates a linear relationship with the logarithmic function of scan rate, as seen in Fig. 4c. The estimated values of  $\alpha_s$  and  $K_s$  were found



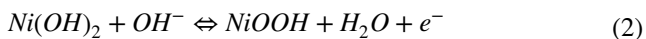
**Fig. 5** CVs responses of **a** IN625F, **b** Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F electrodes without and with 0.5 mM glucose addition in 0.1 M NaOH at a sweep rate 50 mVs<sup>-1</sup>. EIS responses of **c** IN625F, **d** Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F elec-

trodes without and with 0.5 mM glucose addition in 0.1 M NaOH at +0.5 V in the frequency range of 100 kHz at 0.1 kHz

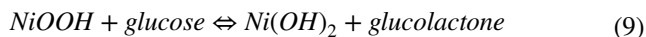
to be 0.37 and 1.18 s<sup>-1</sup>, respectively, using linear regression and Eqs. (6–8).

### 3.3 Electrocatalytic oxidation of glucose on IN625F and Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F electrodes

After the modification mentioned above, a comparative study on the electrocatalytic activity of unmodified IN625F and modified Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F electrodes to glucose oxidation was examined using CV and EIS techniques in the absence and presence of glucose. As shown in Fig. 5a, b, the CV curves of both electrodes without glucose addition revealed a pair of redox peaks, assigning to the redox couple of Ni<sup>+2</sup>/Ni<sup>+3</sup>, as follows [1, 37, 44]:

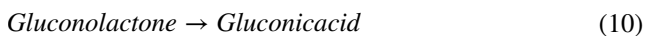


After the addition of glucose, the oxidation peak current at modified electrode is significantly larger than that at unmodified electrode, due to the excellent electrocatalytic property of Ni(OH)<sub>2</sub> NPs, and larger active surface area of the modified electrode. The mechanism for oxidation of glucose by Ni(OH)<sub>2</sub>-based material could be described by the following reaction [37, 44]:



In this reaction at anodic potentials, when glucose gradually diffuses to the electrode's surface, it's quickly oxidized to gluconolactone by strongly oxidizing Ni(III) species, which was simultaneously reduced to Ni(II). Therefore, the concentration of Ni(III) decreases while that of Ni(II) increases, resulting in an increase in anodic peak current and a decrease in cathodic peak current. The anodic peak potential shifted to a more positive potential, owing to the diffusion-limited process of glucose at the electrode's

surface. Finally, gluconolactone turned into gluconic acid by hydrolysis, as follows.



The results show the strong effect of the activation on the electrocatalytic oxidation of glucose at modified electrode surface compared with unmodified electrode.

Figure 5c, d compares the Nyquist plots of unmodified and modified electrodes in the absence and presence of glucose. The Nyquist plot of unmodified IN625F electrode in the absence of glucose showed a remarkable charge transfer resistance ( $R_{ct}$ ) about 22 k Ohm. However, when 0.5 mM of glucose was added, the  $R_{ct}$  value is decreased to 17 k Ohm than without glucose (see Fig. 5c). The estimated  $R_{ct}$  value of modified Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F electrode in the absence of glucose was around 6.2 k Ohm (see Fig. 5d). This value decreased more quickly by two times to reach 3.5 K Ohm than in the presence of glucose. The results revealed that the modified electrode exhibited a higher electrical conductivity and a much faster charge transfer phenomenon toward glucose oxidation than unmodified IN625F electrode. The result is well confirmed by CV.

In order to study the electrochemical kinetics of modified Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F electrode during the electrooxidation of glucose, CV curves were carried out in 0.1 M NaOH within 0.5 mM glucose at various scan rates, as marked in Fig. S2. With increasing scan rates, the anodic and cathodic peak's currents also increase (Supporting Information, Fig. S2a). Furthermore, the oxidation and reduction potentials, respectively, shifted to more positive and negative potentials. In addition, an excellent linear relationship between peaks currents and scan rate's square root with high correlation coefficient of 0.999 was exhibited in Fig. S2b, suggesting that the diffusion-controlled process governs the electrocatalytic oxidation of glucose on the surface of the modified Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F electrode, which is beneficial for voltametric and amperometric glucose sensing. Furthermore, the plot of log  $I_p$  vs. log  $\nu$  reveals excellent linearity, with a slope that is extremely close to the theoretical value of 0.5 (Fig. S2c), demonstrating that the modified Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F electrode showed a diffusion-controlled process for glucose oxidation.

### 3.4 Electroanalytical performance of Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F electrode towards glucose detection

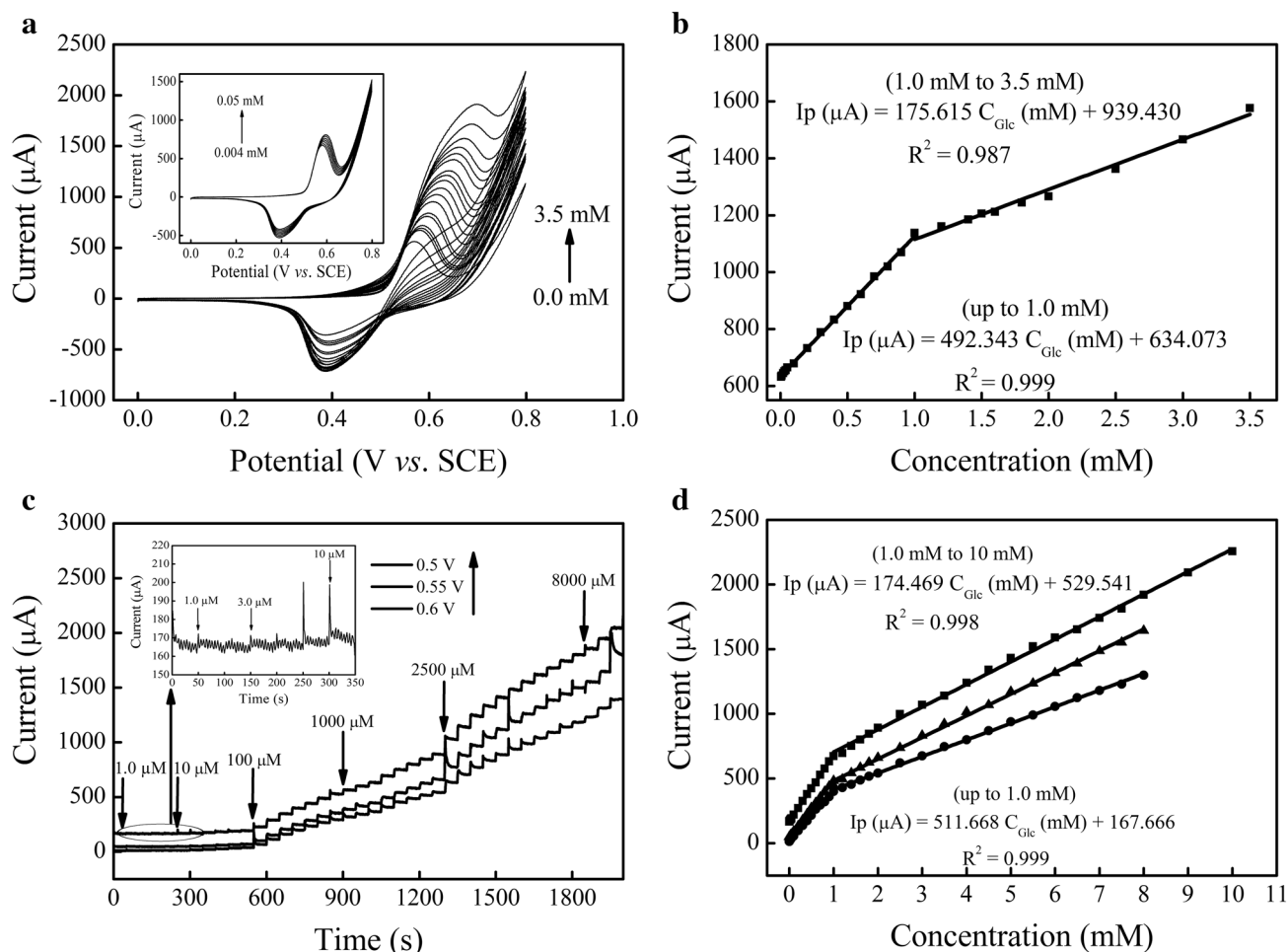
In order to demonstrate the glucose sensing application of Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F electrode, CV and amperometry techniques were both employed. Figure 6a illustrates CV curves of the proposed Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F electrode versus the sequential injections of glucose concentrations, at a constant scan rate of 50 mVs<sup>-1</sup>. When glucose concentrations increased, the anodic peak currents gradually increased, while the cathodic peak currents decreased. Inset of Fig. 6a also shows the

anodic peak currents increased with lower glucose concentrations from 4  $\mu$ M to 0.05 mM. However, as presented in Fig. 6b, two linear responses are expressed as follows: one from 4  $\mu$ M to 1 mM represented by:  $I_p$  ( $\mu$ A) = 492.343 $C_{GI}$  (mM) + 634.073 with  $R^2$  = 0.999 and the other from 1 mM to 3.5 mM displayed as follows:  $I_p$  ( $\mu$ A) = 175.615 $C_{GI}$  (mM) + 939.430 with  $R^2$  = 0.987. In addition, the sensitivity and detection limit (LOD) of the developed sensor were calculated to be 5470  $\mu$ AmM<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup> and 10  $\mu$ M, respectively.

Figure 6c shows the amperometric curves of modified electrodes, Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F, carried out at three sensing potentials 0.5, 0.55, and 0.6 V, in order to find the optimum sensing potential by subsequent glucose injections. We noticed that all amperometric curves exhibited a considerable improvement in current responses occurred rapidly with successive injections of glucose within 2 s, indicating a rapid oxidation between glucose molecules and electrode's redox sites. The result showed that the proposed non-enzymatic Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F sensors had an outstanding sensitive and fast response toward glucose oxidation, under alkaline medium.

Figure 6d reveals three corresponding calibration plots resulting from the amperometric curves, demonstrating that all response currents increased linearly with subsequent glucose injections. As a result, linear slopes can be seen in the calibration graphs at various sensing potentials, due to the formation of intermediates, which are then adsorbed on the electrode's active sites, and reducing the number of OH<sup>-</sup> catalytic sites, thus inhibiting the oxidation reaction of glucose. So, at sensing potential 0.5 V, the first calibration graph of the proposed sensor shows two linear ranges: one from 1  $\mu$ M to 1 mM represented by:  $I_p$  ( $\mu$ A) = 389.866 $C_{GI}$  (mM) + 15.617 with  $R^2$  = 0.998 and the other from 1 to 8 mM expressed as follows:  $I_p$  ( $\mu$ A) = 128.110 $C_{GI}$  (mM) + 285.752 with  $R^2$  = 0.999. The second calibration graph at 0.55 V presents the first linear range from 1  $\mu$ M to 1 mM as the following equation:  $I_p$  ( $\mu$ A) = 438.042 $C_{GI}$  (mM) + 47.664 with  $R^2$  = 0.999 and the second linear range from 1 to 8 mM is as follows:  $I_p$  ( $\mu$ A) = 166.401 $C_{GI}$  (mM) + 318.391 with  $R^2$  = 0.998. Finally, the third calibration plot at 0.6 V illustrates the following: one from 1  $\mu$ M to 1 mM expressed by:  $I_p$  ( $\mu$ A) = 511.668 $C_{GI}$  (mM) + 167.666 with  $R^2$  = 0.999, and the other from 1 to 10 mM displayed as follows:  $I_p$  ( $\mu$ A) = 174.469 $C_{GI}$  (mM) + 529.541 with  $R^2$  = 0.998. The calculated sensitivity of the prepared sensors at sensing potential of 0.5, 0.55, and 0.6 V was found to be 4332, 4867 and 5685  $\mu$ A mM<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>, respectively. Then, the limit of detection (LOD) was estimated to be 11, 4 and 2  $\mu$ M ( $S/N=3$ ) for Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F sensors at sensing potentials 0.5, 0.55 and 0.6 V, respectively.

As a result, the electrocatalytic performance of Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F sensor with optimum sensing potential 0.6 V



**Fig. 6** **a** Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F sensor CVs with consecutive injections of glucose concentrations at 50 mVs<sup>-1</sup> with inset: [CVs with lower glucose concentrations], **b** Plot of *I*<sub>pa</sub> vs. concentration, **c** Typical amperometric responses of Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F sensors, carried out at varied

sensing potentials into a stirred 0.1 M NaOH within subsequent glucose injections, with inset: [i-t curve toward the addition of glucose 1–10 μM], **d** Corresponding calibration curves of *I*<sub>pa</sub> vs. concentra-

tion showed the highest sensitivity, widest linear range, and lowest limit of detection when compared with other sensors at 0.5 and 0.55 V sensing potentials, suggesting that the newly proposed electrode appears to be a promising contender for non-enzymatic electrochemical glucose sensing. Table 2 also compares the obtained analytical performance of our newly proposed glucose sensor to others based on Ni foams previously reported in the literature.

### 3.5 Anti-interference, reproducibility, and stability of Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F sensor

The effect of some common interfering species present in human blood serum, such as L-ascorbic acid, acetaminophen, uric acid, and sucrose, on the electrochemical response of Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F sensor toward glucose, was examined using an amperometry technique into a stirred 0.1 M NaOH solution with subsequent 1 mM glucose

injections and 0.1 mM of interferences at sensing potential 0.6 V. As shown in Fig. 7a, there are insignificant current responses toward interferences (less than 4%) on the amperometric curves when compared to glucose, implying that the fabricated Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F as non-enzymatic sensor has an excellent selectivity toward glucose in the vicinity of interfering species. In addition, the current response of 1.0 mM glucose was measured to assess the reproducibility of five Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F sensors that were independently prepared under the same conditions, as shown in Fig. S3. The estimated relative standard deviation (RSD) was found to be 4.98%, indicating that the various designed sensors had a good reproducibility. Therefore, to evaluate the repeatability, five consecutive CV measurements of 1.0 mM glucose were taken using the same sensor (see Fig. S4). The estimated RSD of the response current was 2.39%, suggesting that the Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F sensor has excellent repeatability and is not contaminated by glucose oxidation products. Therefore,

**Table 2** Comparison of the performance of newly designed Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F sensor with other glucose sensors based on Ni foam

Electrode	Sensitivity ( $\mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$ )	Linear range (mM)	LOD ( $\mu\text{M}$ )	References
$\alpha$ -Ni(OH) <sub>2</sub> -rGO/NiF <sup>a</sup>	95.5	0.5–22.5	–	[45]
NiO superstructures/NiF <sup>b</sup>	395	0.018–1.2	6.15	[46]
Ni(OH) <sub>2</sub> /NiF <sup>c</sup>	1130	0.002–0.04	1	[47]
Ni(OH) <sub>2</sub> nanowires /NiF <sup>d</sup>	1598	0.1–6	1	[48]
PDs–NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /NiF <sup>e</sup>	806.17	0.005–0.25	2.75	[49]
Nifoam <sup>f</sup>	–	0.05–7.35	2.2	[50]
Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> NS/NiF <sup>g</sup>	6148.0	0.005–3.0	1.2	[51]
ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /NiF <sup>h</sup>	15.64	0.1–3	4	[52]
Ni/NiF <sup>i</sup>	2370	0.01–0.7	5	[53]
CoPO MA/NiF <sup>j</sup>	3550	0.001–1.16	1	[54]
Ni(OH) <sub>2</sub> flakes/NiF <sup>k</sup>	2617.4	0.0025–1.05	2.5	[55]
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> NWs/NiF <sup>l</sup>	5916	0.001–3.987	0.94	[56]
Ni–Al–Mn/NiF <sup>m</sup>	2253	0.015–2	1.49	[57]
Ni(OH) <sub>2</sub> / IN625F	5685	0.001–10	2	This work

<sup>a</sup> $\alpha$ -nickel hydroxide Ni(OH)<sub>2</sub>-reduced graphene oxide (rGO) nanocomposite on nickel foam

<sup>b</sup>nickel oxide (NiO) superstructures on nickel foam

<sup>c</sup>nickel hydroxide Ni(OH)<sub>2</sub> nanosheets on nickel foam

<sup>d</sup>nickel hydroxide Ni(OH)<sub>2</sub> nanowires on nickel foam

<sup>e</sup>Polymer dot (PD) bridged nickel cobalt oxide (NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)-coated Ni foam

<sup>f</sup>nickel foam

<sup>g</sup>Nickel sulfide(Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>) nanoflakes (NS) on nickel foam

<sup>h</sup>Zinc cobaltite (ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) on nickel foam

<sup>i</sup>nickel (Ni) nanoparticles on nickel foam

<sup>j</sup>cobalt phosphate (CoPO) microsheet arrays (MA) supported on Ni foam

<sup>k</sup>nickel hydroxide Ni(OH)<sub>2</sub> flakes on nickel foam

<sup>l</sup>nickel cobalt oxide (NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanowires on nickel foam

<sup>m</sup>Hollow Ni–Al–Mn triple layered hydroxide (HLTH) nanocomposites-modified Ni foam

this sensor can be used repeatedly. Thereafter, the amperometric response curves were recorded every fifteen days over two months to examine the stability of Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F sensor, as shown in Fig. 7b. So, the sensor was kept dry between two measurements. The results showed only a reduction in the current response of 6.4% for 1.0 mM glucose in an alkaline medium (0.1 M NaOH) at 0.6 V, indicating that the Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F sensor has a higher stability when stored in the environment.

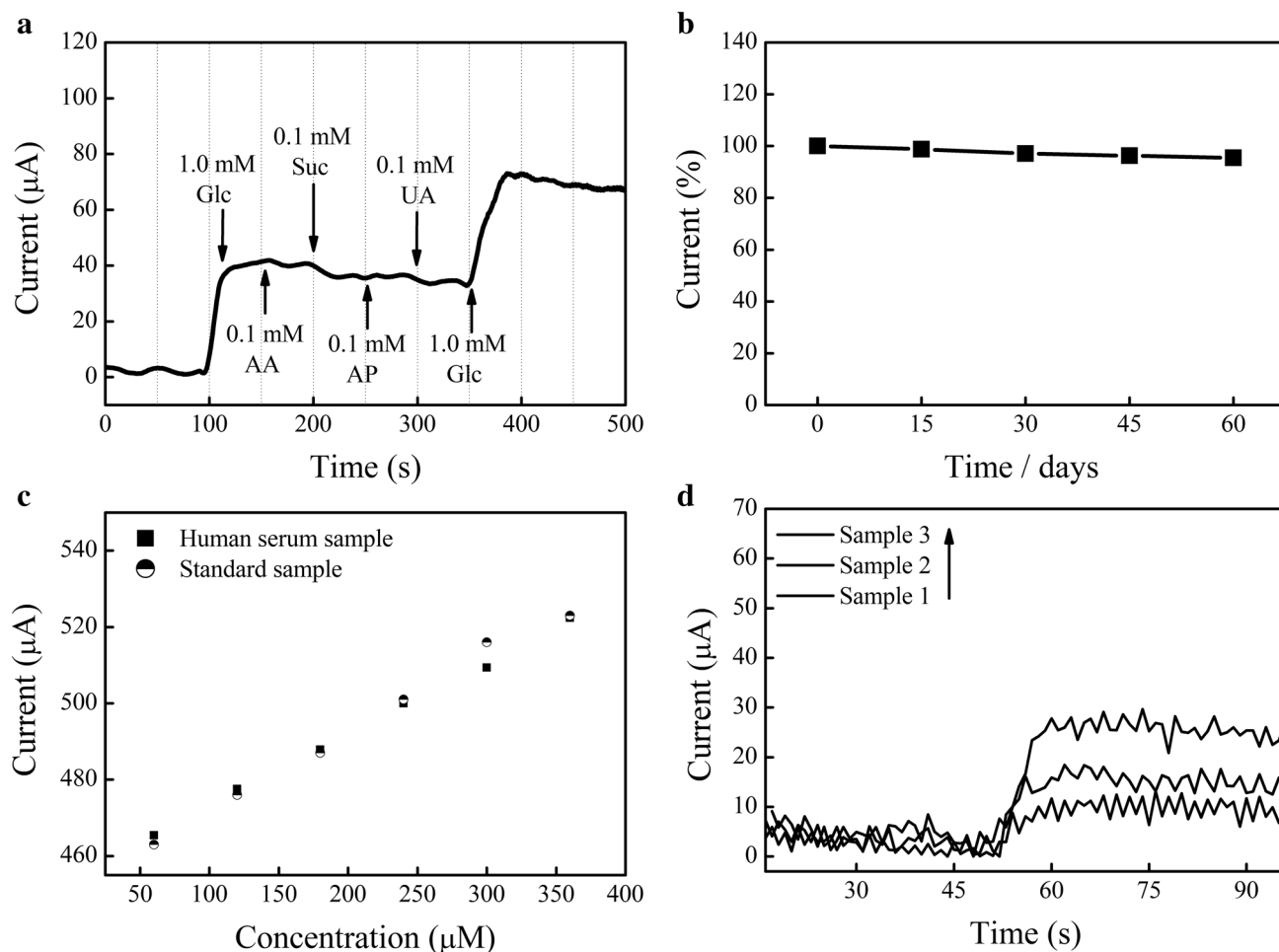
### 3.6 Glucose detection in blood serum samples

The Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F sensor's feasibility was further tested utilizing the same glucose concentrations in human blood serums, as well as a standard sample. The Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F sensor had a close current response, as illustrated in Fig. 7c, indicating that it might be used in real applications. Thereafter, the applicability of newly Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F sensor for real blood samples was examined by a commercial glucometer and then by our proposed sensor using amperometric measurements. I-t curves were recorded at 0.6 V (see

Fig. 7d) and the findings were gathered in Table 3. The proposed sensor gave us the recoveries varied from 93.27 to 103.60%. The results suggest that newly Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F sensor is recommended to glucose determination in real human blood.

## 4 Conclusions

For the first time, Ni(OH)<sub>2</sub> nanoparticles were successfully grown onto Inconel 625 foam via a simple and facile electrochemical route using CV method in an alkaline medium without addition of nickel salts. Electrochemical surface properties of Inconel 625 foam electrodes during the activation process were explained by CV method for the first time in real time using potassium ferricyanide as redox probe. Analytical performance of the prepared sensors was studied by cyclic voltammetry and amperometric measurements. As a result, the IN625 foam electrode was successfully modified, and its electrochemical properties were improved. The results show that the activation has a significant effect on



**Fig. 7** **a** Amperometric current–time of Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F sensor with stirred successive additions of 1 mM glucose and interfering species of 0.1 mM uric acid, 0.1 mM ascorbic acid, 0.1 mM sucrose and 0.1 mM acetaminophen, **b** Illustration of current–time of Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F sensor toward 1 mM glucose in 0.1 M NaOH for two months,

**c** Responses of Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F sensor to the same glucose concentrations in human blood sample and in a standard sample, **d** Amperometric current–time of Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F sensor in a stirred 0.1 M NaOH containing human blood serum at 0.6 V

**Table 3** Practicality of the newly amperometric sensor for detecting glucose in human blood serum samples

Samples	Concentration of glucose (mM)		Recovery (%)
	Proposed non-enzymatic method (mM)	Determined by a commercial glucometer (mM)	
1	3.72	3.47	93.27
2	7.77	8.05	103.60
3	24.03	24.28	101.04

the electrochemical surface properties of IN625 foam electrode by converting Ni into Ni(OH)<sub>2</sub>. The novel modified sensor, Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F, with optimum sensing potential of 0.6 V characterized by a large surface area, showed also the highest sensitivity of 5685  $\mu\text{A}\text{mM}^{-1}\text{cm}^{-2}$  over a wide

linear concentration range from 1  $\mu\text{M}$  to 10 mM, with faster response time < 2 s, as well as lowest detection limit (LOD) of 2  $\mu\text{M}$ . Therefore, the fabricated sensor, Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F, exhibited a fascinating selectivity in the vicinity of interfering species, high stability, and good reproducibility. In addition, the results revealed also good recoveries to glucose in human blood serum samples. Thus, the newly designed glucose sensor, Ni(OH)<sub>2</sub>/IN625F, with suitable performance and low cost could be used as a promising device for real sample analysis.

**Acknowledgements** The financial support within the General Direction of Scientific Research and Technology Development of the Algerian Ministry of Higher Education and Scientific Research is greatly acknowledged.



## Declarations

**Conflict of interest** The authors declare no competing financial interest.

## References

- Li H, Zhang L, Mao Y, Wen C, Zhao P (2019) A simple electrochemical route to access amorphous Co-Ni hydroxide for nonenzymatic glucose sensing. *Nanoscale Res Lett* 14:135. <https://doi.org/10.1186/s11671-019-2966-2>
- Ojani R, Raoof JB, Fathi S (2012) Nickel/poly(o-aminophenol) film prepared in presence of sodium dodecyl sulfate: application for electrocatalytic oxidation of carbohydrates. *J Chin Chem Soc* 59:788–792. <https://doi.org/10.1002/jccs.201100463>
- Wang Q, Zhang Y, Ye W, Wang C (2016) Ni(OH)<sub>2</sub>/MoS<sub>x</sub> nanocomposite electrodeposited on a flexible CNT/PI membrane as an electrochemical glucose sensor: the synergistic effect of Ni(OH)<sub>2</sub> and MoS<sub>x</sub>. *J Solid State Electrochem* 20:133–142. <https://doi.org/10.1007/s10008-015-3002-9>
- King H, Aubert RE, Herman WH (1998) Global burden of diabetes, 1995–2025: prevalence, numerical estimates, and projections. *Diabetes Care* 21:1414–1431. <https://doi.org/10.2337/diacare.21.9.1414>
- Zhe T, Sun X, Liu Y, Wang Q, Li F, Bu T, Jia P, Lu Q, Wang J, Wang L (2019) An integrated anode based on porous Ni/Cu(OH)<sub>2</sub> nanospheres for nonenzymatic glucose sensing. *Microchem J* 151:104197. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104197>
- Rungsawang T, Punrat E, Adkins J, Henry C, Chailapakul O (2016) Development of electrochemical paper-based glucose sensor using cellulose-4-aminophenylboronic acid-modified screen-printed carbon electrode. *Electroanalysis* 28:462–468. <https://doi.org/10.1002/elan.201500406>
- Naik KK, Ratha S, Rout CS (2016) Phase and shape dependent non-enzymatic glucose sensing properties of nickel molybdate. *Chemistry Select* 1:5187–5195. <https://doi.org/10.1002/slct.201600795>
- Klonoff DC (2012) Overview of fluorescence glucose sensing: a technology with a bright future. *J Diabetes Sci Technol* 6:1242–1250. <https://doi.org/10.1177/193229681200600602>
- Filip M, Vlassa M, Coman V, Halmagyi A (2016) Simultaneous determination of glucose, fructose, sucrose and sorbitol in the leaf and fruit peel of different apple cultivars by the HPLC–RI optimized method. *Food Chem* 199:653–659. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.12.060>
- Kremeskovter J, Wilson R (1995) Detection of glucose via electrochemiluminescence in a thin-layer cell with a planar optical waveguide. *Meas Sci Technol* 6:1325–1328. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/6/9/012>
- Morikawa MA, Kimizuka N (2002) New colorimetric detection of glucose by means of electron-accepting indicators: ligand substitution of [Fe(acac)<sub>3-n</sub>(phen)<sub>n</sub>]<sup>3+</sup> complexes triggered by electron transfer from glucose oxidase. *Chem Eur J* 8:5580–5584. [https://doi.org/10.1002/1521-3765\(20021216\)8:24%3c5580:AID-CHEM5580%3e3.0.CO;2-V](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20021216)8:24%3c5580:AID-CHEM5580%3e3.0.CO;2-V)
- Li HB, Zhao P (2019) Amorphous Ni-Co-Fe hydroxide nanospheres for the highly sensitive and selective non-enzymatic glucose sensor applications. *J Alloys Compd* 800:261–271. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.264>
- Liu B, Li Z (2019) Electrochemical treating of a smooth Cu-Ni-Zn surface into layered micro-chips of rice grain-like Cu/Ni(OH)<sub>2</sub> nanocomposites as a highly sensitive enzyme-free glucose sensor. *J Electroanal Chem* 855:113493. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113493>
- Wang L, Nie F, Zheng J (2013) Nickel hydroxide and intercalated graphene with ionic liquid nanocomposite modified electrode for sensing of glucose. *J Chin Chem Soc* 60:1062–1069. <https://doi.org/10.1002/jccs.201200587>
- Chelaghmia ML, Nacef M, Affoune AM, Pontie M, Derabla T (2018) Facile synthesis of Ni(OH)<sub>2</sub> modified disposable pencil graphite electrode and its application for highly sensitive non-enzymatic glucose sensor. *Electroanalysis* 30:1117–1124. <https://doi.org/10.1002/elan.201800002>
- Wang L, Lu X, Ye Y, Sun L, Song Y (2013) Nickel-cobalt nanostructures coated reduced graphene oxide nanocomposite electrode for nonenzymatic glucose biosensing. *Electrochim Acta* 114:484–493. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.125>
- Sim H, Kim JH, Lee SK, Song MJ, Yoon DH, Lim DS, Hong SI (2012) High-sensitivity non-enzymatic glucose biosensor based on Cu(OH)<sub>2</sub> nanoflower electrode covered with boron-doped nanocrystalline diamond layer. *Thin Solid Films* 520:7219–7223. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.08.011>
- Nacef M, Chelaghmia ML, Affoune AM, Pontie M (2019) Electrochemical investigation of glucose on a highly sensitive nickel-copper modified pencil graphite electrode. *Electroanalysis* 31:113–120. <https://doi.org/10.1002/elan.201800622>
- Boukharouba C, Nacef M, Chelaghmia ML, Kihal R, Drissi W, Fislis H, Affoune AM, Pontie M (2022) Dendritic Cu(OH)<sub>2</sub> nanostructures decorated pencil graphite electrode as a highly sensitive and selective impedimetric non-enzymatic glucose sensor in real human serum blood samples. *Monatsh Chemie* 153:171–181. <https://doi.org/10.1007/s00706-021-02883-8>
- Rinaldi AL, Sobral S, Carballo R (2017) Nickel hydroxide nanoparticles on screen printed electrodes as an impedimetric non-enzymatic glucose sensor. *Electroanalysis* 29:1961–1967. <https://doi.org/10.1002/elan.201700187>
- Marini S, Ben Mansour N, Hjiri M, Dhahri R, Mir El, Espiro LC, Bonavita A, Galvagno S, Neri G, Leonardi SG (2018) Non-enzymatic glucose sensor based on nickel/carbon composite. *Electroanalysis* 30:727–733. <https://doi.org/10.1002/elan.201700687>
- Chelaghmia ML, Nacef M, Fislis H, Affoune AM, Pontie M, Makhlouf A, Derabla T, Khelifi O, Aissat F (2020) Electrocatalytic performance of Pt-Ni nanoparticles supported on an activated graphite electrode for ethanol and 2-propanol oxidation. *RSC Adv* 10:36941–36948. <https://doi.org/10.1039/D0RA07331H>
- Wu X, Li F, Zhao C, Qian X (2018) One-step construction of hierarchical Ni(OH)<sub>2</sub>/RGO/Cu<sub>2</sub>O on Cu foil for ultra-sensitive non-enzymatic glucose and hydrogen peroxide detection. *Sens Actuators B Chem* 274:163–171. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.07.141>
- Yang D, Gao L, Yang JH (2017) Facile synthesis of ultrathin Ni(OH)<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>S hexagonal nanosheets hybrid for oxygen evolution reaction. *J Power Sources* 359:52–56. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.05.034>
- Liu P, Qin K, Wen S, Wang L, He F, Liu E, He C, Li CSJ, Li Q, Ma L, Zhao N (2018) In situ fabrication of Ni(OH)<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O nanosheets on nanoporous NiCu alloy for high performance supercapacitor. *Electrochim Acta* 283:970–978. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.07.007>
- Kung CW, Cheng YH, Ho KC (2014) Single layer of nickel hydroxide nanoparticles covered on a porous Ni foam and its application for highly sensitive non-enzymatic glucose, sensor. *Sens Actuators B* 204:159–166. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.07.102>
- Chelaghmia ML, Nacef M, Affoune AM (2012) Ethanol electrooxidation on activated graphite supported platinum-nickel in

- alkaline medium. *J Appl Electrochem* 42:819–826. <https://doi.org/10.1007/s10800-012-0440-2>
28. Mao W, He H, Ye Z, Huang J (2019) Three-dimensional graphene foam integrated with Ni(OH)<sub>2</sub> nanosheets as a hierarchical structure for non-enzymatic glucose sensing. *J Electroanal Chem* 832:275–283. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.11.016>
  29. Jia L, Wei X, Lv L, Zhang X, Duan X, Xu Y, Liu K, Wang J (2018) Electrodeposition of hydroxyapatite on nickel foam and further modification with conductive polyaniline for non-enzymatic glucose sensing. *Electrochim Acta* 280:315–322. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.05.130>
  30. Zhang Y, Zhao D, Zhu W, Zhang W, Yue Z, Wang J, Wang R, Zhang D, Wang J, Zhang G (2018) Engineering multistage nickel oxide rod-on-sheet nanoarrays on Ni foam: A superior catalytic electrode for ultrahigh-performance electrochemical sensing of glucose. *Sens Actuators B Chem* 255:416–423. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.08.078>
  31. Ramkumar KD, Abraham WS, Viyash V, Arivazhagan N, Rabel AM (2017) Investigations on the microstructure, tensile strength and high temperature corrosion behaviour of Inconel 625 and Inconel 718 dissimilar joints. *J Manuf Process* 25:306–322. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2016.12.018>
  32. Shakil M, Ahmad M, Tariq NH, Hasan BA, Akhter JI, Ahmed E, Mehmood M, Choudhry MA, Iqbal M (2014) Microstructure and hardness studies of electron beam welded Inconel 625 and stainless steel 304L. *Vacuum* 110:121–126. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2014.08.016>
  33. Carroll EB, Otis AR, Borgonia JP, Suh JO, Dillon PR, Shapiro AA, Hofmann DC, Liu ZK, Beese AM (2016) Functionally graded material of 304L stainless steel and inconel 625 fabricated by directed energy deposition: characterization and thermodynamic modeling. *Acta Mater* 108:46–54. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.02.019>
  34. Babu MS, Kiruba M, Dharuman N, Sundaravignesh S, Sankarapandian S, Prabu V, Berchmans LJ, Sreedhar G (2019) High-temperature oxidation and hot corrosion behavior of Er<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+Inconel 625 composite. *Ceram Int* 45:17620–17629. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.327>
  35. Urso M, Torrisi G, Boninelli S, Bongiorno C, Priolo F, Mirabella S (2019) Ni(OH)<sub>2</sub>@Ni core-shell nanochains as low-cost high-rate performance electrode for energy storage applications. *Sci Rep* 9:7736. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-44285-1>
  36. Wu MS, Sie YJ, Yang SB (2019) Hollow mesoporous nickel dendrites grown on porous nickel foam for electrochemical oxidation of urea. *Electrochim Acta* 304:131–137. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.02.100>
  37. Nacef M, Chelaghmia ML, Khelifi O, Pontié M, Djelaibia M, Guerfa R, Bertagna V, Vautrin-UI C, Aisset F, Affoune AM (2021) Electrodeposited Ni on pencil graphite electrode for glycerol electrooxidation in alkaline media. *Int J Hydrog Energy* 46:37670–37678. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.104>
  38. Veerasubramani GK, Krishnamoorthy K, Kim SJ (2016) Improved electrochemical performances of binder-free CoMoO<sub>4</sub> nanoplate arrays@Ni foam electrode using redox additive electrolyte. *J Power Sources* 306:378–386. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.12.034>
  39. Ferrari AGM, Foster CW, Kelly PJ, Brownson DAC, Banks CE (2018) Determination of the electrochemical area of screen-printed electrochemical sensing platforms. *Biosensors* 8:53. <https://doi.org/10.3390/bios8020053>
  40. Jafarian M, Forouzandeh F, Danaee I, Gopal F, Mahjani MG (2009) Electrocatalytic oxidation of glucose on Ni and NiCu alloy modified glassy carbon electrode. *J Solid State Electrochem* 13:1171–1179. <https://doi.org/10.1007/s10008-008-0632-1>
  41. Mathew M, Sandhyarani N (2013) A highly sensitive electrochemical glucose sensor structuring with nickel hydroxide and enzyme glucose oxidase. *Electrochim Acta* 108:274–280. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.07.010>
  42. Laviron E (1979) General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems. *J Electroanal Chem* 101:19–28. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(79\)80075-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(79)80075-3)
  43. Mao H, Cao Z, Guo X, Liu M, Sun D, Sun Z, Ge H, Zhang Y, Song XM (2019) Enhanced electrocatalytic performance for the oxidation of methanol by hierarchical NiS/Ni(OH)<sub>2</sub>@polypyrrole/graphene oxide nanosheets. *Appl Surf Sci* 471:355–367. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.188>
  44. Chelaghmia ML, Fisli H, Nacef M, Brownson DAC, Affoune AM, Satha H, Banks CE (2021) Disposable non-enzymatic electrochemical glucose sensors based upon screen-printed graphite macroelectrodes modified via a facile methodology with Ni, Cu, and Ni/Cu hydroxides are shown to accurately determine glucose in real human serum blood samples. *Anal Methods* 13:2812–2822. <https://doi.org/10.1039/D1AY00056J>
  45. Dong M, Hu H, Ding S, Wang C (2021) High-performance non-enzymatic glucose-sensing electrode fabricated by a-nickel hydroxide-reduced graphene oxide nanocomposite on nickel foam substrate. *J Mater Sci Mater Electron* 32:19327–19338. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-06451-y>
  46. Wang L, Xie Y, Wei C, Lu X, Li X, Song Y (2015) Hierarchical NiO superstructures/foam Ni electrode derived from Ni metal-organic framework flakes on foam Ni for glucose sensing. *Electrochim Acta* 174:846–852. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.06.086>
  47. Zhaoa Y, Gub G, Youa S, Jic R, Suota H, Zhaota C, Liu F (2015) Preparation of Ni(OH)<sub>2</sub> nanosheets on Ni foam via direct precipitation method for highly sensitive non-enzymatic glucose sensor. *RSC Adv* 5:53665–53670. <https://doi.org/10.1039/C5RA06664F>
  48. Xiao Q, Wang X, Huang S (2017) Facile synthesis of Ni(OH)<sub>2</sub> nanowires on nickel foam via one step low-temperature hydrothermal route for non-enzymatic glucose sensor. *Mater Lett* 198:19–22. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.03.172>
  49. Joa HJ, Shita A, Jhonc HS, Park SY (2020) Highly sensitive non-enzymatic wireless glucose sensor based on Ni–Co oxide nanoneedle-anchored polymer dots. *J Ind Eng Chem* 89:485–493. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.06.028>
  50. Lu W, Qin X, Asiri AM, Al-Youbi AO, Sun X (2013) Ni foam: a novel three-dimensional porous sensing platform for sensitive and selective nonenzymatic glucose detection. *Analyst* 138:417–420. <https://doi.org/10.1039/C2AN36138H>
  51. Huo H, Zhao Y, Xu C (2014) 3D Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> nanosheet arrays supported on Ni foam for high-performance supercapacitor and nonenzymatic glucose detection. *J Mater Chem A* 2:15111–15117. <https://doi.org/10.1039/C4TA02857K>
  52. Kumar S, Fu YP (2021) PANI/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite over ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Ni-foam, a bi-functional electrode as a supercapacitor and electrochemical glucose sensor. *Sustain Energy Fuels* 5:3987–4001. <https://doi.org/10.1039/D1SE00491C>
  53. Iwu KO, Lombardo A, Sanz R, Scire S, Mirabella S (2016) Facile synthesis of Ni nanofoam for flexible and low-cost non-enzymatic glucose sensing. *Sens Actuators B: Chem* 224:764–771. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.10.109>
  54. Wang X, Wang M, Feng S, He D, Jiang P (2020) Controlled synthesis of flower-like cobalt phosphate microsheet arrays supported on Ni foam as a highly efficient 3D integrated anode for non-enzymatic glucose sensing. *Inorg Chem Front* 7:108–116. <https://doi.org/10.1039/C9QI00948E>
  55. Xia K, Yang C, Chenb Y, Tianb L, Sub Y, Wang J, Li L (2017) 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. *Sens Actuators B* 240:979–987. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.09.077>
56. Guo Q, Zeng W, Li Y (2019) Highly sensitive non-enzymatic glucose sensor based on porous NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanowires grown on nickel foam. *Mater Lett* 256:126603. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126603>
57. Chandrasekaran NI, Matheswaran M (2019) A sensitive and selective non-enzymatic glucose sensor with hollow Ni-AlMn layered triple hydroxide nanocomposites modified Ni foam. *Sens Actuators B: Chem* 288:188–194. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.02.102>

**Publisher's Note** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Springer Nature or its licensor holds exclusive rights to this article under a publishing agreement with the author(s) or other rightsholder(s); author self-archiving of the accepted manuscript version of this article is solely governed by the terms of such publishing agreement and applicable law.



# Dendritic $\text{Cu}(\text{OH})_2$ nanostructures decorated pencil graphite electrode as a highly sensitive and selective impedimetric non-enzymatic glucose sensor in real human serum blood samples

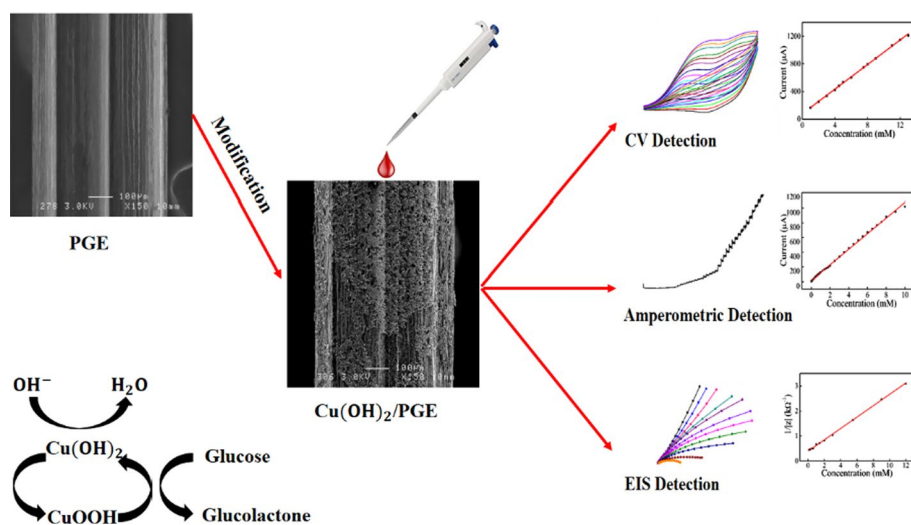
Chahira Boukharouba<sup>1</sup> · Mouna Nacef<sup>1</sup> · Mohamed Lyamine Chelaghmia<sup>1</sup> · Rafiaa Kihal<sup>1</sup> · Widad Drissi<sup>1</sup> · Hassina Fislil<sup>2</sup> · Abed Mohamed Affoune<sup>1</sup> · Maxime Pontié<sup>3</sup>

Received: 12 October 2021 / Accepted: 16 December 2021 / Published online: 5 January 2022  
© Springer-Verlag GmbH Austria, part of Springer Nature 2022

## Abstract

In this study, an effective and low price non-enzymatic electrochemical glucose sensor was easily elaborated through electrodeposition of highly uniform copper dendrites hydroxide onto pencil graphite electrode ( $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PGE}$ ). The obtained electrode was investigated by field-emission scanning electron microscopy, atomic force microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, X-ray diffraction, and FT-IR characterizations. The electrocatalytic properties of the modified electrode were investigated by cyclic voltammetry, amperometry, and electrochemical impedance spectroscopy techniques, which can be readily applied to determine glucose using the fabricated sensor, as the results after optimization revealed. Furthermore, a single frequency impedance method was applied for glucose determination as an alternative to conventional EIS methods. The fabricated  $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PGE}$  electrode exhibited a selective impedimetric response towards glucose over an exceptional linear range from 0.1 to 12 mM ( $R^2 = 0.999$ ) with a detection limit of 71.8  $\mu\text{M}$ . Finally,  $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PGE}$  was successfully applied to the assay of glucose in blood samples with unknown interferences.

## Graphical abstract



**Keywords** Copper dendrites · Non-enzymatic glucose sensor · Pencil graphite electrode · Electrochemical impedance spectroscopy

## Introduction

Recently, many scientists have taken a great interest in the detection of glucose, owing to the importance of its *in vivo* and *in vitro* determination in the food industry, pharmaceutical monitoring, and blood [1, 2]. Diabetes is a metabolic chronic disease caused by long-term high blood glucose levels, and often characterized by hyperglycemia. The blood glucose level of diabetic people ranges from 1.1 to 20 mM, while for healthy people it ranges from 3.6 to 7.5 mM. This disease can trigger several major complications, such as heart disease, kidney failure, blindness, nerve disorder, and chronic damage to vessels, etc. [3, 4]. With about 120 million affected people around the world, diabetes has become an incurable pathology that takes the lives of nearly 1 million people yearly [5, 6]. Due to its high impact on human life, there were many efforts conducted to develop accurate, fast, and reliable glucose sensors. Among the methods that were developed to provide an accurate diagnosis and clear data are fluorimetry approaches [7], electrochemiluminescence [8], HPLC [9], Raman spectroscopy [10], infrared spectroscopy [11], capacitive detection [12], and colorimetry [13]. However, the long-term use of these methods added to their high cost constitute an obstacle to their expansive usage.

The electrochemical sensor is considered to be among the most popular and effective glucose detection methods based on the direct catalytic oxidation of glucose, because it is simple, highly sensitive, and has a fast response period [14, 15]. Despite the meritorious features of the enzymatic glucose sensors, such as high sensitivity and selectivity, it still has some intrinsic defects that could reduce the enzymatic activity over time. These defects include difficulties to maintenance circumstances, and lack of long-term stability [16–18].

To address limitations of enzymatic glucose sensors, many researchers have focused on the use of nanostructured electrodes with improved surface area as well as various studies on electrocatalytic activities have been conducted on non-enzymatic glucose sensors [19–23]. The development of these sensors was directed towards the use of several nanomaterials, such as carbon based [24–27], noble metals [28–30], transition metals [31–33], and their oxides [34–38]. Among transition metals, copper-based nanomaterials were the most extensively promising ones due to their exceptional electrochemical properties, low toxicity, low cost, abundance, and an easy preparation. Copper is known for its high electrical conductivity. Hence, a special attention was paid over the last few years, to the development of copper modified electrodes for non-enzymatic glucose sensors [39].

Pencil graphite electrodes (PGEs) possess a lot of advantages like high electrochemical reactivity, market

availability, mechanical rigidity, disposable, costless, and could be easily modified [40–43]. Moreover, disposable electrodes, which are used only once, can surpass the regeneration limitations of other solid/hard electrodes. It was stated that PGEs provide a renewal surface that is quicker and more simplified than polishing procedures, common with solid electrodes [44]. In the majority of research reports, PGEs were utilized for the non-enzymatic glucose determination [45–47].

According to a literature review, non-enzymatic amperometric sensors have been widely used for the detection of glucose (Fig. S1). In recent years, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and in particular, the concept of single-frequency analysis was proposed as a transduction principle in the glucose sensors to study the analyte in lower concentrations, to evaluate the interfacial behaviour of electrode [48]. In this technique, at a fixed frequency, the impedance of the electrode/electrolyte interface is measured by AC impedance spectroscopy in low frequency range to establish the relationship between impedance values and glucose concentrations [48–50].

To the best of our knowledge, the use of impedimetric copper hydroxide-modified PGEs for non-enzymatic detection of glucose has not been yet applied in any study. It is with this in mind that a pencil graphite electrode modified by electrochemical deposition of copper hydroxide nanostructures, designated as  $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PGE}$ , is characterized and applied for the high-sensitive amperometric and impedimetric glucose determination in real human blood serum.

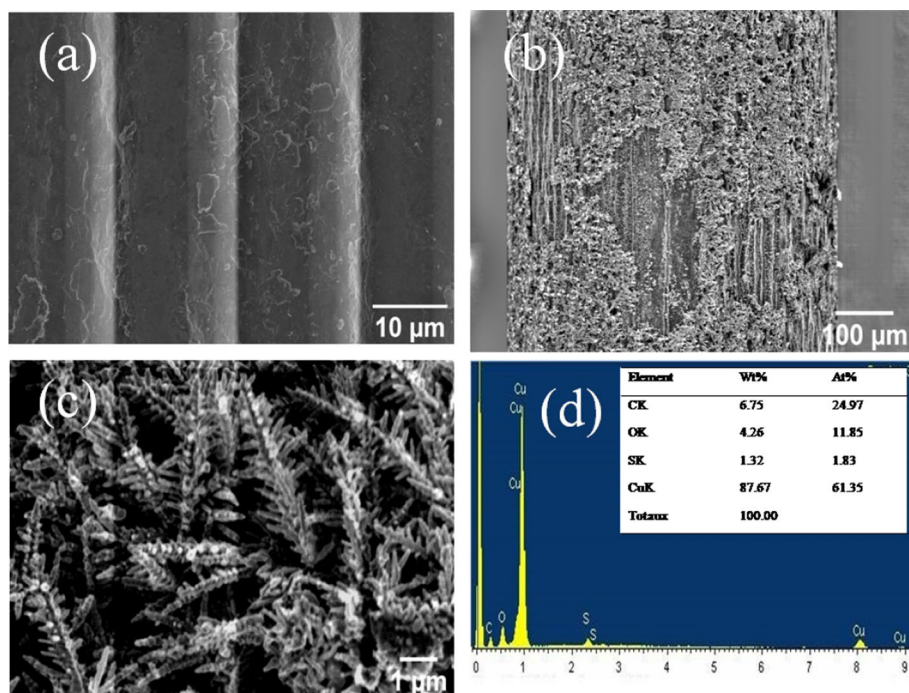
## Results and discussion

### Physical surface characterization

To examine the surface morphologies of unmodified PGE and  $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PGE}$  modified electrodes, field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) were recorded in Fig. 1. It can be seen that bare PGE displayed a flat surface and uneven structure (Fig. 1a). After copper electrodeposition, aggregates were densely grown on the PGE surface (Fig. 1b). The aggregates branched and transformed into a three-dimensional copper dendritic microstructure. The Cu dendrites grow in longitudinal and transverse directions, which largely increase the surface area of the material. (Fig. 1c). Figure 1d displays the EDX spectrum of the copper modified PGE, which disclosed a sign for copper, oxygen, sulfur, and carbon ions with an atomic weight of 87.67%, 4.26%, 1.32%, and 6.75%, respectively. The presence of the Cu peak shows the effective modification of Cu on PGE surfaces.

X-ray diffraction patterns of bare PGE and  $\text{Cu}/\text{PGE}$  were also recorded for further examination of the surface

**Fig. 1** FE-SEM images of **a** PGE and **b, c** Cu(OH)<sub>2</sub>/PGE at low and high magnification; **d** EDX spectrum of Cu(OH)<sub>2</sub>/PGE



structure. As shown in Fig. 2a, the peak at angular position 26.75°, corresponds to (002) cubic crystal face structure of graphite carbon. After Cu deposition on PGE surface, the latest diffraction peaks observed at angular positions  $2\theta = 43.83^\circ$ ,  $50.77^\circ$ , and  $74.35^\circ$  were attributed, respectively, to (111), (200), (220) fcc of the Cu structure. FT-IR was employed to further investigate the structure of the prepared materials. As illustrated in Fig. 2b, the FT-IR spectrum of the modified electrode exhibits relevant strong as well as, weaker defined peaks at 3555, 3478, 3413, 1617, 620, and 480  $\text{cm}^{-1}$  which were attributed to the free OH group, CuO–H, hydrogen bonded hydroxyl groups, bending mode of the hydroxyl group of water, and Cu–O–H bond, respectively [51–54].

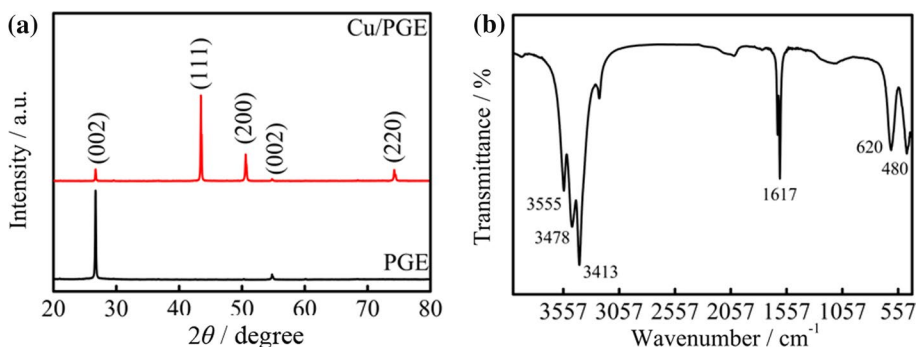
Moreover, atomic force microscopy (AFM) was applied to assess the surface topography of PGE before and after the electrodeposition of copper. Under the 2D and 3D AFM images of PGE and Cu/PGE, as described in Fig. 3a–d, the

modified electrode surface had a rough texture, with average roughness of 742 and 856 nm for PGE and Cu/PGE, respectively. Consequently, the large surface area of the modified electrode can provide much more catalytic active sites.

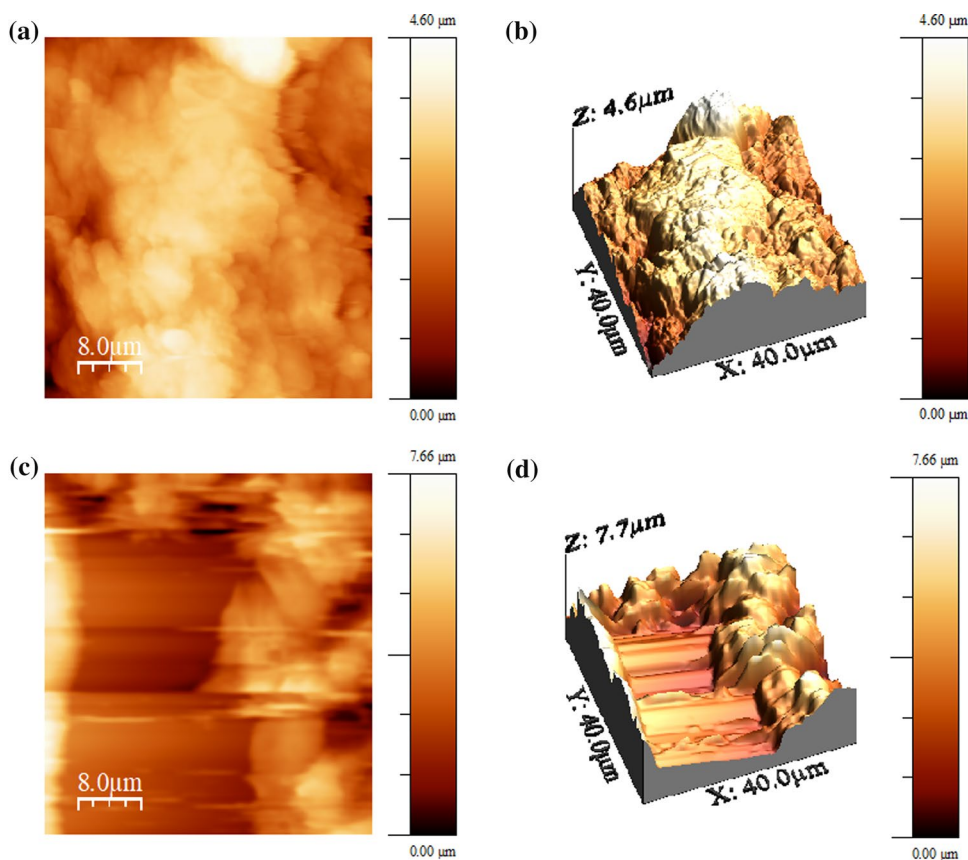
### Electrochemical characterization of the copper modified PGE electrode

In this work, cyclic voltammetry (CV) and EIS measurements were used to evaluate the performance of unmodified and modified electrodes in 5 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  solution containing 0.1 M KCl (Fig. 4a, b). The CV grams in Fig. 4a display that the potential peak separation between the anodic and cathodic peaks ( $\Delta E_p$ ) was slightly decreased to 120 mV at the modified Cu/PGE compared to 135 mV for unmodified PGE. Moreover, the ratio of the redox peak currents is about 0.96 and 1.42 for unmodified and modified PGE, respectively.

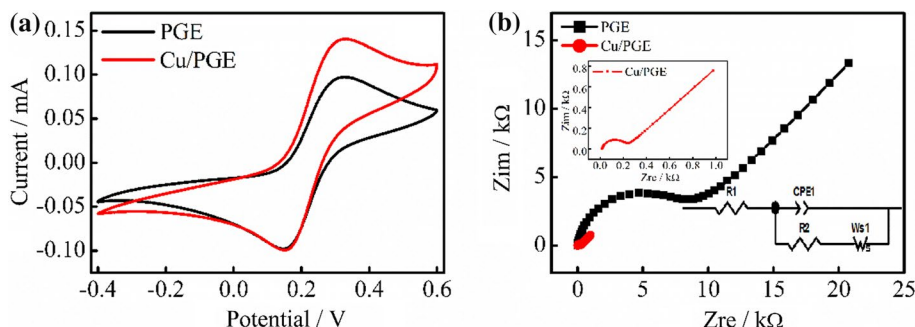
**Fig. 2** XRD patterns of unmodified and modified electrodes (a); FTIR spectrum of Cu(OH)<sub>2</sub>/PGE electrode (b)



**Fig. 3** 2D and 3D AFM images of **a, b** bare PGE and of **c, d** copper modified PGE



**Fig. 4** **a** CV curves and **b** Nyquist plots of the bare PGE and Cu/PGE. The insets show the Nyquist plot of the modified electrode and the equivalent circuit. The supporting electrolyte was 5 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  solution containing 0.1 M KCl



The smaller value of  $\Delta E_p$  and the higher redox peak currents obtained on the modified electrode indicate that the dendrite Cu electrode has high electrical conductivity and better electrochemical properties than the bare PGE electrode, which might be attributed to the 3D structure of dendrite Cu that provided a large surface area, leading to a large electrochemical surface area on the modified electrode.

Figure 4b shows the Nyquist diagram of unmodified and modified electrodes in the same ferricyanide solution (5 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  + 0.1 M KCl). EIS was done in the frequency range from 100 kHz to 0.1 Hz at the amplitude voltage of 10 mV. The impedance plots involve two parts; the first one is the semi-circular part which refers to the electron transfer

limited process at higher frequencies where the diameter corresponds to the electron transfer resistance ( $R_2$ ) which refers to the electron transfer process. The second one is the linear portion, which refers to the diffusion process at lower frequencies. The electrical equivalent circuit can describe the faradic impedance of the bare PGE and Cu/PGE. In the Randles equivalent circuit,  $R_1$ ,  $\text{CPE}_1$ ,  $R_2$ , and  $\text{WS}_1$  stand for solution resistance, constant phase element, charge transfer resistance, and Warburg element simulating, respectively (inset Fig. 4b). As illustrated in Fig. 4b, the bare PGE displayed a large semi-circle at higher frequencies ( $R_2 = 7921 \Omega$ ). It can be noticed that the Cu/PGE ( $R_2 = 203.8 \Omega$ ) is accompanied by a substantial decrease in the interfacial resistance, which indicates that



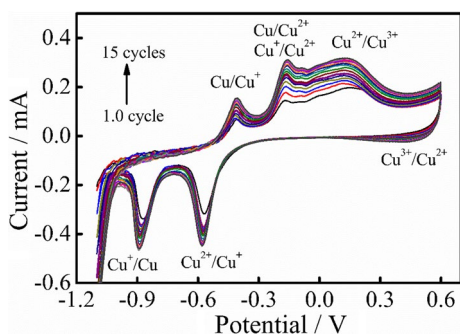
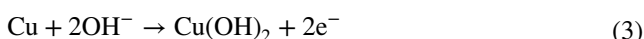
the PGE surface was successfully covered by copper and that the introduction of copper facilitates the electron transfer. In conclusion, the electrodeposition of the dendrite copper structure on PGE surface area enhanced the electron transfer rate considerably [55, 56].

The electrochemical surface areas of unmodified and modified electrodes were calculated from the slope of anodic peak current  $I_p$  versus square root of scan rate  $v^{1/2}$  curves (Fig. S2). Randles–Sevcik's equation was used to calculate surface areas, as follows [57, 58]:

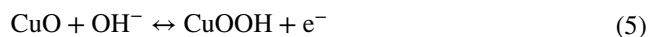
$$I_p = 0.436nFAC\sqrt{\frac{nFDv}{RT}} \quad (1)$$

where  $I_p$ ,  $C$ , and  $D$  are anodic peak current (A), bulk concentration (mol cm<sup>-3</sup>), and diffusion coefficient (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) respectively. The obtained results were 0.07 and 0.10 cm<sup>2</sup> for PGE and Cu/PGE surface areas, respectively (an increase of 30%). Hence, the dendrite Cu structure enhanced the proposed electrode surface area.

Before studying the electrochemical behaviour of the prepared electrode, Cu/PGE was firstly activated by CV in 0.1 M NaOH solution under the potential range from -1.1 to 0.6 V for 15 cycles at 50 mV s<sup>-1</sup> (Fig. 5). It can be seen that several anodic and cathodic peaks appeared in the cyclic voltammograms of the Cu/PGE electrode, among which the oxidation peaks at -0.412, -0.176, and 0.160 V that indicate the oxidation of Cu(0) to Cu(I), Cu(I) to Cu(II), and Cu(II) to Cu(III), respectively. The reduction peaks at 0.48, -0.56 and -0.86 V are related to the transition of Cu(III) to Cu(II), Cu(II) to Cu(I), and Cu(I) to Cu(0), respectively. Reactions mechanism is respectively as follows [59, 60]:



**Fig. 5** Cyclic voltammograms of the Cu(OH)<sub>2</sub>/PGE obtained from an alkaline solution at a scan rate of 50 mV s<sup>-1</sup> for successive cycling from 1 to 15 cycles



All changes observed in CVs indicate that the formation of copperoxy-hydroxide onto the surface area of PGE was perfectly successful.

Furthermore, the electrochemical behaviour of the Cu(OH)<sub>2</sub>/PGE was studied by cycling potential from -0.3 to 0.8 V in 0.1 M NaOH solution at various scan rates (Fig. S3a). The redox peak currents increase continuously with the increase of the scan rate from 10 to 1000 mV s<sup>-1</sup> while the anodic and cathodic peak potentials have a slight positive and negative shifts, respectively. In addition, it can be observed that the oxidation peak current ( $I_{pa}$ ) and the reduction peak current ( $I_{pc}$ ) increase linearly with the square root of the scan rate, suggesting a diffusion controlled redox process (Fig. S3b) with the linear regression Eqs. (6) and (7) [61]:

$$I_{pa}/\text{mA} = 0.0271v^{1/2}/(\text{V/s})^{1/2} - 0.1098, R^2 = 0.998 \quad (6)$$

$$I_{pc}/\text{mA} = -0.0255v^{1/2}/(\text{V/s})^{1/2} + 0.0979, R^2 = 0.998 \quad (7)$$

### Electrocatalytic oxidation of glucose

CV and EIS were both performed to explore the electrochemical behaviour of the unmodified and modified electrodes in the absence and the presence of 1.0 mM glucose in 0.1 M NaOH solution at a scan rate of 50 mV s<sup>-1</sup>. The CVs voltammograms of the unmodified PGE are depicted in the inset of Fig. 6a. It can be seen that no redox peaks appear and there are no changes in current upon adding 1.0 mM glucose in the voltammogram which reflects an insensitivity to glucose which can be explained by the free electrode in metallic impurities.

However, the CVs grams of Cu(OH)<sub>2</sub>/PGE in 0.1 M NaOH solution in the absence and the presence of 1.0 mM glucose; illustrated in Fig. 6a. No detectable current was observed in the absence of glucose. After the addition of 1.0 mM glucose, the oxidation peak current increased, and the cathodic peak current decreased, indicating the excellent catalytic activity the proposed electrode towards glucose oxidation reaction.

Therefore, the redox couple Cu(II)/Cu(III) is responsible of for the conversion of glucose to glucolactone according to the following reaction [62].

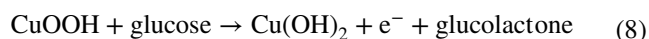
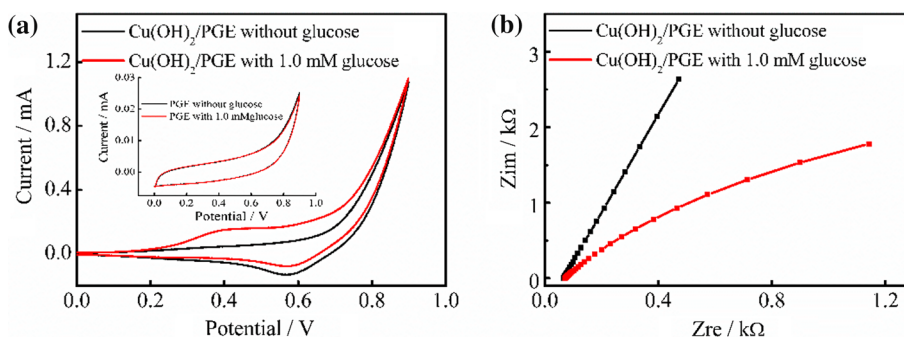


Figure 6b illustrates the Nyquist plots of the proposed electrode Cu(OH)<sub>2</sub>/PGE prepared under the same conditions as CV. This figure reveals clearly the effect of glucose addition to the alkaline solution in the modification of Nyquist

**Fig. 6**  $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PGE}$  CVs response (a) and Nyquist plots in the absence and presence of 1.0 mM glucose in 0.1 M NaOH solution at  $50 \text{ mV s}^{-1}$  (b). Inset: CVs response of the unmodified in the absence and presence of 1.0 mM glucose in 0.1 M NaOH solution at  $50 \text{ mV s}^{-1}$



plots. From a quasi linear curve of sole electrolyte solution, we observe a curved shape when adding glucose (0.1 M), suggesting the decrease in the charge transfer resistance.

This electrocatalytic activity was ascribed to both the excellent catalytic property of  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  and the high surface area provided by the 3D dendrite structure of the electrodeposited Cu. In addition to investigate the effect of different scan rates on the electrocatalytic oxidation behaviour of the prepared electrode, the CV technique was carried out in 0.1 M NaOH aqueous solution with the addition of 1.0 mM glucose at various scan rates ( $10\text{--}1000 \text{ mV s}^{-1}$ ). Fig. S4a shows that the redox peak currents and peak potentials of the CV curves increase considerably as the scan rates increase, suggesting a quasi-reversible electron transfer reaction. Figure S4b indicates that the redox peak current is linear with the square root of the scan rate according to the following linear regression Eqs. (9) and (10):

$$I_{\text{pa}}/\text{mA} = 0.0372v^{1/2}/(\text{V/s})^{1/2} - 0.1048, R^2 = 0.998 \quad (9)$$

$$I_{\text{pc}}/\text{mA} = -0.0268v^{1/2}/(\text{V/s})^{1/2} + 0.111, R^2 = 0.994 \quad (10)$$

These outcomes demonstrate that the electrooxidation reaction of glucose was controlled by a typical diffusion-controlled process [63, 64].

To get more information the modified electrode for non-enzymatic glucose sensing application, cyclic voltammetry, amperometry and electrochemical impedance spectroscopy were all used.

Figure 7a illustrates typical CVs curves of the  $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PGE}$  upon successive additions of glucose concentrations from 0.1 to 13 mM in 0.1 NaOH solution. The CVs curves and the Nyquist diagrams of the same electrode for lower and medium glucose concentration are demonstrated in Fig. S5.

It is found that the increase in the glucose concentration is accompanied by an increase in the anodic current, shifting the anodic peak current towards more positive values (see Fig. 7b). Furthermore, peak current densities increased simultaneously with a linear calibration Eq. (11).

$$I_{\text{pa}}/\mu\text{A} = 88.926C_{\text{GL}}/\text{mM} + 79.24, R^2 = 0.999 \quad (11)$$

The limit of detection (LOD) and the sensitivity of the modified electrode were calculated to be  $0.48 \mu\text{M}$  ( $S/N=3$ ) and  $889.26 \mu\text{A mM}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ , respectively. Hence,  $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PGE}$  has a remarkable electrocatalytic oxidation impact on glucose detection.

Before analysing the amperometric sensing of glucose on the copper modified electrode, the amperometric response of the  $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PGE}$  upon the successive addition of 0.5 mM of glucose in 0.1 M NaOH solution was recorded at various potentials (see Fig. S6). It has been observed that the response currents rise gradually with the increase of working potential. However, the current intensity from 0.65 to 0.75 V has higher fluctuation, and lower stability than that of 0.55 V, and the higher applied potential could oxidize many interfering species in the blood [56, 61]. So 0.55 V was then chosen as the optimal detection potential.

To determine the sensitivity, the detection limit, and linear range of the proposed sensor, the amperometric glucose detection was realized by consecutive addition of various glucose concentrations from 0.001 to 10 mM, in 0.1 M NaOH solution at the applied potential of 0.55 V and under continuous stirring. As a result, the current response of  $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PGE}$  sensor increased by increasing the glucose concentration (Fig. 7c), providing a linear relationship relying on the two variables. Figure 7d was used to determine the sensitivity and linear range of  $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PGE}$  for glucose detection. The modified glucose sensor shows excellent linearity in the range from 0.001 to 10 mM ( $R^2=0.998$ ) with the regression Eq. (12).

$$I_{\text{pa}}/\mu\text{A} = 106.465C_{\text{GL}}/\text{mM} + 14.063, R^2 = 0.998 \quad (12)$$

The sensitivity was found to be  $1064.7 \mu\text{A mM}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  and the detection limit was  $0.2 \mu\text{M}$ . The Cu II and Cu III redox couple electrocatalytic effect and surface roughness are responsible for increasing the sensitivity of the proposed electrode. Also, the direct growth of  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  on the PGE, without the use of any binder, is considered as significant advantage of the modifying electrode.

**Fig. 7** CV curves (a) and corresponding calibration curve (b) of modified electrode upon successive additions of glucose (1, 2, 3, 4, 4.5, 5, 6, 7.5, 8, 9, 11, 12, 13 mM) in an alkaline medium. Amperometric response of the same electrode at different glucose concentrations (c) and the relationship between the current response and glucose concentration (d). Nyquist plots (e) and a calibration curve of the Cu(OH)<sub>2</sub>/PGE (f) upon consecutive additions of glucose in an alkaline medium 0.1 M NaOH

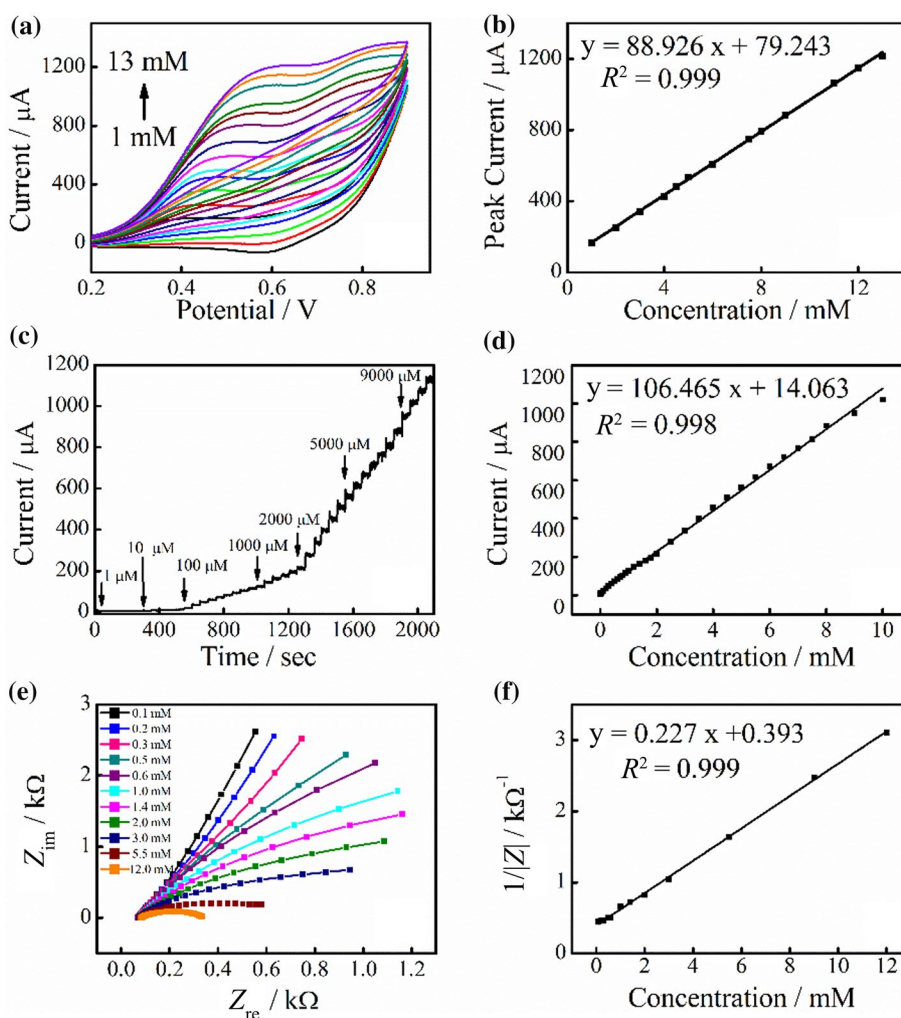


Table S1 contains the electrocatalytic performance of Cu(OH)<sub>2</sub>/PGE electrode and other enzyme-free glucose sensors as mentioned in literature [3, 8, 35, 39, 65–67]. Apart from the observation that the applied potential in this work, is the same or very close to those used in the selected studies, the modified electrode has wider linear range and lower LOD than other copper-based sensors. Also, the sensitivity of the Cu(OH)<sub>2</sub> glucose sensor is much higher than most of these nanostructured sensors cited in the Table S1.

As the third method applied here, the analytical response of the glucose sensor was evaluated by the EIS technique. Figure 7e shows the Nyquist diagrams of Cu(OH)<sub>2</sub>/PGE for selected glucose concentrations to alleviate the figure. The whole curves related to each glucose concentration are gathered in Fig. S4. As stated above, glucose incorporation into sodium hydroxide solution makes a significant change in the Nyquist plot. Furthermore, it can be seen from higher glucose concentrations, that  $Z_{im}$  versus  $Z_{re}$  graph is depicted by a depressed semicircle in the

low frequency zone. When glucose concentration increases from 0.1 to 12 mM in the alkaline solutions, the semicircles diameter decreases gradually, which support that the charge transfer resistance declines [48–50].

A single-frequency impedance is suggested to evaluate the performance of the obtained electrode at 0.125 Hz. Figure 7f illustrates the calibration curve of  $1/|Z|$  vs. glucose concentrations. The linear calibration curve was obtained for Cu(OH)<sub>2</sub>/PGE electrode in the concentration range of 0.1–12 mM ( $R^2 = 0.999$ ). The limit of detection and the sensitivity were calculated to be  $0.227 \text{ k}\Omega^{-1} \text{ mM}^{-1}$  and  $71.8 \text{ }\mu\text{M}$ , respectively. Compared with other reported research (Table 1), as an obtained electrode which is used as a new impedimetric sensor, shows higher sensibility, a lower limit of detection and a wider linear range.

The comparison of the obtained results reveals that EIS gives a wider linear range for glucose determination. Nevertheless, the amperometric technique provides the highest sensitivity and the lower limit of detection.



**Table 1** The Cu(OH)<sub>2</sub>/PGE electrode as an impedimetric non-enzymatic glucose sensor in comparison with previous literature reports

Electrode	Sensitivity	Linear range /mM	LOD / $\mu$ M	Ref
MIP@Ni foam <sup>a</sup>	–	10–55	–	[2]
EANi(OH) <sub>2</sub> <sup>b</sup>	0.484 k $\Omega$ /mM	0.1–2	370	[48]
Ni(OH) <sub>2</sub> /SPE <sup>c</sup>	0.137 k $\Omega$ <sup>-1</sup> /mM	0.1–2	315	[49]
Ni(OH) <sub>2</sub> /SPE <sup>d</sup>	0.168 k $\Omega$ <sup>-1</sup> /mM	0.1–4	53	[50]
Cu(OH) <sub>2</sub> /SPE <sup>e</sup>	0.475 k $\Omega$ <sup>-1</sup> /mM	0.2–10	51	[50]
Ni(OH) <sub>2</sub> /Cu(OH) <sub>2</sub> /SPE <sup>f</sup>	0.705 k $\Omega$ <sup>-1</sup> /mM	0.1–5	40	[50]
FTO/Nano-NiO/GOx <sup>g</sup>	4.45 k $\Omega$ /mM	0.2–4	24	[70]
Ni(OH) <sub>2</sub> /AuNp/SPE <sup>h</sup>	0.073 k $\Omega$ <sup>-1</sup> /mM	0.1–2	40	[71]
TiO <sub>2</sub> /APTES@CG/GOx <sup>i</sup>	–	0.05–1	24	[72]
FTO/Nano-CuO/Chitosan/GOx <sup>j</sup>	0.261 k $\Omega$ /mM	0.2–15	27	[73]
Cu(OH) <sub>2</sub> /PGE	0.227 k $\Omega$ <sup>-1</sup> /mM	0.1–12	71.8	This work

<sup>a</sup>Molecularly imprinted polymers (MIPs) modified porous Ni foam

<sup>b</sup>Gold electrode modified by thin films of nickel hydroxide

<sup>c</sup>Nickel hydroxide nanoparticles (Ni(OH)<sub>2</sub>) onto a screen-printed electrode (SPE)

<sup>d</sup>Nickel hydroxide Ni(OH)<sub>2</sub> modified screen-printed graphite macroelectrode (SPE)

<sup>e</sup>Copper hydroxide Cu(OH)<sub>2</sub> modified screen-printed graphite macroelectrode (SPE)

<sup>f</sup>Copper hydroxide Cu(OH)<sub>2</sub> modified screen-printed graphite macroelectrode (SPE), nickel hydroxide Ni(OH)<sub>2</sub> modified Cu(OH)<sub>2</sub>/SPE

<sup>g</sup>Nanostructured nickel oxide (Nano-NiO) modified F-doped SnO<sub>2</sub> conducting glass (FTO) glucose oxidase enzyme (GOx) modified FTO/Nano-NiO

<sup>h</sup>Gold nanoparticles (AuNp) modified screen-printed electrodes (SPE), nickel hydroxide (Ni(OH)<sub>2</sub>) modified AuNp/SPE

<sup>i</sup>Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) modified with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) TiO<sub>2</sub>/APTES cross-linked with carboxylic graphene (CG) glucose oxidase (GOx) added to TiO<sub>2</sub>/APTES@CG

<sup>j</sup>Nanostructured copper oxide (Nano-CuO) sputtered on the fluorinated-tin oxide (FTO) layer glucose oxidase (GOx) was mixed with the chitosan Chitosan/GOx was deposited on FTO/Nano-CuO

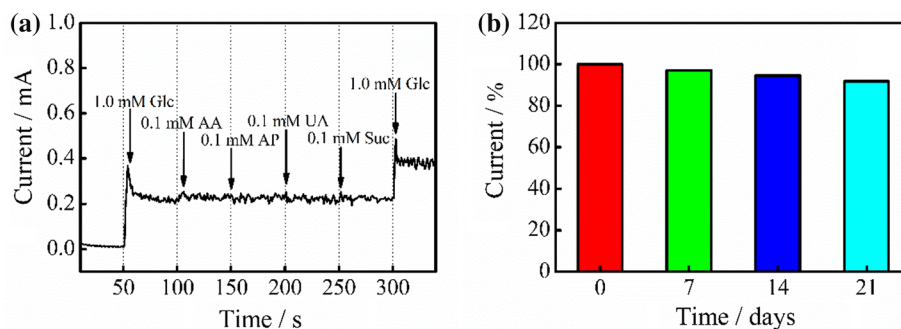
## Anti-interference and stability of Cu(OH)<sub>2</sub>/PGE

The anti-interference and stability study were conducted using the amperometric technique. In fact, besides glucose, there are major interfering substances that naturally co-exist in human blood serum, such as uric acid, ascorbic acid, acetaminophen, and sucrose. The concentration of glucose is 30 times higher than that of these substances in human blood serum [68, 69]. The oxidation current obtained from an interfering substance like uric acid, ascorbic acid, acetaminophen, and sucrose, was measured to perform the selectivity analysis. The interference studies were carried

out on Cu(OH)<sub>2</sub>/PGE modified electrode by successive injection of 1.0 mM of glucose, 0.1 mM of AA, 0.1 mM of AP, 0.1 mM of UA, and 0.1 mM of Suc in 0.1 M NaOH solution at 0.55 V. It can be seen in Fig. 8a that the response current of interfering species is very low even negligible when compared with that of glucose. Thus, the Cu(OH)<sub>2</sub>/PGE electrode has an exceptional selectivity and excellent anti-interference performance.

On the other hand, cyclic voltammetry was used to investigate the prepared sensor stability at various storage periods (21 days) under optimum conditions. From Fig. 8b it is noticed that the current decreases slowly (7%) which

**Fig. 8** **a** Current response curves of the modified electrode after injection of 1 mM of glucose and interfering species in alkaline solution at 0.55 V. **b** Stability of the Cu(OH)<sub>2</sub>/PGE stored under optimum conditions for 21 days using 0.5 mM of glucose in 0.1 M NaOH



demonstrate that the proposed Cu(OH)<sub>2</sub>/PGE sensor has good stability.

### Detection of glucose in human blood serum

To assess the commercial reliability and applicability of the developed electrochemical glucose sensor, the glucose level in the human blood serum samples was analyzed by a commercial glucometer and then by our sensor using impedimetric measurements. As shown in Table 2, the non-enzymatic glucose sensor displays recoveries in the range of 99.24–104.57% showing excellent practicability in the determination of glucose in real serum samples.

### Conclusion

A novel dendritic Cu(OH)<sub>2</sub>/PGE as impedimetric non-enzymatic glucose sensor was successfully elaborated by an effective, low and fast two steps electrochemical method. The glucose sensing application of the proposed electrode was investigated by cyclic voltammetry, amperometry, and electrochemical impedance spectroscopy. The results demonstrate that Cu(OH)<sub>2</sub>/PGE sensor provides a good level of sensitivity, linear range, and limit of detection. Also, the designed impedimetric Cu(OH)<sub>2</sub>/PGE was successfully applied to detect glucose in human serum with highly accuracy. For all of these reasons, we believe that obtained sensor can be used as a potential candidate for routine analysis and determination of glucose.

### Experimental

All chemicals involved in this work were used without further purification and had an analytical grade. Copper sulfate pentahydrate (CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O), sodium hydroxide, (NaOH), and sodium sulfate (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) were obtained from Sigma-Aldrich. While potassium hexacyanoferrate (K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>) and (K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>), D(+)-glucose, uric acid (UA), L-ascorbic acid (AA), acetaminophen (AP), sucrose (Suc) were procured from Fluka. All solutions were prepared with distilled water (DI). Human serum samples were obtained from the local hospital.

A potentiostat (Versa STAT 3, Princeton Applied Research, AMETEK, USA) was used to perform electrochemical experiments. A three-electrode electrolytic cell was employed for all electrochemical measurements; saturated calomel electrode (SCE) was used as the reference electrode (3.5 M KCl), unmodified and modified electrodes were the working electrode and platinum wire was set as the counter electrode. All potentials were quoted in respect to the SCE electrode. A Rotring pencil (model T, 2B, 0.7 mm diameter) was purchased from Rotring (Germany). The PGE has been prepared by cutting the leads into 6 cm long sticks and 2 mm was dipped in electrolyte, the geometric surface area was calculated and estimated to be 0.047 cm<sup>2</sup>.

Atomic force microscopy (AFM) (BRUKER, Germany), field emission scanning electron microscope (FE-SEM) (JEOL, 6301F, Japan) and energy-dispersive X-ray analyzer (EDX) measurements were used to examine the morphological features. X-ray diffraction pattern analysis (XRD) (Bruker D8 Discover spectrometer) and Fourier Transform Infrared (FT-IR) (Perkin Elmer in the wavelength range of 4000 to 500 cm<sup>-1</sup>) measurements were used to analyse the structure of the proposed sensor.

### Preparation of the modified electrode

After subsequent sonication for 2 min in DI, and acetone, bare PGE was kept at room temperature till use. A solution of CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 0.2 M and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.2 M (pH 3.5) was used for electrochemical deposition of copper onto the working electrode to get Cu/PGE. Copper electrodeposition was carried out by applying a potential between -0.3 and -0.5 V at a fixed scan rate of 50 mV s<sup>-1</sup> for 6 cycles at 45 °C in the above described solution. After that, the prepared electrode was washed, dried in the air. Lastly, the modified electrode was transformed into Cu(OH)<sub>2</sub>/PGE using multiple scan cyclic voltammetry between -1.1 V and 0.6 V in an alkaline medium (NaOH, 0.1 M) for 15 cycles at 50 mV s<sup>-1</sup>.

### Electrochemical studies

The bare PGE and Cu(OH)<sub>2</sub>/PGE electrodes were investigated as a glucose sensors in 0.1 M NaOH solution. CV measurements were carried out in the potential range between 0 and 0.9 V, acquired at a fixed scan rate of

**Table 2** Determination of glucose in blood serum samples

Samples	Concentration of glucose/mM		Recovery /%	Added glucose / mM	Found glucose / mM	Recovery/%
	This sensor	Determined by a commercial glucometer				
1	4.18	4.13	101.21	2.00	6.11	101.1
2	7.55	7.22	104.57	2.00	9.42	101.3
3	10.49	10.57	99.24	2.00	12.15	102.7

50 mV s<sup>-1</sup> in alkaline medium. Amperometry measurements at various concentrations of glucose were performed at a potential 0.55 V in the stirred alkaline medium. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) as a highly sensitive and effective technique was used to determine the performance of the fabricated glucose sensor. The working potential was optimized at +0.35 V and the frequency range was varied from 100 kHz to 0.1 Hz. To investigate Cu(OH)<sub>2</sub>/PGE sensor, module (|Z|) of complex impedance was analysed at 0.125 Hz. The interference studies were carried out on Cu(OH)<sub>2</sub> modified electrode by successive injection of 1 mM of glucose (Glc), 0.1 mM of ascorbic acid (AA), 0.1 mM of acetaminophen (AP), 0.1 mM of uric acid (UA), and 0.1 mM of sucrose (Suc) in 0.1 M NaOH solution at 0.55 V. The amperometric current obtained from an interfering substance was measured to perform the selectivity analysis. Also, the cyclic voltammetry was used to investigate the storage stability of the prepared sensor at various storage periods (21 days). All experiments were run at room temperature except the electrodeposition of copper which was performed at 45 °C.

**Supplementary Information** The online version contains supplementary material available at <https://doi.org/10.1007/s00706-021-02883-8>.

**Acknowledgements** We are very grateful to the financial support within the General Direction of Scientific Research and Technology Development of the Algerian ministry of higher education and scientific research.

## References

- Amirzadeh Z, Javadpour S, Shariat MH, Knibbe R (2018) *Synth Met* 245:160
- Li X, Niu XH, Wu HY, Meng SC, Zhang WC, Pan JM, Qiu FX (2017) *Electroanalysis* 29:1243
- Vinoth V, Shergilin TD, Asiri AM, Wu JJ, Anandan S (2018) *Mater Sci Semicond Process* 82:31
- Liu W, Chai G, Zhao X, Dai Y, Qi Y (2020) *Sens Actuators B* 321:128485
- Chen H, Sun P, Qiu M, Jiang M, Zhao J, Han D, Niu L, Cui G (2019) *J Electroanal Chem* 841:119
- Huang KJ, Wang L, Li J, Gan T, Liu YM (2013) *Measurement* 46:378
- Mai LNT, Tran TH, Bui QB, Nhac-Vu HT (2019) *Colloids Surf A* 582:123936
- Zhao Y, Bo X, Guo L (2015) *Electrochim Acta* 176:1272
- Zhang S, Li C, Zhou G, Che G, You J, Suo Y (2013) *Carbohydr Polym* 97:794
- Barone PW, Parker RS, Strano MS (2005) *Anal Chem* 77:7556
- Petibois C, Rigalleau V, Melin AM, Perromat A, Cazorla G, Gin H, Déléris G (1999) *Clin Chem* 45:1530
- Cheng Z, Wang E, Yang X (2001) *Biosens Bioelectron* 16:179
- Morris NA, Cardosi MF, Birch BJ, Turner APF (1992) *Electroanalysis* 4:1
- Ju L, Wu G, Lu B, Li X, Wu H, Liu A (2016) *Electroanalysis* 28:2543
- Crapnell RD, Street RJ, Ferreira-Silva V, Down MP, Peeters M, Banks CE (2021) *Anal Chem* 93:13235
- Jeong H, Kwac LK, Hong CG, Kim HG (2021) *Mater Sci Eng, C* 118:111510
- Esmaeeli A, Ghaffarinejad A, Zahedi A, Vahidi O (2018) *Sens Actuators B* 266:294
- Evans RG, Banks CE, Compton RG (2004) *Analyst* 129:428
- Zhuang Z, Su X, Yuan H, Sun Q, Xiao D, Choi MMF (2008) *Analyst* 133:126
- Tian K, Prestgard M, Tiwari A (2014) *Mater Sci Eng C* 41:100
- Zheng W, Li Y, Hu L, Lee LYS (2019) *Sens Actuators B* 282:187
- Zheng W, Hu L, Lee LYS, Wong KY (2016) *Electroanal Chem* 781:155
- Wang X, Zhang Y, Banks CE, Chen Q, Ji X (2010) *Colloids Surf B* 78:363
- Hao L, Li SS, Wang J, Tan Y, Bai L, Liu A (2020) *J Electroanal Chem* 878:114602
- FabriceRolandBako Y, Tapsoba I, Pontie M, Chelaghmia ML (2018) *Int J Electrochem Sci* 13:8056
- Chelaghmia ML, Nacef M, Fislil H, Affoune AM, Pontié M, Makhlof A, Derabla T, Khelifi O, Aissat F (2020) *RSC Adv* 10:36941
- Chelaghmia ML, Nacef M, Affoune AM (2012) *J Appl Electrochem* 42:819
- Cui HF, Ye JS, Zhang WD, Li CM, Luong JHT, Sheu FS (2007) *Anal Chim Acta* 594:175
- Ryun J, Kim K, Kim HS, Hahn HT, Lashmore D (2010) *Biosens Bioelectron* 26:602
- Cherevko S, Chung CH (2009) *Sens Actuators B* 142:216
- Wu HX, Cao WM, Li Y, Liu G, Wen Y, Yang HF, Yang SP (2010) *Electrochim Acta* 55:3734
- Tang J, Wei L, He S, Li J, Nan D, Ma L, Shen W, Kang F, Lv R, Huang Z (2021) *Materials* 14:5067
- Riman D, Bartosova Z, Halouzka V, Vacek J, Jirovsky D, Hrbac J (2015) *RSC Adv* 5:31245
- Yuan G, Yu S, Jie J, Wang C, Li Q, Pang H (2020) *Chin Chem Lett* 31:1941
- Luo S, Su F, Liu C, Li J, Liu R, Xiao Y, Li Y, Liu X, Cai Q (2011) *Talanta* 86:157
- Yang P, Wang X, Ge C, Fu X, Liu XY, Chai H, Guo X, Yao HC, Zhang YX, Chen K (2019) *Appl Surf Sci* 494:484
- Yang YJ, Li W, Chen X (2012) *Electrochem* 16:2877
- Li C, Yamahara H, Lee Y, Tabata H, Delaunay JJ (2015) *Nanotechnology* 26:305503
- Wei C, Liu Y, Liu Q, Xiang W (2019) *Electroanal Chem* 835:273
- Kawde AN, Aziz MA (2014) *Electroanalysis* 26:2484
- Majidi MR, Asadpour-Zeynali K, Hafezi B (2009) *Electrochim Acta* 54:1119
- Nacef M, Chelaghmia ML, Khelifi O, Pontié M, Djelaibia M, Guerfa R, Bertagna V, Vautrin-Ul C, Fares A, Affoune AM (2021) *Int J Hydrogen Energy* 46:37670
- Nacef M, Chelaghmia ML, Affoune AM, Pontié M (2018) *Electroanalysis* 31:113
- Oghli AH, Soleymannpour A (2020) *Mater Sci Eng C* 108:110407
- Surucu O, Abaci S (2017) *Mater Sci Eng C* 78:539
- Kouchakinejad S, Babae S, Roshani F, Kouchakinejad R, Shirmohammadi N, Kaki S (2020) *Chem Phys Lett* 759:137987
- Justice Babu K, Sheet S, Lee YS, Gnana Kumar G (2018) *ACS Sustain Chem Eng* 6:1909
- Rinaldi AL, Carballo R (2016) *Sens Actuators B* 228:43
- Rinaldi AL, Sobral S, Carballo R (2017) *Electroanalysis* 29:1961
- Chelaghmia ML, Fislil H, Nacef M, Brownson DAC, Affoune AM, Satha H, Banks CE (2021) *Anal Methods* 13:2812
- Ahmadi F, Ghasemi S (2018) *J Mater Sci Mater Electron* 29:9067
- Awwad AM, Albiss B (2015) *Adv Mater Lett* 6:51

53. Shackery I, Patil U, Pezeshki A, Shinde NM, Kang S, Im S, Jun SC (2016) *Electrochim Acta* 191:954
54. Momeni S, Farrokhnia M, Karimi S, Nabipour I (2016) *J Iran Chem Soc* 13:1027
55. Wu H, Yan Y, Huang Q, Liang G, Qiu F, Ye Z, Liu D (2020) *New J Chem* 44:12723
56. Luo J, Jiang S, Zhang H, Jiang J, Liu X (2012) *Anal Chim Acta* 709:47
57. Ferrari AGM, Foster CW, Kelly PJ, Brownson DAC, Banks CE (2018) *Biosensors* 8:53
58. Chelaghmia ML, Nacef M, Affoune AM, Pontié M, Derabla T (2018) *Electroanalysis* 30:1117
59. Zhang Y, Su L, Manuzzi D, de los Monteros HVE, Jia W, Huo D, Hou C, Lei Y (2012) *Biosens Bioelectron* 31:426
60. Li J, Tang J, Wei L, He S, Ma L, Shen W, Kang F, Huang Z (2020) *New Carbon Mater* 35:410
61. Dat PV, Viet NX (2019) *Mater Sci Eng C* 103:109758
62. Dayakar T, Rao KV, Bikshalu K, Rajendar V, Park SH (2017) *J Mater Sci: Mater Med* 28:109
63. Siampour H, Abbasian S, Moshaii A (2020) *Appl Surf Sci* 518:146182
64. Li YY, Kang P, Huang HQ, Liu ZG, Li G, Guo Z, Huang XJ (2020) *Sens Actuators B* 307:127639
65. Li L, Liu Y, Ai L, Jiang J (2019) *J Ind Eng Chem* 70:330
66. Song J, Xu L, Zhou C, Xing R, Dai Q, Liu D, Song H (2013) *ACS Appl Mater Interfaces* 5:12928
67. Pourbeyram S, Mehdizadeh K (2016) *J Food Drug Anal* 24:894
68. Palve YP, Jha N (2020) *Mater Chem Phys* 240:122086
69. Rozsypal J, Rimán D, Halouzka V, Opletal T, Jirovsky D, Prodromidis M, Hrbac J (2018) *J Electroanal Chem* 816:45
70. Asrami PN, Tehrani MS, Azar PA, Mozaffari SA (2017) *Electroanal Chem* 801:258
71. Rinaldi AL, Rodríguez Castellón E, Sobral S, Carballo R (2019) *J Electroanal Chem* 832:209
72. Ognjanović M, Stanković V, Knežević S, Antić B, Vranješ-Djurić S, Stanković DM (2020) *Microchem J* 158:105150
73. Naderi Asrami P, Mozaffari SA, Saber Tehrani M, Aberoomand Azar P (2018) *Int J Biol Macromol* 118:649

**Publisher's Note** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

## Authors and Affiliations

Chahira Boukharouba<sup>1</sup> · Mouna Nacef<sup>1</sup> · Mohamed Lyamine Chelaghmia<sup>1</sup>  · Rafiaa Kihal<sup>1</sup> · Widad Drissi<sup>1</sup> · Hassina Fisli<sup>2</sup> · Abed Mohamed Affoune<sup>1</sup> · Maxime Pontié<sup>3</sup>

✉ Mohamed Lyamine Chelaghmia  
chelaghmia.mohamedlyamine@univ-guelma.dz;  
amine\_chelaghmia@yahoo.fr

<sup>1</sup> Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux, Département de Génie des Procédés, Université 8 Mai 1945 Guelma, BP 401, 24000 Guelma, Algeria

<sup>2</sup> Laboratoire de Chimie Appliquée, Département des Sciences de la Matière, Université 8 Mai 1945 Guelma, BP 401, 24000 Guelma, Algeria

<sup>3</sup> Groupe Analyses et Procédés (GA&P), Faculty of Sciences, University of Angers, 2 Bd. Lavoisier, 49045 Angers Cedex 01, France





# CERTIFICATE OF PARTICIPATION

THIS CERTIFICATE IS PROUDLY PRESENTED TO

**Widad Drissi**

Co-authors: Boukharouba Chahira & Chelaghmia Mohamed Lyamine

WHO HAS SUCCESSFULLY PARTICIPATED IN THE  
2<sup>nd</sup> INTERNATIONAL SEMINAR ON INDUSTRIAL ENGINEERING AND APPLIED MATHEMATICS  
(ISIEAM'22) IN SKIKDA (ALGERIA), OCTOBER 23 & 24<sup>th</sup>, 2022

TITLE  
THREE-DIMENSIONAL 316L STAINLESS STEEL FOAM MODIFIED WITH Ni(OH)<sub>2</sub> NANOPARTICLES FOR A NON-  
ENZYMATIC GLUCOSE SENSOR

Dr. Mohamed Bouafia  
Chairman of ISIEAM'22



Dr. Ahmed Belarbi  
Scientific committee chair

ISIEAM  
2022







People's Democratic Republic of Algeria  
Ministry of Higher Education and Scientific Research  
Abbes LAGHROUR University, Khenchela

1<sup>st</sup> National Conference on Materials Sciences and Engineering  
(MSE'22), June 28 & 29<sup>th</sup>, 2022



## Certificate of Participation

This is to certify that the work entitled:

*Three-dimensional 316L stainless Steel foam growth with Ni(OH)<sub>2</sub> nanoparticles for non-enzymatic glucose detection*

was presented as an *Poster presentation on physical mode*

By: Drissi Widad

Co-authors: Drissi Widad, Boukharouba Chahira and Chelaghmia  
Mohamed Lyamine



*Scientific Committee Chair*

Pr. FELLAH Mamoun



*General Chair*

Dr. HEZIL Naouel







# CERTIFICATE OF PARTICIPATION

THIS CERTIFICATE IS PROUDLY PRESENTED TO

Chahira Boukharouba

Co-authors: Drissi Widad & Chelaghmia Mohamed Lyamine

WHO HAS SUCCESSFULLY PARTICIPATED IN THE  
2<sup>nd</sup> INTERNATIONAL SEMINAR ON INDUSTRIAL ENGINEERING AND APPLIED MATHEMATICS  
(ISIEAM'22) IN SKIKDA (ALGERIA), OCTOBER 23 & 24<sup>th</sup>, 2022

TITLE

APPLICATION OF PENCIL GRAPHITE ELECTRODE MODIFIED WITH  $Cu(OH)_2$  NANOSTRUCTURES FOR  
VOLTAMMETRIC AND IMPEDIMETRIC SENSING OF GLUCOSE - A COMPARATIVE STUDY

Dr. Mohamed Bouafia  
Chairman of ISIEAM'22



Dr. Ahmed Belacadi  
Scientific committee chair

ISIEAM  
2022





People's Democratic Republic of Algeria  
Ministry of Higher Education and Scientific Research  
Abbes LAGHROUR University, Khenchela

1<sup>st</sup> National Conference on Materials Sciences and Engineering  
(MSE'22), June 28 & 29<sup>th</sup>, 2022



# Certificate of Participation

This is to certify that the work entitled:

*Cu(OH)<sub>2</sub> Decorated Pencil Graphite Electrode as a Highly Sensitive Non-Enzymatic Glucose Detection*



was presented as an *Oral presentation on physical mode*

By: Boukharouba Chahira

Co-authors: Boukharouba Chahira, Drissi Widad and Chelaghmia  
Mohamed Lyamine



*Scientific Committee Chair*

Pr. FELLAH Mamoun

Abbes LAGHROUR University  
Faculty of sciences and technology  
President  
Dr. HEZIL Naouel  
First National conference on  
materials sciences and engineering



*General Chair*

Dr. HEZIL Naouel