

**L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



THESE DE DOCTORAT ES - SCIENCES

Filière : CHIMIE

Option : CHIMIE PHYSIQUE DES MATERIAUX

Présentée par :

M^{me} LAKHDARI Delloula

Elaboration et caractérisation d'un matériau à base de nanoparticules magnétiques NiFe-PANi par électrodéposition : application dans la détection de glucose

Soutenue le : 21/ 10 /2021

Devant le jury composé de :

Kadri Abdelaziz	Professeur	UMMTO	Président
Guittoum Abderrahim	Directeur de recherche	CRNA	Directeur de thèse
Benbrahim Nassima	Professeur	UMMTO	Co-Directrice de thèse
Mohellebi Dalila	Professeur	UMMTO	Examinatrice
Azizi Amor	Professeur	UFAS	Examineur
Dokhane Nahed	Professeur	UMBB	Examinatrice

2020 / 2021

Dédicaces



*J'offre ce travail en témoignage de l'amour, de
l'amitié et de la reconnaissance que je porte à :*

Mes parents

Mes sœurs et mes frères

Ma fille

Ma famille et amies

À tous ceux qui me sont chers...

Remerciements

Je remercie tout d'abord mon directeur de thèse le directeur de recherche Abderrahim GUITTOUM et ma co-directrice de thèse le professeur Nassima BENBRAHIM pour m'avoir permis d'effectuer cette thèse. Je les remercie tout particulièrement pour leur intérêt, leur soutien et leur disponibilité, me permettant ainsi de passer ces années de recherche dans un environnement agréable et formateur.

J'exprime ma reconnaissance à M^r Abdelaziz KADRI professeur à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

J'adresse mes remerciements à M^{me} Dalila MOHELLEBI professeur à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, et M^{me} Nahed Dokhane Professeur à l'université de M'hammed Bougara Boumerdes, pour avoir pris le temps d'examiner cette thèse et de prendre part à ce jury. A M^r Amor AZIZI, Professeur à l'Université de Université Ferhat Abbas de Sétif, je dis merci d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Cette thèse a été réalisée à l'université Ferhat Abbas de Sétif et à l'Ecole Nationale Supérieure de Biotechnologie de Constantine. Donc, je tiens pour cela à exprimer ma reconnaissance à M^r M. Boudissa, Professeur à l'UFA de Sétif pour m'avoir permis de réaliser les manipes par électrodéposition au sein de son laboratoire. Et à mon amie Ouafia BELGHERBI de laboratoire d'énergétique et électrochimie des solides (L.E.E.S.) pour son soutien, son humeur et l'encouragement pendant les moments difficiles.

Je tiens à remercier M^r Nadjem LAKHDARI, le Directeur de laboratoire Biotechnologies, Ecole Nationale Supérieure de Biotechnologie de Constantine, et son équipe qui mon ouvert le chemin dans le domaine de la biotechnologie.

J'exprime également mes remerciements à mes collègues du l'UDCMA et de CRTI, en particulier à mes collègues du bureau, à tous mes amies et à toutes les personnes que j'ai connues et appréciées tout le long de ce très long chemin que fut mon cursus.

Merci à ma famille. Tout d'abord, mes parents qui m'ont soutenu du début jusqu'à la fin de ma thèse. Votre soutien et votre foi en moi ont constitué pour moi le véritable moteur de ma thèse. Je vous dédie ce travail. Merci à mes frères, mes sœurs, ma belle-sœur, mes nièces et mes neveux.

Liste des symboles et des abréviations

AA : Acide ascorbique

AFM : Microscope à force atomique

ASTM: American Society for Testing and Materials

B: Benzoïde

CA : Chronoampérométrie

CE : Contre électrode.

CFC : Cubique à face centre.

DRX : Diffractométrie de rayons X

ECS : Electrode au calomel saturé.

EDS : Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie

ENH : Electrode normale à hydrogène

E_{pa} : Potentiel du pic anodique

E_{pc} : Potentiel du pic cathodique

E_R : Electrode de référence.

E_T : Electrode de travail.

IRTF : Infrarouge à Transformée de Fourier

FTO : Oxyde d'étain dopé en Fluor.

FWHM : La largeur à mi-hauteur (en

GDH : Glucose déshydrogénase

Glu (-G) : Glucose

GOx: Glucose oxydase

HOMO: acronyme de highest occupied molecular orbital

H₂SO₄ : Acide sulfurique

H₃BO₃ : Acide borique

H_c : Champ coercitif.

I : Courant électrique

I_c : Courant capacitif

I_f : courant faradique

JCPDS : Comité mixte des normes de diffraction des poudres

LUMO : Acronyme de lowest unoccupied molecular orbital

LiClO₄ : Perchlorate de lithium

MEB : Microscopie électronique à balayage.

M_R : Aimantation rémanente.

M_S : Aimantation de saturation.

Na₂SO₄ : Sulfate de sodium

NaOH : Hydroxyde de sodium

Ni : Nickel

Ni(OH)₂ : Oxyde de nickel

Ni₂SO₄ : Sulfate de nickel

PANI: Polyaniline.

PCI: Polymères conducteurs intrinsèque

RuO₂ : Dioxyde de ruthénium

RMS : Rugosité de surface

Sacc : Saccharose

Q : Quinoïde

VC : Voltampérométrie cyclique

VSM: Magnétomètre à échantillon vibrant.

Liste d'abréviations	i
SOMMAIRE	iii
Liste des Figures	viii
Liste des Tableaux	xiv
Introduction Générale	1
Chapitre I	Revue bibliographique
I.1. Origine du magnétisme dans la matière.....	6
I.1.1. Moments magnétiques atomique.....	6
I.2.1. Moment magnétique dans un solide.....	6
I.1.2.1. Anisotropie magnétique	7
I.1.2.2. Domaines magnétiques	7
I.1.2.3. Susceptibilité magnétique χ et aimantation \vec{M}	8
I.1.2.4. Cycle d'aimantation.....	11
I.2. Les propriétés des alliages du NiFe.....	13
I.2.1. Propriétés physique du Fer et du Nickel.....	13
I.2.2. Structure des alliages NiFe.....	14
I.2.3. Propriétés magnétiques des alliages NiFe.....	15
I.2.4. Electrodeposition des alliages NiFe.....	15
I.2.5. Applications des alliages NiFe.....	16
I.3. Généralités sur les polymères.....	17
I.3.1. Les polymères conducteurs.....	17
I.3.1. Mécanisme de conduction dans les polymères conducteurs.....	17
I.3.3. Dopage et conductivité des polymères conjugués.....	18
I.3.4. La Polyaniline.....	20

I.3.4.1.	Structure de la Polyaniline.....	20
I.3.4.2.	Dopage de la Polyaniline.....	22
I.4.	Matériaux composites à base de particules métalliques –polymère.....	23
I.4.1.	Dispersion de particules dans des films de polymères électro générés et leurs applications.....	23
I.5.	Etat de l’art sur les capteurs électrochimiques.....	24
I.5.1.	Généralités sur les capteurs.....	25
I.5.1.1.	Définition.....	25
I.5.1.2.	Constitution d’un capteur.....	25
I.5.1.3.	Caractéristiques de performance d’un capteur.....	26
I.5.1.3.	Classification des capteurs.....	28
I.5.2.	Les biocapteurs et capteurs électrochimiques de glucose.....	29
I.5.2.1.	Les différents biocapteurs et capteurs électrochimiques de glucose.....	30
I.5.2.2.	Principe de détection d’un capteur ampérométrique.....	30
I.5.2.3.	Mécanisme d'oxydation non- enzymatiques du glucose à la surface d’électrode.....	32
I.5.3.	Développements récents dans le domaine des capteurs non enzymatique de glucose.....	34
I.5.3.1.	Les capteurs de glucose.....	34
I.5.3.2.	Les capteurs à base de la polyaniline.....	35
Références		37

Chapitre II**Méthodes et techniques expérimentales**

I.1.	Dispositifs expérimentaux.....	44
I.1.1.	Cellule électrochimique.....	44
II.1.2.	Bain d’électrodéposition.....	45

II.1.2.1	Etude de système NiFe électrodéposé sur un substrat de l'ITO.....	45
II.1.2.2	Préparation et caractérisation des dépôts de Ni-PANI et NiFe-PANI.....	45
II.2.	Techniques expérimentales utilisées.....	46
II.2.1.	Méthodes d'élaboration.....	46
II.2.1.1	Voltampérométrie cyclique	47
II.2.1.2	Chronoampérométrie.....	48
II.3.1.	Techniques de caractérisation.....	49
II.3.1.	Caractérisation morphologique par microscope à force atomique.....	49
III.3.2.	Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage.....	50
III.3.3.	Caractérisation structurale par diffraction des rayons X.....	50
II.4.	Caractérisation optique	52
II.4.1.	Caractérisation par spectroscopie Ultraviolet-Visible.....	52
II.4.2.	Caractérisation par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.....	53
II.5.	Caractérisation magnétique.....	53
	Références.....	55

Chapitre III**Synthèse et Caractérisation de Films Minces de NiFe**

III.1.	Elaboration et caractérisation de l'alliage NiFe.....	56
III.1.1.	Mise au point de l'électrolyte.....	56
III.1.2.	Etude par voltampérométrie cyclique.....	57
II.1.3.	Dépôts de l'alliage NiFe par chronoampérométrie.....	58
III.2.	Caractérisation des couches minces NiFe élaborées	59
III.2.1.	Caractérisation structurales.....	59
III.2.2.	Caractérisation microstructurales.....	61
III.2.2.1.	Microscopie électronique à balayage.....	61

III.2.2.2.	Microscopie à force atomique.....	63
III.3.	Caractérisation magnétique.....	65
	Conclusion	67
	Références	68
Chapitre IV		
	Matériaux Composite Alliage NiFe-Polyaniline	
IV.1.	Elaboration du matériau composite.....	70
IV.1.2.	Etude électrochimique.....	70
IV.1.2.	Électropolymérisation de l'aniline en milieu acide.....	75
IV.1.2.	Caractérisation morphologique des dépôts de PANI.....	77
IV.1.3.	Incorporation du Nickel et Nickel-Fer dans la polyaniline.....	78
IV.2.	Caractérisation structurale des dépôts	79
IV.2.1.	Caractérisation des dépôts de Ni et NiFe déposés sur FTO par DRX.....	79
IV.2.2.	Caractérisation de film PANI par DRX.....	80
IV.2.3.	Caractérisation de dépôts de Ni-PANI et NiFe-PANI par DRX.....	81
IV.3.	Caractérisations morphologiques des dépôts.....	81
IV.3.1.	Caractérisations des dépôts de Ni et NiFe déposés sur FTO par MEB.....	82
IV.3.2.	Caractérisations des films PANI, Ni -PANI et NiFe -PANI par MEB	83
IV.3.3.	Caractérisation des dépôts par AFM.....	84
IV.4.	Caractérisation optique des composites Ni-PANI et NiFe-PANI.....	86
IV.4.1.	Caractérisation par spectroscopie Ultra-violet Visible.....	86
IV.4.2.	Caractérisation par spectroscopie IRTF.....	87
	Conclusion	88
	Références	90

Chapitre V	Développement d'un capteur de glucose à base de NiFe-PANI	
V.1.	Les tests de détection électrochimiques de glucose.....	92
V.1.1.	Comportement électrochimique de FTO, PANI, Ni-PANI et NiFe-PANI en présence du glucose.....	92
V.1.2.	Oxydation électrocatalytique du glucose par le nanocomposite Ni-PANI.....	93
V. 1.2.1.	Ectroactivation de Ni-PANI.....	93
V.1.2.2.	Influence de la vitesse de de balayage.....	95
V.2.	Performances analytiques du capteur Ni-PANI.....	96
V.3.	Testd'interférence.....	98
V.4.	Etude des performances d'un capteur non enzymatique de glucose à base de NiFePANI.....	99
V.4.1.	Comportement électrochimique du nanocomposite NiFe-PANI vis-à-vis de l'oxydation du glucose.....	99
V.4.2.	Influence de la vitesse de balayage.....	102
V.4.2.1.	Oxydation électrocatalytique du glucose sur le nanocomposite NiFe-PANI...	102
V.5.	Réponse du capteur en présence d'interférents.....	105
Conclusion		106
Références		108
Conclusion Générale		110
Liste des publications et communications		112

Chapitre I	Revue bibliographique
Figure I.1	Parois de domaines, (a) paroi de Bloch et (b) paroi de Néel [1]. 8
Figure I.2	Evolution de l'aimantation pour un matériau diamagnétique [6]. 9
Figure I.3	(a) Evolution de l'aimantation pour un matériau paramagnétique, (b) La loi de Curie pour un matériau paramagnétique [7]. 10
Figure I.4	Evolution de l'aimantation pour un matériau ferromagnétique. MS est l'aimantation spontanée [7]. 11
Figure I.5	(a) Cycle d'hystérésis pour un matériau magnétique dur. (b) Cycle d'hystérésis pour un matériau magnétique doux [8]. 13
Figure I.6	Diagramme de phase du système NiFe [16] 14
Figure I.7	Les structures de bandes pour les trois catégories de matériaux [35]. 18
Figure I.8	Comparaison des conductivités de divers PCI avec celles de matériaux classiques [40]. 19
Figure I.9	Structures chimiques des différentes formes de la polyaniline [45]. 21
Figure I.10	Structure de la Polyaniline [45]. 21
Figure I.11	Mécanisme de dopage par oxydation et par protonation [48]. 22
Figure I.12	Schéma de principe d'un capteur [58]. 25
Figure I.13	Structure d'un capteur [58]. 26
Figure I.14	Courbe d'étalonnage d'un capteur [58]. 27
Figure I.15	Classification des transducteurs dans le contexte des capteurs [59]. 28
Figure I.16	Réaction chimique de l'oxydation du glucose [60]. 29
Figure I.17	Représentation des différentes réponses obtenues par chronoampérométrie selon le potentiel imposé par rapport au potentiel standard dans le cas où l'espèce en solution est exclusivement sous sa forme réduite a) $E_{app} \gg E_{eq}$ b) $E_{app} > E_{eq}$ c) $E_{app} \leq E_{eq}$ [68]. 31
Figure I.18	a) Rampe de potentiel par rapport au temps commençant à E_i , b) courbe i - E résultant de cette rampe, c) Profil de concentration des formes oxydée et réduite d'A aux alentours de l'électrode pour un potentiel proche du pic [68]. 32

Figure I.19	Une illustration de la théorie de l'adsorption concentrique avec des sites d'adsorption adjacents proposée par Pletcher. C1: atome de carbone hémiacétalique. R: les autres parties de la molécule de glucose [71].	33
Figure I.20	Une illustration schématique du modèle de l'OHIAM. M* est le site d'adsorption de métal réducteur, et M [OH] _{ads} est le radical hydroxyde adsorbé [72].	33
Chapter II	Méthodes et techniques expérimentales	
Figure II.1	Image du dispositif expérimental	45
Figure II.2	L'allure générale de la courbe voltampérométrie [1].	47
Figure II.3	Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle [3].	48
Figure II.4	Principe de mesure de forces d'interaction entre une pointe de l'AFM et la surface de l'échantillon [4].	49
Figure II.5	Illustration de la Loi de Bragg.	52
Chapitre III	Synthèse et Caractérisation de Films Minces de NiFe	
Figure III.1	Voltampérogramme cyclique d'une électrode de l'ITO dans un électrolyte contenant 1 M de Na ₂ SO ₄ , 0.4 M de H ₃ BO ₃ et 0.012 M de saccharinate de sodium.	57
Figure III.2	Voltamogramme cyclique d'une électrode de l'ITO dans un électrolyte lors de l'électrodéposition de l'alliage NiFe à v = de 20mV/s	58
Figure III.3	Courant transitoires lors de l'électrodéposition de : l'alliage NiFe sur la surface de l'ITO à différents potentiels	59
Figure III.4	Diagrammes DRX de couches minces NiFe / ITO pour différents potentiels de dépôt : -1.50V, -1.45V, -1.40V et - 1.30V pour un temps de dépôt de 3 min.	60
Figure III.5	Micrographie MEB et EDX de la surface du film NiFe pour un	62

potentiel de dépôt $E = -1.30V$, $pH = 2.8$ et $t = 180$ s.

- Figure III.6** Micrographies des surfaces des films de NiFe obtenus à différents potentiels, à $t = 180$ s 62
- Figure III.7** Image (a) 3D et (b) 2D obtenue par l'AFM d'un dépôt, lors de NiFe à $-1.30V$ et $t = 180$ s. 63
- Figure III.8** Images 3D et 2D et obtenues par l'AFM d'une série de dépôts de NiFe à différents potentiels: (a) -1.40 V, (b) -1.45 V, (c) -1.50 V, $t = 180$ s. 64
- Figure III.9** Evolution de la rugosité de surface de couches minces de NiFe obtenues à différents potentiels d'électrodéposition 65
- Figure III.10** Cycles d'hystérésis de films minces de NiFe pour différents potentiels de dépôt 65

Chapitre IV

Matériaux Composite Alliage NiFe-Polyaniline

- Figure IV.1** Voltammogramme cyclique d'une électrode de l'FTO dans un électrolyte support, $v = 25$ mV/s. 71
- Figure IV.2** Voltammogramme cyclique d'une électrode de l'FTO lors de l'électrodéposition du Nickel, $v = 25$ mV/s. 72
- Figure IV.3** Voltammogrammes cyclique d'une électrode de l'FTO lors de l'électrodéposition du fer, $v = 25$ mV/s. 73
- Figure IV. 4.** Voltammogramme cyclique d'une électrode de l'FTO dans un électrolyte lors de l'électrodéposition de l'alliage NiFe. $v = 25$ mV/s. 74
- Figure IV.5** Technique d'élaboration des électrodes de Ni-PANI /FTO par réduction électrochimique 75
- Figure IV.6** Mécanisme de synthèse électrochimique de la polyaniline [6]. 75
- Figure IV.7** Voltammogrammes de l'électrode de l'FTO dans une solution de $0.1M$ aniline, $0.1M$ $LiClO_4$ + $0.5M$ H_2SO_4 . (a) 1 cycles, (b) 5cycles, $pH = 0.5$ et $v = 10$ mV/s 76

Figure IV.8	Micrographies MEB de films de PANI/ FTO élaborés par voltamétrie cyclique pour différentes épaisseurs à $v = 10$ mV/s.	77
Figure IV.9	Courant transitoire lors de l'électrodéposition de Ni et de NiFe sur la surface de PANI /FTO à potentiels constant $-1.36V$ et $t=60s$.	79
Figure IV.10	Diffractogramme de rayons X pour les dépôts les dépôts de (a) Ni/FTO et (b) NiFe/FTO élaborés à $E=-1.36V/ ECS$, $t=60s$ et $pH=2.8$.	79
Figure IV.11	Diffractogramme de rayons X pour les dépôts PANI / FTO.	80
Figure IV.12	Diffractogramme de rayons X pour les dépôts, (a) Ni -PANI et (b) NiFe-PANI.	81
Figure IV.13	MEB dépôts de (a) Ni et (b) NiFe sur FTO à $E= -1.36 V /ECS$ et temps de dépôt $t=60s$.	82
Figure IV.13	Images MEB des dépôts: (a) PANI, (b) Ni-PANI / FTO et (c) NiFe – PANI/FTO	83
FigureIV.14	Images 2D et 3D d'AFM d'une série de dépôts de : (a) Ni et (b) NiFe sur la surface de FTO déposés à potentiels constant $- 1.36V/ECS$ et $t=60s$.	85
Figure IV.15	Images 2D et 3D d'AFM d'une série de dépôts de : (a) PANI, (b) Ni et (c)NiFe sur la surface de PANI /FTO déposés à potentiels constant $- 1.36V/ECS$ et $t = 60s$.	85
Figure IV.16	Spectre UV-visible de film de PANI, des nonocomposites Ni -PANI et NiFe-PANI.	86
Figure IV.17	Spectres FTIR de de PANI pur, des nanocomposites de Ni -PANI et NiFe-PANI	87

Chapitre IV Développement d'un capteur de glucose à base de NiFe-PANI

Figure V.1	Voltampérogramme des différentes électrodes : FTO, PANI /FTO, Ni-PANI /FTO et NiFe-PANI/FTO, dans une solution contenant de 0.1M NaOH et 1mM glucose, $v = 25\text{mV/s}$.	92
Figure V.2	Voltamogramme cycliques de Ni-PANI /FTO dans une solution de NaOH 0.1 M. $v = 25\text{ mV/s}$ pendant 10 cycles.	94
Figure V.3	Voltampérogramme de l'électrode Ni-PANI dans une solution contenant de 0.1M NaOH, en présence et en absence de glucose $v = 25\text{mV/s}$.	95
Figure V.4	(a) Courbes de voltamétrie cyclique tracées sur l'électrode Ni-PANI à différentes vitesses de balayage (v) dans une solution contenant 0.1M NaOH et 1mM glucose.(b) Variation de l'intensité du pic d'oxydation et de réduction en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage v .	96
Figure V.5	(a)Voltampérogramme de l'oxydo-réduction du glucose à différentes concentrations, sur des électrodes de Ni -PANI, (b) Courbe de Calibration de l'électrode correspondante dans le domaine de 20 $\mu\text{ M}$ à 4 mM.	97
Figure V.6	(a) Réponse ampérométrique de l'électrode de Ni- PANI polarisée à 0.50 V/ECS après l'addition de 0.5 mM glucose, 0.1 mM AA, 0.1 mM Sacc, et 0.1 mM KCl. L'électrolyte est une solution de 0,1 M NaOH. (b) Temps de réponse de l'électrode Ni-PANI lors de l'ajout du glucose.	99
Figure V.7	Voltammogrammes cycliques de NiFe-PANI dans une solution de 0,1M NaOH, $v = 25\text{ mV/s}$, 5 cycles.	100
Figure V.8	Voltampérogramme des électrodes NiFe/ PANI dans une solution contenant de 0.1M NaOH en présence et absence glucose, $v = 25\text{mV/s}$.	101
Figure V.9	Oxydation électrocatalytique du glucose sur l'électrode NiFe-PANI [20].	101

- Figure V.10.** (a) Courbes de voltamétrie cyclique tracées sur l'électrode NiFe-PANI à différentes vitesses de balayage (v) dans une solution de 0.1M Na OH et 1M glucose. (b) variation de l'intensité de courant du pic d'oxydation et de réduction en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage v . 102
- FigureV.11** Réponse ampérométrique de l'électrode NiFe-PANI à l'addition successive de glucose (20 μ M – 4mM) à un potentiel appliqué de 0.5V/ECS. 103
- FigureV.12** (a) Voltampérogramme de l'oxydation de glucose à différentes concentrations, sur l'électrode de NiFe -PANI, $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$, (b) Courbe de Calibration de l'électrode correspondante dans le domaine de 20 μ M à 4 mM. 104
- FigureV.13** Voltampérogramme de l'oxydation de glucose à différentes concentrations sur des électrodes modifiées NiFe -PANI dans le domaine de 5mM à 9 mM et $v= 25 \text{ mV/s}$. 104
- Figure V.14** Réponse ampérométrique de l'électrode de NiFe- PANI polarisée à 0,50 V/ECS après l'addition de 1 mM glucose, 0.1 mM AA, 0.1 mM Sacc, et 0.1 mM KCl. L'électrolyte est une solution de 0,1 M NaOH. 106

Chapitre I		Revue bibliographique
Tableau I.1.	Quelques caractéristiques du Fer et du Nickel [16].	13
Chapitre III	Synthèse et Caractérisation de Films Minces de NiFe	
Tableau III.1	L'effet du potentiel sur la taille de grain et paramètre de maille des films obtenus	61
Tableau II.2	Evolution de la rugosité de surface des couches minces de NiFe obtenues à différents potentiels d'électrodéposition	64
Tableau III.3	Valeurs des paramètres magnétiques obtenus à partir des cycles d'hystérésis pour différents potentiels de dépôt.	66
Chapitre IV	Matériaux Composite Alliage NiFe-Polyaniline	
Tableau IV. 1	Produits chimiques utilisés pour la préparation des solutions.	70
Tableau IV.2	Epaisseur des films obtenus en fonction du nombre de cycle	77
Tableau IV.3	Valeurs expérimentales de la rugosité mesurée par AFM des structures: Ni, NiFe, PANI, Ni-PANI et NiFe-PANI déposés sur un substrat de l'FTO.	84
Chapitre IV	Développement d'un capteur de glucose à base de NiFe-PANI	
Tableau V.1	Performances analytiques du capteur Ni-PANI	97
Tableau V.2	Comparaison de performances analytiques de l'électrode Ni-PANI avec d'autres matériaux trouvés dans la littérature	98
Tableau V.3	Comparaison des performances analytiques du capteur NiFe-PANI avec celles d'autres matériaux utilisés pour la détection du glucose.	105

Introduction Générale

Introduction Générale

Les nanostructures magnétiques ont suscité un intérêt considérable pour les scientifiques en raison de leurs applications dans divers domaines telles que l'électronique, le stockage de données dont l'enregistrement magnétique, l'optoélectronique, la biotechnologie notamment le domaine biomédical avec le développement de capteurs de glucose pour la gestion du taux de glycémie [1–7].

Les nanomatériaux à base de Ni et Fe sont de bons candidats prometteurs pour plusieurs applications en raison de leurs caractéristiques magnétiques uniques : aimantation à saturation élevée et température de curie élevée [8,9]. Ils peuvent également être incorporés dans des matériaux composites pour remplir le rôle de biocapteurs [10].

A l'échelle industrielle l'utilisation des nanostructures nécessite un procédé de fabrication économique. Les nanostructures à base de Ni et Fe et leurs alliages peuvent être élaborées par plusieurs méthodes, telles que la pulvérisation cathodique, l'évaporation thermique, co-précipitation et électrodéposition. La méthode électrochimique est intéressante et peut remplacer les méthodes de dépôts physiques, en raison de son faible coût, son taux de dépôt élevé, mais aussi sa souplesse qui nécessite un équipement relativement peu coûteux. Cette méthode assure un bon contrôle des paramètres de synthèse ce qui permet l'ajustement des propriétés physiques des matériaux élaborés.

La conception des capteurs et des biocapteurs s'intéresse en nouveaux matériaux, tel que les matériaux composites à base de nanoparticules-polymères conducteurs. Les principales raisons pour le développement de ces matériaux composites sont : leur excellente activité électrocatalytique qui dépasse celle des matériaux massifs, la dispersion d'une faible quantité de nanoparticules métalliques dans une matrice polymérique permet d'augmenter de façon considérable sa surface active et de stabiliser les agrégats métalliques.

La modification par voie électrochimique de films polymériques par des nanoparticules métalliques tels que : Ni et NiFe améliore la sélectivité de ces matériaux et permet d'obtenir des films plus fonctionnels avec des propriétés catalytiques intéressantes envers un grand nombre de réaction redox, telles que la réduction des nitrates et des nitrites, mais aussi et surtout l'oxydation non enzymatique du glucose [10].

L'électrooxydation du glucose est un processus électro-catalytique d'importance vitale pour le monde moderne. Elle a des applications non seulement dans la surveillance de la glycémie, mais également dans l'industrie alimentaire, le traitement biologique et le développement de piles à combustible renouvelables et durables [11,12].

De nombreux capteurs chimiques et biochimiques ont été développés pour le dosage du glucose. Cependant et d'un point de vue application, il demeure primordial d'assurer une détection sensible et sélective.

Les capteurs de glucose non enzymatiques basés sur des composites ont été d'un grand intérêt scientifique et technologique au cours des dernières décennies. Les polymères conducteurs organiques font partie des matériaux les plus demandés en raison de leur stabilité à température ambiante, de leur faible coût, de leurs propriétés électroniques accordables et de leur facilité de synthèse [13,14]. L'utilisation des polymères conducteurs pour la détection du glucose en solution est un domaine en plein essor et un nombre important de travaux continuent d'être régulièrement publiés dans ce contexte [15-19].

La polyaniline (PANI) est de plus en plus utilisée, en raison de son faible coût de synthèse comparé aux autres polymères conducteurs, de son dopage et de sa mise en œuvre aisée, de sa bonne stabilité à l'air ambiant et surtout de ses bonnes propriétés de conduction électronique permettant d'atteindre des conductivités macroscopiques supérieures à 10^2 S cm^{-1} [20,21]. En effet, les groupes N-H de la structure PANI offrent des propriétés de protonation, de déprotonation et des propriétés physico-chimiques appréciables [21].

La PANI est principalement synthétisée par polymérisation oxydante par voie chimique, électrochimique [22,23], ou par catalyse enzymatique [24] à partir de l'aniline ou par polycondensation [25]. Par ailleurs, les nanomatériaux à base de Nickel et leurs alliages sont considérés comme des matériaux potentiels pour améliorer les caractéristiques électriques et catalytiques de PANI. Dans ce cas, une fonctionnalisation, par incorporation dans la matrice PANI, de nanoparticules magnétiques de l'alliage Nickel-Fer (NiFe), peut être judicieuse.

Les travaux réalisés pendant cette thèse visent à proposer et développer un nouveau capteur non enzymatique du glucose. Le premier objectif visé dans cette thèse consiste en l'élaboration par électrodéposition de nanostructures magnétiques (Ni, NiFe) et leur caractérisation. Le second objectif consiste à étudier les propriétés catalytiques des matériaux composites à base de Ni-PANI et NiFe- PANI.

Ce manuscrit est divisé en cinq chapitres. Le chapitre I présente une revue bibliographique sur les polymères conducteurs, en particulier la polyaniline (PANI), les matériaux composites PANI fonctionnalisés par des nanoparticules de Ni et NiFe, ainsi que quelques applications de ces nanocomposites : dans le domaine du stockage des données (magnétisme), la biotechnologie et la détection du glucose.

Le chapitre II est consacré à une présentation des instruments et des techniques de caractérisation utilisés: électrochimiques, analyses de surface et caractérisation magnétique par la magnéto-métrie à échantillon vibrant.

Le chapitre III présente les résultats expérimentaux concernant l'étude et la caractérisation des films minces de Ni et/ou NiFe déposés sur l'ITO. Cette étude mettra également en lumière les avantages les plus marquants de ces nanoparticules.

Le chapitre IV traite des étapes de l'élaboration et la caractérisation de nanocomposite à base de Ni-PANI et NiFe-PANI.

Enfin, le chapitre V présente, le développement d'une nouvelle nanocomposite à base de NiFe-PANI, pour l'élaboration d'un capteur non enzymatique du glucose. La dernière partie de ce chapitre portera sur une comparaison des performances analytiques des capteurs Ni-PANI et NiFe-PANI avec celles d'autres matériaux utilisés pour la détection du glucose.

Références

- [1] S.P. Parkin, M. Hayashi, L. Thomas, Magnetic Domain-Wall Racetrack Memory, *Science*. 320 (2008) 190–194. <https://doi.org/10.1126/science.1145799>.
- [2] L. Carignan, A. Yelon, D. Menard, C. Caloz, Ferromagnetic Nanowire Metamaterials: Theory and Applications, *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* 59 (2011) 2568–2586. <https://doi.org/10.1109/TMTT.2011.2163202>.
- [3] M. Staño, O. Fruchart, Chapter 3 - Magnetic Nanowires and Nanotubes, in: E. Brück (Ed.), *Handb. Magn.Mater.* Elsevier, 2018;pp. 155–267.<https://doi.org/10.1016/bs.hmm.2018.08.002>.
- [4] J. Alonso, H. Khurshid, V. Sankar, Z. Nemati, M.H. Phan, E. Garayo, J.A. García, H. Srikanth, FeCo nanowires with enhanced heating powers and controllable dimensions for magnetic hyperthermia, *J. Appl. Phys.* 117 (2015) 17D113. <https://doi.org/10.1063/1.4908300>.
- [5] D.H. Reich, M. Tanase, A. Hultgren, L.A. Bauer, C.S. Chen, G.J. Meyer, Biological applications of multifunctional magnetic nanowires (invited), *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 7275–7280. <https://doi.org/10.1063/1.1558672>.
- [6] Y. Mao, S. Tian, S. Gong, Y. Qin, J. Han, S. Deng, A Broad-Spectrum Sweet Taste Sensor Based on Ni (OH)₂/ Ni Electrode, *Sensors*. 18 (2018) 2758. <https://doi.org/10.3390/s18092758>.
- [7] M. Huang, X. Luo, D. He, P. Jiang, Hierarchical Co (OH)₂ nanotube arrays grown on carbon cloth for use in non-enzymatic glucose sensing, *Anal. Methods*.9 (2017) 5903–5909. <https://doi.org/10.1039/C7AY01991B>.
- [8] P.C. Andricacos, L.T. Romankiw, Magnetically Soft Materials in Data Storage: Their Properties and Electrochemistry, in: *Adv. Electrochem. Sci. Eng.*, John Wiley & Sons, Ltd, 1993: pp. 227–321. <https://doi.org/10.1002/9783527616770.ch5>.
- [9] E.I. Cooper, C. Bonhote, J. Heidmann, Y. Hsu, P. Kern, J.W. Lam, M. Ramasubramanian, N. Robertson, L.T. Romankiw, H. Xu, Recent developments in high-moment electroplated materials for recording heads, *IBM J. Res. Dev.* 49 (2005) 103–126. <https://doi.org/10.1147/rd.491.0103>.
- [10] Z.P. Deng, Y. Sun, Y.C. Wang, J.D. Gao, A NiFe Alloy Reduced on Graphene Oxide for Electrochemical Nonenzymatic Glucose Sensing. *Sensors*, 18 (2018) 3972.<https://doi.org/10.3390/s18113972>
- [11] Mi. Wei, Y. Qiao, H. Zhao, J. Liang, T. Li, Y. Luo, Siyu Lu, X. Shi, W. Lu, X. Sun, Electrochemical non-enzymatic glucose sensors: recent progress and perspectives. *Sens. Chem. Commun.* 56 (2020) 14553–14569. <https://doi.org/10.1039/D0CC05650B>
- [12] J. Wang, Electrochemical glucose biosensors. *Chem. Rev.* 108 (2008) 814–825. <https://doi.org/10.1021/cr068123a>.

- [13] S P. Park, H J. Kim, J H. Lee, H J. Kim. Glucose-based resistive random access memory for transient electronics. *J. Inf. Dis*, 20 (2019)231-237. <https://doi.org/10.1080/15980316.2019.1664650>.
- [14] P N. Wahjudi, M E. Patterson, S. Lim, J K. Yee, C S. Mao , W N P. Lee. Measurement of glucose and fructose in clinical samples using gas chromatography/mass spectrometry. *Clin. Biochem*, 43 (2010) 198–207.<https://doi.org/10.1016/j.clinbiochem.2009.08.028>
- [15] J. Wang, *J. Pharm.* Amperometric biosensors for clinical and therapeutic drug monitoring: a review. *Biomed.Anal.* 19(1999) 47-53. [https://doi.org/10.1016/S0731-7085\(98\)00056-9](https://doi.org/10.1016/S0731-7085(98)00056-9).
- [16] S. Park, H. Boo, T.D. Chung. Electrochemical non-enzymatic glucose sensors. *Anal.Chim.Acta.* 556 (2006) 46-57. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.05.080>.
- [17] M M. Rahman, A J S. Ahammad, J H. Jin, S J. Ahn, J J. Lee. A Comprehensive Review of Glucose Biosensors Based on Nanostructured Metal-Oxides. *Sensors* 10 (2010) 4855-4886.<https://doi.org/10.3390/s100504855>.
- [18] B. Malhotra, C. Dhand, N. Dwivedi, S. Mishra, P. Solanki, V. Mayandi, R.W. Beuerman, S. Ramakrishna , R. Lakshminarayanan. Polyaniline-based biosensors. *Nanobiosensors in Disease Diagnosis* 4 (2015) 25-46. <https://doi.org/10.2147/NDD.S64841>.
- [19] M A. Deshmukh, M. Gicevicius, A. Ramanaviciene, M D. Shirsat, R. Viter, A. Ramanavicius. Hybrid electrochemical/electrochromic Cu(II) ion sensor prototype based on PANI/ITO-electrode. *Sensors Actuators B. Chem*, 248 (2017) 527–535.<https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.03.167>.
- [20] D. Hahm, D. Ko, B G. Jeong, S. Jeong, J. Lim, W K. Bae, C. Lee , K. Char. Environmentally benign nanocrystals: challenges and future directions. *J. Inf. Disp*, 20 (2019) 61-72. <https://doi.org/10.1080/15980316.2019.1614487>.
- [21] M A. Deshmukh, R. Celiesiute, A. Ramanaviciene, M D. Shirsat, A. Ramanavicius. EDTA_PANI/SWCNTs nanocomposite modified electrode for electrochemical determination of copper (II), lead (II) and mercury (II) ions. *Electrochim.Acta*, 259 (2018) 930–938.<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.10.131>.
- [22] J.P. Bonnet, Synthèse et mise en oeuvre de polyaniline conductrice à stabilité thermique améliorée, Thèse de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I, Chapitre II, p40, (2004).
- [23] P. Rannou, Poly (aniline) : Synthèse, mise en oeuvre et vieillissement, Thèse de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I, chapitre I p26, (1998).
- [24] A. L. Cholli, M. Thiyagarajan, J. Kumar, V.S. Parmar, Biocatalytic approaches for synthesis of conducting polyaniline nanoparticles, *Pure Appl. Chem.*77 (2005) 339. <https://doi.org/10.1351/pac200577010339>
- [25] X.X. Zhang, J.P. Sadighi, T.W. Mackewitz, S.L. Buchwald, Efficient Synthesis of WellDefined, High Molecular Weight, and Processible Polyanilines under Mild Conditions via Palladium-Catalyzed Amination, *J. Am. Chem. Soc.* 122,(2000) 7606. <https://doi.org/10.1021/ja001718h>.

Chapitre I

Revue bibliographique

Ce chapitre présente en premier lieu quelques notions de bases sur le magnétisme, suivies d'une description de quelques propriétés physiques des nanostructures à base d'alliage Nickel-Fer (NiFe), ainsi que des propriétés du polymère conducteur Polyaniline (PANI). Un exposé des travaux les plus récents sur l'électrodéposition et la caractérisation des nanocomposites, ainsi que leurs applications dans la détection du glucose est également présenté.

I.1. Origine du magnétisme dans la matière

I.1.1. Moments magnétiques atomique

Le magnétisme d'un matériau à l'échelle macroscopique est régi par le comportement des moments magnétiques des atomes à l'échelle microscopique. L'origine du moment magnétique est liée à l'interaction et au mouvement des électrons dans le matériau. Il présente deux contributions différentes : un moment magnétique intrinsèque de spin et un moment magnétique orbital. Pour un atome libre, le moment magnétique \vec{m} dans une direction donnée, est calculé par l'équation suivante :

$$\vec{m} = g\vec{J}\mu_B \quad (\text{I. 1})$$

Où : g est le facteur de Landé (rapport entre le moment magnétique et le moment cinétique), J est le moment cinétique total de l'atome et μ_B est le magnéton de Bohr :

$$\mu_B = 9.274 \times 10^{-24} \text{ J/T} \quad (\text{I. 2})$$

I.1.2. Moment magnétique dans un solide

Le magnétisme est une propriété des couches électroniques incomplètes. Lors de la formation d'un solide, en raison des liaisons chimiques, un remplissage progressif des couches électroniques se produit, par conséquent, peu d'éléments restent encore magnétique à l'état solide. On distingue deux classes de matériaux magnétiques : les métaux de transition, caractérisés par un remplissage incomplet de la couche 3d et les terres rares, caractérisés par un remplissage incomplet de la couche 4f. Ces deux séries d'éléments ont un comportement très différent en raison de la nature de la couche incomplète : La couche 3d étant une couche externe, le magnétisme des métaux de transition est traité dans le modèle des électrons dit délocalisés ou itinérants. La couche 4f étant une couche profonde, le magnétisme des terres rares est traité dans le modèle des électrons localisé

I.1.2.1. Anisotropie magnétique

L'anisotropie magnétique d'un matériau traduit le fait que son énergie libre dépend de la forme du matériau et de l'orientation de son aimantation par rapport à ses axes cristallographiques. Dans les matériaux cristallins, il existe des directions selon lesquelles il est facile d'aimanter le cristal (axes faciles) et des directions de difficile aimantation, on parle d'anisotropie magnéto-cristalline. De même, l'interaction dipolaire entre tous les moments magnétiques locaux d'un matériau en couche mince induit généralement un axe d'aimantation facile et un axe difficile. Il est nécessaire de connaître l'anisotropie magnétique pour le bon fonctionnement d'un dispositif. Il est donc important de passer en revue les différentes sources d'anisotropie pouvant exister en couches minces et de souligner les différences qui apparaissent par rapport aux matériaux massifs [1].

I.1.2.2. Domaines magnétiques

Au début du 19^{ème} siècle, les scientifiques ont compris que les matériaux magnétiques sont constitués d'aimants élémentaires. Les théories d'Ampère, Langevin puis Weiss ont tenté d'expliquer ce phénomène.

En 1907, Pierre Weiss a publié son hypothèse sur les matériaux ferromagnétiques et a introduit la théorie du champ moléculaire qui rend tous les moments magnétiques parallèles. Par exemple, l'ordre de cet énorme champ pour le Fe et le Ni est respectivement 1500 et 940 Tesla. Pour expliquer le fait que l'aimantation globale du matériau soit nulle, Weiss supposa que les échantillons réels sont composés d'un grand nombre de petites régions appelées domaines, à l'intérieur desquels l'aimantation locale est saturée [2,3]. La direction de l'aimantation n'est pas nécessairement la même dans des domaines différents de telle sorte que le moment magnétique résultant est nulle. Cette théorie a donné lieu plus tard à ce qu'on appelle la structure en domaines magnétiques. Par la suite, d'autres travaux ont permis d'expliquer l'origine des domaines magnétiques et de relier l'idée des domaines au cycle d'hystérésis.

L'interface ou la région entre deux domaines adjacents est appelée paroi de domaine. Deux types de parois existent, paroi de Néel et paroi de Bloch (Figure I.1). Pour les couches très minces où l'épaisseur de la couche est très petite devant l'épaisseur de la paroi, les parois de Néel sont plus favorisées. Ce type de paroi est caractérisé par des pôles de spin apparaissant dans le corps ferromagnétique. Tandis que dans les couches épaisses, les parois de Bloch sont préférées. Ici les pôles apparaissent dans la surface de la couche [1].

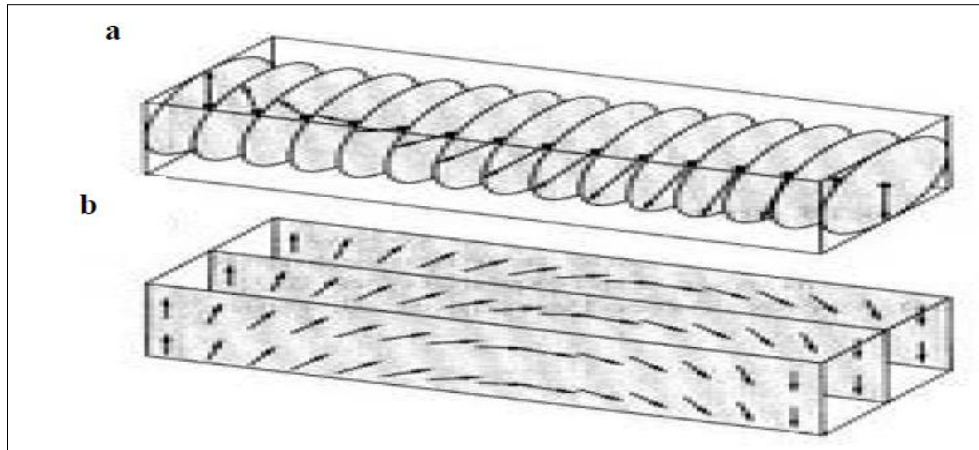


Figure I.1 Parois de domaines, (a) paroi de Bloch et (b) paroi de Néel [1].

I.1.2.3. Susceptibilité magnétique χ et aimantation \vec{M}

Du point de vue électromagnétique, la source du magnétisme est le dipôle magnétique de l'atome. Ce dipôle élémentaire est généré par le mouvement des électrons dans les couches électroniques, mouvement qui peut être assimilé à une spire de courant et qui génère donc un champ magnétique. Au niveau atomique, chaque électron contribue à la génération d'un moment magnétique par son spin et par son moment orbital autour du noyau atomique. Les moments magnétiques de tous les électrons s'ajoutent dans une somme vectorielle des moments de chaque électron. Si cette somme est différente de zéro, alors l'atome possède un moment magnétique dipolaire. Pour caractériser au niveau macroscopique le magnétisme d'une substance, on utilise l'aimantation de la substance qui est définie comme le moment magnétique par unité de volume [4,5].

$$\vec{m} = \int_0^v \vec{M} dv \quad (\text{I.3})$$

L'application d'un champ magnétique extérieur à un matériau permet d'orienter tous les moments magnétiques individuels dans le sens du champ appliqué et par conséquent d'augmenter le moment magnétique résultant du matériau. Pour caractériser la réponse de la matière aux champs magnétiques appliqués, la susceptibilité magnétique χ est utilisée. Elle est définie comme le rapport entre l'aimantation (M) et le champ magnétique appliqué (H) :

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (\text{I.4})$$

Il est possible de classer les matériaux selon la valeur de la susceptibilité magnétique. En effet, les matériaux magnétiques sont classés en :

- a) **Diamagnétiques** : c'est une caractéristique de tous les matériaux. Sous l'action d'un champ magnétique externe appliqué, un moment magnétique faible opposé au champ appliqué apparaît ($\chi < 0$). L'origine du diamagnétisme serait due à la modification du mouvement orbital des électrons. Le diamagnétisme n'est visible que dans les matériaux qui ont un moment magnétique nul par atome. La variation de l'aimantation avec le champ appliqué est montrée dans la figure I.2.

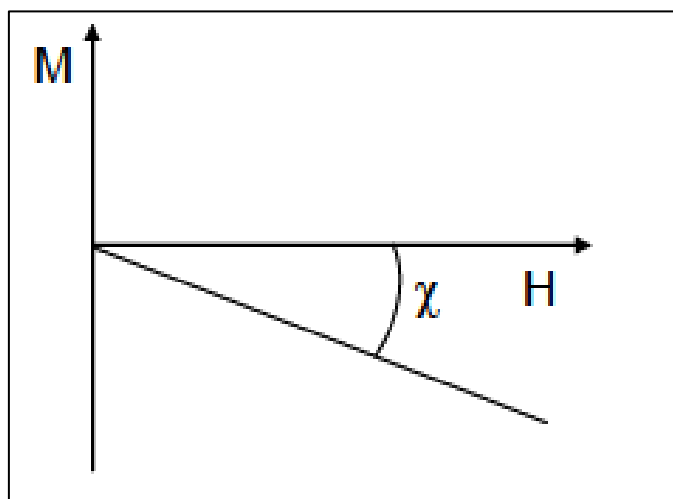


Figure I.2 Evolution de l'aimantation pour un matériau diamagnétique [6].

Dans le cas des matériaux ayant un moment magnétique non nul par atome, (atomes ayant un nombre impair d'électrons) $\chi > 0$ [6]. Les substances qui font partie de cette catégorie peuvent être classifiées de la manière suivante :

- b) **Paramagnétiques** : les moments magnétiques atomiques n'interagissent pas entre eux. En l'absence de champ magnétique appliqué et pour cause de l'agitation thermique, le moment magnétique résultant de ces matériaux est nul. En présence d'un champ appliqué, l'aimantation induite est proportionnelle au champ appliqué. L'évolution de la susceptibilité en fonction de la température est décrite par la droite de Curie :

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (\text{I.5})$$

Sachant que **C** est la constante de Curie et **T** est la température. L'évolution de l'aimantation et la représentation de la droite de Curie pour les matériaux paramagnétiques sont montrées dans la figure I.3.

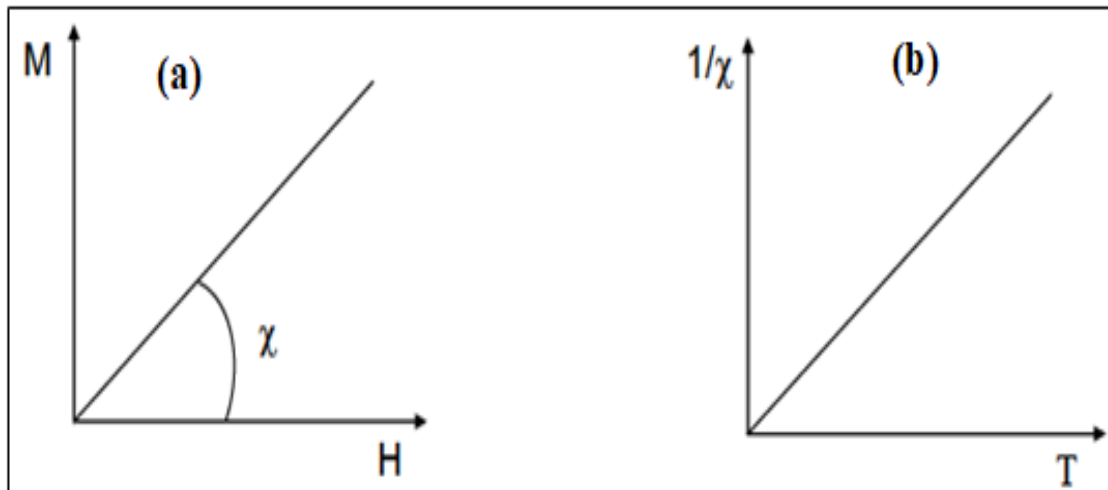


Figure I.3 (a) Evolution de l'aimantation pour un matériau paramagnétique, (b) La loi de Curie pour un matériau paramagnétique [7].

- c) **Ferromagnétiques** : les moments magnétiques interagissent entre eux (Interaction d'échange) ce qui a pour conséquence l'alignement parallèle des moments dans chaque domaine magnétique, ceux-ci possèdent alors un moment magnétique non nul même en l'absence d'un champ magnétique externe. En présence d'un champ magnétique externe, les moments résultants de chaque domaine s'orientent dans le sens du champ, par conséquent l'aimantation varie très rapidement en champs faibles (la susceptibilité χ est très élevée), pour des champs plus élevés la réponse n'est plus linéaire : la saturation apparaît quand tous les domaines sont alignés parallèlement au champ appliqué, l'aimantation obtenue est appelée aimantation à saturation (M_{sat}) (voir la figure I.4).
- d) **Ferrimagnétiques** : les moments magnétiques interagissent entre eux, et sont constitués de deux sous réseaux magnétiques (antiparallèle dans le cas le plus simple), mais les moments de ces deux réseaux sont différents, et ne se compensent pas. Seuls les matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques présentent une aimantation spontanée, les autres types de matériaux n'en présentent pas. Les matériaux ferromagnétiques, selon leur définition, sont magnétiques, mais comme nous l'avons expliqué précédemment, ils ne présentent pas nécessairement une aimantation macroscopique. L'explication a été donnée par la théorie des domaines de Weiss dont le but est de minimiser l'énergie dipolaire.

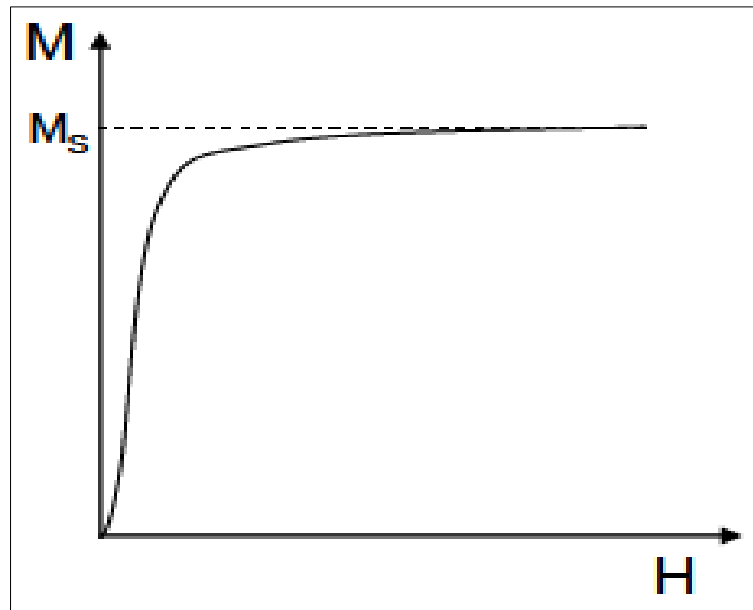


Figure I.4 Evolution de l'aimantation pour un matériau ferromagnétique. M_s est l'aimantation spontanée [7].

L'alignement des moments magnétiques dans chaque domaine de Weiss—dans les matériaux ferromagnétiques, est possible tant que l'interaction d'échange entre ces moments est plus forte que l'agitation thermique. Au-delà d'une température critique, appelée température de Curie, l'agitation thermique devient plus forte que l'interaction d'échange qui maintient les moments couplés entre eux, le matériau se comporte alors comme un matériau paramagnétique, et son aimantation a une variation linéaire avec le champ appliqué [5].

I.1.2.4. Cycle d'aimantation

Comme on l'a vu ci-dessus, lorsqu'on applique un champ magnétique croissant à un matériau ferromagnétique, on observe une augmentation de l'aimantation au fur et à mesure que les différents domaines magnétiques s'orientent dans le sens du champ appliqué et cela jusqu'à la saturation. Lorsque le champ appliqué est diminué depuis la saturation, l'aimantation du matériau ne suit pas le même chemin qu'à la montée du champ. Par conséquent, quand le champ appliqué est nul, le matériau ferromagnétique garde une certaine aimantation dite aimantation rémanente (M_R sur figure I.5).

L'origine de ce phénomène est attribuée au fait que les domaines magnétiques ne suivent pas un comportement réversible lors du retournement de leur aimantation. Pour

ramener l'aimantation totale du matériau à zéro, il faut appliquer un champ en direction opposée du champ d'aimantation ; la valeur du champ pour lequel l'aimantation totale de l'échantillon s'annule et appelé champ coercitif (H_C).

Si le champ magnétique augmente dans cette direction opposée, on atteint de nouveau la saturation, mais avec une aimantation à saturation opposée à celle de l'aller. Si la direction du champ est inversée, pour revenir à la valeur initiale du champ à saturation de l'aller, nous obtenons un cycle fermé nommé cycle d'hystérésis [8]. Selon l'ordre de grandeur du champ coercitif, deux types de matériaux magnétiques peuvent être distingués (figure I.5) : matériaux magnétique doux et matériaux magnétiques durs.

- Les matériaux magnétiques doux se caractérisent par un cycle d'hystérésis étroit (champ coercitif faible, $H_C \leq 103 \text{ A/m}$) et ont une perméabilité très grande (ils peuvent être aimantés et désaimantés facilement). Pour avoir un bon matériau magnétique doux, les parois des domaines magnétiques doivent bouger facilement sous l'action du champ magnétique appliqué, ces matériaux doivent donc avoir une faible quantité de défauts et d'impuretés. Dans la pratique, cela est possible en effectuant souvent des traitements thermiques à ces matériaux.

- Les matériaux magnétiques durs ont un cycle d'hystérésis large (Champs coercitif H_C élevé $> 50 \text{ kA/m}$), par conséquent, après l'élimination du champ appliqué ils gardent une polarisation important [9]. Ces matériaux ont une faible perméabilité et sont difficiles à aimanter et désaimanter.

Dans la famille des matériaux magnétiques doux on peut citer le fer, les alliages NiFe (permalloy, supermalloy), les alliages FeSi, les ferrites, etc [10].

Dans la famille des matériaux magnétiques durs on peut citer les alliages AlNi et AlNiCo, les ferrites dures et les aimants permanents à base de terres rares tels que le SmCo et le NeFeB [9].

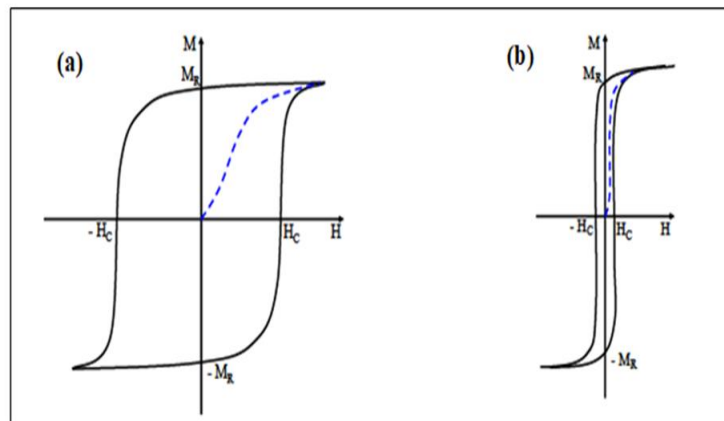


Figure I.5 (a) Cycle d'hystérésis pour un matériau magnétique dur. (b) Cycle d'hystérésis pour un matériau magnétique doux [8].

I.2. Les propriétés des alliages du NiFe

I.2.1. Propriétés physique du Fer et du Nickel

L'alliage de NiFe est le mélange de deux éléments de transition très proches l'un de l'autre, présentant une structure électronique quasiment identique. Les principales caractéristiques de ces deux éléments sont représentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau I.1. Quelques caractéristiques du Fer et du Nickel [16].

Propriétés physique	Fer (Fe)	Nickel (Ni)
Masse atomique (A)	55.9	58.7
Numéro atomique (Z)	26	28
Structure électronique	[Ar] 3d ⁶ 4s ²	[Ar] 3d ⁸ 4s ²
Point de fusion (°C)	1535	1455
Densité à 20°C (g/cm ³)	7.9	8.9
Résistivité à 20 °C (10 ⁻⁸ Ωm)	10	7.8
Etat magnétique	ferromagnétique	ferromagnétique
Moment magnétique (μ _B)/atome	2.2	0.6
Température de Curie (°C)	770	350
Paramètre de maille du massif (Å)	2.8664	3.5241
Groupe d'espace	F m ⁻³ m	F m ⁻³ m
Système cristallin	cc et cfc	cfc

I.2.2. Structure des alliages NiFe

Le Nickel et le Fer sont ferromagnétiques à température ambiante, et leurs stabilités dépend de la température et la concentration en Ni (voir la figure I.6). En effet, à haute température (supérieure de 910 °C), un mélange homogène de NiFe se cristallise en phase cubique à face centrée (γ CFC). Pour une température inférieure de 910 °C, la transformation de phase s'effectue selon la concentration (C) en Ni. A température ambiante, si la concentration en Ni est inférieur à 10%, la phase est cubique centrée (α CC). Si celle-ci est comprise entre 10 et 27%, les deux phases sont présentes. Pour C Ni > 28%, la phase cubique à face centrée est la plus dominante.

L'alliage contenant 80 % de Ni ; est connu sous le nom Permalloy, il a été découvert par Gustav Elmen en 1914 et possède des propriétés magnétiques et catalytiques très intéressantes. L'alliage contenant 36 % de Ni connu sous le nom Anavar. Il conserve des dimensions constantes à des températures supérieures à la température ambiante normale et possède un faible coefficient de dilatation sous des températures cryogéniques et jusqu'à 260 °C.

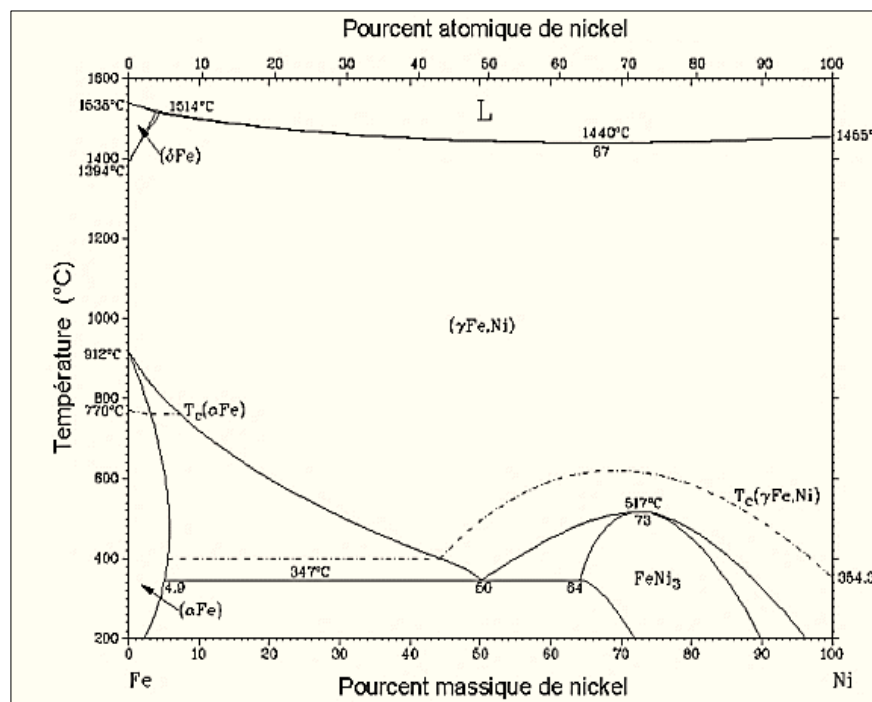


Figure I.6 Diagramme de phase du système NiFe [16]

I.2.3. Propriétés magnétiques des alliages NiFe

Les alliages magnétiques présentent des propriétés largement supérieures à celles des métaux magnétiques purs. La préparation d'alliages magnétiques de composition appropriée est un sujet d'intérêt immense et d'une grande importance dans la pratique. Lorsque ces alliages sont de dimension nanométrique, leurs propriétés sont susceptibles d'évoluer fortement en fonction de leur taille. En effet, un effort considérable a été déployé pour l'étude des nano-alliages et l'accent a été mis sur leurs propriétés magnétiques et les conditions requises pour produire des systèmes ayant des propriétés utiles.

L'utilisation des alliages binaires ou ternaires permet d'obtenir des résultats plus satisfaisants par rapport aux métaux purs dans plusieurs domaines d'applications. En effet, les alliages magnétiques NiFe dévoilent tout un panel de composition chimique qui donnent lieu à autant de propriétés, et par la suite à des multiples applications industrielles. Ils sont les plus largement utilisés au cours des dernières décennies [11].

I.2.4. Electrodeposition des alliages NiFe

Les couches minces ferromagnétiques élaborées par électrodeposition font l'objet aujourd'hui d'intenses études à l'échelle des laboratoires et d'une grande utilisation dans l'industrie. Plusieurs techniques d'élaboration ont été utilisées pour préparer l'alliage NiFe en film mince : (i) par la voie électrochimique (électrodeposition) et (ii) par la voie physique (dépôt en phase vapeur). L'avantage de la voie électrochimique par rapport à la voie physique, est attribué à son faible coût et sa facilité de mise en œuvre.

L'électrodeposition d'alliages à base de Fer (Ni, Co) est connue depuis le début du 20ème siècle. L'étude des mécanismes rentrant en jeu dans l'électrodeposition de ces systèmes a suscité beaucoup de travaux dans la littérature, notamment en ce qui concerne le phénomène dit de codéposition anormale où le Fe (le métal le moins noble) est électrodeposé préférentiellement par rapport au métal Ni ou Co (le métal le plus noble) [21]. Ce phénomène qui est également observé dans d'autres alliages du groupe Fe, comme l'alliage FeCoNi [18], et l'alliage NiCo [19], a été décrit pour la première fois par Brenner [17] puis étudié par Dahms et Croll [22]. Ces auteurs ont relié ce phénomène à l'augmentation du pH et à la formation des ions hydroxydes FeOH^+ et NiOH^+ .

Les hydroxydes de fer se déposent préférentiellement à ceux de nickel. En conséquence à ce phénomène, le rapport Fe / Ni dans le dépôt est plus élevé que le rapport des ions correspondants Fe^{2+}/Ni^{2+} dans l'électrolyte.

Hessami et Tobias ont proposé un modèle mathématique permettant d'expliquer l'inhibition du Nickel par les hydroxydes de fer lors du dépôt des alliages NiFe. Ils ont étudié le rôle de plusieurs paramètres tels que : l'agitation du bain et l'effet du potentiel, sur la composition du l'alliage [23]. D'autres études ont également porté sur le rôle joué par la nature du bain, l'effet des additifs, etc... sur le caractère anormal des dépôts NiFe [24-29, 31]. Il a par exemple été montré que la codéposition anormale était minimisée en présence d'additifs organiques tels que le citrate de sodium et l'acide glycolique [29]. Ce phénomène d'inhibition du métal le plus noble a été observé dans d'autres alliages du groupe du Fer, tels que les FeCo, FeZn, et les alliages NiFe [30].

Concernant le rôle de la nature du bain d'électrolyse sur les propriétés des alliages déposés, il a été observé par Kuruont et Köçkar [32] pendant le dépôt électrolytique de films minces NiFe, que le rendement cathodique du dépôt dans les bains chlorures était plus élevé que dans les bains sulfates. Par ailleurs, dans ce dernier, le dépôt affiche des grains plus gros avec moins de contraintes internes que dans le bain chlorure et que par conséquent, les films NiFe déposés à partir du bain sulfate présentent des propriétés magnétiques plus douces et de qualité supérieures à celles obtenues dans le bain chlorure. Ces observations ainsi que beaucoup d'autres ont été signalées et détaillées dans la littérature.

I.2.5. Applications des alliages NiFe

Selon leurs différentes applications, les alliages NiFe peuvent être regroupés comme suit [12–14] :

- Les alliages pour l'électrotechnique miniaturisée, utilisés sous formes de fils ou de bandes d'épaisseurs de 0.1 à 2 mm
- Les supports des circuits intégrés, les pièces de canons à électrons TVC, les condensateurs...
- Des alliages avec une perméabilité élevée pour des techniques cryogéniques.
- Transformateurs spéciaux pour l'électronique.
- Dispositifs pour pompage électromagnétique.
- Capteurs magnétorésistifs utilisés pour la détection de faibles champs magnétiques.

I.3. Généralités sur les polymères

I.3.1. Les polymères conducteurs

La plupart des polymères sont en général de bons isolants électriques et toute conductivité électrique dans un polymère fut considérée dans un premier temps comme un phénomène indésirable. Vers les années 1970, d'excellentes propriétés de conductivité dans certains polymères furent découvertes, ce qui a permis le développement d'une nouvelle classe de matériaux appelés polymères conducteurs électroniques intrinsèques [33].

Cette classe de polymères conducteurs a connu un intérêt croissant, notamment grâce aux travaux de Heeger, MacDiarmid et Shirakawa sur des polymères conducteurs (le polyacétylène (PA) en 1977 [34]), ces derniers ont d'ailleurs été récompensés par le prix Nobel de chimie en l'an 2000. Dès lors, de nombreux polymères conjugués alliant une conductivité électrique élevée et une bonne stabilité ont été étudiés.

I.3.1. Mécanisme de conduction dans les polymères conducteurs

Les polymères organiques conducteurs désignent des macromolécules qui ont la propriété de transporter des charges (électrons ou trous). Leur particularité est de posséder une structure π -conjuguée permettant la délocalisation des électrons le long du squelette macromoléculaire. Cette conjugaison consiste, en première approximation, en l'alternance sur le squelette de liaisons simples avec des liaisons doubles (système π - σ - π) permettant un recouvrement orbitalaire de type π étendu sur plusieurs atomes allant de pair avec une certaine géométrie de la macromolécule. Dans certains cas, la conjugaison peut également impliquer une alternance avec des doublets libres (système n - σ - π). A l'état solide, la structure électronique des solides est constituée de bandes (Figure I.7) : une bande de valence (BV) où se trouvent tous les électrons et une bande de conduction (BC) où ils sont susceptibles de se déplacer. Dans les semi-conducteurs, comme dans les isolants, la bande de valence est séparée de la bande de conduction par une bande interdite appelée couramment gap. L'amplitude du gap varie selon le type de matériaux (semi-conducteurs ou isolant) [35].

Dans le cas des isolants, le gap est supérieur à 5 eV. Dans le cas des semi-conducteurs, il est de l'ordre de 1 à 3 eV. Dans un métal, la bande de valence est à moitié remplie, permettant ainsi aux électrons de se déplacer aisément et dans un semi-métal la bande de valence et la bande de conduction se chevauchent, permettant aussi un mouvement aisé des électrons.

Les polythiophènes possèdent des gaps entre 1.7 et 2.3 eV et font donc partie des matériaux semi-conducteurs. Pour obtenir une conduction dans un tel matériau, il faut que les électrons circulent dans le matériau en passant de la bande de valence à la bande de conduction, il faut donc fournir une énergie d'excitation supérieure au gap (par activation thermique, électromagnétique, irradiation, etc...). Lors du « dopage », la création de porteurs de charge de type polarons ou bipolarons, génère des niveaux d'énergie dans la bande interdite. Un taux de dopage élevé permet de transformer des niveaux discrets dans la bande interdite en bande. Le dopage de polymères conjugués sera abordé dans le paragraphe suivant.

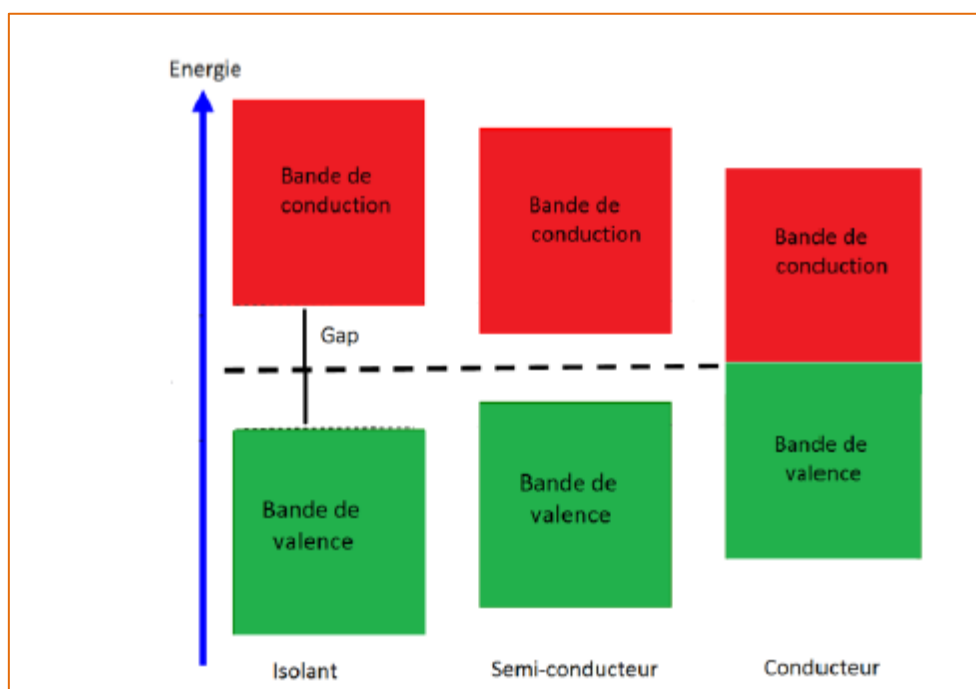


Figure I.7 Les structures de bandes pour les trois catégories de matériaux [35].

I.3.3. Dopage et conductivité des polymères conjugués

La plupart des polymères conjugués possèdent une bande interdite trop élevée pour présenter un comportement métallique. Il est nécessaire donc d'effectuer un dopage du polymère conjugué pour le rendre plus conducteur. Le dopage consiste à introduire des charges qui provoquent une déformation locale de la chaîne et créent un état localisé dans la bande interdite, qu'on appelle les défauts chargés. Dans les deux cas, la neutralité du système est assurée par l'ajout de contre-ions en quantité adéquate. Ce dopage peut s'effectuer soit chimiquement au moyen d'un réducteur (ou oxydant) adapté accompagné d'une source de contre-ions, soit par électrochimie par réduction cathodique ou oxydation anodique, également en présence d'un électrolyte contenant les contre-ions nécessaires à la conservation de l'électroneutralité du

système. Bien que les mêmes techniques de dopage des semi-conducteurs ont été utilisées pour doper les polymères (dopage chimique, dopage par implantation ionique et dopage électrochimique), le dopant lui-même diffère ainsi que le mécanisme d'échange.

En effet les agents dopants utilisés pour le dopage des polymères peuvent être de deux types : les dopants neutres (I_2 , Br_2 , AsF_5 , $FeCl_3$, $TiCl_4$...), les dopants ioniques ($LiClO_4$, $LiBF_4$...) et les acides organiques (CF_3COOH) ou inorganiques (H_2SO_4) [36].

L'apparition des charges électriques sur les chaînes participant à l'augmentation de la conductivité qui peut atteindre des valeurs proches de celle des métaux (Figure I.8).

La conductivité de certains polymères conducteurs intrinsèques (PCI) peut donc être comparable à celle des métaux (Figure I.8). La conductivité maximale rapportée à ce jour de tous les polymères conducteurs intrinsèques est de l'ordre de $10^7 S.m^{-1}$, qui est comparable à celle du cuivre ($5.7 \times 10^7 S/m$). Ce résultat a été rapporté par Theophilou et al, en 1987 [38], puis par Jun Tsukamoto et al, en 1990 [39] sur du Polyacétylène (PAC). Cependant, le PAC est très instable à l'air ce qui fait de lui un mauvais candidat pour concurrencer les métaux, malgré sa forte conductivité.

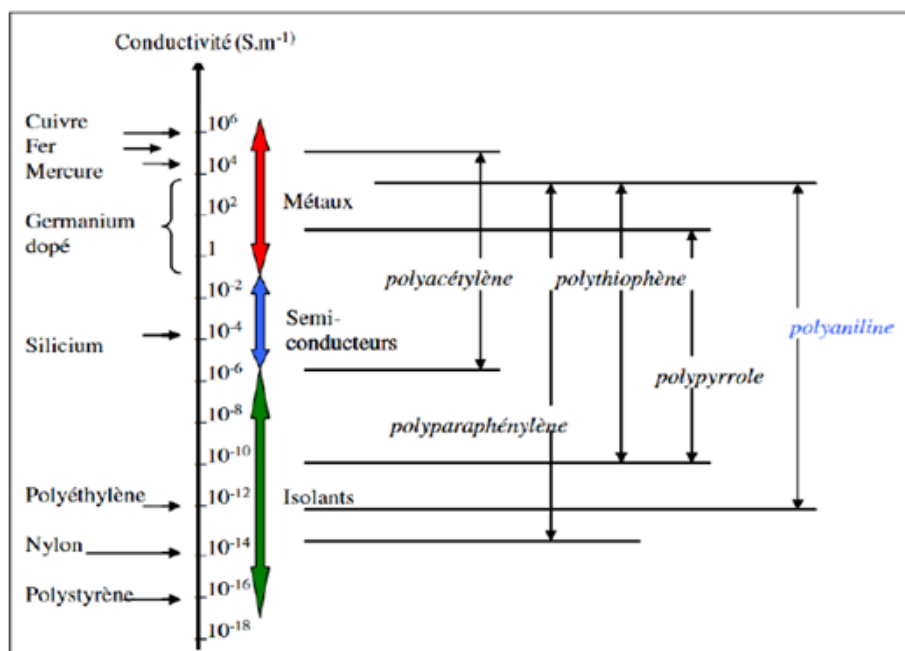


Figure I.8 Comparaison des conductivités de divers PCI avec celles de matériaux classiques [40].

I.3.4. La Polyaniline

La polyaniline (PANI) est parmi les polymères conducteurs les plus étudiés comme le polyacétylène (PA) et le polypyrrole (PPy) [41]. Les propriétés de la PANI ont été utilisées dans différents secteurs tels que le domaine du stockage et de transformation d'énergie, les membranes séparatrices, la catalyse et les capteurs électrochimiques [42].

La PANI est produite par polymérisation oxydative de l'aniline. La formule chimique de l'aniline est C_6H_7N . Elle peut être préparée à différents degrés d'oxydation. La PANI a pour formule générale $[(-B-NH-B-NH-) n(-B-N=Q=N-)1-n]m$, B et Q correspondant respectivement aux unités benzénoïdes et quinonoïdes. La stabilité, la facilité de préparation et ses propriétés électriques, optiques et électrochimiques font de ce polymère un composé unique dans la famille des polymères conducteurs.

Les premiers articles traitant la préparation de PANI par électropolymérisation de l'aniline ont été publiés au début des années soixante [43]. Mais, ce n'est que vers les années 1980, que Mac Diarmid décrit la polyaniline comme un nouveau polymère conducteur.

I.3.4.1. Structure de la Polyaniline

La Polyaniline est un polymère conducteur intrinsèque qui est aussi connue sous le nom de « Noir d'aniline ». Elle est obtenue par oxydation de l'aniline [44]. La PANI existe sous différents états d'oxydation selon le degré d'oxydation des atomes d'azote, on peut obtenir trois composés :

- **La leucoéméraldine** : solide blanc composé d'enchaînement de 100% de motifs à l'état réduit de type benzène diamine. Ce solide s'oxyde à l'air.
- **L'éméraldine** : un solide bleu constitué de 50% de motifs réduits benzène diamine et 50% de motifs oxydés de type quinone diimine. C'est la forme stable de la PANI.
- **La pernigraniline** : solide rouge composé d'enchaînements de 100% de motifs oxydés de type quinone diimine. Ce solide est facilement hydrolysé en milieu acide.

Les formes dites base de polyaniline décrites dans la Figures I.9 et ont une conductivité inférieure à 10^{-5} S/cm.

- Les formes totalement réduite leucoéméraldine base (a) et totalement oxydée pernigraniline base (c) sont instables dans l'air. La leucoéméraldine base sous forme de poudre blanche est

un agent réducteur fort qui réagit facilement avec l'oxygène de l'air donnant l'émeraude base [45].

La pernigraniline base, qui se présente sous forme de poudre rouge, partiellement cristalline subit une dégradation hydrolytique qui mène à une coupure de chaînes [45]. Par contre, l'émeraude base, de couleur bleu foncé, correspond à la forme semi-oxydée de la polyaniline, elle est stable dans l'air et peut être stockée pendant plusieurs mois sans modification de sa structure chimique. En raison de sa stabilité, l'émeraude base est la forme la plus étudiée de la polyaniline.

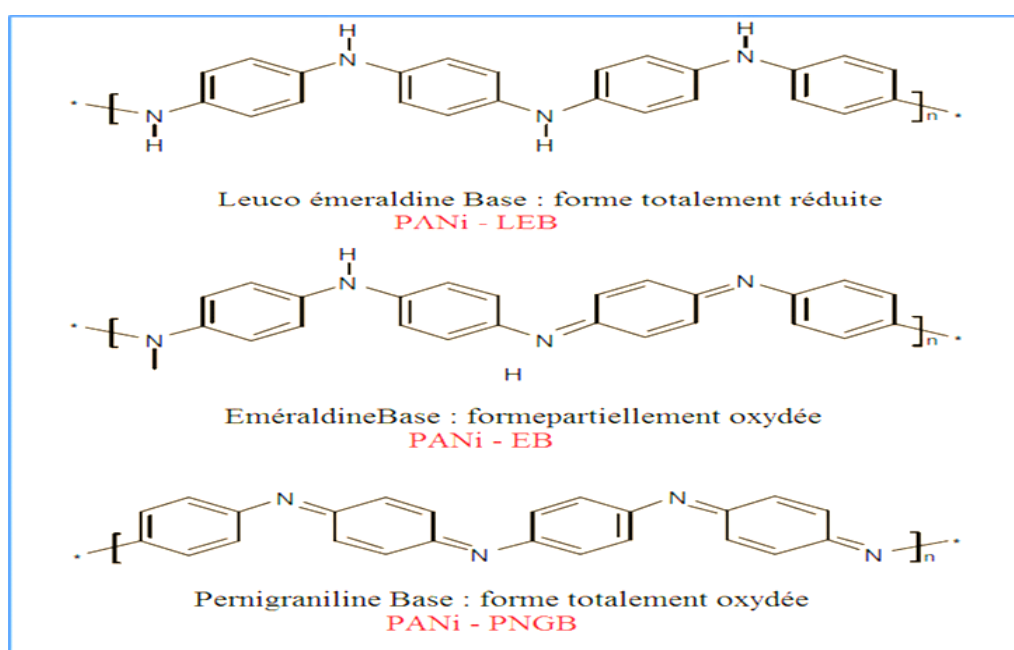


Figure I.9 Structures chimiques des différentes formes de la polyaniline [45].

La Polyaniline est constituée d'une succession de cycles aromatiques de type benzénique ponté par un hétéroatome d'azote. L'émeraude base (PANI-EB) est la forme la plus stable de la Polyaniline sous conditions ambiantes. Elle possède autant de groupements benzène di-amine que de groupements quinone di-imine (voir la Figure I.10).

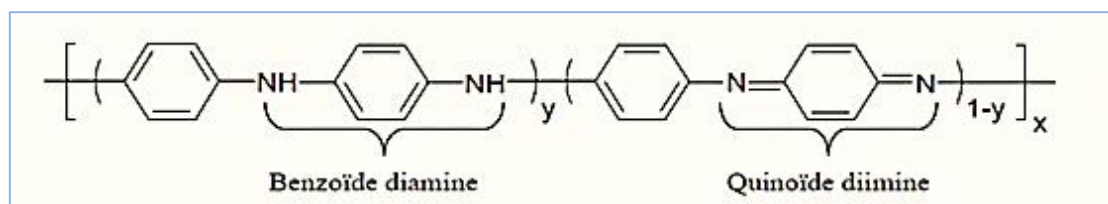


Figure I.10 Structure de la Polyaniline [45].

I.3.4.2. Dopage de la Polyaniline

La forme conductrice de la PANI est un sel d'éméraldine qui peut être obtenu par dopage redox à partir de la forme leucoéméraldine lors de réactions d'oxydation chimique ou électrochimique, comme pour la plupart des polymères p-conjugués. Lors du dopage redox, le nombre d'électrons p de la chaîne varie alors que le nombre de protons reste inchangé.

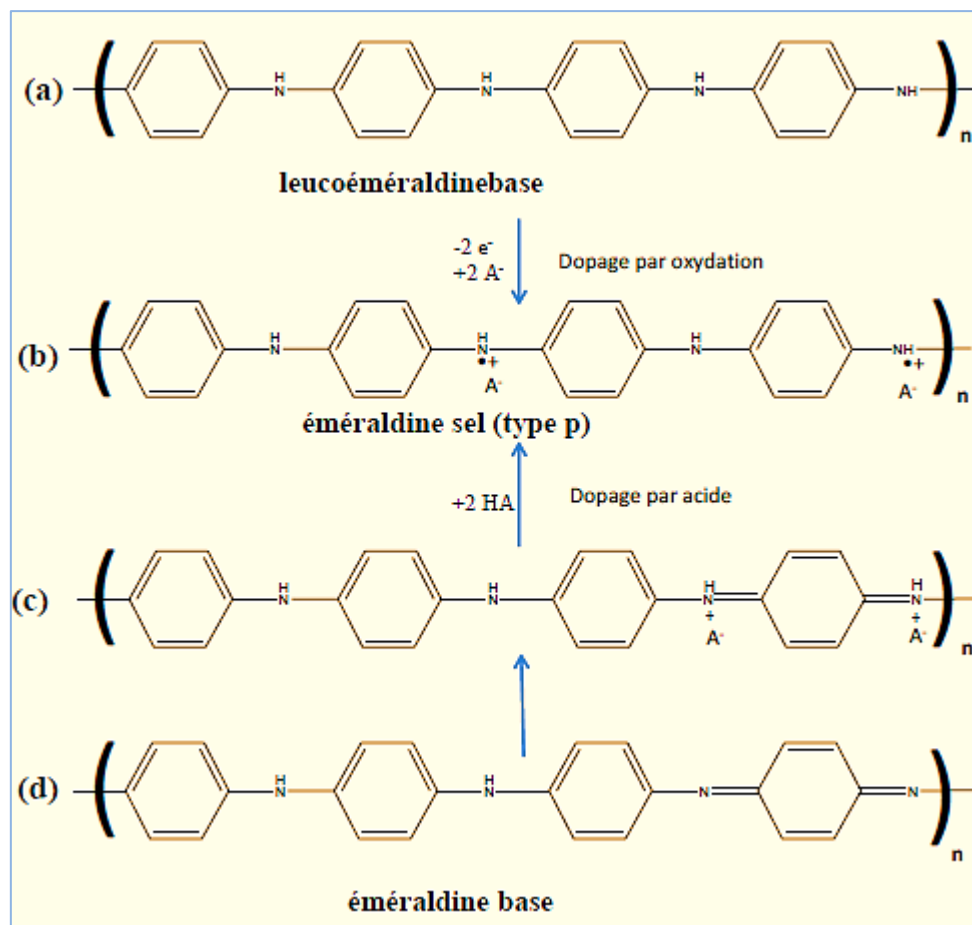


Figure I.11 Mécanisme de dopage par oxydation et par protonation [48].

La procédure de protonation de la polyaniline est présentée sur la figure I.11. L'oxydation partielle de la leucoéméraldine base (Figure I.11a), conduit à la formation d'éméraldine sel (Figure I.11b). On peut obtenir le même produit par protonation de la forme éméraldine base (Figure I.11d) [46]. La protonation des sites imines de la polyaniline s'accompagne de l'insertion d'anions dans le polymère pour neutraliser la charge positive de la chaîne polymère. Les acides les plus utilisés pour doper la polyaniline éméraldine base sont l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide camphor sulfonique (CSA). Ce dernier acide est intéressant car, en s'insérant entre les chaînes polymère lors du dopage, il confère une certaine solubilité en milieu organique à la PANI dopée.

Les interactions entre les charges positives et les électrons π du polymère mènent à une distribution uniforme des charges le long de la chaîne polymère, en formant des polarons avec une forte stabilisation énergétique (Figure 11b) [47]. Les deux types de dopage conduisent à une polyaniline semi-conductrice de type p, dans laquelle les porteurs de charges sont positifs [47]. La forme conductrice (forme dopée) de la polyaniline a été largement utilisée comme matériau actif d'électrode [48].

I.4. Matériaux composites à base de particules métalliques -polymère

L'apparition de matériaux composites a révolutionné le monde d'une manière comparable au développement de la métallurgie au dernier siècle. Ainsi, de nouveaux mots sont apparus : matériaux nanocomposites et matériaux hybrides. Un matériau composite est constitué de l'assemblage de deux matériaux ou plus de natures différentes se complétant et permettant d'aboutir à un matériau hétérogène dont l'ensemble des performances est supérieur à celles des composants pris séparément. Le principal intérêt de l'utilisation des matériaux composites provient de ses excellentes caractéristiques par rapport aux matériaux traditionnels. En effet, l'incorporation de nanoparticules au sein d'un film de polymère élaboré par des méthodes électrochimiques, permet de modifier, d'une manière radicale, leurs propriétés telles que les propriétés optiques, et électriques, et par conséquent leur champ d'application [49]. Les propriétés électroniques de ces matériaux peuvent être modulées aisément, notamment en termes de matériaux et de la taille des particules, ainsi que la nature chimique des molécules organique, ce qui permet d'avoir un grand nombre de combinaisons possédant des propriétés intéressantes.

Enfin, les avancées significatives dans le domaine des nanosciences et des nanotechnologies, en particulier la synthèse de nanoparticules, ont permis un meilleur contrôle des caractéristiques des nanocomposites ainsi formés. Il est alors possible de modifier la taille, la forme et le degré de dispersion des nanoparticules au sein de la matrice polymère.

I.4.1. Dispersion de particules dans des films de polymères électro générés et leurs applications

Comme nous l'avons déjà évoqué précédemment, la synthèse électrochimique de composites par dispersion de micro et nanoparticules (Ni et NiFe) dans des films de polymères électrogénérés, en particulier des polymères conducteurs, a permis de développer

des matériaux d'électrodes très intéressants pour des applications en catalyse, ainsi que pour la conversion et le stockage électrochimique de l'énergie [50,51]. Cependant, il faut noter que la grande majorité de ces synthèses électrochimiques a concerné les matériaux composites contenant des métaux nobles comme catalyseurs [52].

De plus une nouvelle approche a été décrite pour l'électrosynthèse de matériaux d'électrodes qui présentent des propriétés de Complexation vis-à-vis de divers cations de métaux de transition comme le cuivre, le nickel, oxyde de nickel et leur alliage [53–55]

Il a été constaté que les particules métalliques peuvent être dispersées dans les films de polymère, suite à l'accumulation dans ces films de cations métalliques par complexation, suivie de l'électroréduction des cations complexés [56]. Cette approche permet à priori d'obtenir une dispersion homogène des particules métalliques dans la matrice polymère. De plus un polymère complexant peut jouer le rôle de stabilisant vis à vis des particules métalliques et prévenir leur agrégation en clusters de plus grande taille. Il est à noter que ces matériaux d'électrodes sont efficaces pour la détection non-enzymatique du glucose [57].

I.5. Etat de l'art sur les capteurs électrochimiques

Au cours des dernières décennies, les progrès considérables des techniques mises en jeu dans des domaines aussi variés que la médecine, la biologie clinique, l'agro-alimentaire ou le contrôle de la qualité de notre environnement (surveillance des rejets industriels ou domestiques) ont nécessité la mise au point de méthodes analytiques de plus en plus précises et sélectives. Les biocapteurs constituent sans doute l'alternative la plus séduisante pour proposer des systèmes simples, fiables, rapides et sélectifs de détection. Dans ce contexte, ce paragraphe est une synthèse des nombreuses informations sur les capteurs et biocapteurs que l'on peut trouver dans la littérature. Il aura pour but de présenter le contexte et les enjeux des capteurs afin de positionner le travail qui a été réalisé au cours de cette thèse.

Dans un premier temps, des généralités sur les capteurs seront présentées. Dans un second temps, nous présenterons les principes de fonctionnement et les applications de quelques capteurs qui sont étudiés. Enfin, nous terminerons cette partie avec une description des matériaux utilisés récemment pour le développement des capteurs non-enzymatiques du glucose dans le domaine de la nanotechnologie et de la santé.

I.5.1. Généralités sur les capteurs

I.5.1.1. Définition

Un capteur est un dispositif électronique capable de transformer une grandeur physique, chimique, biologique... en une grandeur électrique, généralement une tension ou un courant. Le principe d'un capteur est représenté dans la figure I.12.

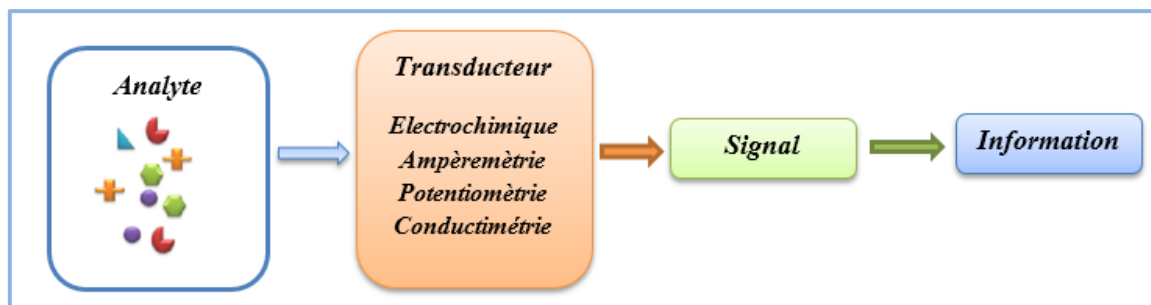


Figure I.12 Schéma de principe d'un capteur [58].

I.5.1.2. Constitution d'un capteur

Un capteur est constitué principalement de 3 parties : un corps d'épreuve, un élément de transduction et d'un boîtier [58]. Selon les cas, il peut être complété par un module électronique de conditionnement. Les différentes parties constitutives d'un capteur sont décrites ci-dessous (Figure I.13).

- **Le corps d'épreuve** : c'est la tête ou le dispositif de commande qui réagit sélectivement à la grandeur qu'il faut mesurer, puis la transforme en une autre grandeur physique dite mesurable, cette grandeur constitue la réaction du corps d'épreuve.
- **L'élément de transduction** : est une partie sensible liée au corps d'épreuve. Elle traduit les réactions du corps d'épreuve en une grandeur électrique constituant le signal de sortie.
- **Le boîtier (ou corps)** : est un élément mécanique de protection, de maintien et de fixation du capteur.
- **Le module électronique de conditionnement (transmetteur)** : il permet d'alimenter électriquement le capteur, de mettre en forme et d'amplifier le signal de sortie, de filtrer, corriger et mettre à niveau le signal pour la transmission.

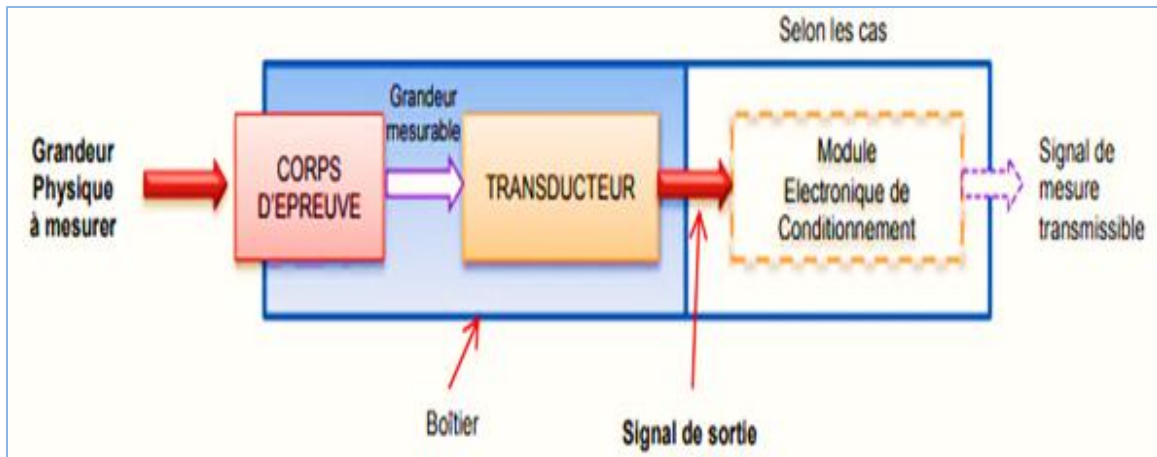


Figure I.13 Structure d'un capteur [58].

I.5.1.3. Caractéristiques de performance d'un capteur

Les caractéristiques métrologiques d'un capteur constituent les liens effectifs entre le capteur et la grandeur qu'il mesure.

- **Étalonnage**

L'étalonnage permet d'ajuster et de déterminer, sous forme graphique, la relation entre la mesurande et la grandeur électrique de sortie (figure I.14). Très souvent l'étalonnage n'est valable que pour une seule situation d'utilisation du capteur.

L'étendue de mesure est définie sur la courbe d'étalonnage du capteur (figure I.14). A l'extérieur de cette zone se trouvent deux valeurs particulières : le seuil et la saturation. Le phénomène de saturation est fréquemment rencontré en physique. Même si la valeur du mesurande augmente, la grandeur de sortie ne peut dépasser une valeur maximale S_{\max} : pour $m > m_{\max}$, $S = S_{\max}$. On ne peut donc pas effectuer de mesurage pour des valeurs au-dessus de m_{\max} . La limite de détection correspond à la valeur minimale de la mesurande nécessaire pour obtenir une grandeur de sortie non nulle : pour $m = m_0$, S correspond au bruit de fond de la mesure [58].

- **Étendue de mesure**

$$S = LOD = 3.3 * SD/s \quad (I.6)$$

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

En résumé, on ne peut mesurer que des mesurandes compris entre m_0 et m_{\max} .

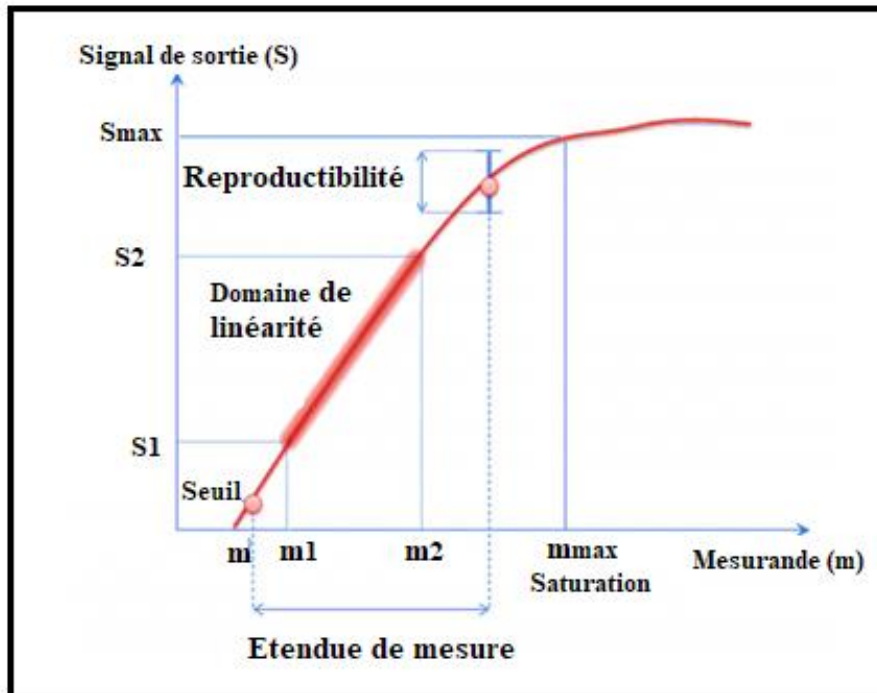


Figure I.14 Courbe d'étalonnage d'un capteur [58].

- **Domaine de linéarité**

Dans ce domaine de linéarité, la variation de la grandeur de sortie est proportionnelle à la variation du mesurande.

- **Sensibilité**

La sensibilité est une caractéristique importante pour l'exploitation et l'interprétation des mesures. Elle est définie comme étant la variation du signal de sortie (S) par rapport à la variation du mesurande (m) (pente de la portion linéaire de la courbe d'étalonnage) et s'écrit :

$$S = \frac{\Delta s}{\Delta m} \quad (I.7)$$

- **Temps de réponse**

La rapidité est caractérisée par le temps que met le capteur à réagir à une variation brusque du mesurande. Cependant la valeur finale étant le plus souvent atteinte de manière asymptotique, elle correspond au temps nécessaire pour que le capteur délivre une certaine portion α de la pleine amplitude du signal. Le temps de réponse noté t_α est tel que α vaut généralement 90%. La connaissance du temps de réponse d'un capteur est un élément essentiel lors de la réalisation des mesures.

- **Résolution - Précision**

C'est la plus petite variation de mesurande que peut détecter le capteur.

- **Reproductibilité ou répétabilité**

Ce paramètre est probablement le plus important, tant pour les capteurs physiques que chimiques. C'est l'aptitude d'un capteur à donner, dans des conditions définies, des réponses très voisines lors de la mesure répétée d'une même valeur du mesurande. Toute mesure sera associée à une marge d'erreur qu'il est important de connaître

- **Sélectivité**

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

- **Grandeurs d'influence**

Les grandeurs d'influence sont les paramètres qui influent sur le signal de sortie du capteur. On retrouve les grandeurs de type mécanique (variations de pression, les forces qui provoquent des déformations...) ou thermique (variation de température qui engendre la dilatation des corps et la modification des propriétés électriques tels que le changement de conductibilité et des caractéristiques diélectriques), mais aussi des grandeurs électriques tels que le courant, la tension, la fréquence des circuits d'alimentation du capteur.

Il a été constaté que dans le cas des capteurs chimiques et des biocapteurs, la présence d'espèces différentes de l'espèce cible peut influencer sur le signal de sortie du capteur [58].

I.5.1.3. Classification des capteurs

Les capteurs peuvent être classés en plusieurs types selon la nature du transducteur mis en jeu, ils sont généralement divisés en quatre grandes catégories comme le montre la Figure I.15.

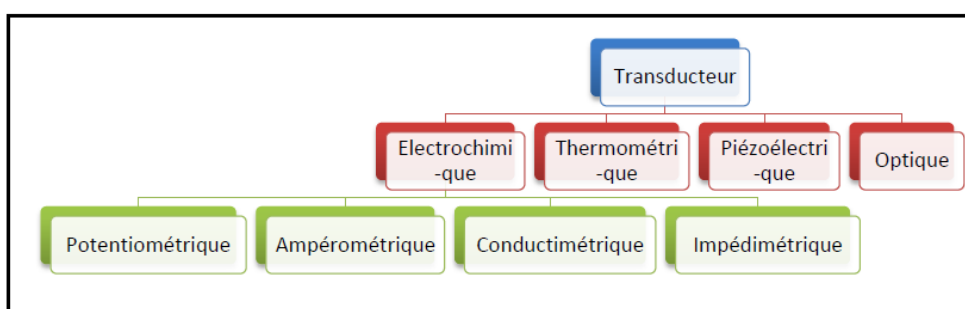


Figure I.15 Classification des transducteurs dans le contexte des capteurs [59].

Dans cette section, nous décrivons, plus particulièrement, les capteurs de glucose à transduction électrochimique qui font l'objectif de ce travail.

I.5.2. Les biocapteurs et capteurs électrochimiques de glucose

Le glucose ($C_6H_{12}O_6$) est une biomolécule très importante du point de vue clinique. C'est pourquoi les biocapteurs mesurant le taux de glucose sont un enjeu majeur pour le diagnostic et le contrôle du diabète. Les capteurs usuels enzymatiques utilisent principalement le glucose oxydase pour la détection du glucose ce qui leur confère une bonne sélectivité. Toutefois, cette enzyme souffre d'un problème de stabilité, ce qui rend son utilisation délicate pour les dispositifs.

L'oxydation électrochimique non-enzymatique du glucose suscite de l'intérêt par rapport à la détection enzymatique afin d'améliorer la stabilité et la sensibilité des électrodes. Le développement de ce type de biocapteur fait l'objet de plusieurs travaux, dont le nôtre.

- **La réaction d'oxydation du glucose**

Mesure électrochimique de la glycémie repose sur la réaction d'électrooxydation du glucose. Lors de cette réaction d'oxydation, le glucose (plus souvent présent sous la forme β -D-glucopyranose) s'oxyde pour donner la gluconolactone. La gluconolactone est ensuite hydrolysée pour donner l'acide gluconique en présence d'eau selon la réaction de la figure I.16.

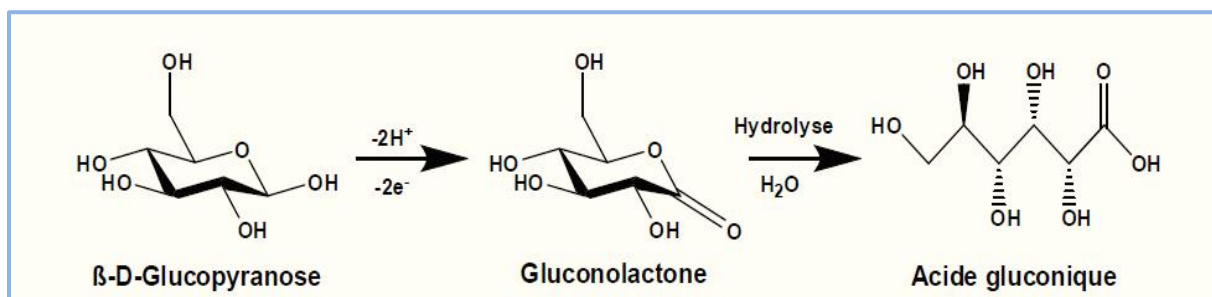


Figure I.16 Réaction chimique de l'oxydation du glucose [60].

Cette réaction d'électrooxydation du glucose est très importante et très étudiée dans divers domaines d'applications : pour les piles à combustible implantables [61], pour déterminer la concentration du glucose avec des applications cliniques telles que les biocapteurs dédiés aux personnes diabétiques [62] ou dans l'industrie agroalimentaire lors de la fermentation et la

transformation alimentaire [63]. Il existe par exemple des capteurs spécifiques pour déterminer la quantité de sucre dans des boissons et des produits alimentaires [64].

I.5.2.1. Les différents biocapteurs et capteurs électrochimiques de glucose

Les capteurs et les biocapteurs électrochimiques de glucose ont connu un développement considérable en raison de leur simplicité, fiabilité, rapidité et sélectivité. Ils ont constitué des alternatives des plus séduisantes pour les méthodes analytiques classiques dans des domaines aussi variés que l'agroalimentaire, la médecine et la biologie clinique, ou le contrôle de la qualité de l'environnement. Les méthodes potentiométrie et ampérométrie, ont été largement utilisées dans la détection électrochimique [65].

Dans les capteurs potentiométriques, la différence du potentiel entre une électrode de référence et une électrode de travail est mesurée à un courant appliqué nul. Le potentiel de l'électrode de travail varie en fonction de la concentration du glucose. Il a été montré que ces capteurs peuvent mesurer des concentrations de glucose de 10 μM ou plus (le taux de glucose dans le sang d'un humain typique est compris entre 4 et 7 mM) [66].

Dans les capteurs ampérométriques de glucose, on applique un potentiel constant et on mesure le courant qui en résulte, ce dernier varie linéairement avec la concentration du glucose injectée. Il a été démontré que les capteurs ampérométriques possèdent des limites de détection du glucose presque similaires à celles des capteurs potentiométriques, et surtout dans la gamme des μM à mM [67].

I.5.2.2. Principe de détection d'un capteur ampérométrique

- Variations du courant en fonction du temps

Lorsqu'un potentiel fixe est imposé, la réponse du courant évolue en fonction du temps, cela correspond à de la chronoampérométrie. Dans le cas d'une oxydation du composé B, si un potentiel d'oxydation est imposé, B va s'oxyder sur l'électrode créant ainsi un gradient de concentration. Lorsque le temps est assez long le courant tend vers 0 et l'intégration de la courbe permet de déterminer la quantité totale de charges ayant traversé l'électrode, ce qui correspond à de la coulométrie [68].

La valeur du potentiel appliqué E_{app} par rapport au potentiel d'équilibre E_{eq} de l'espèce étudiée influence la cinétique de réponse. Dans le cas où une espèce réduite est en solution, trois exemples sont schématisés dans la Figure I.17.

- a) Le premier cas représente la réponse en courant lorsque le potentiel appliqué est très anodique par rapport au potentiel d'équilibre. Dans ce cas, les espèces présentes initialement à la surface de l'électrode vont s'oxyder très rapidement, créant une réponse élevée pour des temps courts. Le transfert de charge est rapide et la réaction est limitée par la diffusion des espèces à l'électrode.
- b) Dans le second cas, le potentiel appliqué est légèrement plus anodique que le potentiel d'équilibre ($E_{\text{éq}}$), le transfert de charge est moins rapide et la quantité d'espèces oxydées à la surface de l'électrode est donc moins importante pour les temps courts.
- c) Dans le dernier cas, le potentiel appliqué est plus cathodique que le $E_{\text{éq}}$. Puisque la solution est composée exclusivement d'espèces déjà réduites, aucune réaction n'a lieu à la surface de l'électrode, aucune charge ne passe à travers l'électrode et le courant faradique est nul [68].

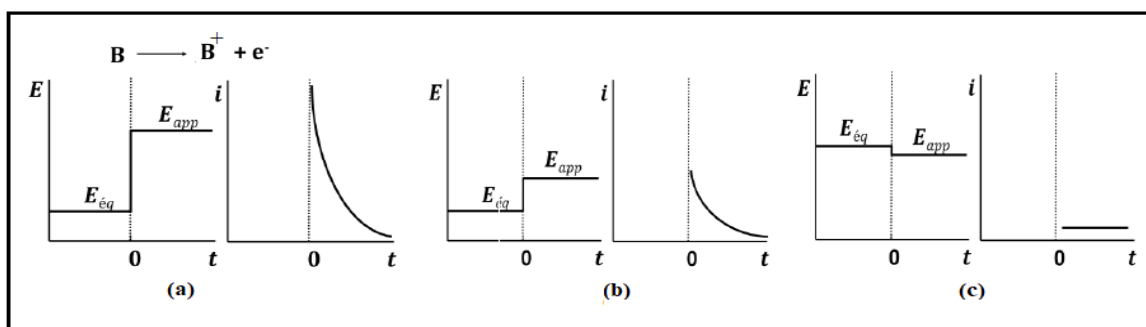


Figure I.17 Représentation des différentes réponses obtenues par chronoampérométrie selon le potentiel imposé par rapport au potentiel standard dans le cas où l'espèce en solution est exclusivement sous sa forme réduite a) $E_{\text{app}} \gg E_{\text{éq}}$ b) $E_{\text{app}} > E_{\text{éq}}$ c) $E_{\text{app}} \leq E_{\text{éq}}$ [68].

- Variations du courant en fonction du potentiel

Il est possible de changer le potentiel au cours du temps pour observer les variations de courant, c'est la voltammétrie linéaire ou cyclique (si le potentiel retourne à sa valeur initiale). La Figure I.18 représente la variation des différents paramètres (a) potentiel, (b) courant et (c) concentration que cette technique occasionne :

- a) Le potentiel évolue en fonction du temps linéairement, il faut donc choisir une vitesse de variation du potentiel (ou vitesse de balayage) pour enregistrer la voltammétrie. Selon cette vitesse la réponse en courant sera plus ou moins importante. En effet, lorsqu'il y a une réponse faradique, c'est-à-dire que le potentiel atteint induit une

réduction ou une oxydation d'une espèce en solution, un transfert de charge apparaît. Si la vitesse de balayage est rapide, l'intensité du courant sera plus importante.

- b) Dans le cas d'une réaction d'oxydation, lorsque le potentiel d'oxydation de l'espèce en solution est atteint, le courant augmente jusqu'à un maximum. Ensuite sans agitation de la solution, le courant chute du fait d'un appauvrissement de l'espèce pouvant être oxydée au voisinage de la surface laissant apparaître un pic d'oxydation.
- c) La concentration des espèces en fonction de la distance à l'électrode est représentée pour l'espèce A et montre la diminution de sa concentration à la surface de l'électrode au profit de l'espèce oxydée formée. Dans ce cas c'est l'intégration du pic de la courbe courant-potentiel qui permet d'accéder à la charge totale qui est passée à travers l'électrode. La hauteur maximum du pic est elle aussi proportionnelle à la concentration de l'espèce en solution [68].

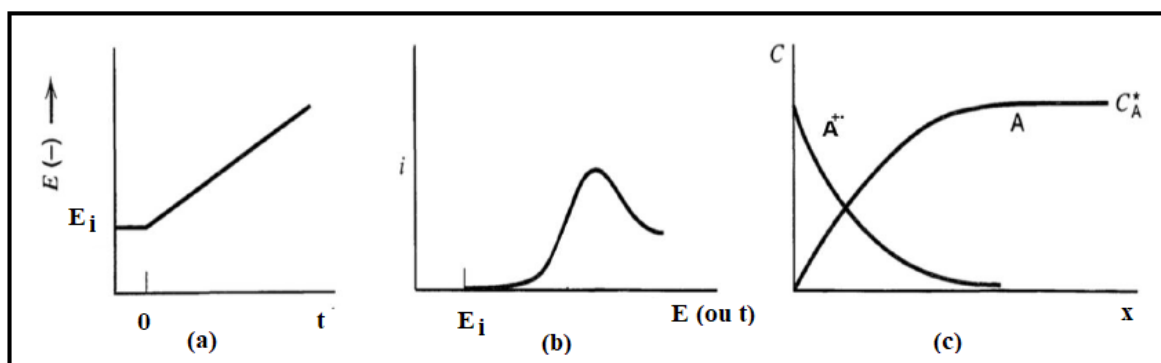


Figure I.18 a) Rampe de potentiel par rapport au temps commençant à E_i , b) courbe i - E résultant de cette rampe, c) Profil de concentration des formes oxydée et réduite d'A aux alentours de l'électrode pour un potentiel proche du pic [68].

I.5.2.3. Mécanisme d'oxydation non- enzymatiques du glucose à la surface d'électrode

Dans les capteurs traditionnels, l'enzyme comme le glucose oxydase (GOx) est utilisé comme catalyseur, tandis que, dans les capteurs non- enzymatiques de glucose (NEG), les particules à la surface de l'électrode eux-mêmes agissent comme électrocatalyseurs. Bien que le mécanisme d'oxydation du glucose à la surface de l'électrode ne soit pas encore totalement compris, il existe deux modèles principaux qui ont été proposés pour expliquer le processus ci-dessus [69,70].

Le premier modèle, proposé par Pletcher [72], est connu sous le nom de modèle de chimisorption activée. Dans ce procédé catalytique, l'adsorption de l'espèce organique semble coïncider avec une expulsion d'hydrogène du matériau d'électrode catalytique. En effet, l'étape déterminant la vitesse dans la plupart des expériences d'électrooxydation de glucose est concomitante avec l'élimination de l'atome d'hydrogène hémiacétalique (voir figure I.19).

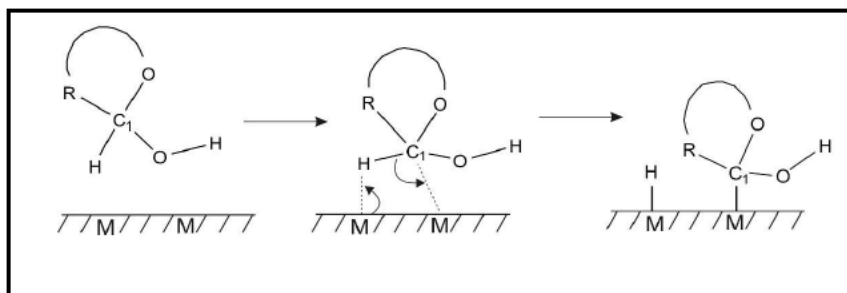


Figure I.19 Une illustration de la théorie de l'adsorption concentrique avec des sites d'adsorption adjacents proposée par Pletcher. C₁ : atome de carbone hémiacétalique.

R : les autres parties de la molécule de glucose [71].

Le second modèle, connu sous le nom de "Incipient Hydrous Oxide Adatom Mediator" (IHOAM), a été proposé par Burke [72]. Le modèle IHOAM est illustré dans la figure I.19. Burke a initialement formulé ce modèle en se basant sur l'observation qu'il y a des atomes de métal actifs à la surface de l'électrode, qui ont une faible stabilisation du réseau et une forte réactivité. Ces atomes subissent une étape d'oxydation, au cours de laquelle une couche d'oxyde hydrique est formée (OH_{ads}), ce qui est censé faciliter l'oxydation du glucose à la surface de l'électrode [72]. Bien que ces deux modèles soient à l'étude, ils peuvent encore être utilisés pour expliquer le phénomène d'oxydation du glucose.

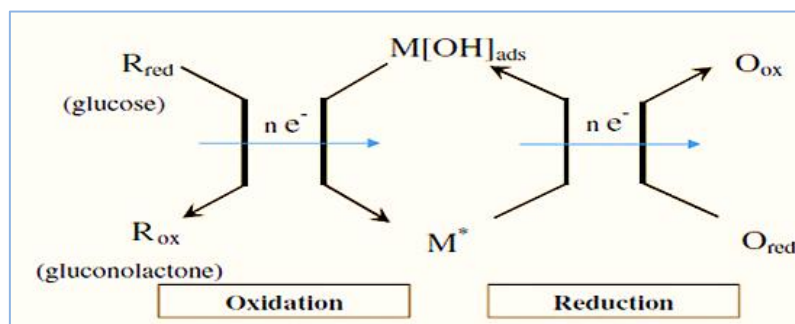


Figure I.20 Une illustration schématique du modèle de l'IHOAM. M* est le site d'adsorption de métal réducteur, et M [OH]_{ads} est le radical hydroxyde adsorbé [72].

I.5.3. Développements récents dans le domaine des capteurs non enzymatique de glucose

I.5.3.1. Les capteurs de glucose

Depuis l'année 1962 au cours de laquelle Clark et Lyon ont développé le premier biocapteur pour la détection du glucose, la recherche dans ce domaine a connu un développement considérable. En revanche, nous avons constaté la prédominance des capteurs enzymatiques de glucose, qui utilisent le glucose oxydase comme catalyseur [73], bien que l'immobilisation de cette enzyme sur l'électrode peut souvent se révéler délicate. En effet, le glucose oxydase n'est pas fixé chimiquement au substrat car il est lié par adsorption électrostatique. De plus, cette enzyme n'est pas stable sur de longues périodes car du point de vue chimique, elle est influencée par le pH et la température. Autre constat, le coût de production des électrodes enzymatiques peut se montrer élevé.

Pour surmonter ces problèmes, la recherche actuelle s'est concentrée sur le développement de capteurs électrochimiques de glucose non enzymatiques à base des nanomatériaux. En raison de sa grande stabilité et de sa sensibilité, la technologie électrochimique non-enzymatique constitue un bon choix pour la détection du glucose [74].

De nombreux matériaux ont été testés pour la réalisation de capteurs non-enzymatiques de glucose. Les nanoparticules (NPs) de platine (Pt) [75,76], les NPs de l'Or (Au) [77], les NPs de palladium (Pd) [78,79], ainsi que les alliages PtRu [80]. Tous ces matériaux sont d'excellents électrocatalyseurs non-enzymatiques pour la détection de glucose dans des milieux basiques. Cependant, le prix élevé de ces métaux nobles limite leur application pratique. De plus, ces métaux précieux se révèlent être non-sélectif et ils sont nocifs (risque d'empoisonnement), ce qui inhibe leurs électroactivités en raison de la présence de nombreux composés dans les milieux physiologiques dont le sang [81]. Pour contourner ces problèmes, une autre génération de capteurs utilisant des métaux de transitions tels que les nanoparticules de Nickel (Ni) [82–84], les nanoparticules de cuivre (Cu) et leurs oxydes, ont été développés [85].

Des études récentes ont révélé que les alliages bimétalliques, présentent une meilleure performance catalytique que leurs homologues monométalliques [86,87]. Wang et al. ont élaboré des électrodes NiCo pour l'oxydation du glucose, possédant une activité électrocatalytique améliorée [88].

Actuellement, plusieurs études ont été rapportées sur l'incorporation de particules métalliques dans une matrice de polymère conducteur, comme le polypyrrole, la polyaniline ou le poly-thiophène. L'intérêt de ces matériaux réside dans le fait qu'ils sont prometteurs dans le domaine de l'électrocatalyse. En effet, la possibilité de disperser des particules métalliques dans des polymères organiques permet une bonne séparation physique des centres catalytiques, ce qui conduit à une surface d'électrode très active adaptée à une électrocatalyse efficace et reproductible.

I.5.3.2. Les capteurs à base de la polyaniline

La polyaniline (PANI) est parmi les polymères conducteurs pouvant être un excellent candidat pour la fabrication d'un matériau d'électrode pour divers capteurs, en raison de sa haute conductivité électrique, de ses propriétés redox uniques et de sa forte adhérence [89]. En outre, sa grande surface spécifique peut fournir des sites plus actifs pour les diverses réactions.

L'activité catalytique des nanoparticules de Nickel peut être modifiée en l'alliant avec d'autres métaux tels que Co, Al, Cu et Fe, pour fabriquer un capteur non enzymatique de glucose par électrodéposition [90]. Le mécanisme du capteur de glucose non enzymatique est similaire à celui du processus catalytique enzymatique qui oxyde le glucose en gluconolactone [71]. Par conséquent, les électrocatalyseurs à base de métaux de transition multivalence peuvent être idéaux pour l'oxydation catalytique électrochimique du glucose. L'oxydation électrochimique des composés à base de métaux de transition dans un milieu basique provoque généralement la formation d'oxydes ou d'hydroxydes métalliques à la surface des catalyseurs ; par conséquent, l'oxydation électrochimique du glucose sur les composés à base de métaux de transition est généralement réalisée par l'oxydation des hydroxydes de surface en oxyhydroxydes [91].

Plus récemment, les hydroxydes métalliques doubles (HMD) ont fait l'objet de recherches intenses dans l'électrocatalyse. Il a été constaté que l'introduction du deuxième ion métallique dans les hydroxydes métalliques peut régler de manière significative la structure électronique, ce qui entraîne une cinétique de transfert d'électrons plus rapide [86].

Les HMD, y compris NiCo [88], Ni/Al [93], MCo (M= Cu, Fe, Ni, and Mn) [94], ont été étudiés pour la détection non enzymatique du glucose. En effet, l'alliage NiFe présente des performances électrocatalytiques élevées dans divers procédés tels que, un catalyseur non-

enzymatique, un catalyseur efficace d'évolution de l'oxygène et un électrocatalyseur bifonctionnel pour les batteries Zn Air [95–97].

Les performances des matériaux hybrides dépendent principalement de leur taille, de leur morphologie, de leur composition, de leur structure et de leurs phases cristallines. Par conséquent, afin d'obtenir la taille, la morphologie et la structure souhaitées de la nanostructure hybride, une synthèse contrôlée des nanostructures hybrides métalliques est très importante.

Enfin, notre étude a permis de proposer un nouveau capteur à base de nanocomposites NiFe-PANI comme une alternative à la détection non enzymatique du glucose.

Références

- [1] J. Degauque, Magnétisme et matériaux magnétiques : introduction, *J. Phys. IV Proc. 02* (1992) C3-1-C3-13. <https://doi.org/10.1051/jp4:1992301>.
- [2] J.P. Pérez, R. Carles, R. Fleckinger, *Électromagnétisme : Fondements et applications - Exercices et problèmes résolus*, 4e édition, Dunod, 2001.
- [3] P.F. Mottelay, *Bibliographical History of Electricity and Magnetism*, General Books LLC, 2010.
- [4] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th Edition, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2004.
- [5] C.W. Chen, *Magnetism and Metallurgy of Soft Magnetic Materials*, Courier Corporation, 2013.
- [6] B.I. Bleaney, B.I. Bleaney, B. Bleaney, *Electricity and Magnetism, Volume 2: Third Edition*, OUP Oxford, 2013.
- [7] P. Hofmann, *Solid State Physics: An Introduction*, John Wiley & Sons, 2015.
- [8] Trémolet de Lacheisserie, Étienne, Gignoux, Damien, Schlenker, *Magnétisme (Tome i)* New York, NY – Springer.2005
- [9] Robert C. O'Handley .*Modern Magnetic Materials: Principles and Applications*. Wiley. Com. (n.d.). 978-0-471-15566-9 .1999.
- [10] C. Cyr, *Modélisation et caractérisation des matériaux magnétiques composites doux utilisés dans les machines électriques* pastel.archives-ouvertes.fr. 2007
- [11] A.Vicenzo, *Structure and Mechanical Properties of Electrodeposited Nanocrystalline Ni-Fe Alloys*, *J. Electrochem. Soc.*160 (2013) D570. <https://doi.org/10.1149/2.109311jes>.
- [12] R. Abdel-Karim, Y. Reda, M. Muhammed, S. El-Raghy, M. Shoeib, H. Ahmed, *Electrodeposition and Characterization of Nanocrystalline Ni-Fe Alloys*, *J. Nanomater.* 2011 (2011) e519274. <https://doi.org/10.1155/2011/519274>.
- [13] S. Zhuang, L. Wang, H. Hu, Y. Tang, Y. Chen, Y. Sun, H. Mo, P. Wan, Z.U.H. Khan, *Ultrafast Electrodeposition of Ni Metal and NiFe Hydroxides Composite with Heterogeneous Nanostructures as High Performance Multifunctional Electrocatalysts*, *ChemElectroChem.* 5 (2018). <https://doi.org/10.1002/celec.201800819>.
- [14] R.D. Tikhonov, *Electrochemical Deposition of NiFe Alloy at a Temperature of 70°C*, *Russ. J. Electrochem.* 56 (2020) 611–614. <https://doi.org/10.1134/S1023193520070058>.
- [15] P. Muth, E. P. Wohlfarth (ed.).*Ferromagnetic Materials*, vol. 2. North- Holland Publ. Co. Amsterdam 1980 592 Seiten, *Krist. Tech.* 16(1981)127–127. <https://doi.org/10.1002/crat.19810160127>.
- [16] G. Couderchon, *Alliages fer-nickel et fer-cobalt - Propriétés magnétiques*, *Techniques de l'ingénieur. Matériaux fonctionnels*. 1994, Vol N2, Num D2130; D2130.1-D2130.25; ref: 10 ref
- [17] A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys: Principles and Practice*, Academic Press New York 978 (1963) 4831-9807-1
- [18] X. Liu, G. Zangari, *High moment FeCoNi alloy thin films fabricated by pulsed-current electrodeposition*, *IEEE Trans. Magn.* 37 (2001) 1764–1766. <https://doi.org/10.1109/20.950961>.

- [19] Y.E. Sknar, I.V. Sknar, O.O. Savchuk, F.I. Danilov, Electrodeposition of NiCo alloy from methansulfonate electrolyte. The role of the electrolyte pH in the anomalous codeposition of nickel and cobalt, *Surf Coat Technol.* 387 (2020) 125542. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125542>.
- [20] V. Torabinejad, M. Aliofkhazraei, S. Assareh, M.H. Allahyarzadeh, A.S. Rouhaghdam, Electrodeposition of Ni-Fe alloys, composites, and nano coatings—A review, *J. Alloys Compd.* 691 (2017) 841–859. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.329>.
- [21] N. Mansouri, N. Benbrahim-Cherief, E. Chainet, F. Charlot, T. Encinas, S. Boudinar, B. Benfedda, L. Hamadou, A. Kadri, Electrodeposition of equiatomic NiFe and FeCo nanowires: Structural and magnetic properties, *J. Magn. Magn. Mater.* 493(2020) 165746. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165746>.
- [22] H. Dahms, I.M. Croll. The Anomalous Codeposition of Iron-Nickel Alloys, *J. Electrochem. Soc.* 112 (1965)771. <https://doi.org/10.1149/1.2423692>.
- [23] S. Hessami, C.W. Tobias, A Mathematical Model for Anomalous Codeposition of Nickel-Iron on a Rotating Disk Electrode, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 3611. <https://doi.org/10.1149/1.2096519>.
- [24] V.C. Kieling, Parameters influencing the electrodeposition of Ni-Fe alloys, *Surf. Coat. Technol.* 96 (1997) 135–139. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(97\)00078-9](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(97)00078-9).
- [25] M. Matlosz, Competitive Adsorption Effects in the Electrodeposition of Iron-Nickel Alloys, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 2272. <https://doi.org/10.1149/1.2220807>.
- [26] M. Zenger, W. Breuer, M. Zolfl, R. Pulwey, J. Raabe, D. Weiss, Electrodeposition of NiFe and Fe nanopillars, *IEEE Trans. Magn.* 37 (2001) 2094–2097. <https://doi.org/10.1109/20.951064>.
- [27] L.M. Graham, S. Cho, S.K. Kim, M. Noked, S.B. Lee, Role of boric acid in nickel nanotube electrodeposition: a surface-directed growth mechanism, *Chem. Commun.* 50 (2013) 527–529. <https://doi.org/10.1039/C3CC47183G>.
- [28] J. Yi, X. Li, Stress effect on the properties of Ni₈₀Fe₂₀/Au or Cu composite wires via electrodeposition, *Int. J. Surf. Sci. Eng.* 3 (2009) 135–144. <https://doi.org/10.1504/IJSURFSE.2009.024367>.
- [29] B.Y. Yoo, S.C. Hernandez, B. Koo, Y. Rheem, N.V. Myung, Electrochemically fabricated zero-valent iron, iron-nickel, and iron-palladium nanowires for environmental remediation applications, *Water Sci. Technol.* 55 (2007) 149–156. <https://doi.org/10.2166/wst.2007.017>.
- [30] C. Chu, A. Bai, The Inhibition of Anomalous Codeposition of Iron-Group Alloys Using Cyclic Voltammetry *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) C615. <https://doi.org/10.1149/1.1511753>.
- [31] S.D. Leith, D.T. Schwartz, High-rate through-moldelectrodeposition of thick (>200 μm) NiFe MEMS components with uniform composition, *J. Micro-electromechanical Syst.* 8 (1999) 384–392. <https://doi.org/10.1109/84.809052>.
- [32] H. Kuru, H. Köçkar, M. Alper, O. Karaagac, Growth of binary Ni-Fe films: Characterisations at low and high potential levels, *J. Magn. Magn. Mater.* 377 (2015) 59–64. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.10.058>.
- [33] A. J. Heeger, Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, 40

- (2001) 2591–2611. [https://doi.org/doi:10.1002/1521-3773\(20010716\)40:14<2591:aid-anie2591>3.0.co;2-0](https://doi.org/doi:10.1002/1521-3773(20010716)40:14<2591:aid-anie2591>3.0.co;2-0).
- [34] Y. Cao, P. Smith, A.J. Heeger, Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline, *Synth. Met.*, 57 (1993) 3514–3519. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(93\)90468-C](https://doi.org/10.1016/0379-6779(93)90468-C).
- [35] J. C. Chiang, A.G. MacDiarmid, Polyaniline: Protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime, *Synth. Met.* 13 (1986) 193–205. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(86\)90070-6](https://doi.org/10.1016/0379-6779(86)90070-6).
- [36] V. Gupta, N. Miura, High performance electrochemical supercapacitors from electrochemically synthesized nanostructured polyaniline, *Mater. Lett.* 60 (2006) 1466–1469. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.11.047>.
- [37] D.S. Patil, J.S. Shaikh, D.S. Dalavi, M.M. Karanjkar, R.S. Devan, Y.R. Ma, P.S. Patil, AnMn Doped Polyaniline Electrode for Electrochemical Supercapacitor, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) A653. <https://doi.org/10.1149/1.3561428>.
- [38] M. Sawangphruk, T. Kaewsongpol, Direct electrodeposition and superior pseudocapacitive property of ultrahigh porous silver-incorporated polyaniline films, *Mater. Lett.* 87 (2012) 142–145. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.07.103>.
- [39] C. C. Hu, C.H. Chu, Electrochemical and textural characterization of iridium-doped polyaniline films for electrochemical capacitors, *Mater. Chem. Phys.* 65 (2000) 329–338. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(00\)00254-6](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(00)00254-6).
- [40] C.C. Hu, C.H. Chu, Electrochemical impedance characterization of polyaniline-coated graphite electrodes for electrochemical capacitors -effects of film coverage/thickness and anions, *J. Electroanal. Chem.* 503 (2001) 105–116. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(01\)00385-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(01)00385-0).
- [41] X. Liu, X. S. Luo, H. L. Deng, W. Fan, S.Wang, C. Yang, M.H. Huang, Functional Porous Organic Polymers Comprising Triaminotriphenylazobenzene Subunit as a Platform for Copper Catalyzed Aerobic C-H Oxidation. *Chemistry of Materials. Chem. Mater.* 31, 5421–5430 (2019). <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b00590>
- [42] S. Neupane, S. Bhusal, V. Subedi, K.B. Nakarmi, D.K. Gupta, R.J. Yadav, A.P. Yadav, Preparation of an Amperometric Glucose Biosensor on Polyaniline-Coated Graphite, *J. Sens.* 2021 (2021) e8832748. <https://doi.org/10.1155/2021/8832748>.
- [43] D.M. Mohilner, R.N. Adams, W.J. Argersinger, Investigation of the Kinetics and Mechanism of the Anodic Oxidation of Aniline in Aqueous Sulfuric Acid Solution at a Platinum Electrode, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 3618–3622. <https://doi.org/10.1021/ja00878a003>.
- [44] A.G. MacDiarmid, Synthetic Metals: A Novel Role for Organic Polymers, *Synth. Met.* 125 (2001) 11-22 [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(01\)00508-2](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(01)00508-2)
- [45] A. Ray, G.E. Asturias, D.L. Kershner, A.F. Richter, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, Polyaniline: Doping, structure and derivatives, *Synth. Met.* 29 (1989) 141–150. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(89\)90289-0](https://doi.org/10.1016/0379-6779(89)90289-0).
- [46] Z. Ping, In situ FTIR–attenuated total reflection spectroscopic investigations on the base–acid transitions of polyaniline. Base-acid transition in the emeraldine form of polyaniline, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92 (1996) 3063–3067. <https://doi.org/10.1039/FT9969203063>.

- [47] M.Y. Hua, G.W. Hwang, Y. H. Chuang, S.A. Chen, R.Y. Tsai, Soluble n-Doped Polyaniline: Synthesis and Characterization, *Macromolecules*. 33 (2000) 6235–6238. <https://doi.org/10.1021/ma000376x>.
- [48] P. Kannusamy, A. Manikumar, S. Thambidurai, Synthesis of Novel Polyaniline/MgO Composite for Enhanced Adsorption of Reactive Dye, *J. Appl. Polym. Sci.* 131 (2014) 40210–40219. <https://doi.org/10.1002/app.40210>.
- [49] S. Bhadra, D. Khastgir, N.K. Singha, J.H. Lee, Progress in preparation, processing and applications of polyaniline, *Prog. Polym. Sci.* 34 (2009) 783–810. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.04.003>.
- [50] S.S. Mahapatra, S. Shekhar, B.K. Thakur, H. Priyadarshi, Synthesis and Characterization of Electrodeposited C-PANI-Pd-Ni Composite Electrocatalyst for Methanol Oxidation, *Int. J. Electrochem.* 2014 (2014) e383892. <https://doi.org/10.1155/2014/383892>.
- [51] C. Torres, B. Moreno, E. Chinarro, C. de Fraga Malfatti, Nickel-polyaniline composite electrodes for hydrogen evolution reaction in alkaline media, *Int. J. Hydrog. Energy*. 42 (2017) 20410–20419. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.213>.
- [52] A. Kitani, T. Akashi, K. Sugimoto, S. Ito, Electrocatalytic oxidation of methanol on platinum modified polyaniline electrodes, *Synth. Met.* 121 (2001) 1301–1302. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(00\)01522-8](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(00)01522-8).
- [53] U. Bogdanović, S. Dimitrijević, S. D. Škapin, M. Popović, Z. Rakočević, A. Leskovic, S. Petrovića, M. Stojkovića V. Vodnik, Copper-polyaniline nanocomposite: Role of physicochemical properties on the antimicrobial activity and genotoxicity evaluation. *Materials Science and Engineering: C*, 93 (2018). 49–60. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.07.067>
- [54] L. Jiang, J.A. Syed, Y. Gao, H. Lu, X. Meng, Electrodeposition of Ni(OH)₂ reinforced polyaniline coating for corrosion protection of 304 stainless steel, *Appl. Surf. Sci.* 440 (2018) 1011–1021. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.145>.
- [55] J.H. Shendkar, V.V. Jadhav, P.V. Shinde, R.S. Mane, Synthesis and electrochemical properties of polyaniline/Co(OH)₂-Ni(OH)₂ nanocomposite electrode materials, *Results Phys.* 14 (2019) 102380. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102380>.
- [56] H. Chen, J.S. Chen, H.H. Zhou, S.Q. Jiao, J.H. Chen, Y.F. Kuang. The Application of Nano-fibrous Polyaniline in Electrochemical Capacitor, *ACTA Phys. Chim. Sin.* 20 (2004) 593–597. <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB20040608>.
- [57] Kh. Ghanbari, Z. Babaei, Fabrication and characterization of non-enzymatic glucose sensor based on ternary NiO/CuO/polyaniline nanocomposite, *Anal. Biochem.* 498 (2016) 37–46. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2016.01.006>.
- [58] G. Asch, B. Poussery, M. Desjardins, *Les capteurs en instrumentation industrielle, Technique et ingénierie*, Dunod, 2017.
- [59] V. Hacker, E. Wallnöfer, W. Baumgartner, T. Schaffer, J.O. Besenhard, H. Schröttner, M. Schmied, Carbon nanofiber-based active layers for fuel cell cathodes – preparation and characterization, *Electrochem. Commun.* 7 (2015) 377–382. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2005.02.009>
- [60] F.W. Schenck, Glucose and Glucose-Containing Syrups, in: *Ullmanns Encycl. Ind. Chem.*, American Cancer Society, 2006. https://doi.org/10.1002/14356007.a12_457.pub2.

- [61] A. Heller, Potentially implantable miniature batteries, *Anal. Bioanal. Chem.* 385 (2006) 469–473. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0326-4>.
- [62] R. Monošík, M. Stred'anský, E. Šturdík, Application of electrochemical biosensors in clinical diagnosis, *J. Clin. Lab. Anal.* 26 (2012) 22–34. <https://doi.org/10.1002/jcla.20500>.
- [63] R. Monošík, P. Magdolen, M. Stredanský, E. Šturdík, Monitoring of monosaccharides, oligosaccharides, ethanol and glycerol during wort fermentation by biosensors, HPLC and spectrophotometry, *Food Chem.* 138 (2013) 220–226. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.10.039>.
- [64] R. Monosik, M. Stredansky, J. Tkac, E. Sturdik, Application of Enzyme Biosensors in Analysis of Food and Beverages, *Food Anal. Methods.* 5 (2012) 40–53. <https://doi.org/10.1007/s12161-011-9222-4>.
- [65] Z. Zhu, L. Garcia-Gancedo, A.J. Flewitt, H. Xie, F. Moussy, W.I. Milne, A critical review of glucose biosensors based on carbon nanomaterials: carbon nanotubes and graphene, *Sensors.* 12 (2012) 5996–6022. <https://doi.org/10.3390/s120505996>.
- [66] M.M. Rahman, A.J.S. Ahammad, J.H. Jin, S.J. Ahn, J.J. Lee, A comprehensive review of glucose biosensors based on nanostructured metal-oxides, *Sensors.* 10 (2010) 4855–4886. <https://doi.org/10.3390/s100504855>.
- [67] S. Park, H. Boo, T.D. Chung, Electrochemical non-enzymatic glucose sensors, *Anal. Chim. Acta.* 556 (2006) 46–57. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.05.080>.
- [68] A.J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, New York: Wiley, 2001, 2nd ed.
- [69] J. Wang, Amperometric biosensors for clinical and therapeutic drug monitoring: a review, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 19 (1999) 47–53. [https://doi.org/10.1016/s0731-7085\(98\)00056-9](https://doi.org/10.1016/s0731-7085(98)00056-9).
- [70] Development of nano-TiO₂/Al electrode for non-enzymatic glucose bio-sensing application: AIP Conference Proceedings. 2220, 020003 (202 <https://doi.org/10.1063/5.0001669>)
- [71] D. Pletcher, Electrocatalysis: present and future, *J. Appl. Electrochem.* 14 (1984) 403–415. <https://doi.org/10.1007/BF00610805>.
- [72] L.D. Burke, Premonolayer oxidation and its role in electrocatalysis, *Electrochimica Acta.* 39 (1994) 1841–1848. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)85173-5](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)85173-5).
- [73] E. Genies, M. Marchesiello, Capteur de glucose : immobilisation de la glucose oxydase dans un film de polypyrrole. Utilisation de la p-benzoquinone comme médiateur redox, *J. Chim. Phys.* 89 (1992) 1161–1166. <https://doi.org/10.1051/jcp/1992891161>.
- [74] V.S. Subash, K. Alagumalai, S.-M. Chen, R. Shanmugam, H.J. Shiuan, Ultrasonication assisted synthesis of NiO nanoparticles anchored on graphene oxide: an enzyme-free glucose sensor with ultrahigh sensitivity, *New J. Chem.* 44 (2020) 15071–15080. <https://doi.org/10.1039/D0NJ02127J>.
- [75] L. Jin, Z. Meng, Y. Zhang, S. Cai, Z. Zhang, C. Li, L. Shang, Y. Shen, Ultrasmall Pt Nanoclusters as Robust Peroxidase Mimics for Colorimetric Detection of Glucose in Human Serum, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9 (2017) 10027–10033. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b01616>.
- [76] L. Ma, X. Wang, Q. Zhang, X. Tong, Y. Zhang, Z. Li, Pt catalyzed formation of a Ni@Pt/reduced graphene oxide nanocomposite: preparation and electrochemical sensing

- application for glucose detection, *Anal. Methods*. 10 (2018) 3845–3850. <https://doi.org/10.1039/C8AY01275J>.
- [77] W. Zhao, R. Zhang, S. Xu, J. Cai, X. Zhu, Y. Zhu, J. Luo. Molecularly imprinted polymeric nanoparticles decorated with Au NPs for highly sensitive and selective glucose detection, *Biosens. Bioelectron.* 100 (2017) 497–503. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2017.09.020>.
- [78] Q. Wang, Q. Wang, K. Qi, T. Xue, C. Liu, W. Zheng, X. Cui, In situ preparation of porous Pd nanotubes on a GCE for non-enzymatic electrochemical glucose sensors, *Anal. Methods*. 7 (2015) 8605–8610. <https://doi.org/10.1039/C5AY01172H>.
- [79] M. Waqas, J. Lan, X. Zhang, Y. Fan, P. Zhang, C. Liu, Z. Jiang, X. Wang, J. Zeng, W. Chen, Fabrication of Non-enzymatic Electrochemical Glucose Sensor Based on Pd–Mn Alloy Nanoparticles Supported on Reduced Graphene Oxide, *Electroanalysis*. 32 (2020) 1226–1236. <https://doi.org/10.1002/elan.201900705>.
- [80] J. Yang, X. Liang, L. Cui, H. Liu, J. Xie, W. Liu. A novel non-enzymatic glucose sensor based on Pt₃Ru₁ alloy nanoparticles with high density of surface defects. *Biosensors and Bioelectronics*. 80 (2016) 171–174. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2016.01.056>
- [81] M. Zou, X. Li, D. Li, R. Yuan, Y. Xiang, Target-induced steric hindrance protection of DNAzyme junctions for completely enzyme-free and amplified sensing of transcription factors, *Sens. Actuators B Chem.* 298 (2019) 126865. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.126865>.
- [82] B. Wang, Y. Luo, L. Gao, B. Liu, G. Duan, High-performance field-effect transistor glucose biosensors based on bimetallic Ni/Cu metal-organic frameworks, *Biosens. Bioelectron.* 171 (2021) 112736. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2020.112736>.
- [83] Z. Gong, N. Hu, W. Ye, K. Zheng, C. Li, L. Ma, Q. Wei, Z. Yu, K. Zhou, N. Huang, C.-T. Lin, J. Luo, High-performance non-enzymatic glucose sensor based on Ni/Cu/ boron-doped diamond electrode, *J. Electroanal. Chem.* 841 (2019) 135–141. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.03.043>.
- [84] D. Lakhdari, A. Guittoum, N. Benbrahim, O. Belgherbi, M. Berkani, L. Seid, S. A. Khtar, M. A. Saeed, N. Lakhdari. Elaboration and Characterization of Ni (NPs)-PANI Hybrid Material by Electrodeposition for Non-Enzymatic Glucose Sensing. *Journal of Elec Materi* (2021) <https://doi.org/10.1007/s11664-021-09031-2>.
- [85] O. Belgherbi, D. Chouder, Lakhdari, C. Dehchar, S. Laidoudi, L. Lamiri, A. Hamam, L. Seid. Enzyme-Free Glucose Sensor Based on Star-Like Copper Particles-Polyaniline Composite Film. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* 30 (2020) 2499–2508.
- [86] Y. He, R. Wang, C. Sun, S. Liu, J. Zhou, L., Zhang, T. Jiao, Q. Peng. Facile Synthesis of Self-Assembled NiFe Layered Double Hydroxide-Based Azobenzene Composite Films with Photoisomerization and Chemical Gas Sensor Performances. *ACS Omega* 5 (2020) 3689–3698. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04290>
- [87] J. Huang, G. Hu, Y. Ding, M. Pang, B. Ma, Mn-doping and NiFe layered double hydroxide coating: Effective approaches to enhancing the performance of α -Fe₂O₃ in photoelectrochemical water oxidation, *J. Catal.* 340 (2016) 261–269. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.05.007>.

- [88] X.Wang, Y. Zheng, J.Yuan, J. Shen, J. Hu, A.-J. Wang, L. Wu, L. Niu, Three dimensional NiCo Layered Double Hydroxide Nanosheets Array on Carbon Cloth, Facile Preparation and Its Application in Highly Sensitive Enzymeless Glucose Detection, *ElectrochimicaActa*. 224 (2017) 628–635. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.104>.
- [89] R. Sha, K. Komori, S. Badhulika, Graphene–Polyaniline composite based ultra-sensitive electrochemical sensor for non-enzymatic detection of urea, *ElectrochimicaActa*. 233 (2017) 44–51. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.03.043>.
- [90] J. Xu, X. Qiao, M. Arsalan, N. Cheng, W. Cao, T. Yue, Q. Sheng, J. Zheng, Preparation of one dimensional silver nanowire/nickel-cobalt layered double hydroxide and its electrocatalysis of glucose, *J. Electroanal. Chem.* 823 (2018) 315–321. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.06.028>.
- [91] S.Fu. Gu Fan, L.Yang, F.Li, Non-enzymatic glucose sensor based on Au nanoparticles decorated ternary Ni-Al layered double hydroxide/single-walled carbon nanotubes/grapheme nanocomposite, *ElectrochimicaActa*. 152 (2015) 146–154. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.11.115>.
- [92] H. Zhu, L. Li, W. Zhou, Z. Shao, X. Chen, Advances in non-enzymatic glucose sensors based on metal oxides, *J. Mater. Chem. B*. 4 (2016) 7333–7349. <https://doi.org/10.1039/C6TB02037B>.
- [93] P.A. Kumar, J. Stanley, T.G.S. Babu, P.V. Suneesh, Synthesis of Nickel-Aluminium Layered Double Hydroxide and its Application in Non-Enzymatic Glucose Sensing, *Mater. Today Proc.* 5 (2018) 16125–16131. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.05.098>.
- [94] M. Li, L. Liu, Y. Xiong, X. Liu, A. Nsabimana, X. Bo, L. Guo, Bimetallic MCo (M=Cu, Fe, Ni, and Mn) nanoparticles doped-carbon nanofibers synthesized by electrospinning for nonenzymatic glucose detection, *Sens. Actuators B Chem.* 207 (2015) 614–622. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.10.092>.
- [95] C. Bao, Q. Niu, X. Cao, C. Liu, H. Wang, W. Lu, Ni–Fe hybrid nanocubes : an efficient electrocatalyst for non-enzymatic glucose sensing with a wide detection range, *New J. Chem.* 43 (2019) 11135–11140. <https://doi.org/10.1039/C9NJ01792E>.
- [96] G. Wang, D. Zheng, D. Liu, J. Harris, J. Si, T. Ding, D. Qu, Highly Efficient NiFe Based Oxygen Evolution Catalyst Prepared by A Novel Pulse Electrochemical Approach. *Electrochimica. Acta*. 247 (2017) 722–729. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.07.067>.
- [97] D. Bin, B. Yang, C. Li, Y. Liu, X. Zhang, Y. Wang, Y. Xia, In Situ Growth of NiFe Alloy Nanoparticles Embedded into N-Doped Bamboo-like Carbon Nanotubes as a Bifunctional Electrocatalyst for Zn–Air Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 10 (2018) 26178–26187. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b04940>.

Chapitre II

Méthodes et techniques expérimentales

Ce chapitre passe en revue les différentes techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation utilisées au cours de ma thèse. Les techniques électrochimiques classiques à savoir la voltampérométrie cyclique et la chronoampérométrie pour la préparation de dépôts et la détection non-enzymatique de glucose, ainsi que les techniques de caractérisation morphologique (AFM, MEB), structurales (DRX), optique (UV-visible et IR) et magnétique (VSM).

I.1. Dispositifs expérimentaux

I.1. 1. Cellule électrochimique

La cellule électrochimique est constituée d'une cellule en verre PYREX d'une capacité de 75 ml contenant un électrolyte dans lequel plongent les trois électrodes utilisées (travail, auxiliaire et référence) comme illustré dans la figure II.1. Cette cellule a été munie d'une double paroi et d'un couvercle en verre à cinq orifices permettant le passage des trois électrodes ainsi que le tube d'arrivée et de sortie de l'azote. Pour notre travail, trois d'électrodes ont été utilisés :

- **Electrodes des références (ER)** : deux électrodes ont été utilisés : au calomel saturé (ECS : Hg /Hg₂Cl₂ /KCL) et (Ag /AgCl).
- **Electrode auxiliaire** (contre électrode) : elle est formée d'une plaque de platine (Pt) pure à 99,99%, d'une surface de 1 cm².
- **Electrode de travail (ET)** : elle est constituée d'une plaque de verre conducteur d'une surface de 1 cm². Dans notre travail, deux substrats ont été utilisée :
- **Plaque d'oxyde d'indium-étain (ITO)**. Elle est constituée d'un mélange d'oxyde d'indium (III) (In₂O₃), d'oxyde d'étain (IV) (SnO₂).
- **Plaque dioxyde d'étain dopé au Fluor (FTO)**. Ces composés sont incolores et transparents en couches minces

Avant chaque manipulation l'électrode de travail a été nettoyée à l'acétone, à l'éthanol pendant 5 minutes dans un bain ultrason puis avec de l'eau.

Le suivi des expériences électrochimiques a été effectué par un potentiostat /galvanostat Voltalab 40 PGZ 301 piloté par un ordinateur qui enregistre les données et permet le tracé des

courbes relatives aux deux techniques électrochimiques utilisées : la voltampérométrie cyclique (VC) et la chronoampérométrie (CA) (voir Figure II.1).

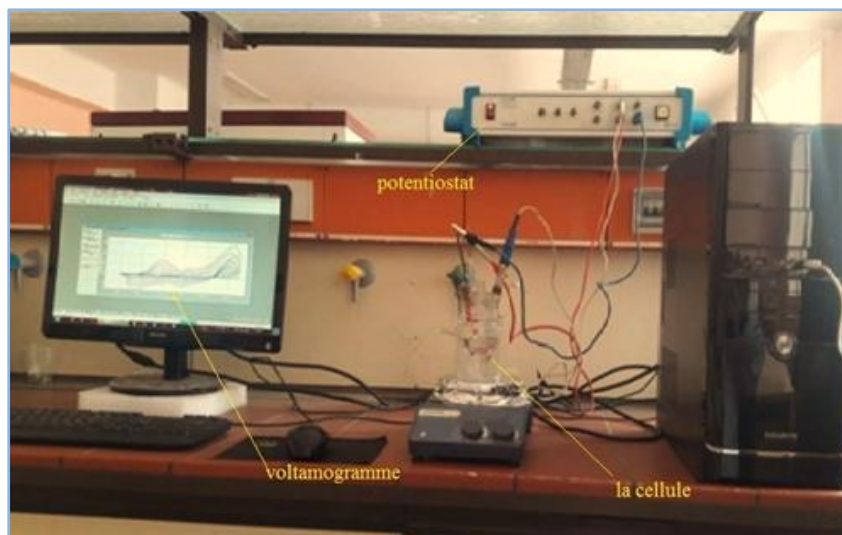


Figure II.1 Image du dispositif expérimental

II.1.2. Bain d'électrodéposition

II.1.2.1. Etude de système NiFe électrodéposé sur un substrat de l'ITO

Nous avons utilisé un électrolyte contenant : 0.5 M $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.02 M $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 1 M de Na_2SO_4 , 0.4 M de H_3BO_3 et 0.012 M de saccharinate de sodium. Tous les processus de dépôt ont été effectués à $\text{pH}=2.8$.

II.1.2.2. Préparation et caractérisation des dépôts de Ni-PANI et NiFe-PANI

Un processus électrochimique en deux étapes a été utilisé pour synthétiser les films composites :

- Dans un premier temps : un film PANI d'épaisseur moyenne de 100 nm, a été déposé par voltamétrie cyclique sur un substrat FTO en présence d'une solution organique de l'aniline contenant 0.5 M H_2SO_4 et 0.1M LiClO_4 , $\text{pH}=0.5$ et T ambiante.
- Dans un deuxième temps : les nanoparticules de Ni et NiFe ont été incorporées dans une matrice de PANI par chronoampérométrie.

Le bain électrolytique lors de l'électrodéposition du Ni est composé d'une solution aqueuse

contenant : 0,25 M de NiSO₄, 1 M de Na₂SO₄, 0,4 M de H₃BO₃ et 0.012 M de saccharinate de sodium le pH a été fixé à 2.8.

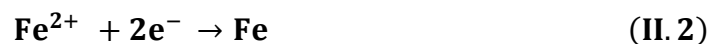
L'électrolyte utilisé pour la réalisation des codépôts d'alliage NiFe est composé de 0,25 M de Ni₂SO₄, 0.017 M FeSO₄, 1 M de Na₂SO₄, 0,4 M de H₃BO₃ et 0.012 M de saccharinate de sodium. La solution est dégazée avant toute expérience par passage d'un courant d'azote pendant 15 minutes.

L'acide borique (H₃BO₃) a été ajouté dans le bain afin de contrôler le pH de la solution électrolytique, le sulfate de sodium (Na₂SO₄) permet d'assurer une bonne conductivité de notre bain, la saccharinate de sodium a été ajoutée pour améliorer la qualité du dépôt en affinant la taille des grains et en diminuant les contraintes. Cette étude électrochimique a été effectuée à température ambiante.

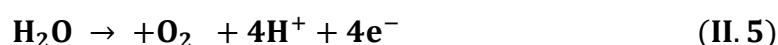
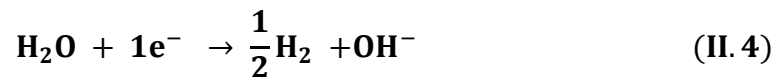
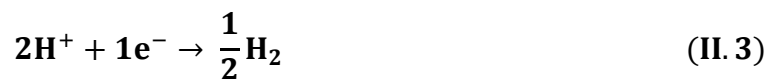
II.2. Techniques expérimentales utilisées

II.2.1. Méthodes d'élaboration

L'électrodéposition peut être mise en œuvre par différentes techniques de polarisation d'une électrode : potentiostatique ou intensiostatique et ce en mode pulsé ou continu. Durant la codéposition de NiFe, nous considérons les deux réactions d'électrode suivantes :



La principale réaction parasite accompagnant le dépôt de notre alliage est la réaction d'évolution d'hydrogène par réduction du proton H⁺ selon les réactions suivantes :



Le calcul des potentiels d'équilibres des couples Ox/Red des réactions (1), (2) et (3) est obtenu, en utilisant la relation de Nernst :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})} \quad (\text{II. 6})$$

Où E_0 : le potentiel standard du couple ox/red (V),

R : la constante des gaz parfaits (8.314 J.K⁻¹.mol⁻¹),

T : la température à laquelle s'effectue la réaction (K),

N : le nombre d'électrons mis en jeu,

F : la constante de Faraday (96485,338 C / mole d'électrons),

a : l'activité du réactif ou du produit ($a = \gamma \cdot \text{concentration [mol. L}^{-1}]$, où γ n'est que très rarement égal à 1)

II.2. 1 .1. Voltampérométrie cyclique

La voltamétrie cyclique (VC) c'est une méthode électrique d'étude dynamique des systèmes électrochimiques. Dans ce type de méthode on impose à l'électrode une tension et l'on étudie l'évolution temporelle du courant qui la traverse [1]. Son utilisation la plus fréquente consiste à effectuer un cycle avec deux balayages linéaires, le premier dit "aller" et le second dit "retour" en sens inverse de façon à revenir au potentiel de départ. Le principe de cette méthode consiste à effectuer un balayage linéaire en potentiel à partir d'un potentiel initial E_i , tel que :

$$E = E_i \pm vdt \quad (\text{II. 7})$$

Où v : la vitesse de balayage.

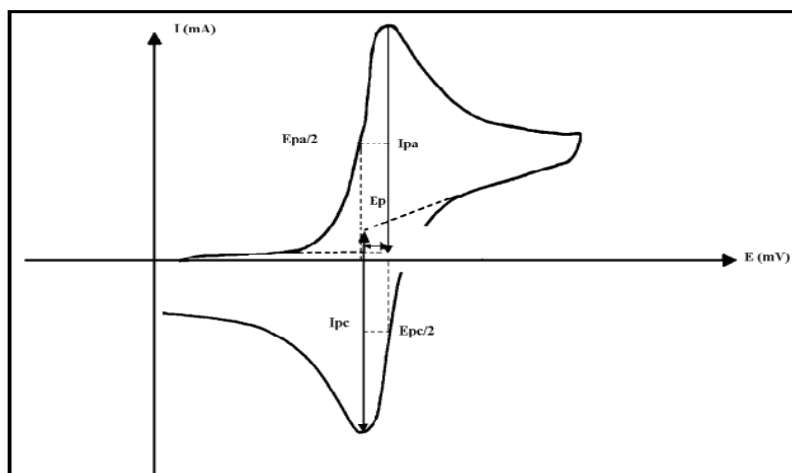


Figure II.2 L'allure générale de la courbe voltampérométrie [1].

II.2.1.2. Chronoampérométrie

Cette méthode de dépôt a été utilisée dans ce travail. La Chronoampérométrie (CA) consiste à imposer un potentiel à l'électrode de travail et suivre la réponse en courant en fonction du temps. Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cas des dépôts métalliques.

La courbe courant en fonction de temps pour la germination tridimensionnelle (Figure II.3) peut être divisée en trois zones.

- **Zone 1** : correspond à la zone de la double couche et au temps nécessaire pour former les germes.
- **Zone 2** : correspond à la croissance des germes donc à l'augmentation de la surface active sur l'électrode.
- **Zone 3** : traduit le fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limitant pour la réaction de croissance du film déposé.

Dans le cas de système rapide contrôlé par la diffusion, l'expression du courant en fonction du temps s'exprime de manière simple selon la relation dite de Cottrell [2]:

$$i = n F C (D/\pi t)^{1/2} \quad (\text{II. 8})$$

i : densité du courant, n : nombre d'électrons échangés, F : constante de Faraday,

C : concentration, D : coefficient de diffusion, t : temps.

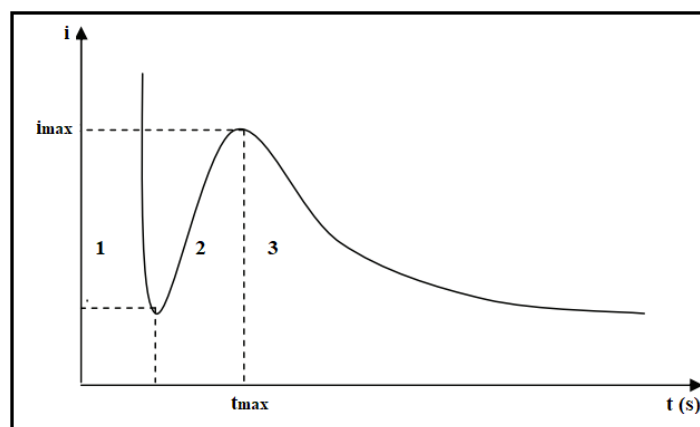


Figure II.3 Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle [3].

II.3.1. Techniques de caractérisation

II.3. 1. Caractérisation morphologique par microscope à force atomique

Le principe de la microscopie à force atomique trouve ses racines dans le travail de Tabor et ses collaborateurs sur les interactions de Van Der Waals [4-6]. La microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy- AFM), a par la suite été inventée en 1986 par les chercheurs d'IBM Gerd Binnig, Calvin Quate et Christoph Gerber, qui furent d'ailleurs récompensé par le prix Nobel de Physique à la même année pour l'invention de son précurseur : le microscope à effet Tunnel en 1981.

L'AFM appartient à une famille de microscopie à sonde locale à très haute résolution. Dans son principe, la surface de l'échantillon à analyser est balayée par une sonde selon des lignes parallèles. Cette dernière est constituée d'une pointe très fine de taille nanométrique, positionnée à l'extrémité d'un micro-levier flexible. Ce type de microscopie fonctionne en mesurant l'interaction attractive ou répulsive entre les atomes constituant la pointe nanométrique et les atomes surfaciques de l'échantillon. Le microscope AFM est constitué de différentes parties : la sonde qui interagit avec la matière, le levier porte pointe piézo-électrique et le système optique de mesure de déflexion, comme le montre la figure II.4.

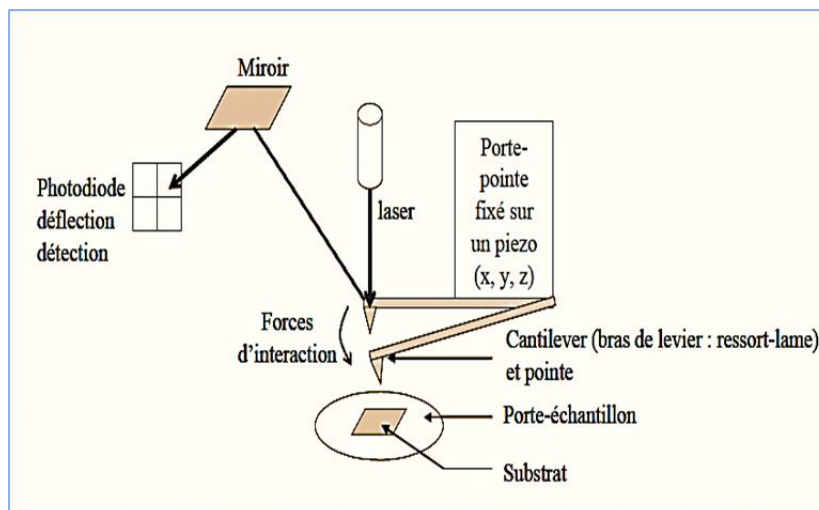


Figure II.4 Principe de mesure de forces d'interaction entre une pointe de l'AFM et la surface de l'échantillon [4].

Pour notre étude, les observations AFM ont été réalisées au centre CRTI et à l'université Ferhat Abbas de Sétif, en utilisant l'AFM PicoScan 5.3 de Molecular Imaging.

III.3. 2. Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée sur la détection des rayonnements émergents d'un échantillon sous l'impact d'un faisceau d'électrons balayant sa surface.

Le principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé poire d'interaction. Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction les électrons incidents vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires : réflexion d'électrons, émission d'électrons secondaires, émission de RX, etc... L'analyse des électrons ou des RX remis par l'échantillon permet d'avoir des informations sur ce dernier (morphologie de la surface, contraste chimique, analyse chimique, etc....).

Les expériences de MEB ont été réalisées au centre CRTI et à l'université Ferhat Abbas de Sétif, en utilisant la microscopie électronique à balayage MEB (ZEISS Gemini SEM 300).

III.3. 3. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X

Les propriétés d'un matériau sont conditionnées par sa structure, donc de la manière dont sont arrangés ses atomes. Si cet arrangement est une répétition triplement périodique, le matériau est cristallin, mais il peut être peu ou bien cristallisé. Au contraire, les matériaux amorphes possèdent une structure totalement désorganisée. Dans la nature, la quasi-totalité de la matière solide qui nous entoure est à l'état cristallisé, d'où l'importance de la connaissance du milieu cristallin et de sa structure.

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une méthode de caractérisation non destructive

permettant de déterminer la structure cristalline, les paramètres cristallographiques et la texture d'un dépôt sur une couche mince [7]. Les rayons X sont des radiations électromagnétiques de courte longueur d'onde entre 0.01 et 5nm (l'ordre de grandeur des distances interatomiques). L'analyse par diffraction des rayons X permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins.

L'irradiation de la matière permet donc de connaître sa nature cristallographique et ses dimensions caractéristiques. Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau poly-cristallin, il est en partie réfléchi par certains plans atomiques cristallins ; Ceci est exprimé par la condition de Bragg (Figure II.5). Sous ces conditions, la Loi de Bragg est vérifiée lorsque:

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II. 9})$$

Dans certains cas, un élargissement des pics de diffraction a été observé, ce qui pourrait être dû à une diminution de la taille des grains. De nombreux travaux estiment la taille des grains à l'aide de l'équation de Scherrer. Cette équation a été établie initialement pour des cristaux de même dimension, de forme et de symétrie cubiques. Elle permet d'estimer la dimension moyenne des cristallites mesurées perpendiculairement aux plans qui diffractent [8].

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{II. 10})$$

Où λ est la longueur d'onde des rayons X, D est la taille des cristallites, le long du vecteur de diffusion (perpendiculaire à la couche pour la géométrie $\theta/2\theta$ utilisée), θ est l'angle de diffraction du pic, 0.9 est une constante de Scherrer dont la valeur dépend de la forme des cristallites (généralement proche de 1) et β est Largeur à mi-hauteur du pic de Bragg d'intensité maximale.

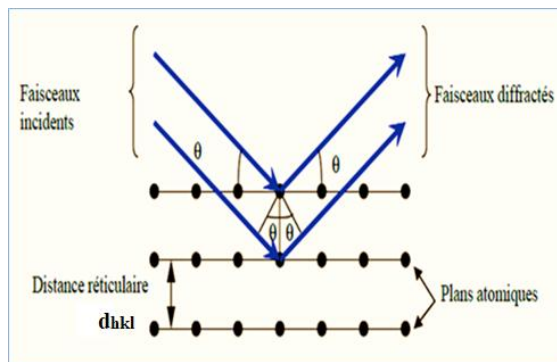


Figure II.5 Illustration de la Loi de Bragg.

Pour notre travail, les expériences de DRX ont été réalisées au CRTI pour le mode normal et au Centre de Recherche Nucléaire de Birine (CRNB) pour le mode rasant. L'appareil utilisé est le D8 DISCOVER X-ray diffractometer). La longueur d'onde $K_{\alpha 1}$ du Cobalt ($\lambda=1,79 \text{ \AA}$) a été utilisée.

II.4. Caractérisation optique

II.4. 1. Caractérisation par spectroscopie Ultraviolet-Visible

La spectroscopie Ultraviolet-Visible (UV-Vis) est une méthode d'analyse quantitative et qualitative. Cette technique non destructive, repose sur la transition électronique d'un niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur d'un atome ou d'une molécule lors de l'absorption d'une onde électromagnétique. Lorsque le rayonnement apporte une énergie $E = h\nu$, un électron de valence passe à un niveau excité et le rayonnement incident en est absorbé. Toute spectroscopie d'absorption correspond à une transition d'un état d'énergie faible vers un état d'énergie plus élevé [8].

Le spectrophotomètre contient une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV- visible. Un monochromateur permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons, à la longueur d'onde sélectionnée, traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur, puis le faisceau traverse l'échantillon et enfin un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission [9].

A partir des spectres UV visible de transmission ou d'absorption, il est possible de déterminer la valeur de la largeur de la bande interdite (gap) et les indices optiques.

L'appareil utilisé pour ces expériences est le spectrophotomètre à double faisceau UV-visible (UV-1800 Shimadzu), disponible à l'université de Sétif.

II.4.2. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Lorsque l'énergie associée à la longueur d'onde apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement pour enregistrer une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise. Le domaine infrarouge de fréquence comprise entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration fondamentale des molécules [9].

Les expériences d'IRTF et UV-Vis ont été réalisées à l'université Ferhat Abbas de Sétif, en utilisant la FTIR (Shimadzu IRAFFINITY-1S) dans la plage allant de 400 à 4000 cm^{-1} .

II.5. Caractérisation magnétique

Les mesures magnétiques ont été effectuées à température ambiante, avec un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) modèle EV 9, appliquant un champ magnétique allant de -4 à $+4\text{ k Oe}$. Les cycles d'hystérésis des dépôts de NiFe / ITO ont été obtenues en utilisant un champ magnétique appliqué parallèlement au plan des films.

La magnéto-métrie à échantillon vibrant (Vibrationg Sample Magnetometer : VSM) est une technique d'analyse rapide des propriétés magnétiques des matériaux. Elle permet l'obtention des cycles d'hystérésis par la vibration d'un échantillon placé dans un champ magnétique. Ce qui va créer un flux variable, qui va induire une tension dans les bobines de détection. La tension induite en fonction du temps est donnée par l'équation suivante:

$$V_{\text{bobine}} = \frac{d\varphi}{dt} = \left(\frac{d\varphi}{dz}\right) \left(\frac{dz}{dt}\right) \quad (\text{II. 11})$$

Où : φ est le flux magnétique, t le temps et z la position verticale de l'échantillon par rapport à la bobine.

Pour une position de l'échantillon oscillant de façon sinusoïdale, la tension est donnée par l'équation suivante:

$$V_{\text{bobine}} = 2\pi f C m A \sin(2\pi f t) \quad (\text{II. 12})$$

Où : f est la fréquence d'oscillation, C une constante de couplage, m le moment magnétique de l'échantillon et A l'amplitude des oscillations [10].

La caractérisation magnétique des dépôts obtenus a été réalisée au centre CRTI, en utilisant un (VSM) model EV9.

Références

- [1] A. Christophe. Thermodynamique et cinétique électrochimiques, 2010 vol. (144 p.). <https://bibliotheque.utc.fr/exploitation/doc/aloes/0209906/thermodynamique-et-cinetique-electrochimiques>.
- [2] J. Wang, Analytical electrochemistry, 3ème Edit, Edit. Wiley-VCH 2006.
- [3] A.J. Bard, L.R. Faulkner, J.L. Brisset, Electrochimie: principes, méthodes et applications. ed. Masson. 1983.
- [4] D. Tabor, R. H. S. Winterton, The direct measurement of normal and retarded van der Waals forces. Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences, 312(1969) 435-450.
- [5] J.N. Israelachvili, G.E. Adams, Measurement of forces between two mica surfaces in aqueous electrolyte solutions in the range 0–100 nm. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 74 (1978) 975-1001.
- [6] J. Israelachvili, and D. Tabor, Van der Waals forces: theory and experiment, in Progress in surface and membrane science, Elsevier (1973) 1-55.
- [7] B D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, 2nd édition, Addison-Wesley, Reading, MA, 1978.
- [8] R. M. Silverstein, G. C. Basler, T. C. Morill, Identification spectrométrique de composés organique, 5ème édition, Bruxelles 1998.
- [9] A.Frank Settele, Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry, Prentice Hall, U.S.A 1997.
- [10] Michel Hulin, J.P. Maury, « Les bases de l'électromagnétisme », Ed. Dunod. (91) Clair, beaucoup d'interprétations physiques.

Chapitre III

Synthèse et Caractérisation de Films Minces de NiFe

Ce chapitre traite de l'élaboration des films minces de NiFe par la méthode électrochimique. L'effet du potentiel de dépôt, sur les propriétés structurales, microstructurales et magnétiques des échantillons a été également étudié.

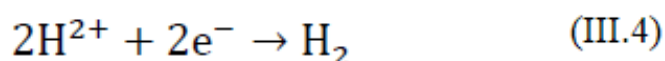
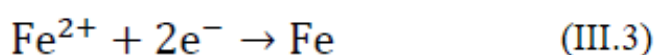
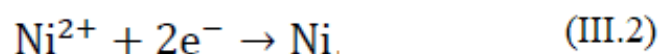
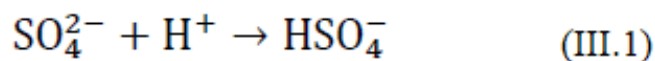
III.1. Elaboration et caractérisation de l'alliage NiFe

Pour étudier les différents processus impliqués dans la croissance de films minces, comme la nucléation ou la diffusion, la méthode électrochimique généralement utilisée pour l'élaboration de films minces est la chronoampérométrie qui consiste à imposer à l'électrode de travail un potentiel de dépôt et à enregistrer la densité de courant. Pour déterminer le potentiel de réduction en milieu aqueux des espèces électroactives à déposer, la chronoampérométrie est précédée d'une expérience de voltampérométrie cyclique qui rend compte des réactions intermédiaires qui ont lieu à la surface de l'électrode comme l'adsorption ou l'apparition de sites de nucléation.

Le montage électrochimique mis en œuvre pour l'élaboration des films de l'alliage NiFe est composé d'une cellule à trois électrodes : une électrode auxiliaire de platine, une électrode de référence au chlorure d'argent (Ag/AgCl) et une électrode de travail constitué d'un substrat ITO.

III.1.1. Mise au point de l'électrolyte

Le bain électrolytique utilisé lors de l'électrodéposition du NiFe est composé d'une solution aqueuse de 0.5 M NiSO₄.6H₂O, 0.02 M FeSO₄.7H₂O et 1 M de Na₂SO₄, 0.4 M de H₃BO₃ et 0.012 M de saccharinate de sodium, pH=2.8. Les ions présents dans l'électrolyte sont donc Ni²⁺, Fe²⁺, H⁺, SO₄⁻² et HSO₄⁻. Le mécanisme réactionnel qui conduit à la formation des dépôts est le suivant :



Lors de l'électrodéposition du NiFe, la réaction parasite liée au dégagement d'hydrogène (H_2) peut conduire à l'augmentation du pH de la solution et par conséquent à la formation de l'hydroxyde de Ni et Fe.

III.1.2. Etude par voltampérométrie cyclique

Etude voltampérométrie en absence de Fer et de Nickel

Une étude préliminaire menée par la voltampérométrie cyclique a été effectuée sur le substrat ITO, dans l'électrolyte support qui contient 0.012 M de saccharin et 0.5 M H_3BO_3 . Vu l'absence des ions métalliques (Ni^{2+} et Fe^{2+}), on constate deux courants, un cathodique et l'autre anodique. Ce dernier est dû au dégagement de l'oxygène autour de + 1.2 V. Un grand courant cathodique est observé à un potentiel autour de - 1.0V, attribué au dégagement de l'hydrogène. Ceci indique clairement la présence inévitable de cette réaction concurrente lors de l'électrodéposition des métaux en solution aqueuse [1].

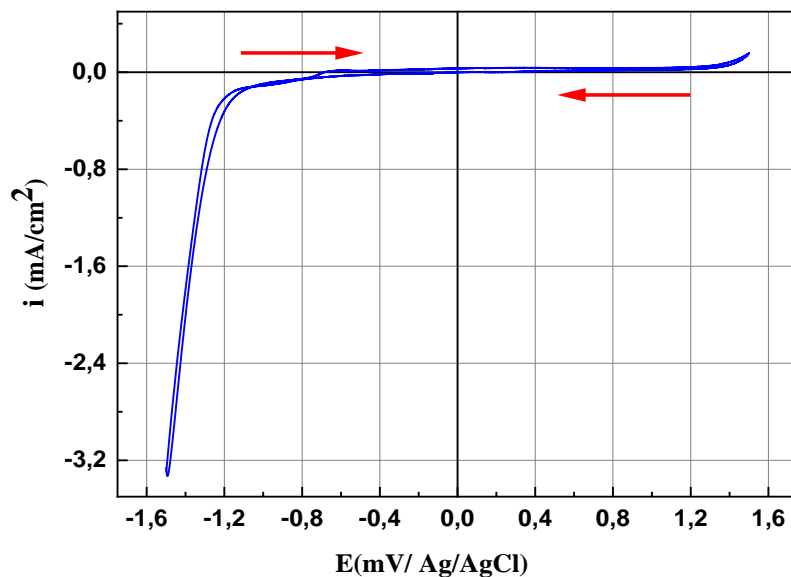


Figure III. 1 Voltampérogramme cyclique d'une électrode de l'ITO dans un électrolyte contenant 1 M de Na_2SO_4 , 0.4 M de H_3BO_3 et 0.012 M de saccharinate de sodium.

La figure III.2 montre le voltampérogramme cyclique enregistrée dans le bain complet avec les ions électroactifs Fe^{2+} et Ni^{2+} . Au balayage cathodique, un courant faible est observé à partir d'un potentiel de - 0.64 V/Ag/AgCl, puis un courant plus intense à partir d'un potentiel de - 0.84 V/Ag/AgCl. Ces courants cathodiques sont attribués à la réduction des ions Fe^{2+} Ni^{2+} et à la réduction du proton, selon le mécanisme décrit précédent. Une légère

survention de nucléation est observée entre la branche aller et retour, ce croisement est caractéristique d'un processus de nucléation et croissance [3,10]. Lors du balayage retour, un pic de dissolution apparaît et correspond aux réactions d'oxydation du NiFe tel qu'il a été observé par plusieurs auteurs [2-4].

A partir de cette mesure par CV, nous avons choisi la gamme des tensions pour les dépôts de couches minces de NiFe par électrodéposition. Nous avons donc utilisé le mode potentiostatique en appliquant des tensions de -1.30 V, -1.40 V, -1.45 V et -1.50 V par rapport à l'électrode de référence (Ag/AgCl).

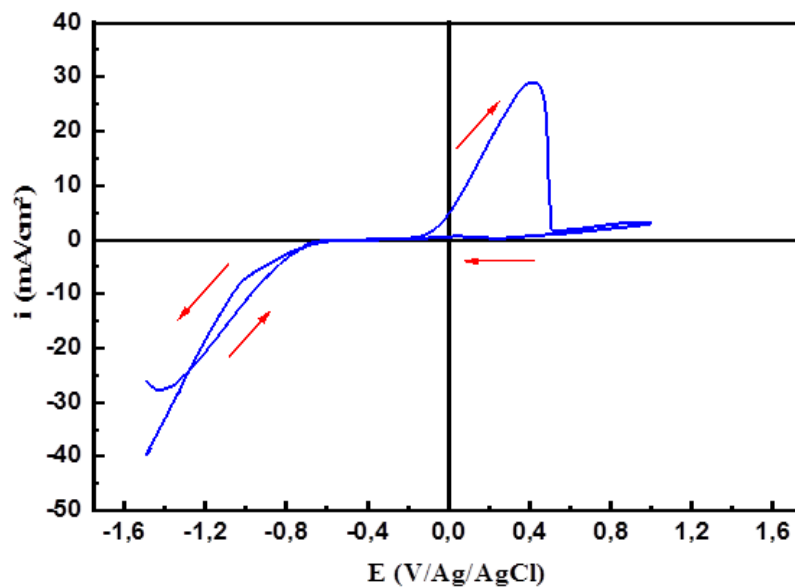


Figure III.2 Voltamogramme cyclique d'une électrode de l'ITO dans un électrolyte lors de l'électrodéposition de l'alliage NiFe à $v =$ de 20mV/s

II.1.3. Dépôts de l'alliage NiFe par chronoampérométrie

Les courbes chronoampérométriques (courbes transitoires) enregistrées à différents potentiels sur le substrat de l'ITO dans l'électrolyte complet sont représentées sur la figure III.3 ci-dessous.

Pour l'ensemble des chronoampérogrammes, on remarque une augmentation de la densité de courant dès les premiers stades de dépôt correspondant à la phase de nucléation, ceci est attribué à la croissance de différentes cristallites ou à l'augmentation de leur nombre. Au fur et à mesure que le temps de dépôt augmente un processus de recouvrement de différentes cristallites à lieu engendrant une diminution et une stabilisation du courant.

On remarque que les valeurs des densités de courants sont bien en cohérence avec l'augmentation du potentiel de dépôts, la vitesse de dépôt de l'alliage et l'augmentation de décharge du proton, ces résultats sont en accords avec les travaux antérieurs [11,12].

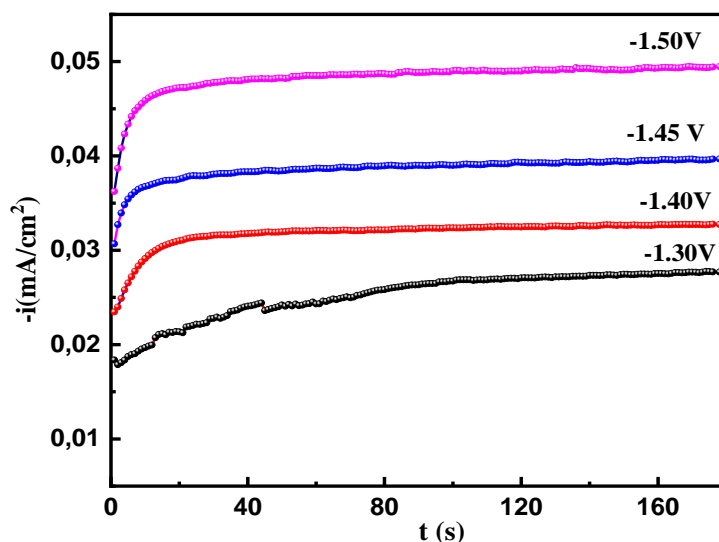


Figure III.3 Courant transitoires lors de l'électrodéposition de : l'alliage NiFe sur la surface de l'ITO à différents potentiels

D'autre part, on peut noter que les courbes (I-t) enregistrées ne présentent pas de pic de réduction (pas de courant maximal I_{max}), ceci serait attribué à la forte évolution de l'hydrogène en milieu sulfate et aussi à la vitesse de formation et de croissance de dépôt de NiFe, il est donc difficile dans ce cas de faire une étude quantitative sur le type de nucléation.

III.2. Caractérisation des couches minces NiFe élaborées

III.2.1. Caractérisation structurales

Les spectres de diffraction des rayons X enregistrés sur les couches minces de NiFe déposées à différents potentiels sont représentés sur la figure III.4 ci-dessous. Des pics caractéristiques de la phase Ni₃Fe ont été observés. Ces trois pics de diffraction se situent aux angles $2\theta = 44.3^\circ$, $2\theta = 51.5^\circ$ et $2\theta = 75.8^\circ$ et ont été identifiés respectivement comme (111), (200) et (220) de la phase CFC du Ni₃Fe (JCPDS Card Ref 47-1049). Nous avons remarqué que les intensités des pics augmentent avec l'augmentation du potentiel appliqué. Ceci suggère que les épaisseurs des films augmentent lorsque la tension de dépôt passe de -1.30 V à -1.40V. Pour le potentiel de -1.50 V, une légère diminution des intensités des pics a été observée. Le rapport des intensités des pics I_{200}/I_{111} , I_{220}/I_{111} et I_{220}/I_{200} pour les différents

potentiels de dépôt effectués pour tous les échantillons, révèle une texture selon la direction (111) pour tous les potentiels de dépôts appliqués.

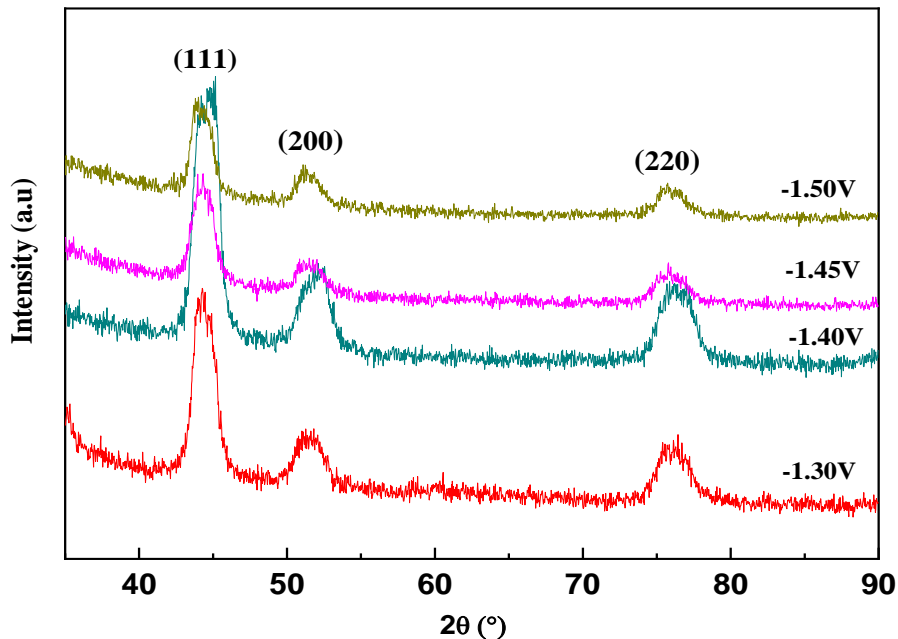


Figure III. 4 Diagrammes DRX de couches minces NiFe / ITO pour différents potentiels de dépôt : -1.50V, -1.45V, -1.40V et - 1.30V pour un temps de dépôt de 3 min.

Le dépouillement des spectres de diffraction a été fait en utilisant le logiciel de modélisation X'Pert High Score commercialisé par Philips [13]. Ce logiciel fournit des informations telles que la distance inter réticulaire et la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction X. À partir des spectres de diffraction, nous avons calculé :

La taille des grains $\langle D \rangle$ en utilisant la formule de Scherrer (Eq.II.15). Les valeurs de $\langle D \rangle$ obtenues pour les différents potentiels de dépôts sont récapitulées dans le tableau III 1. À partir de ces valeurs, il est clair que $\langle D \rangle$ diminue lorsque le potentiel de dépôt augmente. En effet les valeurs de $\langle D \rangle$ varient de 13.722 nm (-1.30 V) à 8.60 nm (-1.50V).

Nos résultats montrent que les grains obtenus sont plus petits par rapport aux valeurs mentionnées dans les autres travaux. Cela est probablement dû à la faible vitesse de nucléation. En effet il est bien connu que lors du processus du dépôt des métaux, la compétition entre la croissance et la nucléation détermine la granulométrie des dépôts [14]. À partir de ces informations nous pouvons calculer le paramètre de maille en utilisant cette formule :

$$d_{h,k,l} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (III. 5)$$

Où : $d_{h,k,l}$: distance inter réticulaire, a : paramètre de maille et h, k, l : indices de Miller.

Le calcul du paramètre de maille a été fait pour tous les échantillons en considérant le pic le plus intense (111) du film NiFe. L'évolution du paramètre de maille à (Å), en fonction du potentiel de dépôt est représentée dans le tableau III.1. Une légère augmentation du paramètre de maille lorsque le potentiel de dépôt augmente a été observée. En effet, les valeurs de a (Å) passent de 3,574 Å, pour un potentiel de -1.30 V à 3,581 Å pour un potentiel de -1.50V. Sachant que toutes les valeurs du paramètre de maille obtenues pour les couches minces de Ni₃Fe sont inférieures à celle du massif ($a_{\text{massif}} = 3.597$ Å). Ceci indique que les films élaborés sont soumis à des contraintes résiduelles. Ces résultats sont observés déjà par Guittoum et son équipe [14].

Tableau III.1 L'effet du potentiel sur la taille de grain et paramètre de maille des films obtenus

Potentiel appliqués (V/Ag/AgCl)	La taille de grain <D> (nm)	Paramètre de maille a (Å)
-1.50	8.600	3,581
-1.45	11.429	3.578
-1.40	11.952	3,577
-1.30	13.722	3,574

III.2.2. Caractérisation microstructurales

III.2.2.1. Microscopie électronique à balayage

Les surfaces des échantillons de films minces de NiFe déposés à -1.30, -1.35, -1.40, -1.45 et -1.50V observées par microscopie électronique à balayage (MEB), sont représentés sur les figures (III. 5 et III.6).

Pour un potentiel de -1.30V, nous avons observé une surface régulière et homogène du film mince. Nous avons remarqué que les films sont formés de particules de forme sphériques ayant des tailles très inférieures à 1µm. Ces particules s'agglomèrent par la suite pour former le film mince continu de NiFe. Il est important de noter que cette même morphologie, de particule sphérique a été observée par Sam et al [2].

D'après l'EDX on remarque la formation d'une phase riche en nickel pour le film de NiFe déposé à $-1.30\text{V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$.

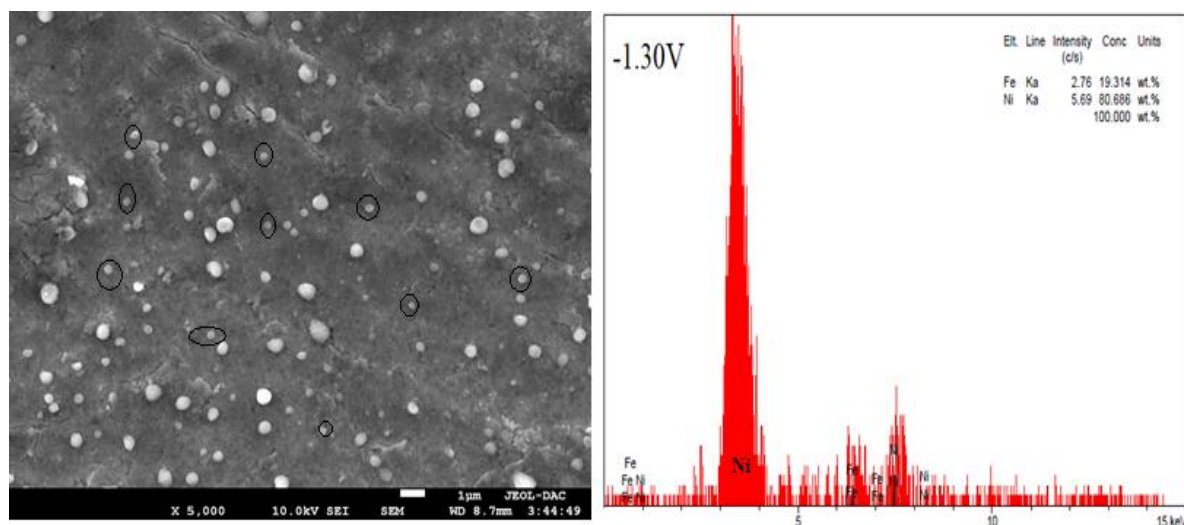


Figure III.5 Micrographie MEB et EDX de la surface du film NiFe pour un potentiel de dépôt $E = -1.30\text{V}$, $\text{pH} 2.8$ et $t = 180\text{ s}$.

La comparaison des images MEB a montré que le dépôt devient de plus en plus rugueux quand le potentiel augmente (voir Figure III.6). Cette morphologie de surface peut être expliquée par l'effet de la densité de courant ou due au dégagement de l'hydrogène. En effet, une densité de courant élevée entraîne des taux plus élevés de nucléation cristalline (une mobilité plus élevée des atomes), donnant lieu à des structures cristallines plus fines, et par conséquent l'obtention d'une surface plus rugueuse [15].

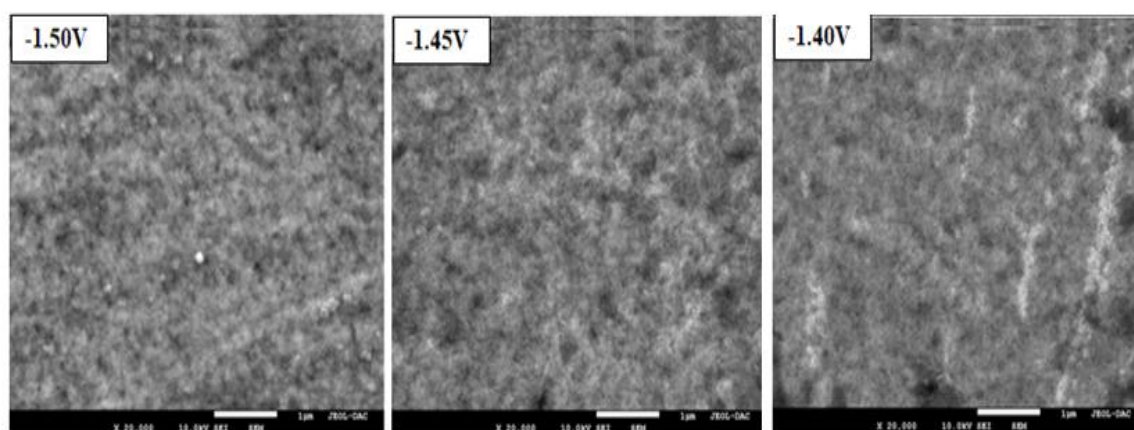


Figure III.6 Micrographies des surfaces des films de NiFe obtenus à différents potentiels, à $t = 180\text{ s}$

III.2.2.2. Microscopie à force atomique

La figure III.7 montre l'image 3D et 2D du film NiFe obtenus à un potentiel de dépôt de $-1.30\text{V} / \text{Ag}/\text{AgCl}$. Les grains présentent une morphologie en forme d'aiguilles. On sait qu'un film électrodéposé sur un substrat polycristallin prend la forme de celle-ci. Nous avons constaté, lors de l'électrodéposition que les cristallites de NiFe se développent de manière aléatoire sur le substrat polycristallin et peuvent former des agglomérats.

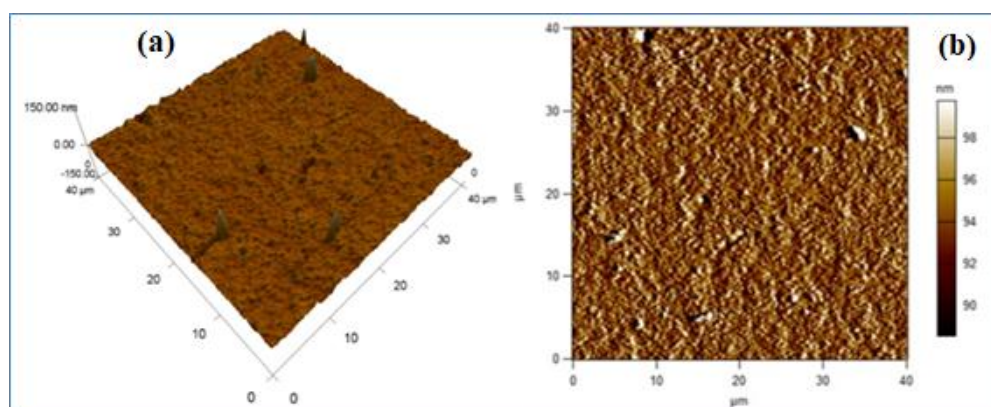


Figure III.7 Image (a) 3D et (b) 2D obtenue par l'AFM d'un dépôt, lors de NiFe à -1.30V et $t = 180\text{ s}$.

Afin de mieux observer les surfaces et de mesurer la rugosité des films minces de NiFe pour différents potentiels de dépôts, nous avons utilisé l'AFM. La figure III.8, représente les résultats obtenus pour tensions de dépôts (-1.40 V , -1.45V et -1.50V).

La figure III.8 montre des surfaces relativement homogènes pour les trois tensions de dépôt. Nous avons également observé de façon plus précise l'existence de petits « trous » sur la surface, formée par le dégagement de bulles d'hydrogène qui bloquent la surface de l'ITO. Le dégagement d'hydrogène durant les dépôts de NiFe est inévitable, et fait encore l'objet de nombreuses études [8, 11].

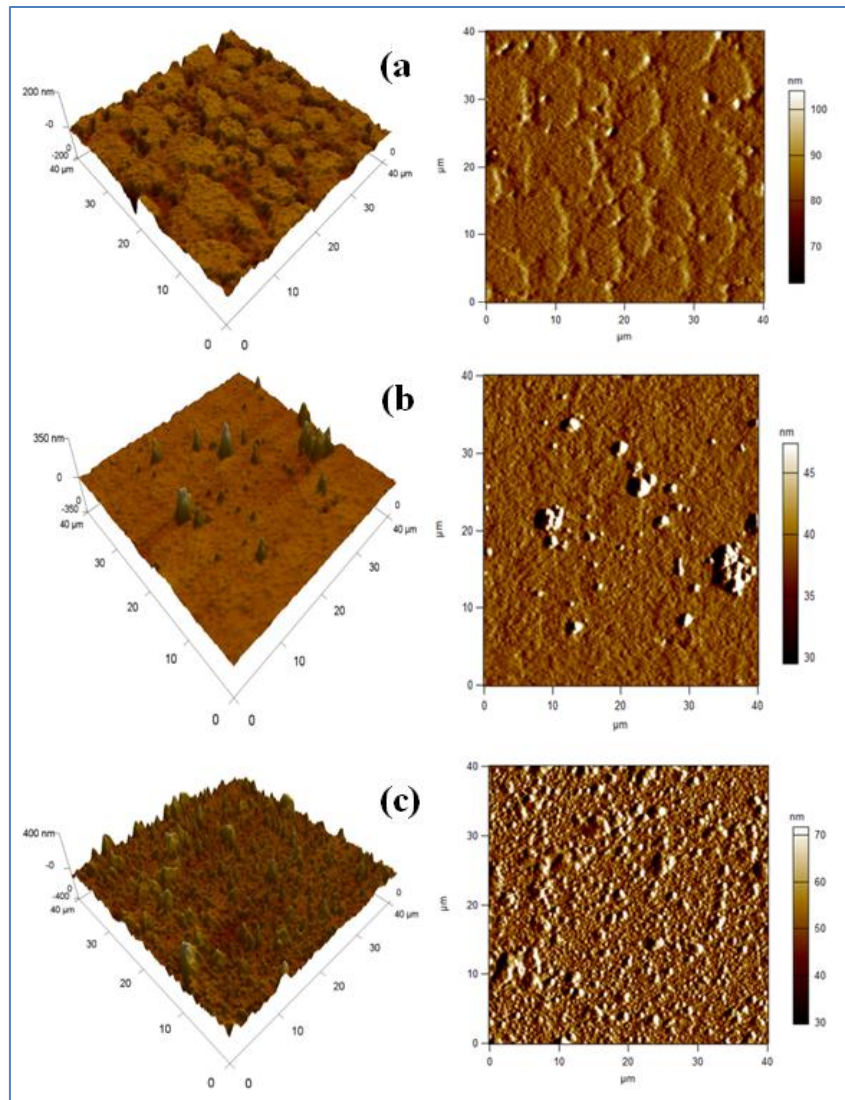


Figure III.8 Images 3D et 2D et obtenues par l'AFM d'une série de dépôts de NiFe à différents potentiels : (a) -1.40 V, (b) -1.45 V, (c) -1.50 V, $t=180s$.

Les valeurs de la rugosité (RMS) mesurée par AFM d'alliage NiFe pour différents potentiels de déposition sont regroupées dans le tableau III. 2.

Tableau II.2 Evolution de la rugosité de surface des couches minces de NiFe obtenues à différents potentiels d'électrodéposition

$E(V)$	$RMS (nm)$
-1.50	41.364
-1.45	22.847
-1,40	17.153
-1.30	6.533

La caractérisation morphologique des dépôts NiFe par microscopie à force atomique présente des morphologies différentes qui dépendent du potentiel de déposition (figure III.9). on remarque que la rugosité augmente avec l'augmentation du potentiel de déposition

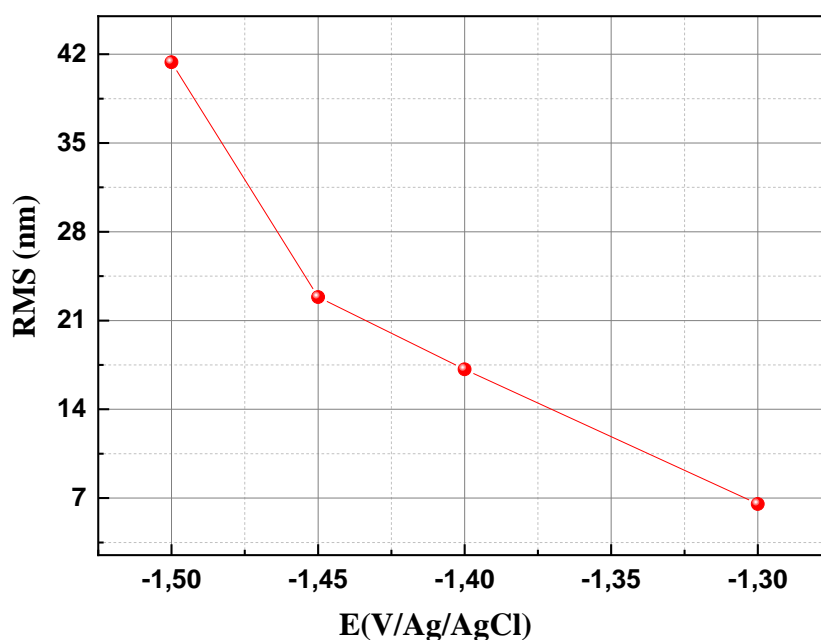


Figure III.9 Evolution de la rugosité de surface de couches minces de NiFe obtenues à différents potentiels d'électrodeposition.

III.3. Caractérisation magnétique

Les cycles d'hystérésis des films minces de NiFe déposés à différents potentiels ont été obtenus en utilisant un VSM. L'étude des propriétés magnétiques a révélé des propriétés ferromagnétiques douces des films déposés avec des champs coercitifs variant de 102 Oe à 148Oe.

A partir de ces cycles nous avons extrait certains paramètres magnétiques tels que le champ coercitif, H_c , et le squarness $S = M_r/M_s$. Les valeurs obtenues sont récapitulées dans le tableau III. 3.

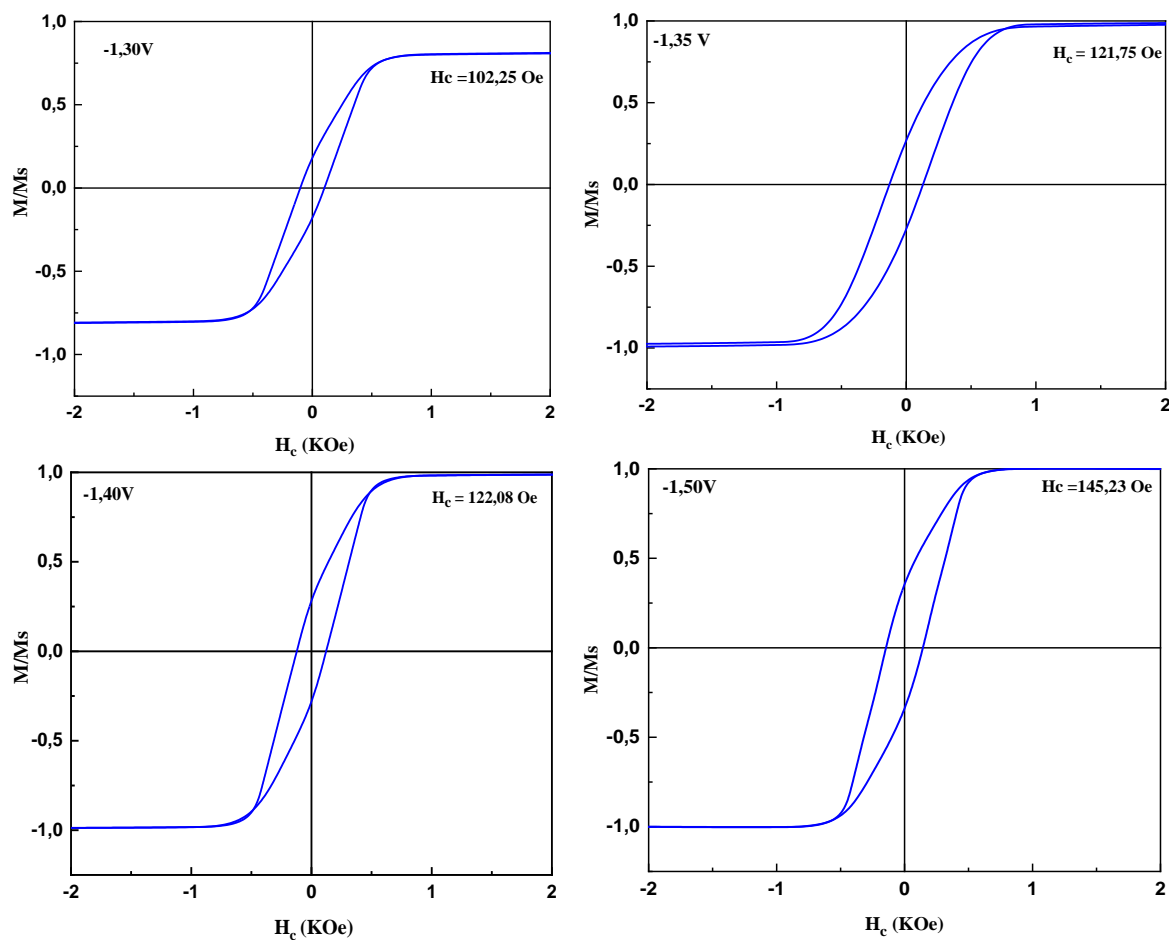


Figure III.10 Cycles d'hystérésis de films minces de NiFe pour différents potentiels de dépôt

Tableau III.3 Valeurs des paramètres magnétiques obtenus à partir des cycles d'hystérésis pour différents potentiels de dépôt.

Potentiel E (V/Ag, Ag Cl)	H_c (Oe)	S
-1.30	102,34	0.247
-1.35	121,75	0.316
-1.40	141.72	0.395
-1.50	148,14	0.404

Conclusion

L'élaboration de films minces de permalloy a été effectuée en utilisant la méthode de l'électrodéposition. Le substrat utilisé est l'ITO, plusieurs potentiels ont été appliqués pour obtenir les dépôts de NiFe. Nous avons étudié l'effet du potentiel de déposition sur les propriétés structurales (DRX), microstructurales (MEB et AFM) et magnétiques (VSM) des couches minces de NiFe.

A partir des spectres DRX, nous avons observé que les films présentent une texture selon la direction (111) pour tous les potentiels de dépôt. Nous avons remarqué une augmentation légère du paramètre de maille lorsque le potentiel de dépôt passe de -1.30V à -1.50V.

Les observations MEB et AFM ont révélé que les films minces sont formés par l'agglomération de particules sphériques. Les mesures magnétiques ont confirmé des champs coercitifs variant entre 102 Oe à 148 Oe.

Les résultats évoqués dans ce chapitre ont montré que le potentiel cathodique a une influence significative sur les propriétés structurales, morphologiques et magnétiques des couches minces de NiFe électrodéposées sur l'ITO.

En raison du manque de moyens de caractérisation principalement magnétique (VSM) et aussi du non disponibilité des substrats ITO à cause de la pandémie. Notre projet de recherche s'est orienté vers une autre application dans le domaine de la santé pour détecter la molécule d'intérêt (le glucose), pour cela le verre conducteur FTO a été utilisé pour élaborer notre capteur de glucose non enzymatique à base de Ni-PANI/FTO et NiFe-PANI/FTO.

Références

- [1] F. Nasirpour, S. M. Janjan, S.M. Peighambari, M. G. Hosseini, A. Akbari, A. S. Samardak. Refinement of electrodeposition mechanism for fabrication of thin nickel films on n-type silicon (111). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 690 (2013)136–143. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.07.005>
- [2] S. Sam, G. Fortas, A. Guittoum N. Gabouze, S. Djebbar. Electrodeposition of NiFe films on Si (100) substrate. *Surf Sci*, 601(2007)4270–4273. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2007.04.107>
- [3] I. Hanafi, A. R. Daud, and S. Radiman. Cyclic Voltammetric Study of Co-Ni-Fe Alloys Electrodeposition in Sulfate Medium. *AIP Conference Proceedings* 1571, (2013) <https://doi.org/10.1063/1.4858640>.
- [4] E. Gomez, A. Labarta, A. Llorente, E. valle. Electrodeposited cobalt + copper thin films on ITO substrat. *Journal of electroanalytical chemistry* 517 (2001)63-68. <https://doi.org/10.1016/S0022-0728>
- [5] M. B. Q. Arganaraz, C. I. Vazquez, G. I. Lacconi, Copper electrodeposition onto hydrogenated Si(1 1 1) surfaces: Influence of thiourea. *J. Electroanal. Chem.* 639 (2010) 95-101. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2009.11.028>.
- [6] Southampton Electrochemistry Group, in *Instrumental Methods in Electrochemistry*, ed. by T.J. Kemp, et al. (Ellis Horwood Ltd, Chichester, UK, 1985). Chapter 9
- [7] V. D. Jovic, R. M. Zejnilovic, A. R. Despic, J. S. Stevanovic, Characterization of electrochemically formed thin layers of binary alloys by linear sweep voltammetry *J. Appl. Electrochem.* 18 (1988) 511-520. <https://doi.org/10.1007/BF01022244>.
- [8] F. R. Bento, L.H. Mascaró. Electrocrystallisation of Fe–Ni alloys from chloride. Electrolytes. *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006)1752-1756. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.02.055>.
- [9] E. Gomez, M. Marin, F. Sanz, E. Vallés, Nano- and micrometric approaches to cobalt electrodeposition on carbon substrates *J. Electroanal. Chem.* 422 (1997) 139-147. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(96\)04899-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(96)04899-1)
- [10] D. Grujicic, B. Pesic, Electrochemical and AFM study of cobalt nucleation mechanisms on glassy carbon from ammonium sulfate solutions. *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 4719-4732 <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.05.028>
- [11] R. Solmaz, G. Kardaş. Electrochemical deposition and characterization of NiFe coatings as electrocatalytic materials for alkaline water electrolysis. *Electrochimica Acta*, 54(2009) 3726–3734. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.01.064>
- [12] H. Nakano, M. Matsuno, S. Oue, M. Yano, Sh. Kobayashi, H. Fukushima. Mechanism of anomalous type electrodeposition of Fe–Ni alloys from sulfate solutions, *Mater*, 45 (2004) 3130–3135. <https://doi.org/10.2320/matertrans.45.3130>.

- [13] High Score software for crystallography, Philips analytical (2002)
- [14] A. Guittoum, A. Layadi, H. Tafat, A. Bourzami, N. Souami. O.Lenoble. Structure Mössbauer and magnetic studies of nanostructured Fe₈₀Ni₂₀ alloy elaborated by mechanical milling, Philosophical Magazine, 88 (2008) 1085–1098. <https://doi.org/10.1080/14786430802039933>
- [15] E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz, Electrochim. Acta 45 (2000) 2559
- [16] I. Ohno, J. Surf. Finishing Soc. Jpn, 39 (1988), 149
- [17] T. Watanabe. The Surface Science Society of Japan, 2nd Thin Film Fundamental Seminar, 1999, 115.
- [18] K. Inoue, T. Nakata, T. Watanabe, Mater. Transact. 43 (2002), 1318
- [19] B. Koo, B. Yoo, Electrodeposition of low-stress NiFe thin films from a highly acidic electrolyte, Surf. Coat. Technol., 205 (2010) 740-744

Chapitre IV

Matériaux Composite Alliage

NiFe-Polyaniline

Le chapitre suivant est consacré à l'étude des nanocomposites de Ni-PANI et NiFe-PANI par électrodéposition. Il rapporte les conditions utilisées lors des dépôts des nanocomposites sur des substrats de l'FTO. Il regroupe également les résultats et les discussions obtenus lors de cette étude. Ces résultats, nous serviront pour l'étude des propriétés electrocatalytiques des dépôts élaborés.

IV.1. Elaboration du matériau composite

Dans le but de déterminer les meilleures conditions pour l'incorporation du Ni et du NiFe dans les films de polyaniline (PANI), nous avons étudié successivement le comportement électrochimique du Ni, Fe, et NiFe sur une électrode de l'FTO.

IV.1.1. Bain d'électrodéposition

Des solutions contenant des ions de nickel et de fer ont été préparées pour les dépôts de l'alliage NiFe, Ni-PANI et NiFe-PANI sur des substrats d'FTO. Les électrolytes ont été obtenus en utilisant de l'eau distillée et différents sels dont les concentrations sont récapitulées dans le tableau IV. 1.

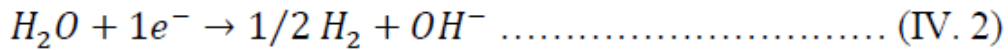
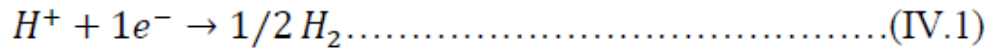
Tableau IV. 1 Produits chimiques utilisés pour la préparation des solutions.

Nature des produits	Degré de pureté (%)	Concentrations (mol/L)
Na ₂ SO ₄	>99	1
H ₃ BO ₃	>99	0.4
Saccharinate de sodium	>98	0.012
Ni ₂ SO ₄ . 6H ₂ O	>98	0.25
FeSO ₄ . 7H ₂ O	>98	0.017
LiClO ₄	>99	0.1
Aniline (C ₆ H ₅ NH ₂)	>99	0.1
H ₂ SO ₄	>97	0.5

IV.1.2. Etude électrochimique

Avant de procéder au dépôt de Ni, Fe et NiFe, nous nous sommes intéressés à l'étude par voltamétrie cyclique du substrat de l'FTO. La figure IV. 1 montre un voltamogramme typique

de l'FTO dans une solution aqueuse d'électrolyte support composé de 1 M de Na₂SO₄, 0.4 M de H₃BO₃ et 0.012 M de saccharinate de sodium. Vu l'absence d'ions de Nickel et de Fer, on observe l'existence de deux courants l'un anodique et l'autre cathodique. Le courant cathodique est attribué à la réduction de l'hydrogène et de l'eau selon les réactions suivantes :



Le courant anodique observé est attribué à l'oxydation de l'eau autour de + 1.25 V/ECS:



Ceci indique clairement la présence inévitable de cette réaction concurrente lors de l'électrodéposition des métaux en solution aqueuse [1].

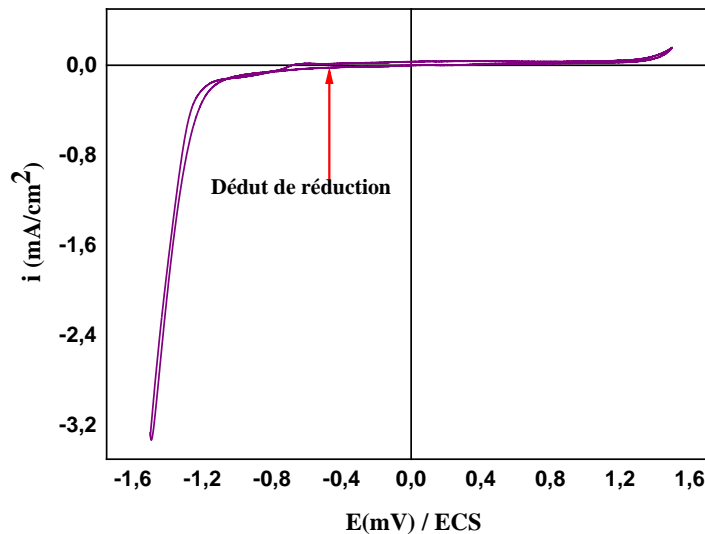


Figure IV.1 Voltamogramme cyclique d'une électrode de l'FTO dans un électrolyte support, $v = 25\text{mV/s}$.

Etude voltampérométrique en présence de Nickel

Afin de déterminer les potentiels de dépôt du nickel, nous avons effectué un balayage des potentiels en utilisant la votamétrie cyclique. Pour ce faire, nous avons utilisé un

électrolyte qui ne contient : 0.25 M de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1 M de Na_2SO_4 , 0.4 M de H_3BO_3 et 0.012 M de saccharinate de sodium, $\text{pH}=2.8$.

La courbe de voltamétrie cyclique obtenue (figure IV.2) montre l'apparition d'un courant cathodique significatif qui évolue avec le potentiel cathodique et forme un palier qui s'étend vers -1.2 V attribué à la réduction des ions Ni^{2+} en nickel métallique qui se dépose à la surface de l'électrode. Cette réduction est en compétition avec la réduction des protons qui évolue avec le dépôt de nickel. Au balayage retour, on voit deux pic de dissolution pas très intense, ceci pourrait être dû à une passivation du dépôt de nickel. On note également la présence de la boucle caractéristique des phénomènes de la nucléation.

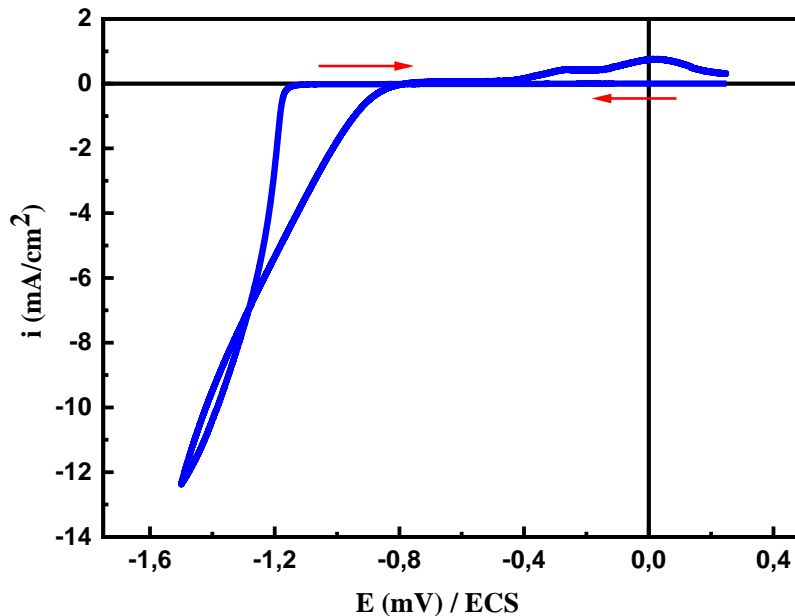


Figure IV.2 Voltamogramme cyclique d'une électrode de l'FTO lors de l'électrodéposition du Nickel, $\nu = 25\text{mV/s}$.

Etude voltampérométrique en présence de Fer

Pour déterminer la région des potentiels où s'effectue les dépôts de fer, nous avons tracé la voltamétrie cyclique sans les ions de nickel. L'électrolyte que nous avons utilisé contient 0.017 M de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 1 M de Na_2SO_4 , 0.4 M de H_3BO_3 et 0.012 M de saccharinate de sodium, $\text{pH}=2.8$. La figure IV. 3, représente la courbe de de voltamétrie cyclique obtenues. Comme précédemment, nous avons constaté la présence des grands pics d'oxydation et de réduction. Nous avons également constaté l'apparition des pics correspondant aux réactions

d'oxydoréduction du fer. La réduction des ions de fer commence à une tension de -1.1 V/ECS, ce qui va induire la formation du dépôt. L'oxydation du fer commence à partir d'un potentiel de -0.68 V/ECS. On constate ici que l'intensité du pic de dissolution est nettement plus importante que dans le cas du dépôt du nickel et cela malgré que la concentration en ion Fe^{2+} dans ce bain est bien plus faible que celle de Ni^{2+} , cela pourrait être attribué à une absence de passivation des dépôts de Fe contrairement à ceux de Ni.

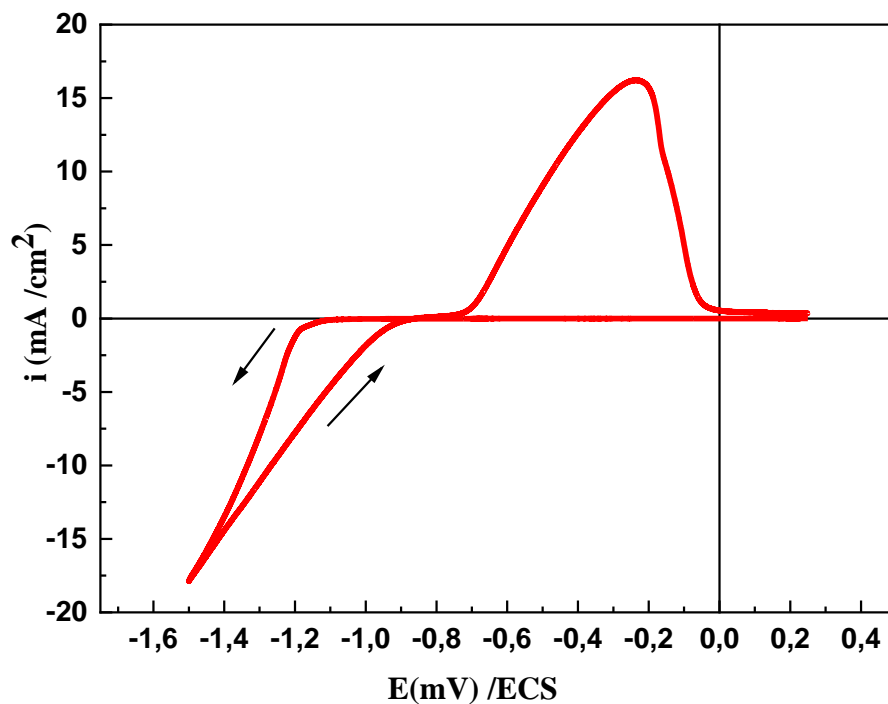


Figure IV.3 Voltammogrammes cyclique d'une électrode de l'FTO lors de l'électrodéposition du fer, $v=25\text{mV/s}$.

Electrodéposition du l'alliage NiFe

Pour l'électrodéposition de l'alliage NiFe, nous avons utilisé un bain contenant aussi bien les ions de fer que de nickel. En effet l'électrolyte utilisé contient 0.25 M de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.017 M de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 1 M de Na_2SO_4 , 0.4 M de H_3BO_3 et 0.012 M de saccharinate de sodium, $\text{pH}=2.8$.

Pour le cas l'alliage NiFe : la composition de l'alliage est contrôlée par les courants partiels de chacune des deux espèces électroactives. Mais dans le dépôt de l'alliage NiFe, le

processus est aussi contrôlé par ce que l'on appelle, la codéposition anormale, où le métal le moins noble se dépose avant le métal le plus noble [2,3], suite à l'augmentation du pH à la surface de l'électrode engendré par la formation de H_2 (le courant de réduction des ions H^+ contribue aussi au courant total de réduction). Cette augmentation du pH induit la formation d'hydroxydes de fer et de nickel, mais comme la constante de dissociation de $FeOH^+$ est plus faible que celle de $NiOH^+$, la concentration de $FeOH^+$ sur la surface de l'électrode est plus élevée que celle de $NiOH^+$, ce qui bloque des sites actifs de dépôt de nickel qui est le métal le plus noble [4].

La figure IV. 4 représente le voltamogramme cycliques pour la déposition des films de NiFe. On peut remarquer un pic dans la région cathodique autour -0.80 V/ECS. Ce pic correspond à la première étape de déposition du NiFe. Lors du balayage retour, on observe un large pic anodique aux alentours de 1.23 V/ECS Ce pic correspond à la réaction d'oxydation des ions de nickel et de fer. Ce phénomène va induire la dissolution du dépôt. Il est également à noter la présence des pics cathodique et anodique, qui correspondent à l'hydrogène. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Nakamura et al [5].

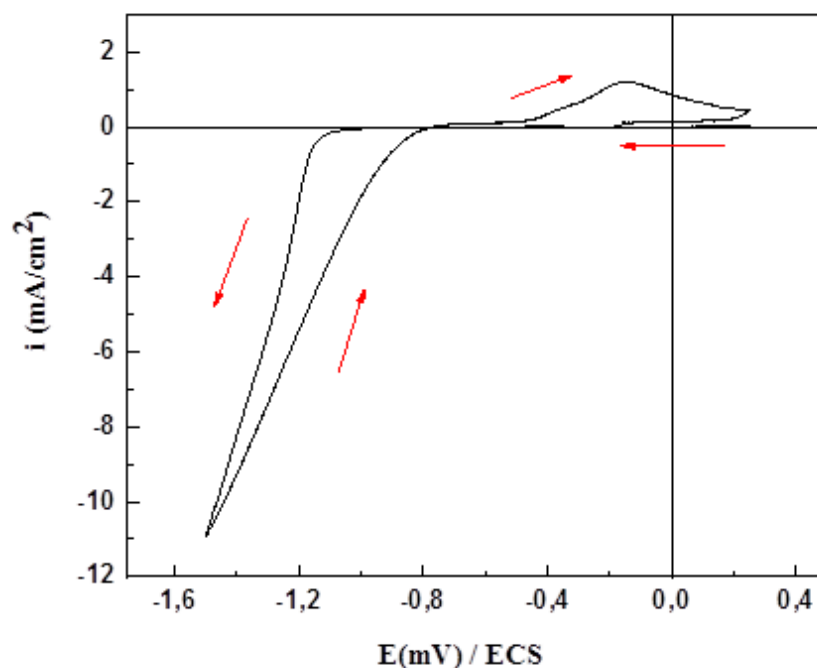


Figure IV. 4. Voltamogramme cyclique d'une électrode de l'FTO dans un électrolyte lors de l'électrodéposition de l'alliage NiFe. $\nu = 25$ mV/s.

IV.1.2. Électropolymérisation de l'aniline en milieu acide

La préparation du matériau composite du type métal-polymère / FTO peut s'effectuer selon la méthode suivante : Elle est basée sur le dépôt direct du Nickel ou l'alliage NiFe à partir d'une solution de sulfate de Ni et de NiFe sur une électrode de l'FTO, modifiée par le film de Polyaniline (voir figure IV.5).

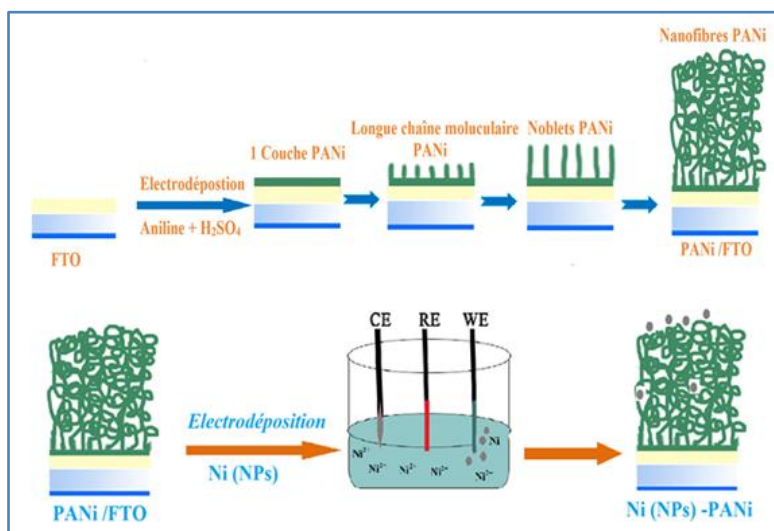


Figure IV.5 Technique d'élaboration des électrodes de Ni-PANI /FTO par réduction électrochimique

Dans le but de déterminer les conditions opératoires pour le dépôt d'un film de PANI sur la surface d'une électrode de l'FTO par électropolymérisation oxydative, selon le mécanisme suivant (Figure IV.6) :

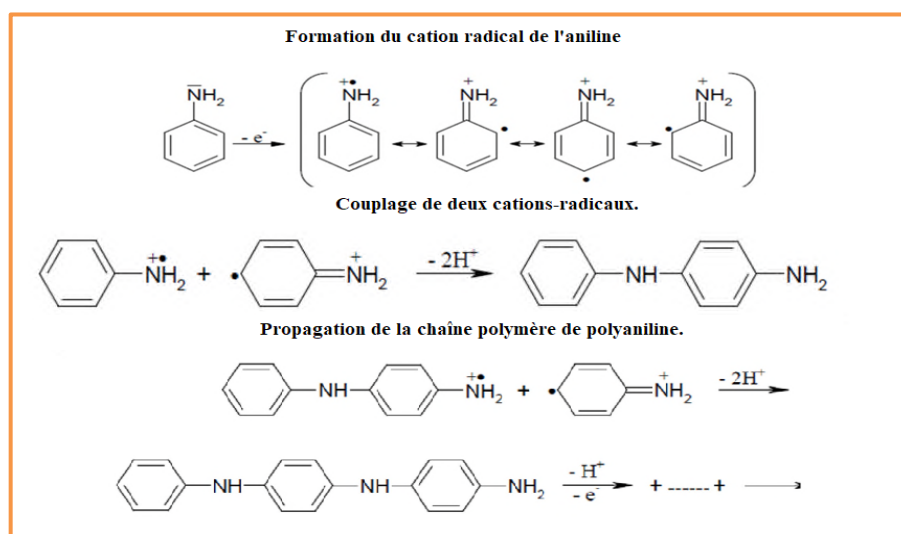


Figure IV.6 Mécanisme de synthèse électrochimique de la polyaniline [6].

Nous avons étudié, par voltampérométrie cyclique avec un domaine de balayage de -2 à 1 V/ECS) et une vitesse de balayage $v = 10 \text{ mV / s}$, le comportement électrochimique du monomère dans une solution aqueuse contenant 0,1 M $\text{LiClO}_4 + 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ et 0.1 M d'Aniline, sur une électrode de FTO.

La courbe obtenue (Figure IV.7a) montre la présence d'un pic d'oxydation E_{pa} irréversible vers 0,89 V/(ECS) correspondant à l'oxydation du monomère [6] et par conséquent à la formation du PANI déposé à la surface de l'électrode. Au retour, on constate un pic de réduction situé à un potentiel, $E_{pc} = 0.371\text{V}/(\text{ECS})$ correspondant à la réduction du film de polymère déposé sur l'électrode [7]. On peut visualiser clairement dès le premier cycle que l'électrode se couvre totalement par un film de polymère de couleur vert clair.

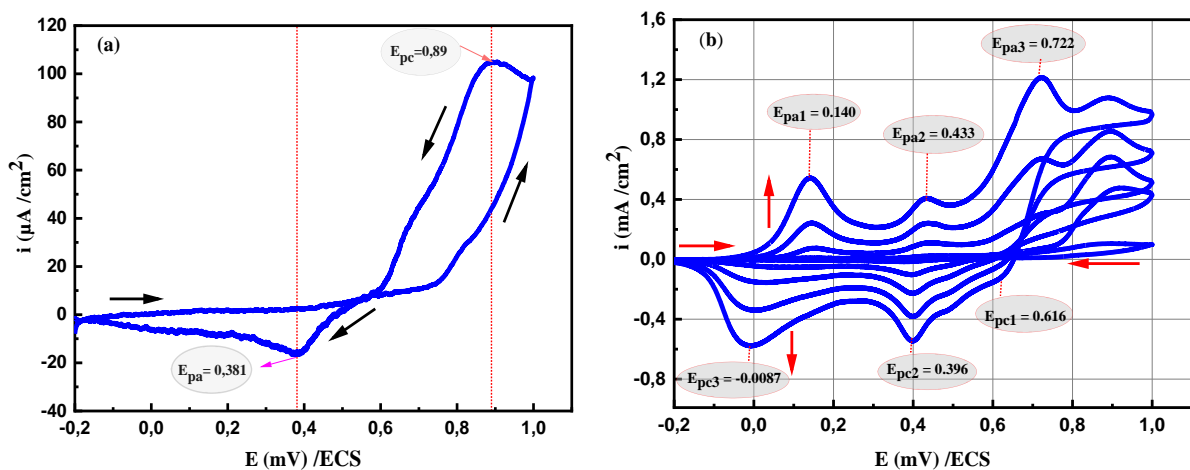


Figure IV.7 Voltammogrammes de l'électrode de l'FTO dans une solution de 0.1M aniline, 0.1M $\text{LiClO}_4 + 0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$. (a) 1 cycles, (b) 5cycles, $\text{pH} = 0.5$ et $v = 10 \text{ mV/s}$

Un balayage successif dans les mêmes conditions précédentes conduit à la croissance du film de polymère à la surface de l'électrode. En effet, lors du balayage aller, trois pics anodiques sont observés respectivement à $E_{pa1} = 0,140$, $E_{pa2} = 0,433$ et $E_{pa3} = 0,722 \text{ V/ECS}$. Alors que, pendant le balayage de potentiel négatif, trois pics cathodiques apparaissent à $E_{pc1} = 0,616$, à $E_{pc2} = 0,396$ et à $E_{pc3} = -0,0087 \text{ V/ECS}$, correspondent aux différents états de la polyaniline [8,9]. L'intensité des deux pics anodiques et cathodiques augmente avec le développement du film de polyaniline, Cela indique qu'un dépôt de PANI est en train de se former à la surface de l'électrode et que le film obtenu est conducteur et électrochimiquement

actif [10]. Après électropolymérisation, un film vert visible recouvre toute la surface de l'FTO (Figure IV.7b).

Les épaisseurs des films polymère PANI ont été mesurées par profilométrie (KLA Tencor D 500 porfilometer). Les résultats obtenus sont mentionnés dans le tableau IV.2

Tableau IV.2 Epaisseur des films obtenus en fonction du nombre de cycle

Nombre de cycles	5	10	15	20	30
Epaisseurs (μm)	0.1	1.6	7	17	25

IV1.2.1. Caractérisation morphologique des dépôts de PANI

La morphologie des films PANI est examinée par microscopie électronique à balayage. La Figure IV.8 présente les images MEB obtenues pour différentes épaisseurs préparées dans les conditions citées précédemment.

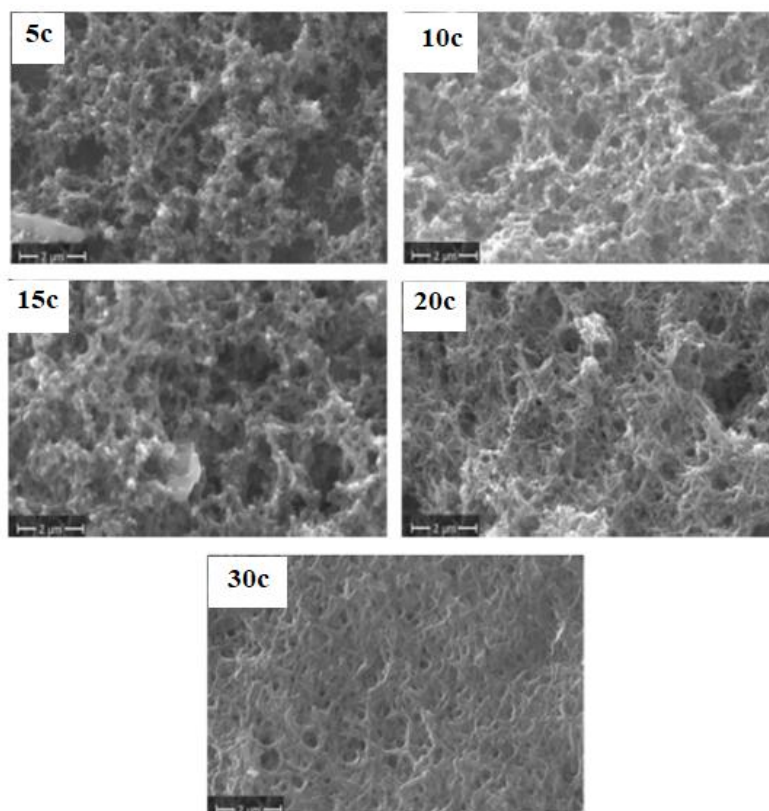


Figure IV.8 Micrographies MEB de films de PANI/ FTO élaborés par voltamétrie cyclique pour différentes épaisseurs à $v = 10 \text{ mV/s}$.

On remarque la formation d'un film polymère avec une grande surface spécifique structurée, poreuse, ramifiée, de type éponge. Cette structure est typique d'un film PANI élaboré par électrodéposition [11-13]. Plus précisément, les films PANI déposés sur des surfaces FTO donnent des réseaux de fils dans lesquels la structure variait en fonction du nombre de cycle d'électropolymérisation.

De plus, la formation des couches successives du polymère a été obtenue par des fils formés individuellement sur la surface de l'électrode. Par conséquent, le réseau de fils assemblés a permis d'avoir une surface du film relativement lisse avec une porosité élevée.

IV.1.3. Incorporation du Nickel et Nickel-Fer dans la polyaniline

Les courbes transitoires obtenus sur le substrat de PANI /FTO ont été tracées à partir d'une solution aqueuse contenant de l'électrolyte support : 01 M de Na_2SO_4 , 0.4 M de H_3BO_3 et 0.012 M de saccharinate de sodium pour l'incorporation du Ni et une solution contenant l'électrolyte support, (0.25M de Ni_2SO_4), (0,017 M FeSO_4 + 0.25M de Ni_2SO_4 ,) pour l'incorporation du NiFe, le pH a été fixé à 2.8.

L'allure des courbes $i(t)$ -pour un potentiel appliqué de -1.36 V/ECS reste la même pour le dépôt du Ni et de l'alliage NiFe sur PANI /FTO (voir figure IV.9). Néanmoins, la densité du courant lors de la déposition de l'alliage NiFe atteint son maximum plus vite que lors de la déposition du Nickel. Cela est dû au courant de décharge de l'hydrogène qui est plus élevé dans le bain de Nickel.

Au début de chaque courbe transitoire, il y avait inévitablement une diminution du courant qui correspond à la décharge de la double couche et au temps nécessaire pour la formation des premiers germes sur les sites actifs de la surface (zone I). Ensuite, le courant croît sous l'effet de l'augmentation du nombre de germes jusqu'à atteindre un maximum (zone II), puis il se stabilise pour atteindre le courant limite indiquant la réponse d'un système électrochimique sous contrôle diffusionnel linéaire (zone III).

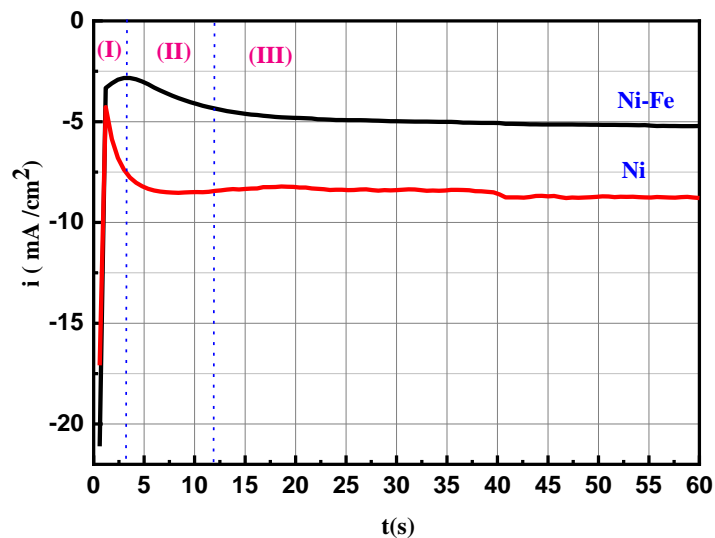


Figure IV.9 Courant transitoire lors de l'électrodéposition de Ni et de NiFe sur la surface de PANI/FTO à potentiels constant -1.36V et t=60s.

IV.2. Caractérisation structurale des dépôts

IV.2.1. Caractérisation des dépôts de Ni et NiFe déposés sur FTO par DRX

La Figure IV.10 montre le spectre des dépôts Ni et NiFe déposés à un potentiel constant de -1.36 V/ECS, pendant 1 minute sur un substrat de l'FTO.

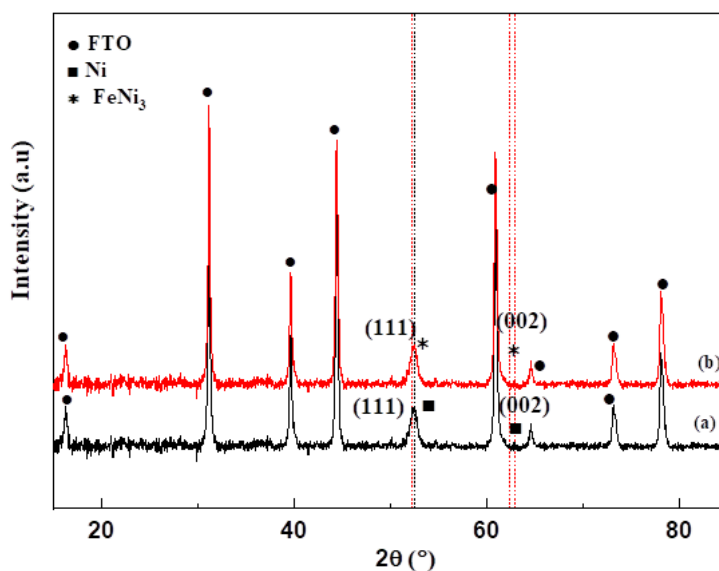


Figure IV.10 Diffractogramme de rayons X pour les dépôts les dépôts de (a) Ni/FTO et (b) NiFe/FTO élaborés à E=-1.36V/ ECS , t=60s et pH=2.8.

Le spectre IV.10a présente les pics relatifs au substrat FTO en plus des pics caractéristiques de Ni présente, à des valeurs $2\theta = 52,48^\circ$ et $62,85^\circ$ correspondant aux indices Miller (111) et (002), ce qui indique la formation d'une structure cristalline d'une phase cubique CFC de Ni, (carte JCPD 98-005-3809). Sur la même figure (spectre IV.10b) on remarque aussi, deux pic à des valeurs $2\theta = 52,42^\circ$ et $62,29^\circ$ correspondant aux indices de Miller (111) et (002) caractéristiques du film de NiFe (carte JCPD Réf: 98-010-8456). La taille des cristallites de Ni et NiFe, estimée par la relation de Sherrer à partir du pic le plus intense (111), est de 18,50 nm et 29.81 nm, respectivement.

IV.2.2. Caractérisation de film PANI par DRX

La figure IV.11 représente le spectre de DRX de film PANI déposé sur l'FTO. PANI présente deux pics à 2θ de valeurs $16,25^\circ$, $21,85^\circ$ et $26,2^\circ$ correspondant aux indices Miller (121), (113) et (322) ce qu'indique la formation d'une structure monoclinique de PANI. Le résultat obtenu est en accord avec la littérature [14].

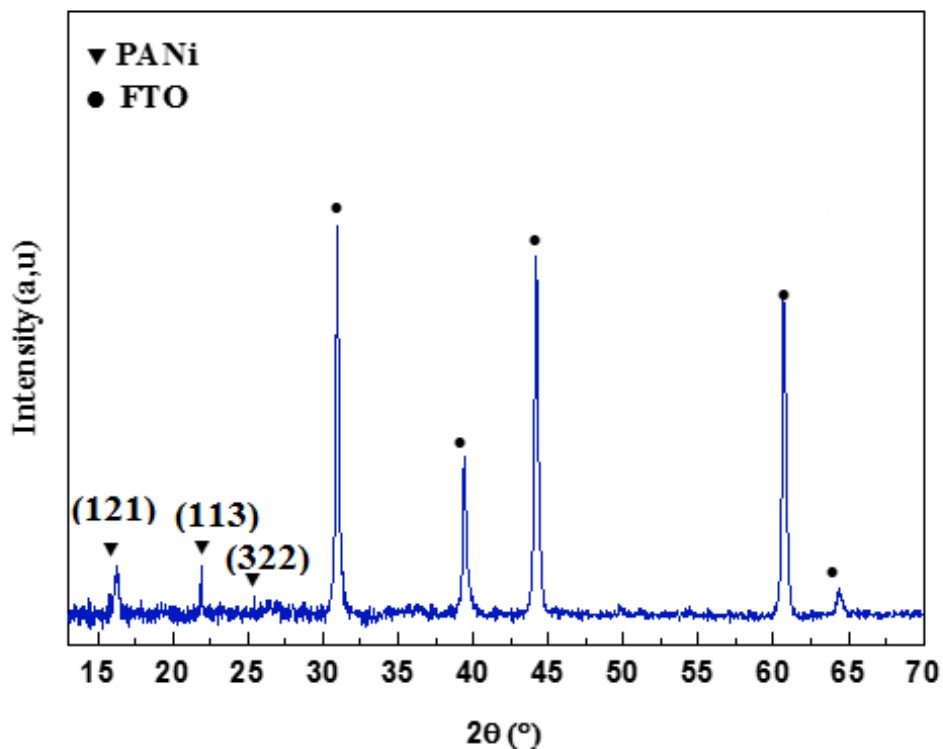


Figure IV.11 Diffractogramme de rayons X pour les dépôts PANI / FTO.

IV.2.3. Caractérisation de dépôts de Ni-PANI et NiFe-PANI par DRX

Les résultats d'analyse par DRX de dépôts de Ni-PANI et NiFe-PANI déposés par la chronoampérométrie dans les conditions fixées précédemment, sont présentés dans la figure IV.12.

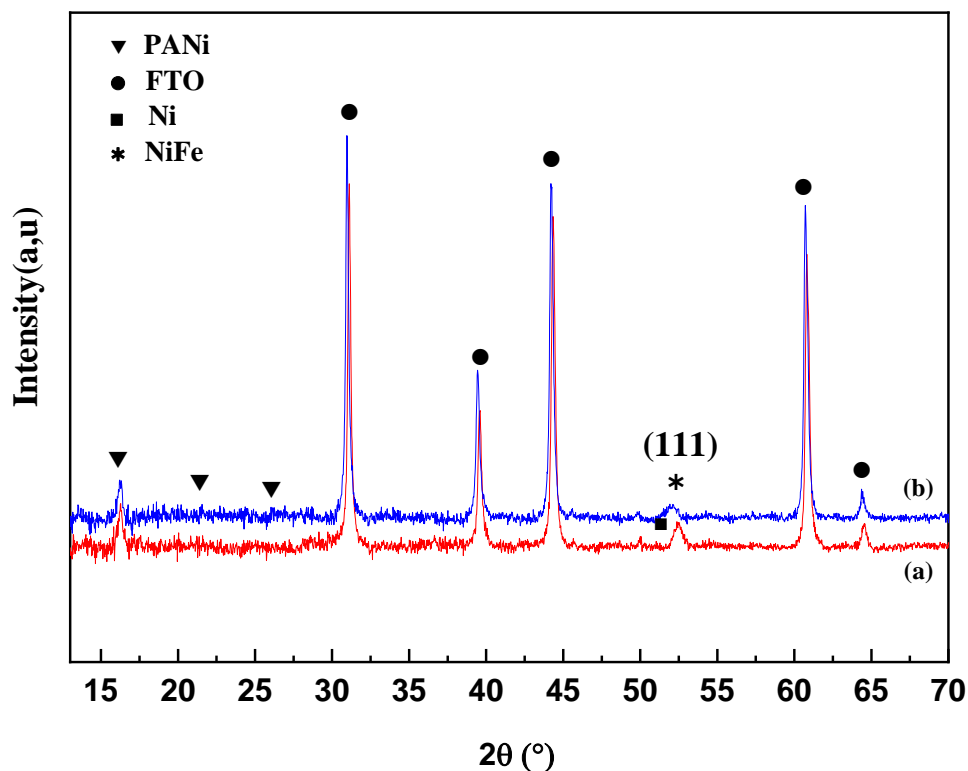


Figure IV.12 Diffractogramme de rayons X pour les dépôts, (a) Ni –PANI et (b) NiFe-PANI.

L'observation de l'ensemble des pics de diffraction indique que les dépôts de Ni et de NiFe ont une structure cristalline d'une phase cubique CFC. Le spectre (IV.12a) présente un pic à 2θ de valeur $52,51^\circ$ correspondant à la raie (111) caractéristique du film de Ni (carte JCPD Reference code: 96-901-1604).

Dans le spectre (IV.12b), on remarque un pic à 2θ de valeur $52,17^\circ$ correspondant à la raie (111) caractéristique du film de NiFe (carte JCPD Réf: 00-003-1044). La taille estimée des cristallites de Ni et NiFe est de 29.81nm et 12.27 nm, respectivement.

IV.3 Caractérisations morphologiques des dépôts

IV.3.1. Caractérisations des dépôts de Ni et NiFe déposés sur FTO par MEB

Les morphologies du substrat et des films minces Ni et NiFe déposés à un potentiel constant ($E=1.36V /ECS$) pendant le même temps (60s) sont présentées sur la figure IV.13.

La Figure IV.13a montre que les films de Ni sont formés de particules de forme sphériques dont la taille varie entre 170nm - 270nm. Ces particules s'agglomèrent pour former le film mince continu de Ni présentant une surface dense, uniforme mais rugueuse. La même morphologie a été observée par Andrew et al [15].

Les images MEB des dépôts NiFe sont également formées de particules de forme sphériques de taille variant de 80nm à 359 nm. Ces particules s'agglomèrent pour former un film mince continu de NiFe (voir Figure IV.13b).

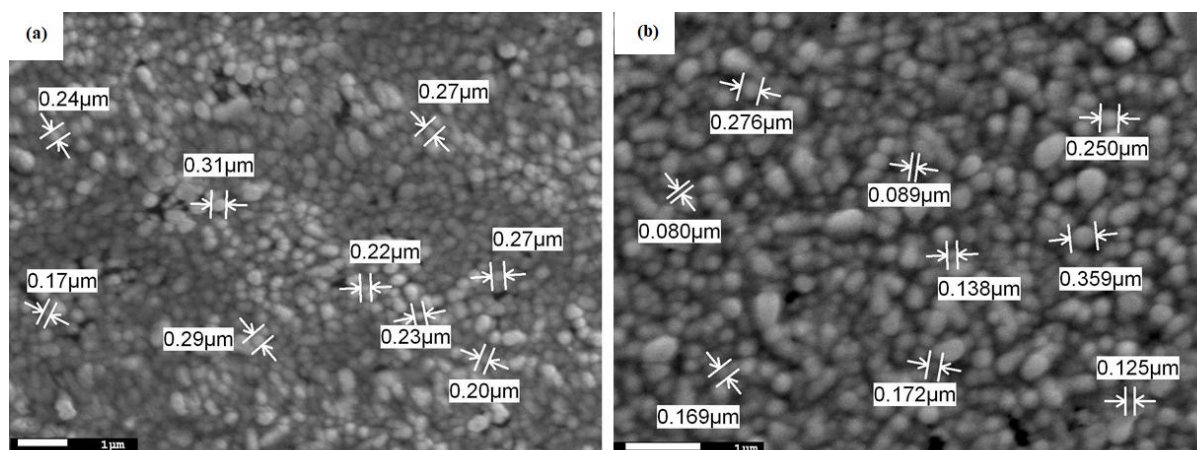


Figure IV.13 MEB dépôts de (a) Ni et (b) NiFe sur FTO à $E= -1.36 V /ECS$ et temps de dépôt $t=60s$.

IV.3.2. Caractérisations des films PANI, Ni -PANI et NiFe -PANI par MEB

La Figure IV.13 montre la surface de la matrice PANI avant l'incorporation des nanoparticules de Ni et NiFe, Nous constatons, la formation du réseau de nanofibres de PANI, qui est très poreux et présente une architecture nanofibreuse interconnectée de manière intéressante ce qui permet d'avoir une grande surface pour diverses applications liées à la surface. Ceci est en accord avec l'étude de Kellenberger et al [16].

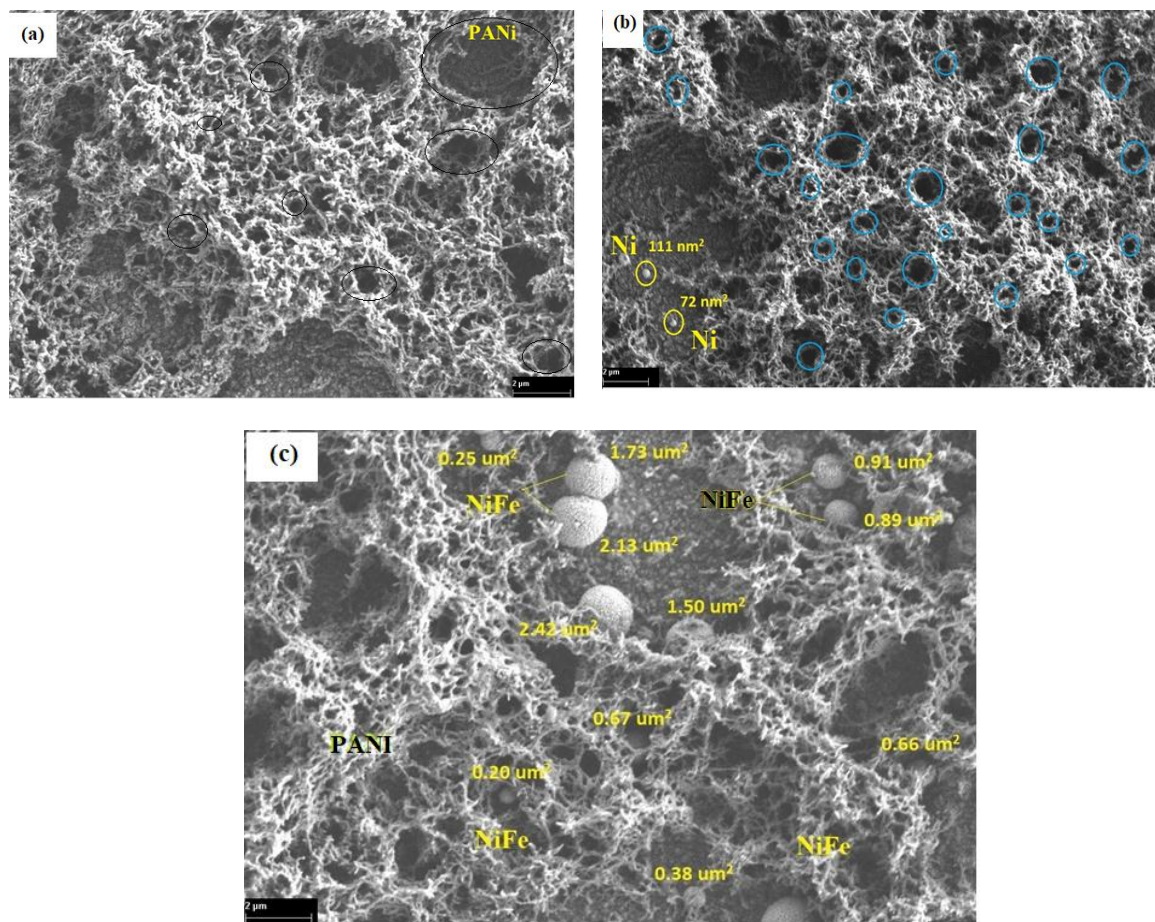


Figure IV.13 Images MEB des dépôts: (a) PANI, (b) Ni-PANI / FTO et (c) NiFe –PANI/FTO

Il est clair que le PANI élaboré par électropolymérisation oxydative présente une structure hautement poreuse. Différents types de morphologies sont rapportés dans la littérature avec des structures poreuses similaire [17-19].

Les Figures IV.13 (b et c) montrent les morphologies de surfaces des échantillons de Ni et NiFe déposés sur la surface PANI /FTO. Nous voyons clairement que les particules sphériques de Ni de taille entre 10 -12 nm et les particules NiFe de taille entre 16-52 nm. Sont incorporées de manière individuelles dans les pores de la structure PANI, apparemment elles sont dispersées à la surface et à l'intérieur du polymère.

IV.3.3. Caractérisation des dépôts par AFM

Des observations morphologiques par AFM et des mesures de rugosité ont été réalisées sur des électrodes de Ni/FTO, NiFe /FTO (Figure IV.14), PANI pure, Ni-PANI

/FTO et NiFe-PANI/FTO (Figure IV.15). Ces dernières structures ont été élaborées à un potentiel de -1.36 V/ECS durant 60 secondes.

Ces images montrent que la couche externe présente une morphologie en îlots pour tous les échantillons. Une légère modification de la morphologie a été observée après le dépôt du Ni et du NiFe dans le film polymère. La hauteur des îlots des composites est évaluée à une valeur moyenne de 300 nm.

A partir de l'étude morphologique par l'AFM, nous avons extrait les valeurs de la rugosité de surface RMS (Root Mean Square), les résultats obtenus sont résumés sur le tableau IV.3 La rugosité des films Ni -PANI et NiFe-PANI est systématiquement supérieure à celle de la PANI pure. Cette microstructure rugueuse et poreuse est favorable au transfert de charge en attribuant plus de sites actifs disponibles pour la détection du glucose.

Tableau IV.3 Valeurs expérimentales de la rugosité mesurée par AFM des structures: Ni, NiFe, PANI, Ni-PANI et NiFe-PANI déposés sur un substrat de l'FTO.

Electrode	Ni	NiFe	PANI	Ni-PANI	NiFe-PANI
RMS (nm)	29.035	20.955	18.03	63.44	83.48

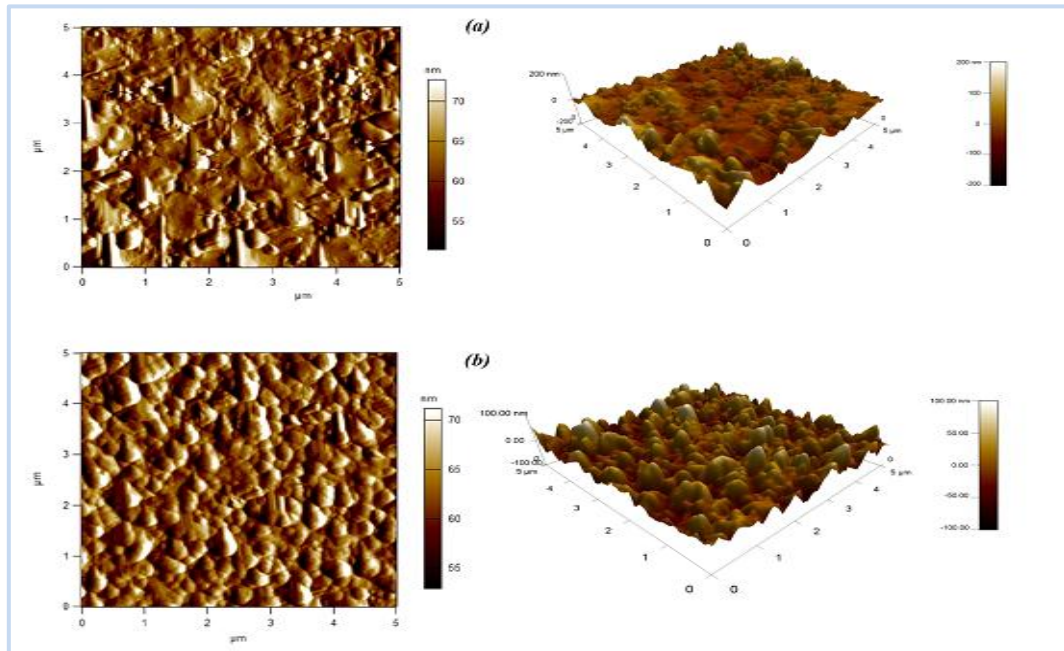


Figure IV.14 Images 2D et 3D d'AFM d'une série de dépôts de : (a) Ni et (b) NiFe sur la surface de FTO déposés à potentiels constant $-1.36V/ECS$ et $t=60s$.

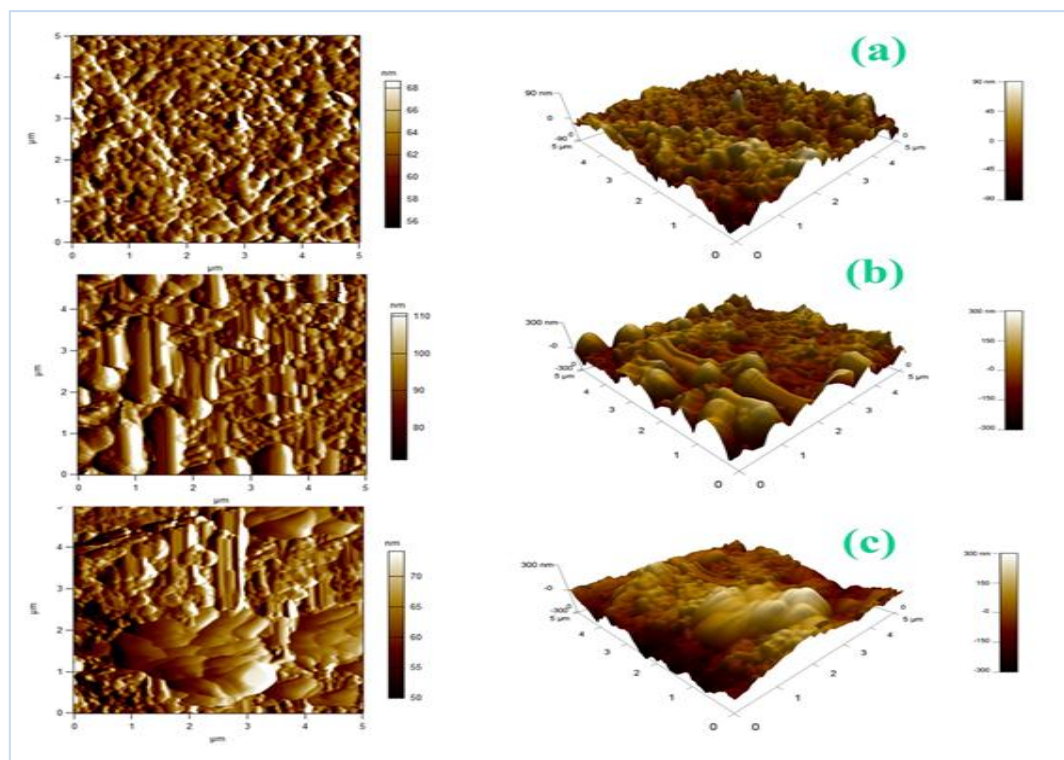


Figure IV.15 Images 2D et 3D d'AFM d'une série de dépôts de : (a) PANI, (b) Ni et (c) NiFe sur la surface de PANI /FTO déposés à potentiels constant $-1.36V/ECS$ et $t = 60s$.

IV.4. Caractérisation optique des composites Ni-PANI et NiFe-PANI

IV.4.1. Caractérisation par spectroscopie Ultra-violet Visible

Nos différents échantillons ont été étudiés par la spectroscopie UV-visible. La Figure IV.16 représente les spectres d'absorption optique de film de PANI, des nonocomposites Ni -PANI et NiFe-PANI, enregistrés à une longueur d'onde allant de 200 à 800 nm.

Trois pics d'absorption ont été observés correspondent à la formation de PANI sous forme de sel éméraldine. Ils sont attribués respectivement aux transitions de bandes HUMO-LUMO, polaron et bi-polaron. Les bandes d'adsorption situées à 312, 426 et 640 nm sont attribuées respectivement aux transitions de bandes HUMO-LUMO, polaron et bi-polaron [20]. L'interaction entre les ions métalliques et les chaînes PANI peut être observée à partir d'un léger déplacement des pics d'absorption [21].

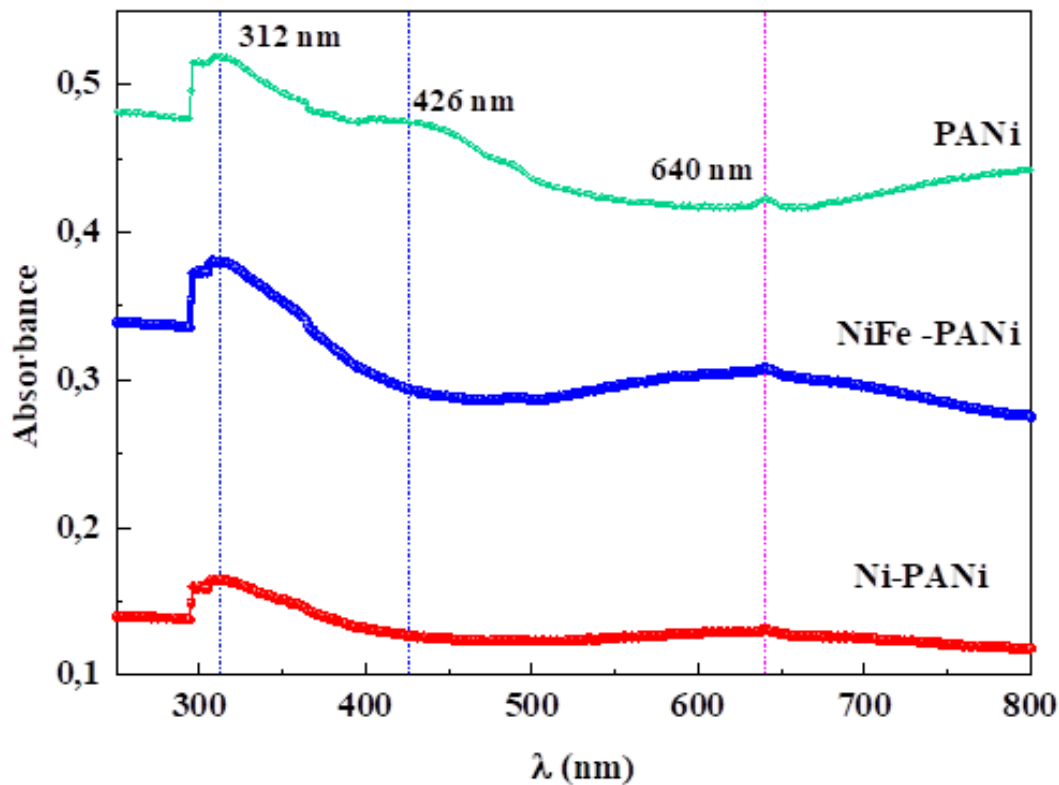


Figure IV.16 Spectre UV-visible de film de PANI, des nonocomposites Ni -PANI et NiFe-PANI.

IV.4.2. Caractérisation par spectroscopie IRTF

La spectroscopie IRTF permet de caractériser les groupements fonctionnels dans la polyaniline et le composite, en identifiant leurs bandes d'absorption caractéristiques. Elle permet aussi de détecter le déplacement de leurs valeurs une fois mélangés. Cette variation peut être due à des modifications chimiques ou physiques induites par les interactions.

La figure IV.17 montrent les spectres enregistrés, à température ambiante, sur le polymère pur et sur les composites, respectivement.

A partir de la figure IV.17a ci-dessous nous avons pu attribuer les bandes d'absorption IRTF aux vibrations caractéristiques d'une polyaniline pure ou dopée par Ni et NiFe. La bande observée à 3193 cm^{-1} est attribuée à la région d'étirement N-H.

Les bandes à 1722 cm^{-1} , 1640 cm^{-1} et 1453 cm^{-1} peuvent être attribuées à l'étirement $\text{C}=\text{C}$ de (N-Q-N et N-B-N), respectivement.

Les bandes observées à 1258 cm^{-1} et 1375 cm^{-1} sont affectées à l'étirement des C-N, vibrations des anneaux benzénoïdes et des anneaux quinoïdes respectivement. Les bandes à 667 cm^{-1} et 1072 cm^{-1} reflètent respectivement la vibration hors du plan et la déformation dans le plan C-H [21].

Les figures IV.17 (b et c) IRTF des films composites NiFe-PANI présentent presque les mêmes caractéristiques (figure IV.17a). Le décalage observé dans les pics FTIR pourrait être dû à la coordination entre les ions métalliques et les chaînes PANI. Ce résultat est cohérent avec les mesures UV-vis rapportées précédemment [21-24].

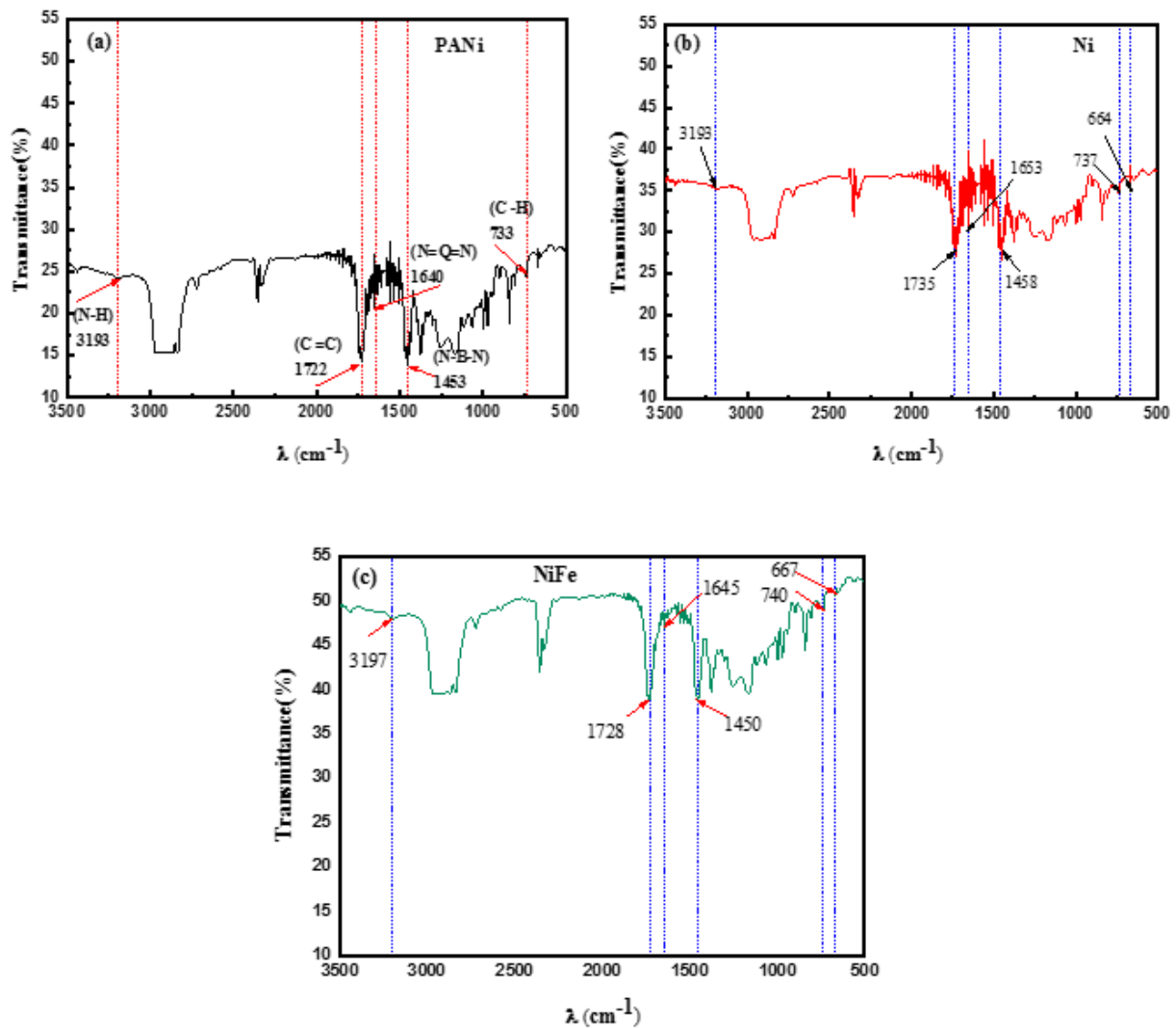


Figure IV.17 Spectres FTIR de de PANI pur, des nanocomposites de Ni -PANI et NiFe-PANI

Conclusion

L'élaboration et la caractérisation de nouveaux matériaux composites nanostructurés de type polymères-alliage a été effectuée dans le but de développer un capteur non enzymatique de glucose. La synthèse du composite polymère-particules métalliques a été effectuée par l'inclusion de particules métalliques de Ni et NiFe dans des films de polyaniline

possédant des propriétés complexantes dû au groupement (N-H) présent dans la structure du monomère aniline.

En effet, un dépôt de polymère par oxydation électrochimique du monomère en milieu acide a été réalisé sur l'électrode de FTO, suivi de l'incorporation de Ni et NiFe dans la matrice de PANI par électroréduction, cette procédure nous a permis d'avoir des composites stables.

Les dépôts obtenus ont une microstructure rugueuse et poreuse, qui est favorable au transfert de charge en attribuant plus de sites actifs disponibles pour la détection du glucose.

Références

- [1] J.O. Bockris, S.U.M. Khan, Phenomenological Electrode Kinetics, Springer US, Boston, MA, 1993: pp. 211–405. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-3040-43>.
- [2] S. Hessami, C.W. Tobias. A Mathematical Model for Anomalous Codeposition of Nickel- Iron on a Rotating Disk Electrode. *J. Electrochem. Soc* , 136 (1998) 3611.
- [3] J-M. Quemper, S. Nicolas, J.P. Gilles, J.P. Grandchamp, A. Bosseboeuf, T. Bourouina, E. Dufour-Gergam, Permalloy electroplating through photoresist molds, *Sens. Actuator A-Phys.* 74 (1999) 1–4. [https://doi.org/10.1016/S0924-4247\(98\)00323-9](https://doi.org/10.1016/S0924-4247(98)00323-9).
- [4] M. Holm, T.J. O’Keefe, Electrolyte parameter effects in the electrowinning of nickel from sulfate electrolytes, *Miner. Eng.* 13 (2000) 193–204. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(99\)00165-X](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(99)00165-X).
- [5] X.Yang, X. Duan, H. Yuan, Electrodeposition of iron- enriched nanocrystalline Fe- Ni alloy foil from chloride- sulfate solutions. *ANTI-CORROS METHOD M*, 59 (2012) 18–22. <https://doi.org/10.1108/00035591211190508>.
- [6] D.H. Ninh, T.T. Thao, P.D. Long, N.N. Dinh. Characterization of Electrochromic Properties of Polyaniline Thin Films Electropolymerized in H₂SO₄ Solution. *Open J. Org. Polym. Mater*, 6 (2016) 30–37. <https://doi.org/10.4236/ojopm.2016.61004>
- [7] O. Belgherbi, D. Chouder, D. Lakhdari, A. Manesri. Electropolymerization and characterization of electroactive polyaniline thin films. *Proceedings of 24th Research World International Conference Istanbul, Turkey (2016)* 58–60.
- [8] A.A. Hermas, M.A. Salam. Electrosynthesis and protection role of polyaniline–polyvinyl alcohol composite on stainless steel. *Prog. Org. Coat.* 77 (2014) 403 – 411. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.11.002>
- [9] H. T. Hien, H. T. Giang, N. V. Hieu, T.Trung, C.V. Tuan, Elaboration of Pd-nanoparticle decorated polyaniline films for room temperature NH₃ gas sensors. *Sens. Actuators B Chem.*, 249 (2017) 348–356. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.04.115>
- [10] K. A. Ibrahim. Synthesis and characterization of polyaniline and poly (aniline-co-o-nitroaniline) using vibrational spectroscopy. *Arab. J. Chem.*, 10 S2, (2017) 668–S2674. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.10.010>
- [11] T V. Freitas E A. Sousa, G.C Fuzari Jr, E P S Arlindo. Different morphologies of polyaniline nanostructures synthesized by interfacial polymerization. *Mater. Lett*, 224 (2018) 42–45. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.04.062>
- [12] H. Wang, Q. Hao, X. Yang, L. Lu, X. Wang. A nanostructured graphene/polyaniline hybrid material for supercapacitors. *Nanoscale*, 2 (2010) 2164–2170. <https://doi.org/10.1039/c0nr00224k>
- [13] B. Lakard, G. Herlem, S. Lakard, A. Antoniou, B. Fahys. Urea potentiometric biosensor based on modified electrodes with urease immobilized on polyethylenimine film. *Biosens. Bioelectron.* , 19 (2004) 1641-1647. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2003.12.035>
- [14] S. Bhadra, D. Khastgir, Determination of crystal structure of polyaniline and substituted polyanilines through powder X-ray diffraction analysis. *Polymer Testing*, 27 (2008)851–857. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2008>

- [15] A.P. Abbott, A. Ballantyne, R C.Harris, J.A. Juma, K.S. Ryder, G. Forrest. A Comparative Study of Nickel Electrodeposition Using Deep Eutectic Solvents and Aqueous Solutions. *Electrochim. Acta*, 176 (2015) 718–726. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.051>.
- [16] A. Kellenberger, D. Ambros N.Plesu . Scan Rate Dependent Morphology of Polyaniline Films Electrochemically Deposited on Nickel .*Int. J. Electrochem. Sci* , 9 (2014) 6821 – 6833.
- [17] S.U. Rahman, S.Bilal, A.H. Ali Shah. Synthesis and Characterization of Polyaniline-Chitosan Patches with Enhanced Stability in Physiological Conditions. *Polymer*, 12 (2020) 2870. <https://doi.org/doi:10.3390/polym12122870>.
- [18] A. A. Hermas, M.A. Salam. Electrosynthesis and protection role of polyaniline–polyvinylalcohol composite on stainless steel. *Prog. Org. Coat*, 77 2 (2014)403-411. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.11.002>
- [19] P.T. Patil, R.S. Anwane, S.B. Kondawar. Development of electrospun polyaniline / ZnO composite nanofibers for LPG sensing. *Procedia Materials Science*.10 (2015) 195–204. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.06.041>
- [20] Y. Tan, Y. Zhang, J. Kan, Synthesis and properties on polyaniline in the presence of nickel chloride, *EXPRESS Polym. Lett*, 3 (2009) 333–339. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2009.42>.
- [21] H. Xu, J. Li, Z. Peng, J. Zhuang, J. Zhang. Investigation of polyaniline films doped with Ni²⁺ as the electrode material for electrochemical supercapacitors. *Electrochim. Acta*. 90 (2013)393–399. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.12.047>
- [22] E.T. Kang, K.G. Neoh, K.L. Tan, Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states, *Prog. Polym. Sci*, 23 (2) (1998) 277–324. <http://scholarbank.nus.edu.sg/handle/10635/67520>.
- [23] H. Xu, J. Zhang, Y. Chen, H. Lu, J. Zhuang. Electrochemical polymerization of polyaniline doped with Cu²⁺ as the electrode material for electrochemical supercapacitors. *RSC Adv*.4 (2014) 5547–5552. <https://doi.org/10.1039/C3RA45794J>.
- [24] J.Y. Lin, W Y. Wang, Y T. Lin. Characterization of polyaniline counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *J. Coat. Technol. Res*, 231 (2013) 171 <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.06.039>.

Chapitre V

*Développement d'un capteur de
glucose à base de
NiFe-PANi*

Ce dernier chapitre a pour but d'étudier les propriétés catalytiques des nanocomposites à base de nanoparticules de l'alliage NiFe (NPs-NiFe) et polymère conducteur la polyaniline (PANI) développées dans les chapitres précédents. Ces nanocomposites pourraient en effet être utilisées comme capteur non enzymatique de glucose.

V.1. Les tests de détection électrochimiques de glucose

V.1.1. Comportement électrochimique de FTO, PANI, Ni-PANI et NiFe-PANI en présence du glucose

Pour confirmer l'activité des électrodes de FTO, PANI / FTO, Ni-PANI/FTO et NiFe-PANI / FTO vis-à-vis de l'oxydation du glucose, nous avons étudié le comportement électrochimique de ces électrodes dans une solution 0.1 M NaOH en présence de 1mM de glucose. La figure V.1 montre les courbes de voltamétrie cyclique correspondantes.

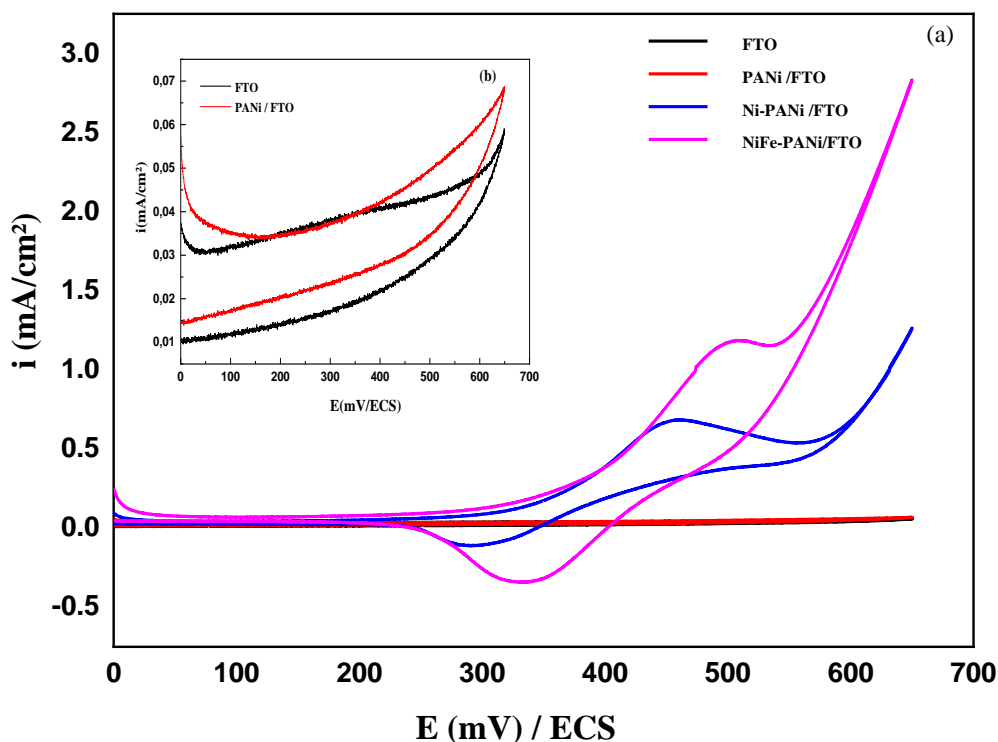


Figure V.1 Voltampérométrie des différentes électrodes : FTO, PANI /FTO, Ni-PANI /FTO et NiFe-PANI/FTO, dans une solution contenant de 0.1M NaOH et 1mM glucose, $v = 25 \text{ mV/s}$.

Les résultats obtenus montrent que l'électrode FTO et PANI (FigureV.2b) dans la solution de glucose ne présente aucun pic d'oxydation. On constate que dans le cas de PANI, aucun courant n'a été observé dans la plage du potentiel appliqué, ce qui indique qu'aucun processus d'oxydo-réduction n'a eu lieu à la surface de l'électrode puisque PANI est déprotoné en solution alcaline [18]. Par contre Avec le Ni-PANI, le courant d'oxydation électrochimique augmente. Le courant devient plus important dans le cas de NiFe-PANI que dans celui de Ni-PANI, suggérant une sensibilité potentiellement élevée lorsqu'il est utilisé comme capteur.

V.1.2. Oxydation électrocatalytique du glucose par le nanocomposite Ni-PANI

V. 1.2.1. Electroactivation de Ni-PANI

Après le dépôt du nanocomposite Ni-PANI, toutes les électrodes réalisées dans ce travail ont subi une étape d'électroactivation. Cette étape consiste à faire subir aux nanocomposites une succession d'oxydation-réduction. La figureV.2 montre les résultats des voltammogrammes cycliques consécutifs de la stabilité de l'électrode Ni-PANI dans une solution de 0.1 M NaOH, ceux-ci ont été enregistrés à une vitesse de balayage de 25 mV/s pendant 10 cycles.

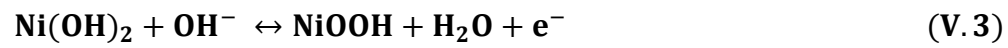
On remarque l'apparition de pair de pics redox, un pic d'oxydation à environ 0.45V et un pic de réduction à environ 0.35 V (1cycle), respectivement, qui est similaire au couple redox Ni (III) / Ni (II) [1,2]. L'étape de l'ectroactivation de l'électrode Ni-PANI assure la formation de couple $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ qui joue un rôle médiateur dans l'oxydation de glucose [5,6].

Les voltammogrammes cycliques enregistrés sur l'électrode Ni-PANI, dans une solution aqueuse de 0.1 M NaOH en l'absence puis en présence de glucose est présenté sur la figure V.3. Lors de l'ajout de 1 mM de glucose dans une solution de 0.1 M NaOH, il y a une importante augmentation du courant anodique à partir d'un potentiel de 400 mV/ECS, qui atteint son maximum de 0.290 mA/cm² à un potentiel de 500 mV/ECS, et une diminution de courant cathodique. Ce pic d'oxydation correspond à l'oxydation du glucose en glucolactone [3,4]. Ce comportement peut être dû à la présence des ions $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ qui joue un rôle médiateur dans l'oxydation du glucose [5] (voir les équations suivantes) :

1. Réaction d'oxydation de Ni en milieu alcalin



2. Précipitation de Ni (OH)₂



3. Réaction chimique : réduction de NiOOH

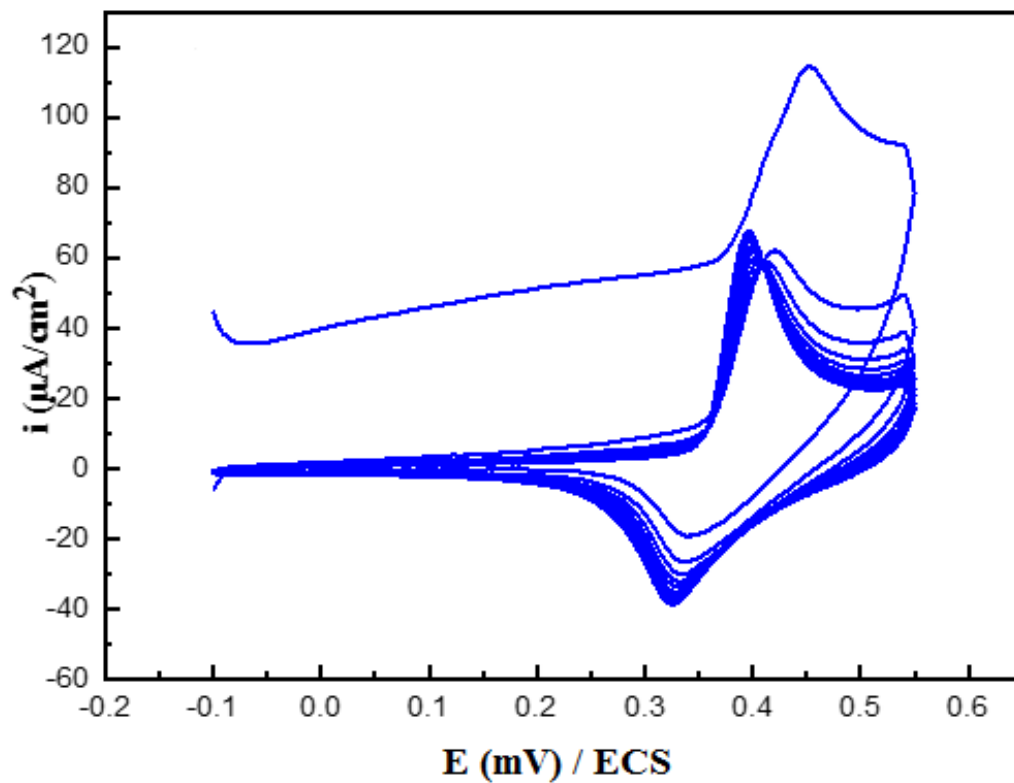


Figure V.2 Voltamogramme cycliques de Ni-PANI/FTO dans une solution de NaOH

0.1 M. $\nu = 25 \text{ mV/s}$ pendant 10 cycles.

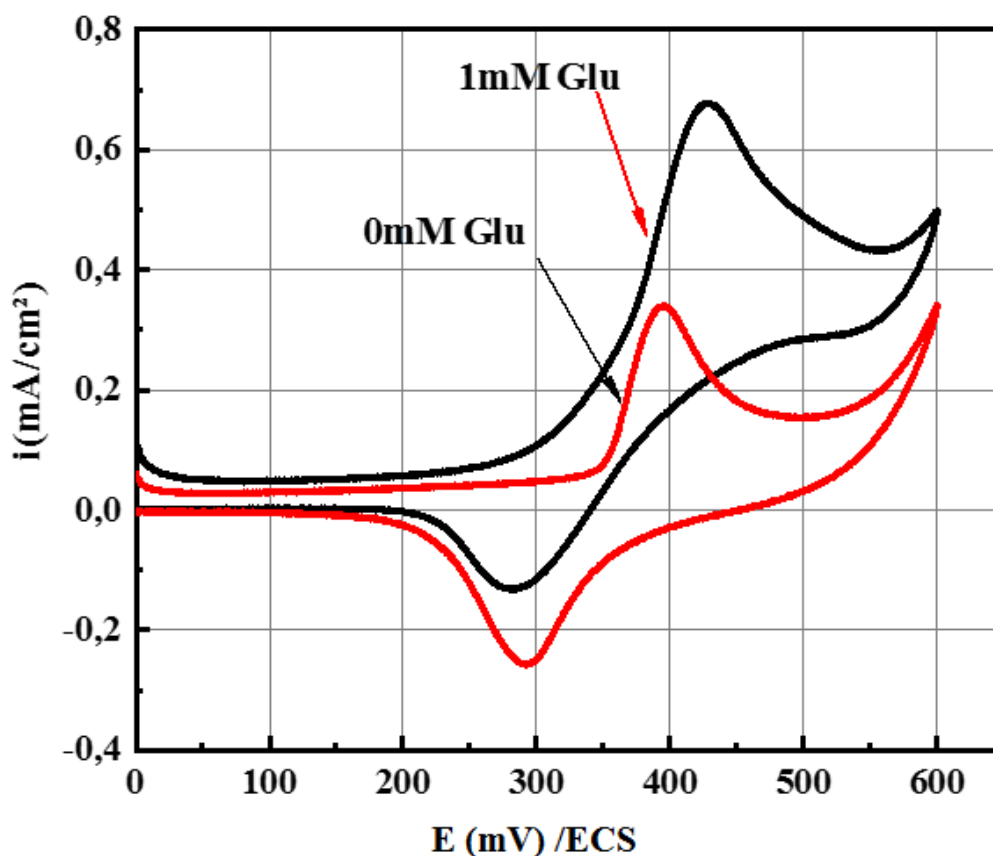


Figure V.3 Voltampérogramme de l'électrode Ni-PANI dans une solution contenant de 0.1M NaOH, en présence et en absence de glucose $\nu = 25\text{mV/s}$.

V.1.2.2. Influence de la vitesse de balayage

Les courbes $i = f(E)$ relatives à la réduction du glucose sur l'électrode Ni-PANI dans une solution contenant 1mM de glucose, enregistrées à différentes vitesses de balayage(ν), sont représentés sur la figure V.4a.

Nous observons que la densité de courant augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage. La figure V.4b montre que la densité de courant des pic d'oxydation i_{pa} et de réduction i_{pc} est proportionnelle à $\nu^{1/2}$ (cas d'une cinétique de diffusion pure). Ceci serait dû à une évolution probable de la surface active de l'électrode. Néanmoins, on peut penser que le contrôle cinétique relatif à la réaction globale est un couplage adsorption-diffusion.

Ce résultat suggère également que le phénomène de transfert de masse dans la région à de double couche des électrodes est principalement un processus électrochimique contrôlé par la

diffusion, ce qui est idéal pour la détection du glucose. Ceci a déjà été observé, dans des études précédentes [6,7, 11].

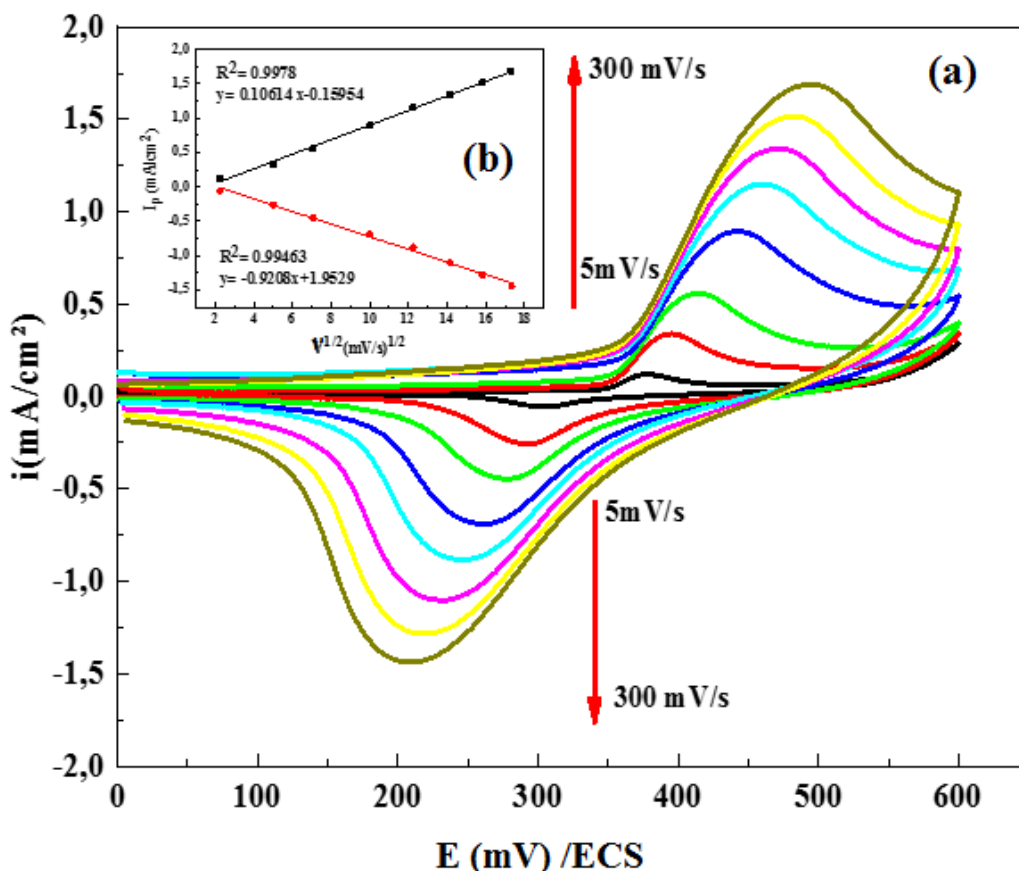


Figure V.4 (a) Courbes de voltamétrie cyclique tracées sur l'électrode Ni-PANI à différentes vitesses de balayage (v) dans une solution contenant 0.1M NaOH et 1mM glucose. (b) Variation de l'intensité du pic d'oxydation et de réduction en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage v .

V.2. Performances analytiques du capteur Ni-PANI

Dans les conditions de mesures précédemment établies, nous avons examiné la réponse du capteur. Les voltammogrammes cycliques enregistrées sur l'électrode Ni-PANI dans une solution contenant 0.1M NaOH en présence de différentes concentrations de glucose allant de 20 μ M à 4 mM, avec une vitesse de balayage de 25mV/s, sont présentés sur la figure V.5.

La figure V.5a présente les voltammogrammes enregistrés sur l'électrode Ni-PANI en présence de différentes concentrations de glucose. On constate que l'intensité du pic d'oxydation augmente progressivement avec l'augmentation de la concentration du glucose dans l'intervalle 20 μ M à 4mM.

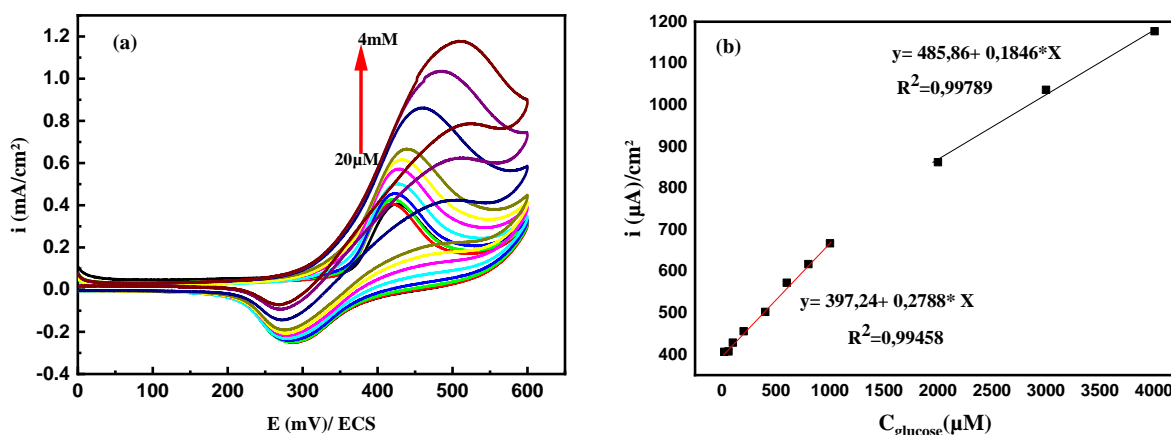


Figure V.5 (a) Voltampérogramme de l'oxydo-réduction du glucose à différentes concentrations, sur des électrodes de Ni-PANI, (b) Courbe de Calibration de l'électrode correspondante dans le domaine de 20 µM à 4 mM.

La figure V.5b montre la courbe de calibration du capteur Ni-PANI présentant la variation de l'intensité du pic d'oxydation en fonction de la concentration du glucose en solution. Cette courbe présente une partie linéaire comprise entre 20 µM à 1 mM de glucose pour laquelle la réponse en courant est proportionnelle la concentration du glucose. La sensibilité qui correspond à la pente de cette partie linéaire est de $278.8 \mu\text{A cm}^{-2}\text{mM}^{-1}$.

La limitation de la réponse du capteur est obtenue pour une forte concentration en glucose de 8mM. Cette limitation pour des fortes concentrations en glucose peut être attribuée à la saturation des sites actifs du nanocomposite Ni-PANI. Pour les faibles concentrations de glucose, la limite de détection du capteur est 1.0 µM.

Le tableau V.1 présente des performances analytiques du capteur Ni-PANI et le tableau V.2 montre la comparaison de ses performances avec d'autres matériaux trouvés dans la littérature.

Tableau V.1 Performances analytiques du capteur Ni-PANI

Matériaux d'électrode	Domaine de linéarité (mmol/L)	Limite de détection (µmol/L)	Sensibilité (µA/(cm ² mM))
Ni-PANI	0.02- 4	1	278.8

Tableau V.2 Comparaison de performances analytiques de l'électrode Ni-PANI avec d'autres matériaux trouvés dans la littérature.

Matériaux d'électrode	Domaine de linéarité (mmol/L)	Limite de détection ($\mu\text{mol/L}$)	Sensibilité ($\mu\text{A}/(\text{cm}^2 \text{mM})$)	Réfs
Ag-PANI/rGO	0.0001 -0.05	0.79	2.7664	[7]
AuNPs/PANi/CC	0.01 -10.0	3.08	150	[8]
NiO/6% PANi	0-0.1	0.19	606.13	[9]
Ni nanowire arrays	0.00005 -7	0.1	1043	[10]
Ni-PANI	0.02 - 4	1	278 .8	Ce travail

V.3. Test d'interférence

L'un des défis majeurs de la détection non-enzymatique du glucose est la spécificité, c'est-à-dire la capacité du détecteur à ne donner qu'une réponse spécifique à la molécule cible (ici le glucose) et ceci en présence d'autres molécules. Pour étudier justement cette spécificité, nous avons enregistré la réponse ampérométrique de notre électrode, sous une polarisation anodique de 0.5V/ECS, dans une solution contenant 0.1 M de NaOH et 0.5 mM de glucose, dans laquelle nous avons effectué des additions successives de molécules interférentes au glucose (Glu) et qui existent dans le plasma humain. Ces molécules sont : l'acide ascorbique (AA), la saccharose (sacc) et KCl. Cette réponse ampérométrique est représentée sur la figure V.6a.

Les résultats montrent que : Aucune réponse électrochimique au potentiel imposé n'a été observée lors de l'addition des molécules interférentes. Donc la présence de ces interférents n'affecte pas la réponse de l'électrode vis-à-vis de l'oxydation de glucose. Donc l'électrode Ni-PANI a une bonne sélectivité pour la détection de glucose. Cette électrode a répondu rapidement aux additions du glucose (1mM) avec des temps de réponse d'environ 3s (Figure V. 6b).

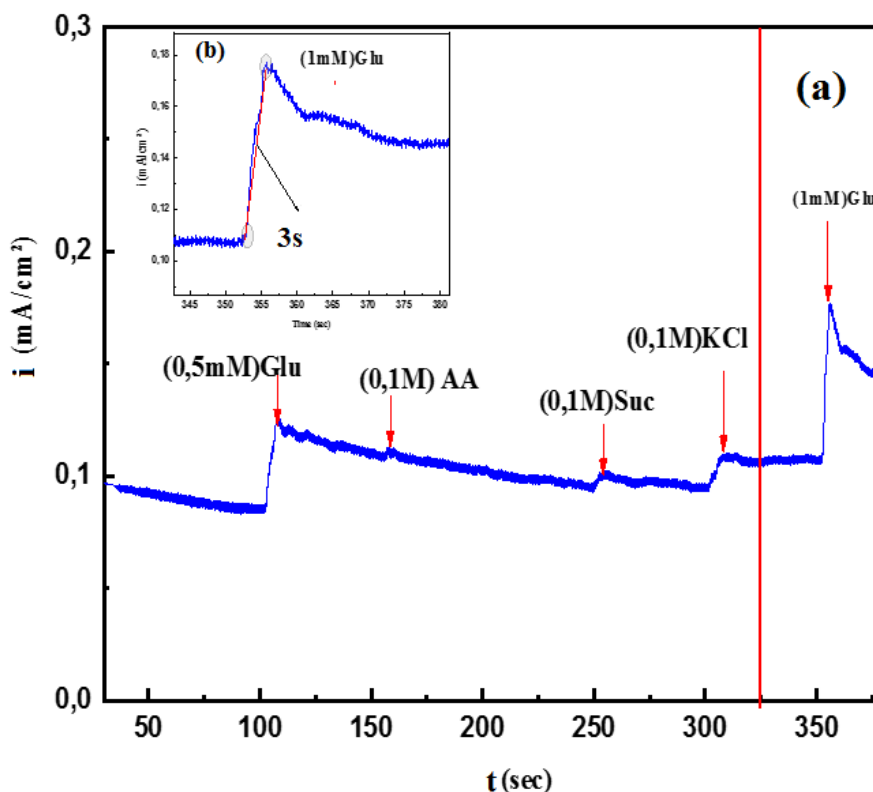


Figure V.6 (a) Réponse ampérométrique de l'électrode de Ni-PANI polarisée à 0.50 V/ECS après l'addition de 0.5 mM glucose, 0.1 mM AA, 0.1 mM Sacc, et 0.1 mM KCl. L'électrolyte est une solution de 0,1 M NaOH. (b) Temps de réponse de l'électrode Ni-PANI lors de l'ajout du glucose.

V.4. Etude des performances d'un capteur non enzymatique de glucose à base de NiFe-PANI

Après l'élaboration et la caractérisation physique et optique de l'électrode hybride NiFe-PANI, une étude de ses performances electrocatalytiques pour la détection du glucose, a été réalisée.

V.4.1. Comportement électrochimique du nanocomposite NiFe-PANI vis-à-vis de l'oxydation du glucose

L'oxydation du glucose sur la surface de l'électrode NiFe-PANI, nécessite une étape d'activation dans une solution de 0.1 M NaOH, pour cela des cycles de voltammogrammes ont été effectués avec un balayage en potentiel de 0 à 0.6 V/ECS, une vitesse de balayage de $v = 25$ mV/s et un nombre de cycles $n = 5$ (voir Figure V.7).

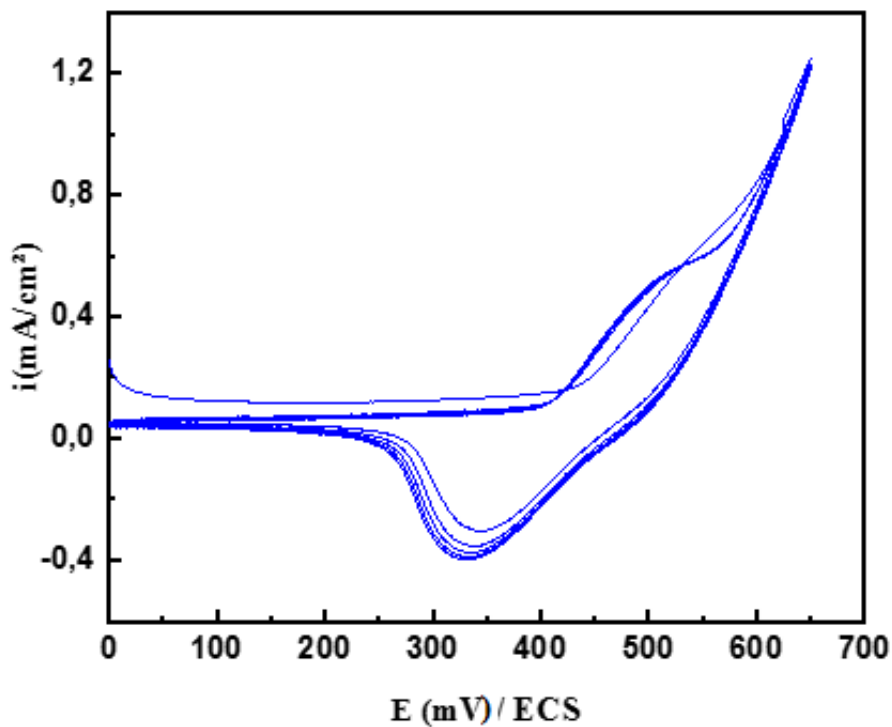
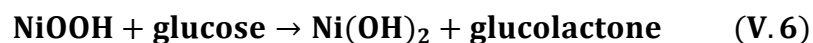


Figure V.7 Voltammogrammes cycliques de NiFe-PANI dans une solution de 0,1M NaOH, $v = 25$ mV/s, 5 cycles.

Le comportement du nanocomposite NiFe-PANI dans une solution alcaline de 0.1M NaOH en absence et en présence de 1mM de glucose est montré sur la figure. On remarque un large pic d'oxydation de l'ordre de 0.951 mA/cm^2 à $E=500 \text{ mV/ECS}$ qui correspond à l'oxydation irréversible du glucose. Selon le modèle de « Incipient Hydrous Oxide Adatom Mediator » proposé par Burke, le métal pourrait être oxydé en $M^{II}(\text{OH})_2$ et après $M^{III}\text{OOH}$ ou $M^{IV}\text{O}_2$ dans une solution alcaline. Lorsque le glucose est ajouté, il est oxydé en gluconolactone par $M^{III}\text{OOH}$ ou $M^{IV}\text{O}_2$ [9, 10] :



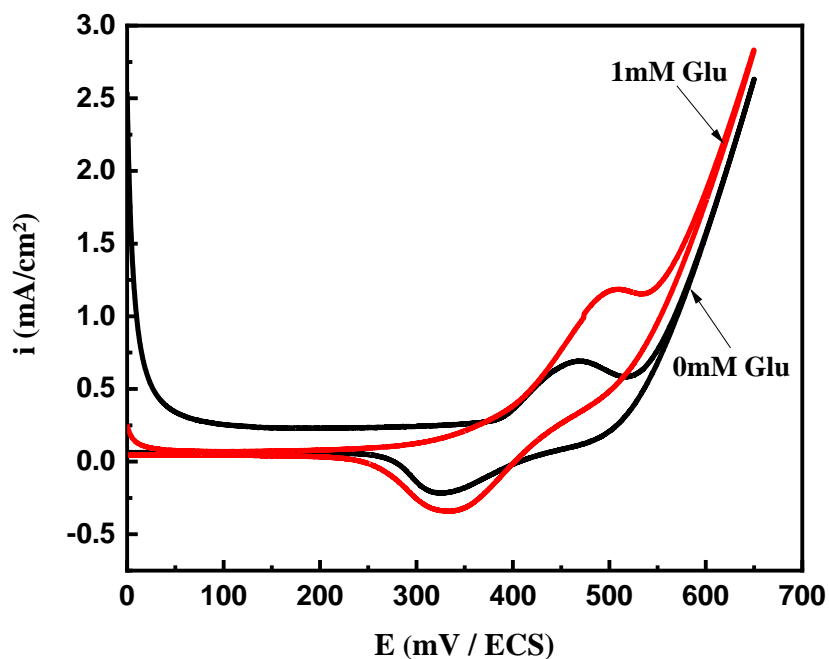


Figure V.8 Voltampérogramme des électrodes NiFe/ PANI dans une solution contenant de 0.1M NaOH en présence et absence glucose, $v = 25\text{mV/s}$.

Les propriétés electrocatalytiques de l'électrode NiFe-PANI vis-à-vis de l'oxydation du glucose analysées par voltamétrie cyclique montrent que cette électrode détecte efficacement le glucose selon la Figure V.9

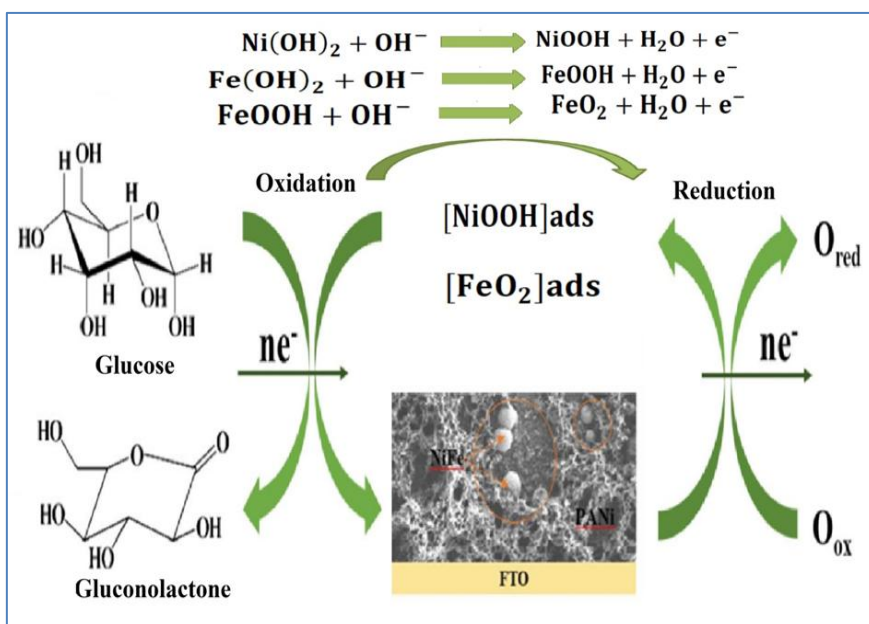


Figure V.9 Oxydation électrocatalytique du glucose sur l'électrode NiFe-PANI [20].

V.4.2. Influence de la vitesse de balayage

Les courbes de voltamétrie cyclique relatives à l'oxydation et réduction de glucose sur l'électrode NiFe-PANI avec différentes vitesses de balayage, sont montrées sur la figure 10a. En augmentant la vitesse de balayage, l'intensité du pic d'oxydation augmente avec un petit déplacement du potentiel d'oxydation vers des valeurs plus positives.

La figure V.10 b montre le tracé du courant du pic d'oxydation en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage. On constate que l'augmentation de l'intensité du courant du pic d'oxydation et réduction varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage, suggérant que la réaction d'oxydation de glucose sur la surface de l'électrode NiFe-PANI est contrôlée par un régime de diffusion. Le même résultat a été présenté par Qin et al [12].

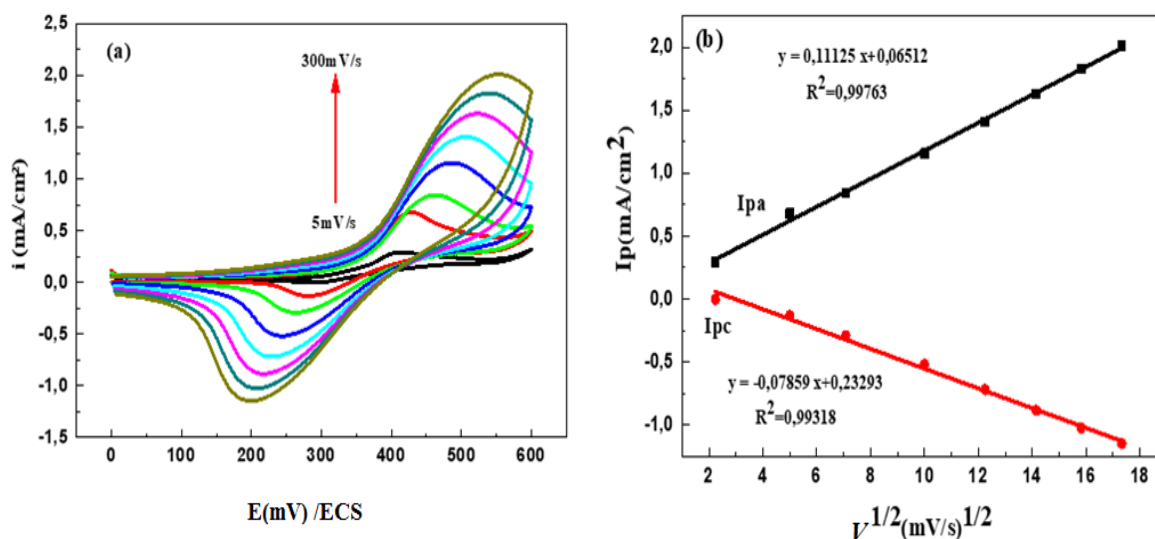


Figure V.10. (a) Courbes de voltamétrie cyclique tracées sur l'électrode NiFe-PANI à différentes vitesses de balayage (v) dans une solution de 0.1M Na OH et 1M glucose. (b) variation de l'intensité de courant du pic d'oxydation et de réduction en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage v .

V.4.2.1. Oxydation électrocatalytique du glucose sur le nanocomposite NiFe-PANI

Les propriétés electrocatalytiques de l'électrode NiFe-PANI vis-à-vis de l'oxydation du glucose ont été analysées par la technique de l'ampérométrie qui permet de mettre en évidence la détection du glucose. Ces résultats préliminaires ont été complétés par une analyse par

chronopotentiométrie et voltamétrie cyclique. Pour cette étude, différentes concentrations de glucose allant de $20\mu\text{M}$ à 4mM ont été introduites dans la solution de 0.1M NaOH .

▪ Chronopotentiométrie

La réponse ampérométrique caractéristique de l'électrode NiFe-PANI lors d'une polarisation à 0.5 V/ECS , est illustrée sur la figure V.11. Nous constatons que les réponses obtenues sont stables et que l'intensité du courant d'oxydation augmente progressivement avec l'augmentation de la concentration en glucose ($20\mu\text{M} - 4\text{mM}$).

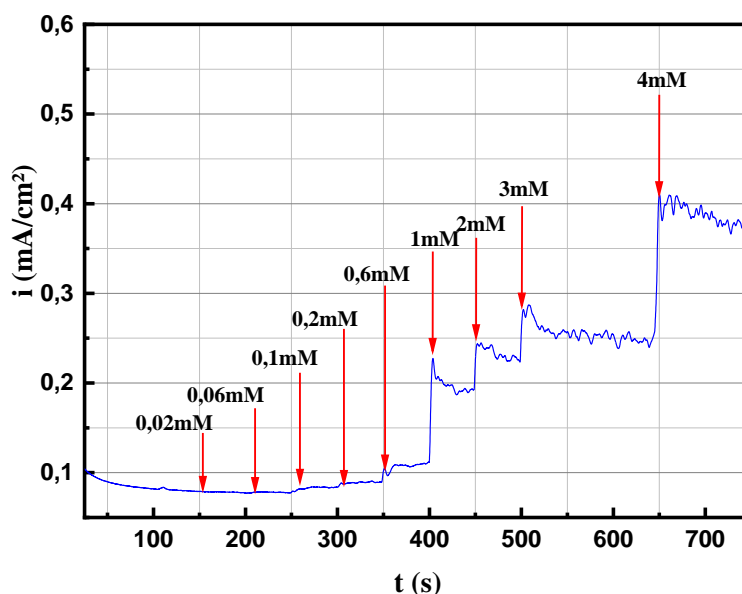


Figure V.11 Réponse ampérométrique de l'électrode NiFe-PANI à l'addition successive de glucose ($20\mu\text{M} - 4\text{mM}$) à un potentiel appliqué de 0.5V/ECS .

▪ Voltamétrie cyclique

L'augmentation de la concentration en glucose injecté dans la solution, entraîne une augmentation de l'intensité du pic d'oxydation (voir figure V.12). Ce résultat indique un effet électrocatalytique de l'électrode NiFe-PANI vis-à-vis de l'oxydation du glucose. En effet, les courants du pic d'oxydation du glucose augmentent avec l'augmentation de la concentration en glucose de $20\mu\text{M}$ jusqu'à 4mM .

La courbe de calibration du capteur NiFe-PANI est illustrée dans la figure 12b. Cette courbe présente la variation de l'intensité du pic de réduction en fonction de la concentration du glucose en solution. Elle présente une partie linéaire comprise entre $20\mu\text{M}$ à 1mM de Glucose pour laquelle la réponse en courant est proportionnelle à la concentration du glucose. La sensibilité qui correspond à la pente de cette partie linéaire est de $1050\mu\text{A cm}^{-2}\text{mM}^{-1}$

La limitation de la réponse du capteur est obtenue pour une forte concentration en glucose de 9 mM (voir Figure V.13). Cette limitation pour des fortes concentrations en glucose peut être attribuée à la saturation des sites actifs du nanocomposite. Pour les faibles concentrations de glucose, la limite de détection du capteur est 0.5 μM .

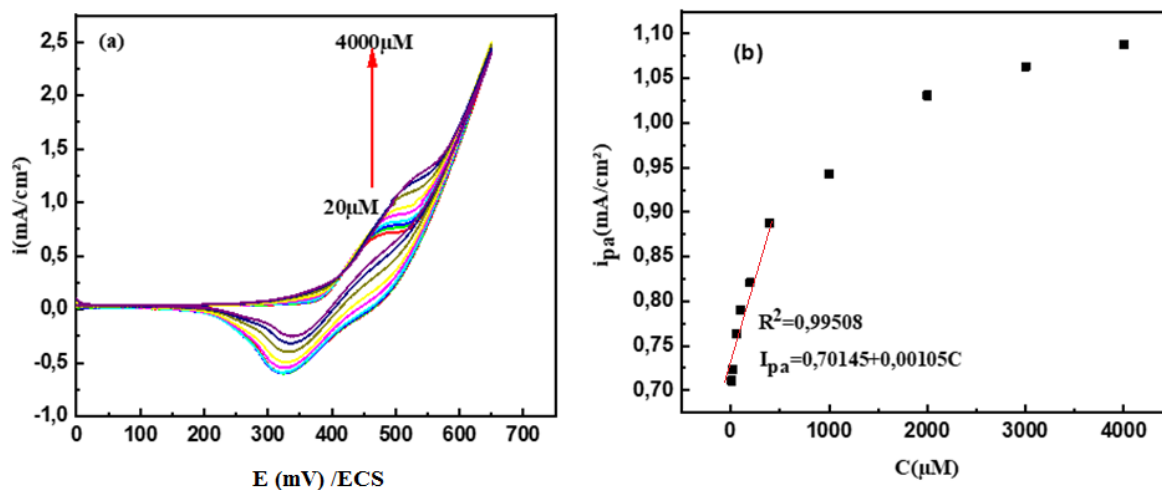


Figure V.12 (a) Voltampérométrie de l'oxydation de glucose à différentes concentrations, sur l'électrode de NiFe -PANI, $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$, (b) Courbe de Calibration de l'électrode correspondante dans le domaine de 20 μM à 4 mM.

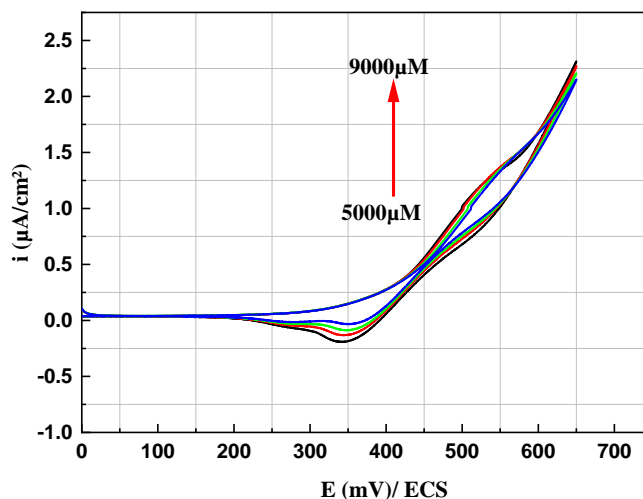


Figure V.13 Voltampérométrie de l'oxydation de glucose à différentes concentrations sur des électrodes modifiées NiFe -PANI dans le domaine de 5mM à 9 mM et $v = 25 \text{ mV/s}$.

Les performances du capteur préparé par rapport aux travaux antérieurs basés sur différents nanomatériaux sont présentées dans le tableau V.3.

Tableau V.3 Comparaison des performances analytiques du capteur NiFe-PANI avec celles d'autres matériaux utilisés pour la détection du glucose.

Matériaux d'électrode	Domaine de linéarité (mmol/L)	Limite de détection ($\mu\text{mol/L}$)	Sensibilité ($\mu\text{A}/(\text{cm}^2 \text{mM})$)	Réfs
Graphene QDs /CoNiAl LDH	0.01-14	6	48.717	[13]
Ni Al LDH with Chitosan/GCE	0.01-10	10	-	[14]
Pd-Ni/Si (Nws)	0.005-19.175	1.5	1947.2	[15]
Ni-CoO/CNF	0.00025-0.6	0.03	-	[16]
CuCo/CNFs	0.02-11	-	708	[17]
CuCo ₂ O ₄ /CNFs	0.5-1.5	0.15	507	[18]
NiFe (NPS) -PANi	0.02-1	0.5	1050	Ce travail

V.5. Réponse du capteur en présence d'interférénts

L'effet de certains analytes qui peuvent interférer avec la réponse du capteur vis-à-vis de l'oxydation du glucose, tels que l'acide ascorbique (AA), le saccharose (sacc) et le KCl, a été étudié. Pour cela, nous avons utilisé la technique de chronoampérométrie, en imposant un potentiel anodique de 0.5 V sur l'électrode NiFe-PANI dans une solution de 0,1 M NaOH, dans laquelle nous avons, ensuite, injecté successivement 1mM de glucose puis 0.1 mM AA, 0.1 mM Sacc, et 0.1 mM KCl.

Les concentrations choisies pour ces molécules qui interfèrent avec le glucose(Glu) sont dans le même ordre de grandeur que celles existantes dans le plasma humain. Le potentiel 0,5 V choisi, correspond au potentiel d'oxydation de glucose sur l'électrode NiFe-PANI. La figure V.14 présente la courbe $i = f(t)$ obtenue.

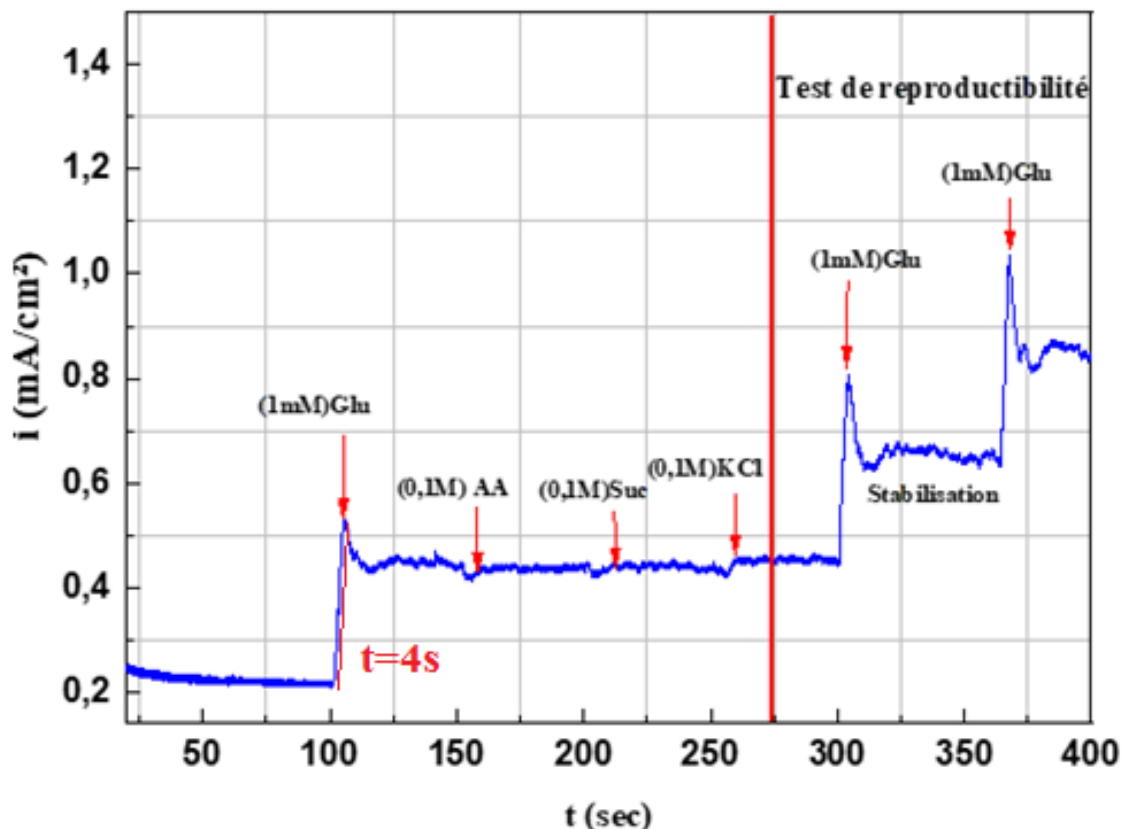


Figure V.14 Réponse ampérométrique de l'électrode de NiFe- PANI polarisée à 0,50 V/ECS après l'addition de 1 mM glucose, 0.1 mM AA, 0.1 mM Sacc, et 0.1 mM KCl. L'électrolyte est une solution de 0,1 M NaOH.

D'après cette figure, on peut constater que l'acide ascorbique (AA), le saccharose (sacc) et le KCl ne manifestent aucune réponse électrochimique au potentiel imposé, Il faut tout de même préciser que la présence de ces interférents n'affecte pas la réponse de l'électrode vis-à-vis de l'oxydation du glucose. Ce résultat montre que l'électrode NiFe-PANi/FTO a une bonne sélectivité pour la détection du glucose.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré l'intérêt d'une procédure électrochimique simple basée sur la déposition de films minces de la polyaniline fonctionnalisés par une dispersion de particules de Ni et NiFe pour l'élaboration d'un capteur voltamétrie permettant la détection du glucose.

Les résultats de notre étude montrent que le film composite NiFe-PANI pouvait, dans certaines conditions, posséder une meilleure activité électrocatalytique et donner au capteur

résultant des performances analytiques plus intéressantes que dans le cas de film composite Ni-PANI.

Les observations par MEB des dépôts synthétisés ont montré que l'incorporation des nanoparticules de Ni et NiFe le film polymère a augmenté la surface active des électrodes. Il a donc été possible de corréler structure et comportement électrochimique du dépôt pour parvenir aux meilleurs résultats électrocatalytiques.

Références

- [1] X. Niu, M. Lan, H. Zhao, C. Chen. Highly Sensitive and Selective Nonenzymatic Detection of Glucose Using Three-Dimensional Porous Nickel Nanostructures. *J. Anal. Chem* 85(2013) 3561–3569. <https://doi.org/10.1021/ac3030976>.
- [2] K. E. Toghill, L. Xiao, M. A. Phillips, R.G. Compton. The non-enzymatic determination of glucose using an electrolytically fabricated nickel microparticle modified boron-doped diamond electrode or nickel foil electrode. *Sens. Actuators B Chem*, 147 (2010) 642-652. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.03.091>.
- [3] Fu .Xianming, C. Zhenming, S. Siyu, X. Lilan,L. Zhimin Int.Highly sensitive nonenzymatic glucose sensor based on reduced graphene oxide/ ultrasmall Pt nanowire nanocomposites. *Int. J. Electrochem. Sci*, 13 (2018) 4817 – 4826. <https://doi.org/10.20964/2018.05.46>.
- [4] Z.M. Luo, X.B. Ma, D.L. Yang, L.H. Yuwen, X.R. Zhu, L.X. Weng,L.H. WangSynthesis of highly dispersed titanium dioxide nanoclusters on reduced graphene oxide for increased glucose sensing. *Carbon*, 57 (2013) 470-476. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.02.020>.
- [5] G. Emir, Y. Dilgin, A. Ramanaviciene, A. Ramanavicius, Amperometric Nonenzymatic Glucose Biosensor based on Graphite Rod Electrode Modified by Ni-Nanoparticle/Polypyrrole Composite. *Microchemical Journal*, (2020). 105751. [https://doi.org/10.1016/j.microc.161\(2020\)105751](https://doi.org/10.1016/j.microc.161(2020)105751).
- [6] M A. Deshmukh,B. Kang,T. Ha. Non-enzymatic electrochemical glucose sensors based on polyaniline/reduced-graphene-oxide nanocomposites functionalized with silver nanoparticles. *J. Mater. Chem. C*, 8 (2020) 5112-5123. <https://doi.org/10.1039/C9TC06836H>.
- [7] S.T. Farrell, C.B. Breslin.Oxidationand photo-induced oxidation of glucoseat a polyaniline film modified by copper particles *Electrochim. Acta.*, 49 (2004) 4497-4503. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.05.007>.
- [8] L.M. Lu, L. Zhang,F. L .Qu, L. HX, X. B. Zhang. A nano-Ni based ultrasensitive nonenzymatic electrochemical sensor for glucose: enhancing sensitivity through a nanowire array strategy *Biosens. Bioelectron* , 25 (2009) 218-223. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2009.06.041>.
- [9] E. Sehit, J. Drzazgowska, D. Buchenau, C. Yesildag, M. Lensen, Z. Altintas, Ultrasensitive nonenzymatic electrochemical glucose sensor based on gold nanoparticles and molecularly imprinted polymers. *Biosens. Bioelectron*. 165 (2020) 112432.
- [10] C .Z. Zhao, C.L. Shao, MH. Li, K. Jiao. Flow-injection analysis of glucose without enzyme based on electrocatalytic oxidation of glucose at a nickel electrode .*Talanta*, 71 (2007) 1769-1773. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.08.013>.
- [11] A. Safavi, N. Maleki, E. Farjami. Fabrication of a glucose sensor based on a novel nanocomposite electrode. *Biosens. Bioelectron*, 24 (2009) 1655-1660. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2008.08.040>.
- [12] A .Zhong, X. Luo,L. Chen, S.Wei, Y. Liang, X. Li.Enzyme-free sensing of glucose on a copper electrode modified with nickel nanoparticles and multiwalled carbon nanotubes. *Microchim. Acta*, 182 (2015) 1197–1204. <https://doi.org/10.1007/s00604-014-1443-y>.
- [13] L.Qin, L.He, J.Zhao, B.Zhao, Y. Yin, Y.Yang. Synthesis of Ni/Au multilayer nanowire arrays for ultrasensitive non-enzymatic sensing of glucose. *Sens. Actuator B-Chem* , 240 (2017) 779–784. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.09.041>.

- [14] S. Samuei, J. Fakkar, Z. Rezvani, A. Shomali et B. Habibi. Synthesis and characterization of graphene quantum dots/CoNiAl-layered double-hydroxide nanocomposite: Application as a glucose sensor. *Anal. Biochem*, 521, (2017) 31–39. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2017.01.005>.
- [15] G. Ni, J. Cheng, X. Dai, Z. Guo, X. Ling, T. Yu, Z. Sun. Integrating Ultrathin Polypyrrole Framework on Nickel- Cobalt Layered Double Hydroxide as an Amperometric Sensor for Non- enzymatic Glucose Determination . *Electroanalysis*, 30 (2018) 2366-2373. <https://doi.org/10.1002/elan.201800362>.
- [16] K.G. Nikolaev, Y.E. Ermolenko, A. Offenhäusser, S.S. Ermakov, Y G. Mourzina. Multi sensor systems by electrochemical nanowire assembly for the analysis of aqueous solutions. *Mater. Chem. Front*, 6 (2018) 256. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00256>.
- [17] Q. Mei, R. Fu, Y. Ding, L. Li, A. Wang, D. Duan, D. Ye. Electrospinning of highly dispersed Ni/CoO carbon nanofiber and its application in glucose electrochemical sensor. *J. Electroanal. Chem.*, 847 (2019) 113075. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.04.035>.
- [18] Y. Ding, H. Sun, C. Ren, M. Zhang, K. Sun. A Nonenzymatic Glucose Sensor Platform Based on Specific Recognition and Conductive Polymer-Decorated CuCo₂O₄ Carbon Nanofibers. *Materials*, 13 (2020) 2874. <https://doi.org/10.3390/ma13122874>.
- [19] M. Li, L. Liu, Y. Xiong, X. Liu, A. Nsabimana, X. Bo, L. Guo. Bimetallic M Co (M= Cu, Fe, Ni, and Mn) nanoparticles doped-carbon nanofibers synthesized by electrospinning for nonenzymatic glucose detection . *Actuators B Chem*. 207 (2015) 614–622. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.10.092>.
- [20] D. Lakhdari, A. Guittoum, Nassima Benbrahim , O. Belgherbi , M. Berkanid, Y. Vasseghiane , N. Lakhdari . A novel non-enzymatic glucose sensor based on NiFe (NPs) polyaniline hybrid materials. *Food and Chemical Toxicology*. 151 (2021) 112099. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2021.112099>.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

L'objectif de ce travail de thèse était l'élaboration de nouveaux capteurs électrochimiques sensibles et sélectifs pour la détection du glucose.

Dans un premier temps, nous sommes intéressés à l'étude des propriétés physiques des couches minces de NiFe élaborées par électrodéposition.

L'effet du potentiel de dépôt sur la morphologie, la structure cristalline et les propriétés magnétiques de ces dépôts, a été étudié.

Les spectres DRX ont révélé que les films de NiFe obtenus pour des potentiels allant de -1.30 à -1.50V, présentent une structure cristalline composée d'une phase cubique face centrée (cfc) texturée selon la direction (111) pour les tous les potentiels de dépôt. Une faible diminution du paramètre de maille, lorsque le potentiel de dépôt augmente, a été observée.

Les observations MEB et AFM ont révélé que les films minces sont formés par l'agglomération de particules sphériques.

L'étude des propriétés magnétiques a confirmé les propriétés ferromagnétiques douces de films déposés, avec des champs coercitifs variant de 102 Oe à 148Oe.

Après l'optimisation des conditions d'élaboration de films minces de NiFe, une électrode à base d'un matériau composite du type polymère-métal, a été élaborée. En effet, le dépôt d'un film de polymère de PANI sur le substrat de FTO par l'oxydation électrochimique du monomère en milieu acide (H_2SO_4), a permis d'obtenir un film qui présente une structure nanofibreuse interconnectée de manière intéressante, ce qui a permis d'incorporer des nanoparticules Ni et/ou NiFe par chronopotensiométrie à un potentiel constant ($E = -1.36\text{V/ECS}$), pendant 60s.

L'activité électrocatalytique de ces électrodes par rapport à l'oxydation du glucose a été par la suite examinée en milieu basique (0.1M NaOH).

Les résultats obtenus ont montré que les nanocomposites NiFe-PANI ont une meilleure propriété catalytique que celles de Ni-PANI. En effet, la sensibilité de NiFe-PANI est de $1050\mu\text{A cm}^{-2}\text{mM}^{-1}$ sur une gamme de concentration de glucose allant de 20 μM à 1mM et

avec une limite de détection de $0.5\mu\text{M}$. Tandis que la sensibilité de Ni-PANI est de $278.8\ \mu\text{A cm}^{-2}\text{mM}^{-1}$ avec une limite de détection de $1\ \mu\text{M}$.

Notons également que les nanocomposites obtenues présentaient une bonne stabilité et reproductibilité vis-à-vis de l'oxydation non enzymatique du glucose, mais aussi, une bonne sélectivité en présence des autres molécules interférentes présentes dans le sang (comme l'acide ascorbique, le saccharose et le KCl) et qui sont potentiellement oxydables.

Les bonnes propriétés électrocatalytiques des nanocomposites de NiFe-PANI étudiées le long de ce travail montrent leur grand intérêt pour une potentielle utilisation dans le développement de capteurs non enzymatique pour la détection du glucose.

Comme perspectives à ce travail de recherche, il serait intéressant de continuer à chercher les conditions qui permettent une meilleure amélioration des propriétés catalytiques des nanostructures obtenues. Il serait aussi important de penser à développer un glucomètre à l'échelle laboratoire pour une potentielle utilisation dans le développement de capteurs non enzymatique.

Liste des publications et communications

Liste des publications incluses dans la thèse

1. **Delloula Lakhdari**, Abderrahim Guittoum, Nassima Benbrahim , Ouafia Belgherbi , Mohammed Berkanid, Yasser Vasseghiane , Nadjem Lakhdari . "**A novel non-enzymatic glucose sensor based on NiFe (NPs)–polyaniline hybrid materials**. Food and Chemical Toxicology. Volume 151, February 2021 112099. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2021.112099>. <https://doi.org/10.1007/s11664-021-09031-2>
2. **D. Lakhdari**, A. Guittoum, N. Benbrahim, O. Belgherbi, M. Berkani, L. Seid, S. A. Khtar, M. A. Saeed , N. Lakhdari. **Elaboration and Characterization of Ni (NPs)-PANI Hybrid Material by Electrodeposition for Non-Enzymatic Glucose Sensing**. *Journal of Elec Materi* (2021) <https://doi.org/10.1007/s11664-021-09031-2>.

Liste des publications non incluses dans la thèse

1. L. Seid, D. Lakhdari, Berkani, M., Belgherbi, O., Chouder, D., Vasseghian, Y., & Lakhdari, N. (2022). **High-efficiency electrochemical degradation of phenol in aqueous solutions using Ni-PPy and Cu-PPy composite materials**. *Journal of Hazardous Materials*, 423, 126986. doi:10.1016/j.jhazmat.2021.126986
2. O. Belgherbi, L. Seid, **D. Lakhdari**, D. Chouder, M. S. Akhtar & M. A. Saeed. **Optical and Morphological Properties of Electropolymerized Semiconductor Polyaniline Thin Films: Effect of Thickness**. *Journal of Electronic Materials* (2021). <https://doi.org/10.1007/s11664-021-08896-7>
3. Ouafia Belgherbi, Dalila Chouder, **Delloula Lakhdari**, Charif Dehchar, Samiha Laidoudi, Leila Lamiri, Abderrazak Hamam, Lamria Seid, « Enzyme-Free Glucose Sensor Based on Star-Like Copper Particles-Polyaniline Composite Film », *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* (2020) 30: 2499-2508.

Liste des communications incluses dans la thèse

1. **D. Lakhdari**, A. Guittoum, N. Benbrahim, O. Belgherbi, A. Boulegane, D. Belfennache "**Elaboration et caractérisation de matériaux nanostructurés à base de Nickel pour la détection non enzymatique de glucose**" Premier Séminaire Nationale sur les Biotechnologies en Algérie : Quelles Technologies pour un développement durable", 03-04 décembre 2019. Constantine, Algérie.
2. **D. Lakhdari**, A. Guittoum, N. Benbrahim, O. Belgherbi, N. Lakhdari "**Electrochemical oxidation of Glucose by Ni-Fe nanoparticles Dispersed on Polyaniline Thin Films**" International Advances in Applied Physics and Materials Science Congress and Exhibition, Ouldeniz, 22-28 Octobre 2019. Mugla- Turkey.

3. **D. Lakhdari** , A. Guittoum , M. Hemmous , M. Boudissa , M. Zergoug , A. Azizi , N. Benbrahim "**Elaboration and characterization of NiFe thin films**" Second International Workshop on Magnetic Materials & Nanomaterials" 01-04 Octobre 2018.Université de boumerdes, Algérie.

Liste des communications non incluses dans la thèse

4. Ouafia Belgherbi, Dalila Chouder, **Delloula Lakhdari**, Lamria Sied, Leila Lamiri, Samiha Laidoudi, "**Electrochemical Elaboration and Characterization of Nickel Particles Modified Polyaniline as Anode for Full Cell Application**", the XIII Maghrebian Days of Materials Science (JMSM'2020), 09-11 March 2020, Oran, Algeria.
5. A. Boulegane, A. Guittoum , **D.Lakhdari** , "**Effect Of Bath Content On The Structural And Morphological Properties Of Electrodeposited CoNi Thin Films Onto FTO Substrate**" 5th International Conference On Advances In Mechanical Engineering (ICAME2019) , 17-19 December 2019, Istanbul, Turkey.
6. O. Belgherbi, D. Chouder, C. Dehchar, **D.lakhdari**, L. Lamiri, S. Laidoudi, L. Seid "**Morphological and optical properties of electropolymerized polyaniline thin films**" 5th International conference on advances in mechanical engineering Istanbul, 17-19 December 2019.
7. D. Belfennache , **D .Lakhdari** ,A. Boulegane , "**Syntensis and Characterization of Nickel Nanoparticles supported on Aluminum oxyde**" 2nd International Conference On Photonic researches (Interphotonics 2019) , 04-09 November 2019, Antalya, Turkey
8. O. Belgherbi, D. Chouder, **D. Lakhdari**, L. Lamiri "**Enzyme-free glucose sensor based on Copper particules/polyaniline composite film**" 8èmes Journées de Chimie chimie (JCh8), Ecole Militaire Polytechnique Alger, 26-27 mars 2019.
9. A.Boulegane A. Guittoum, **D.Lakhdari**, M. Hemmous,"**Structure an morphology of electrodeposited CoNi Thin film on FTO substrat** ", Second International Workshop on Magnetic Materials & Nanomaterials". 01-04 Octobre 2018.Université de boumerdes, Algérie.

Résumé

Au cours des dernières décennies, les capteurs électrochimiques ont connu un développement considérable en raison de leur simplicité, fiabilité et sélectivité. Leur conception nécessite de nouveaux matériaux, tel que les nanostructures magnétiques. Ces matériaux composites à base nanoparticules-polymères conducteurs possèdent une excellente activité électrocatalytique grâce à la dispersion d'une faible quantité de nanoparticules métalliques dans une matrice polymérique permettant l'augmentation de la surface active du matériau.

Ces travaux se sont donc intéressés dans un premier temps à l'effet du potentiel de dépôt sur les propriétés structurales, microstructurales et magnétiques des films minces de NiFe élaborés par électrodéposition.

La seconde partie de ce travail s'est ensuite orientée vers l'élaboration et la caractérisation d'un matériau composite du type polymère-métal déposé sur un substrat de FTO. En effet, après le dépôt d'un film polymère de polyaniline sur le substrat FTO par oxydation électrochimique du monomère en milieu acide, une insertion de particules de Ni et/ou NiFe dans ces films a été effectuée par électroréduction des cations métalliques Ni^{2+} et Fe^{2+} pour précipiter le Ni et/ou NiFe sous la forme de nanoparticules métalliques. La caractérisation du matériau composite a été effectuée par des techniques électrochimiques et physiques.

Enfin, un nouveau capteur électrochimique non enzymatique, s'appuyant sur les propriétés catalytiques du composite NiFe-PANi/FTO a été élaboré. Ce dernier permet la détection d'une molécule d'intérêt majeur, à savoir le glucose.

Mots clés : Nanostructures magnétiques, Matériaux composites, Ni, NiFe, Polyaniline, Capteur non enzymatique de glucose.

Abstract

In recent decades, electrochemical sensors have been developed extensively due to their simplicity, reliability and selectivity. Their conception needs new materials, such as magnetic nanostructure. These composite materials based on conductive nanoparticles-polymers have an excellent electrocatalytic activity due to the dispersion of a small amount of metallic nanoparticles in a polymeric matrix that increases the active material surface.

This work was firstly interested in the effect of deposition potential on the structural, microstructural and magnetic properties of NiFe thin films prepared by electrodeposition.

The second part of this work was therefore focused on the development and characterization of a polymer-metal composite material deposited on FTO. In fact, after the deposition of a polyaniline polymer film on the FTO substrate by electrochemical oxidation of the monomer in an acidic medium, an insertion of Ni and/or NiFe particles into these films was performed by electroreduction of Ni^{2+} and Fe^{2+} cations to precipitate Ni and/or NiFe in the form of metallic nanoparticles. The characterization of the composite material was performed by electrochemical and physical techniques.

Finally, a new non-enzymatic electrochemical sensor, based on the catalytic properties of NiFe-PANi/FTO composite has been developed. The sensor permits the detection of a molecule of great interest, i.e. glucose.

Keywords: Magnetic nanostructures, Composite materials, Ni, NiFe, Polyaniline, Non-enzymatic glucose sensor.