



**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche**  
**Scientifique**  
**Université Echahid Hamma Lakhdar –EL OUED**  
**Faculté de la Technologie**  
**Mémoire de Fin d'Etude**  
**En vue de l'obtention du diplôme de**  
**MASTER ACADEMIQUE**  
**Domaine:Sciences et Technologie**  
**Filière:Génie des Procédés et la pétrochimie**  
**Spécialité : génie Chimique**  
**Thème:**

**Conception des capteurs à base d'oxyde métallique type NiO nanoparticules,et  
leurs applications: Étude bibliographique"**

**Présentée Par :**

**DAHA NOUDJOUR**

**LAKHDARI ROUMAÏSSA**

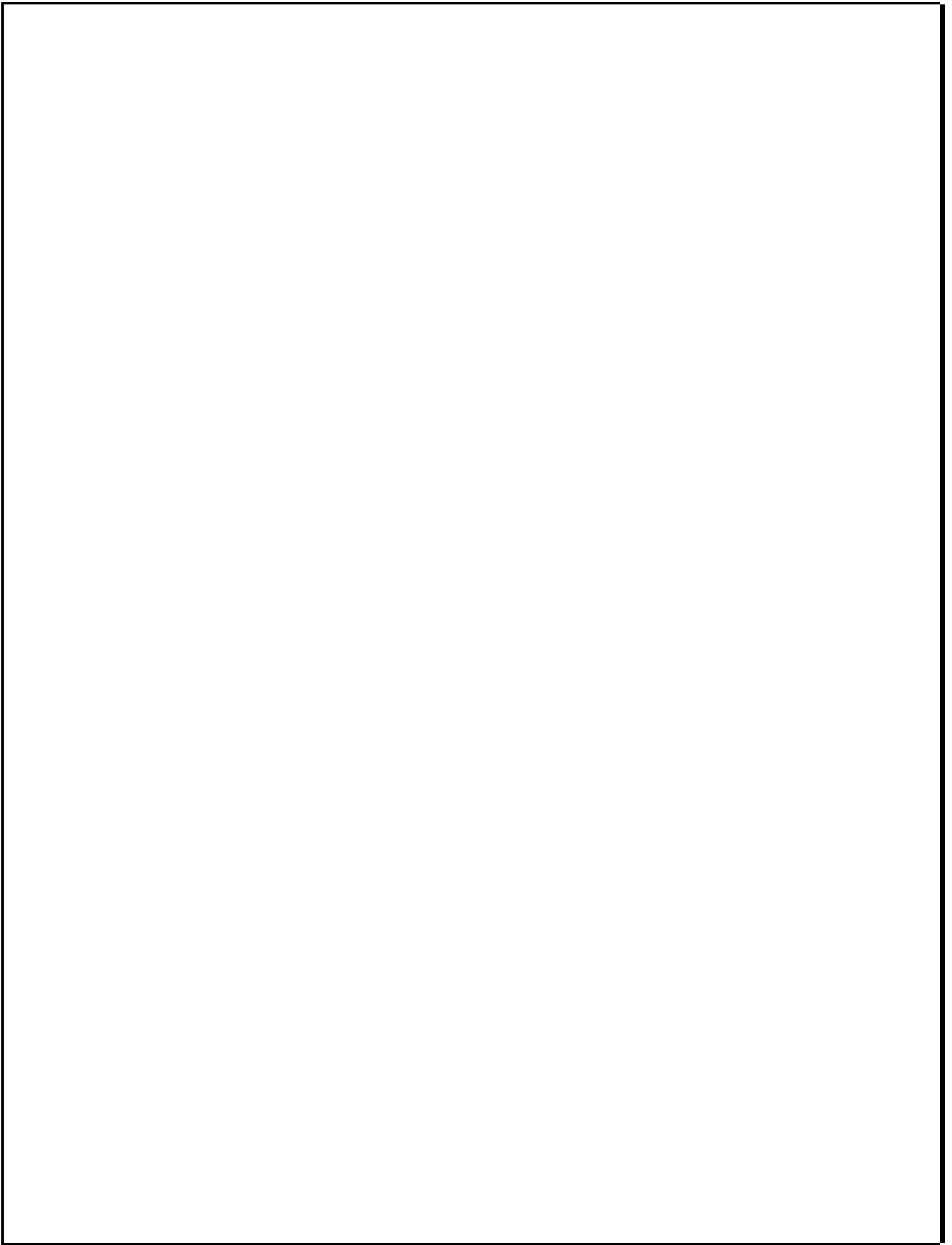
**ABBASSI DOUAA**

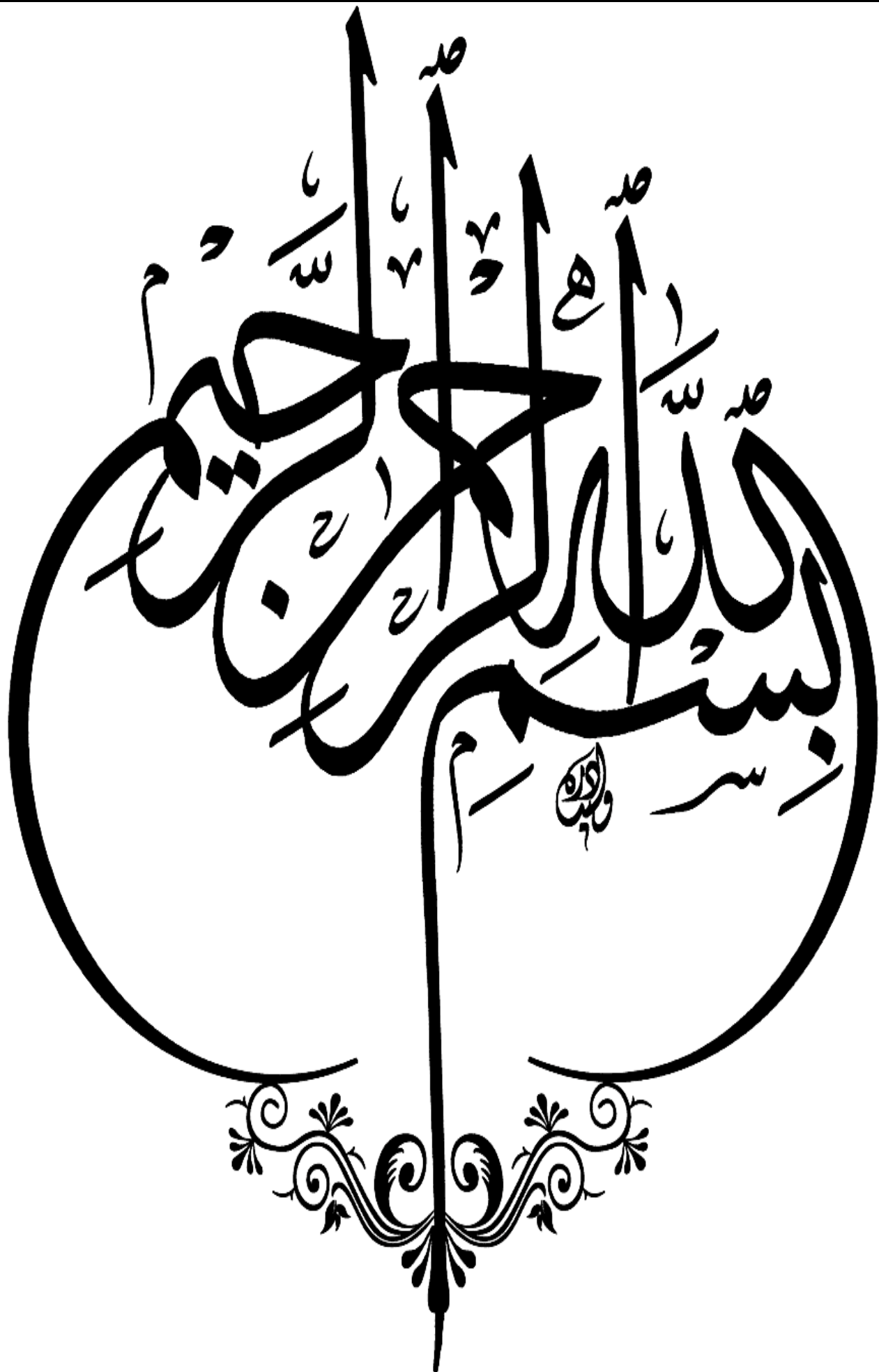
**Soutenue le : / /**

**Devant le jury composé de :**

<b>Mr. BOUGHEZALA ABDELSALAM</b>	<b>Professeur</b>	<b>Université d'El-Oued</b>	<b>Président</b>
<b>Mme. BARANI DJAMEL</b>	<b>MCA</b>	<b>Université d'El-Oued</b>	<b>Examineur</b>
<b>Mr. BOUDIAF MOUSSA</b>	<b>MCA</b>	<b>Université d'El-Oued</b>	<b>Promoteur</b>

**- Année universitaire 2020 /2021 -**





# **Remerciements**

*En préparation de ce mémoire dans le but d'obtenir un diplôme de master 2  
en*

*Génie chimique, nous tenons à adresser nos sincères remerciements à  
Les personnes qui nous ont aidés et qui ont contribué à son développement  
Souvenir et réussite de cette merveilleuse année universitaire.*

*La première personne que nous voulons remercier est notre promoteur  
M. Boudiaf Moussa, pour ses conseils, sa confiance et sa patience, qu'il  
a eue*

*Une grande contribution et sans lui ce travail ne pourrait pas être réalisé  
au bon endroit.*

*Vous trouverez peut-être dans cette œuvre un vibrant hommage à sa  
sublime personnalité.*

*Nous exprimons notre gratitude à tous les enseignants du Collège du  
département.*

*Qui a coopéré à notre formation de notre première session jusqu'à la fin  
Étudiant.*

*N'oubliez pas nos parents pour leur contribution et leur soutien et  
la patience.*

*Enfin, nous remercions sincèrement tous nos proches et Des amis qui nous  
ont toujours soutenus et encouragés.*

## *Dédicace*

*Notre Dieu, la nuit n'est bonne pour moi qu'avec vos remerciements, et le jour n'est bon pour moi que par votre obéissance*

*A mes chers parents, que Dieu leur accorde santé et bien-être*

*A tous ceux qui m'ont donné de son temps... il m'a sauvé du temps*

*À tous ceux qui ont été patients et endurés pour moi... cela a augmenté ma patience*

*À tous ceux qui m'ont aidé et soutenu... Cela m'a facilité la rédaction de mes mémoires*

*A vous tous je dédie mon travail*

*A celle qui a élevé son statut et fait le ciel sous ses pieds le premier peuple à m'accompagner à la source de la pure tendresse ce grand coeur et cette précieuse bénédiction, que quoi que je fasse, dis et écrive, je ne remplirai pas son éternelle droit et ne lui rendra pas sa faveur éternelle, ma chère mère, que Dieu la protège et prolonge sa vie.*

*A celui dont la langue est incapable et la plume sèche pour décrire sa beauté, qui m'a donné une bonne plante, et pour moi était une lampe brillante, mon père vertueux, que Dieu prolonge sa vie.*

*A mes frères et soeurs, chacun en son nom*

*A ceux avec qui j'ai connu le sens de l'amitié*

*Surtout à mes amis les plus chers.*

*A nos honorables professeurs de la Faculté des science Technologie qui nous ont donné le savoir par leurs mains, et ils ont été pour nous la lampe lumineuse sur le chemin de la connaissance, que Dieu les bénisse et les guide vers ce qui Lui plaît.*

*En conclusion, je le dédie à tous ceux qui m'ont aidé, que ce soit de près ou de loin.*

*DAHA NOUDJOU DLAKHDARI ROUMAÏSSA*

*ABBASSI DOUAA*

# Résumé

En ce temps, les tentatives de développer des dispositifs d'allumage de gaz se sont accrues vers l'incorporation de matériaux secondaires pour perfectionner les performances du dispositif. Cette nouvelle promet des générations et donnent une multitude d'avantages, particulièrement en termes de la minimisation et la préservation d'énergie, en plus de cette détection sous gaz (sensibilité) en raison d'une augmentation du rapport de taille de la partie sensible. Dans ce mémoire, nous avons réalisé et distingué la notion de capteur en général avec avec quelques notions sur les techniques de caractérisation utilisés, qui sont des techniques électrochimiques avec des techniques physiques et chimiques, y compris l'analyse spectroscopique des rayons visibles et ultraviolets, y compris les techniques morphologiques, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM). La MET a également été utilisée pour caractériser le générateur de véhicule. Nous avons également discuté du concept d'oxyde de nickel et de ses applications et utilisations.

**Des capteurs      NiO      d'oxyde métallique      la micros      la conception**

# Summary

In recent years, efforts to research and develop gas ignition devices have grown towards the integration of secondary materials to improve the device's performance. This news promises generations with many advantages, especially in terms of miniaturization and reducing energy consumption, in addition to that detection under gas (sensitivity) due to an increase in the size ratio of the sensitive part. In this thesis, we realized and distinguished to the concept of the sensor in general with the use of characterization techniques, which are electrochemical techniques with physical and chemical techniques, including spectroscopic analysis of visible and ultraviolet rays, including morphological techniques, scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). TEM was also used to characterize the vehicle generator. We also discussed the concept of nickel oxide and its applications and uses .

**Sensors      NiO      Metal oxide      Electron microscope      The design**

## LISTE DES MATIERES

**Introduction générale.....a**

**Références:.....c**

### Chapitre I: Les capteurs

I.1.Introduction.....	1
I.2. Généralités sur les capteurs.....	1
I.2.1. Définition.....	1
I.2.2. Structure d'un capteur .....	2
I.2.3.Différents types d'un capteur .....	3
I.2.4. Caractéristiques métrologiques d'un capteur .....	4
I.3.types de capteurs.....	6
I.4. Les capteurs électrochimiques.....	9
I. 4.1. Paramètres et principe .....	10
I.4.2. Techniques électrochimiques .....	12
I.4.3. Caractéristiques des matériaux d'électrodes .....	14
Références bibliographiques.....	17

### Chapitre II: Techniques caractérisation

II.1.Introduction.....	20
II.2.Techniques expérimentales.....	20
II.2.1. Techniques Electrochimiques .....	20
II.2.1.1. voltampérométrie cyclique.....	22

II.2.1.2.Chronoampèrométrie.....	24
II.2.1.3. Chronopotentiométrie .....	25
II.2.1.4.Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	26
II.2.2.Technique physicochimique : .....	29
II.2.2.1. Spectroscopie UV-visible.....	30
II.2.2.2. Diffraction des rayons X.....	31
II.2.2.3. Microscope électronique à balayage (MEB).....	32
II.2.2.4. Microscopie Electronique en transmission (MET) .....	34
II.2.2.5.Microscopie à force atomique (AFM).....	35
II.2.2.6.Spectroscopie InfraRouge (IR) .....	37
II.2.2.7. Spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X (EDX).....	38
Références bibliographiques.....	39

## **Chapitre III: NiO Nanoparticules**

III.1.Introduction.....	42
III.2.Présentation de l'oxyde de nickel (NiO).....	42
III.2.1. L'oxyde de nickel (NiO) .....	42
III.2.2. Les propriétés d'oxyde de nickel (NiO) .....	43
III.2.3. Propriétés électriques de NiO .....	45
III.2.4.Propriétés magnétiques de NiO .....	46
III.3. Applications de NiO .....	47
III.3.1 Cellules photovoltaïques:.....	47
III.3.2. Oxyde Transparent Conducteur (TCO) .....	49
III.4.expérimental.....	50
III.5.Applications des capteurs à base de NiO Nanoparticules.....	56
III.5.1. Capteurs de gaz.....	56
III.5.2. Capteurs de glucose .....	57

Références bibliographiques.....	59
Conclusion Général.....	61



## Liste des abréviations et symboles

**AFM** : Microscopie à force atomique

**Cfc**: cubique à faces centrées

**CPE**: Carbon Paste Electrodes (électrodes à pâte de carbone)

**DRX**: Diffraction des rayons X

**EDX** : Spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X

**HOPG** : Highly Oriented Pyrolytic Graphite : Graphite pyrolytique hautement orienté

**IR** : Spectroscopie InfraRouge

**MEB** : microscopie électronique à balayage

**MET** : microscopie électronique en transmission

**SIE** : spectroscopie d'impédance électrochimique

**STEM** : Scanning Transmission Electron Microscope)

**UV-VIS**: Ultra violet dans le domaine du visible

**VC**: voltamétrie cyclique

**PTC**: Positive Temperature Coefficient

**NTC**: Negative Temperature Coefficient

$\lambda$  Longueur d'onde

$\mu$ micro-

**GOF**: Qualité de l'ajustement

**Rwp**: Profil de poids

**FDA**: Administration des aliments et des médicaments

**UCSD**: Université de Californie à San Diego

**DMF**: Diméthylformamide

# LISTE DES TABLEAUX

## Chapitre I:

<b>Tableau I. 1:</b> Exemples de capteurs actifs .....	3
<b>Tableau I. 2:</b> Exemples de capteurs passifs .....	4
<b>Tableau I. 3:</b> Principales techniques de voltampérométrie (d'après [7]) .....	13
<b>Tableau I. 4:</b> Différents types de matériaux d'électrodes .....	15

## Chapitre III:

<b>Tableau III. 5:</b> Caractéristique cristallographiques principales du NiO .....	43
<b>Tableau III. 6:</b> Quelques propriétés électriques de NiO .....	46
<b>Tableau III. 7:</b> Analyse quantitative des nanoparticules de NiO à l'aide de la méthode de raffinement de Rietveld.....	53
<b>Tableau III. 8:</b> Analyse quantitative de NiO à l'aide d'EDX.....	55

# LISTE DES FIGURES

## Chapitre I

<b>Figure I. 1:</b> Principe d'un capteur .....	2
<b>Figure I.2:</b> Structure d'un capteur .....	2
<b>Figure I. 3:</b> Courbe d'étalonnage d'un capteur.....	5
<b>Figure I.4:</b> Schéma de principe d'un capteur électrochimique .....	10

## Chapitre II:

<b>Figure II. 5:</b> Montage expérimental utilisé pour les tests électrochimiques.....	22
<b>Figure II 6:</b> Profil courant-potentiel typique pour un voltammogramme cyclique[4] .....	23
<b>Figure II. 7:</b> Schéma théorique de la courbe chronoampérométrique typique. ....	25
<b>Figure :II.8:</b> Courbe Potentiel-temps de chronopotentiométrie. ....	26
<b>Figure II. 9:</b> Circuit électrique équivalent de Randles.....	27
<b>Figure II. 10:</b> Diagramme de Nyquist pour une cellule de Randles.....	28
<b>Figure II. 11:</b> Domaine spectral de la lumière Visiblevie. ....	29
<b>Figure II. 12:</b> spectrophotomètre double faisceau Shimadzu UV-1800.....	31
<b>Figure II. 13:</b> Principe d'établissement de la loi de Bragg.....	32
<b>Figure II. 14:</b> Image de Micrographies au microscope électronique à balayage (FESEM, JEOL, JSM-6701F).....	33
<b>Figure II. 15:</b> Image de microscopie électronique à transmission (Hitachi H-7000).....	34
<b>Figure II. 16:.</b> Principe d'un microscope à force atomique .....	35
<b>Figure II. 17:</b> Illustration des modes de fonctionnement de l'AFM.....	36
<b>Figure II. 18:</b> Spectromètre à Transformé de Fourier de marque Shimadzu, modèle IR Affinity .....	38

## Chapitre III:

<b>Figure III. 19:</b> Poudre d'oxyde de nicke .....	42
<b>Figure III. 20:</b> Structure cfc de l'oxyde de nickel et surface orientée selon le plan (111). ....	44

<b>Figure III. 21:</b> Variation de la transmittance optique des couches minces de NiO en fonction de la longueur d'onde .....	45
<b>Figure III. 22:</b> Principe de la conversion photovoltaïque.....	48
<b>Figure III. 23:</b> Schéma de la structure d'une cellule solaire .....	49
<b>Figure III.24:</b> Courbes TGA/DSC pour les nanoparticules NiO.....	52
<b>Figure III. 25:</b> Schéma XRD de la nanoparticule NiO.....	54
<b>Figure III. 26:</b> SEM des nanoparticules NiO.....	55
<b>Figure III.27:</b> EDX de la nanoparticule NiO.....	56

# ***Introduction générale***

---

## **Introduction générale**

Ces dernières années, le contrôle de la pollution due aux rejets de l'industrie a conduit à de nouveaux axes de recherches. Cela est en vue d'assurer une meilleure qualité d'air et préserver l'environnement ainsi que la sécurité de la créature (humains, animaux, les plantes).

La pollution atmosphérique causée par les rejets des industries (gaz ou liquide) tel que les oxydes d'azote nommé NO<sub>x</sub>, l'ozone nommé O<sub>3</sub>, le monoxyde de carbone CO et les rejets organiques ou inorganiques nocifs ont poussé vers le développement de nouvelles techniques de contrôle de la concentration de ces rejets dans l'environnement. Parmi ces procédés, les capteurs chimiques en phase liquide ou gazeuse ont trouvé une place importante dans ce développement.

Des législations internationales (Nations Unies) ou nationales ont été instaurées pour protéger l'environnement en général et particulièrement la santé publique.

Il faut signaler qu'en 2014, une loi française a été appliquée qui impose l'installation des capteurs de fumée à la maison, ouvrant ainsi le chemin de leur application dans d'autres secteurs comme le militaire, l'industrie etc.....

Parmi les modèles de capteurs chimiques (électrochimiques) proposés, celui à base d'oxyde métallique. Ces derniers présentent une vitesse d'action énorme, une consommation modeste de l'énergie, un coût réduit et un système d'exploitation simple.

Néanmoins, ces capteurs présentent quelques inconvénients comme leurs faibles sensibilités à des températures ambiantes manquant bloquent ainsi leurs sélectivités (ces capteurs agissent souvent à une plage de température située entre 100 et 400 °C [1]). L'utilisation de ces capteurs à des températures plus ou moins élevées provoque d'une part l'augmentation de la consommation énergétique et d'autre part peut causer aussi des changements microstructuraux de la partie sensible des capteurs (nanomatériaux) ce qui provoque la réduction des performances de captage, stabilité et leur durée de vie [2]. D'autre part, les procédés à des processus de détection des gaz (surtout les gaz inflammables ou explosifs) à des températures élevées peuvent causer des dégâts dramatiques [1]. Par contre, la nouvelle voie consiste à élaborer des capteurs avec des caractéristiques modèles à savoir: procédé à des températures basses, énergies réduites, dispositifs miniaturisés, sécurité du procédé élevée et d'autre.

Parmi les capteurs (chimiques ou électrochimiques) utilisés l'oxyde de nickel (NiO). Étant donné un semi-conducteur de type p et un matériau binaire qui se caractérisent par une bande de gap large située

## ***Introduction générale***

---

entre (3.6–4.0 eV) [3-4], et connu par ces propriétés diélectriques avec une sélectivité dans le domaine optoélectroniques [5]. Ce semi-conducteur présente une NiO une stabilité meilleurs et un faible coup par rapport aux autres semi-conducteurs tel que ZnO et GaN [6]. A cause de ces caractéristiques, une multitude de procédés d'élaborations de ce semi-conducteur (couche mince ou nanoparticules) ont été proposé par différente voies que se soit physiques ou chimiques [6].

## ***Introduction générale***

---

### **Références:**

- [1] Z. Li et al., « Advances in designs and mechanisms of semiconducting metal oxide nanostructures for high-precision gas sensors operated at room temperature », *Materials Horizons*, vol. 6, no 3, p. 470-506, 2019.
- [2] T. Siciliano, M. Di Giulio, M. Tepore, E. Filippo, G. Micocci, et A. Tepore, « Room temperature NO<sub>2</sub> sensing properties of reactively sputtered TeO<sub>2</sub> thin films », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 137, no 2, p. 644-648, avr. 2009.
- [3] H. Wang, Guoguang Wu, X.P. Cai, Y. Zhao, Z.F. Shi, J. Wang, X.C. Xia, X. Dong, B.L. Zhang, Y. Ma, G.T. Du, Effect of growth temperature on structure and optical characters of NiO films fabricated by PA-MOCVD, *Vacuum* 86 (2012) 2044e2047.
- [4] Ming Yang, Haifeng Pu, Qianfei Zhou, Qun Zhang, Transparent p-type conducting K-doped NiO films deposited by pulsed plasma deposition "Thin Solid Films 520 (2012) 5884–5888
- [5] A. Loukil, A. Boukhachem, M. Ben Amor, M. Ghamnia, K. Raouadi "Effects of potassium incorporation on the structural, optical, vibrational and electrical properties of NiO sprayed thin films for p-type optical windows" *Ceramics International* 42 (2016) 8274–8289.
- [6] S. BENHAMIDA, « Caractérisation Des Couches Minces D'oxyde De Nickel (NiO) Elaboré Par Spray Pyrolyse ».

Chapitre

I

Les Capteurs

## **I.1. Introduction**

Les recherches sur les biocapteurs contribuent à la révolution des soins dans le domaine de la santé. Ces derniers, peut influe sur l'efficacité des procédés de diagnostique et réduire le cout de diagnostique médicale. Différentes stratégies ont été suivies pour le développement de ces biocapteurs afin d'obtenir un dispositif fiable et performant spécifique à la cible. Dans ce contexte, ce chapitre est une synthèse des nombreuses informations sur les biocapteurs que l'on peut trouver dans la littérature. Il aura pour but de présenter le contexte et les enjeux des biocapteurs afin de synthétiser une étude qui peut être une référence bibliographique pour les chercheurs de l'université d'EL OUED ou et autres.

Dans un premier temps, des généralités sur le capteur seront présentées. Dans un second temps, nous présenterons les principes de fonctionnement et les applications de quelques biocapteurs qui sont étudiés. Enfin, nous achèverons avec une description des matériaux utilisés récemment pour le développement des biocapteurs dans le domaine de la nanotechnologie tout en précisant leur intérêt pour l'amélioration de tels dispositifs.

## **I.2. Généralités sur les capteurs**

### **I.2.1. Définition**

Par définition, les capteurs peuvent être caractérisés par les appareilles électroniques capable de convertir des grandeurs physique, chimique, biologique... (Quantifiées) en une grandeur électrique, généralement une tension ou un courant (la figure présente le principe d'un capteur) [1]

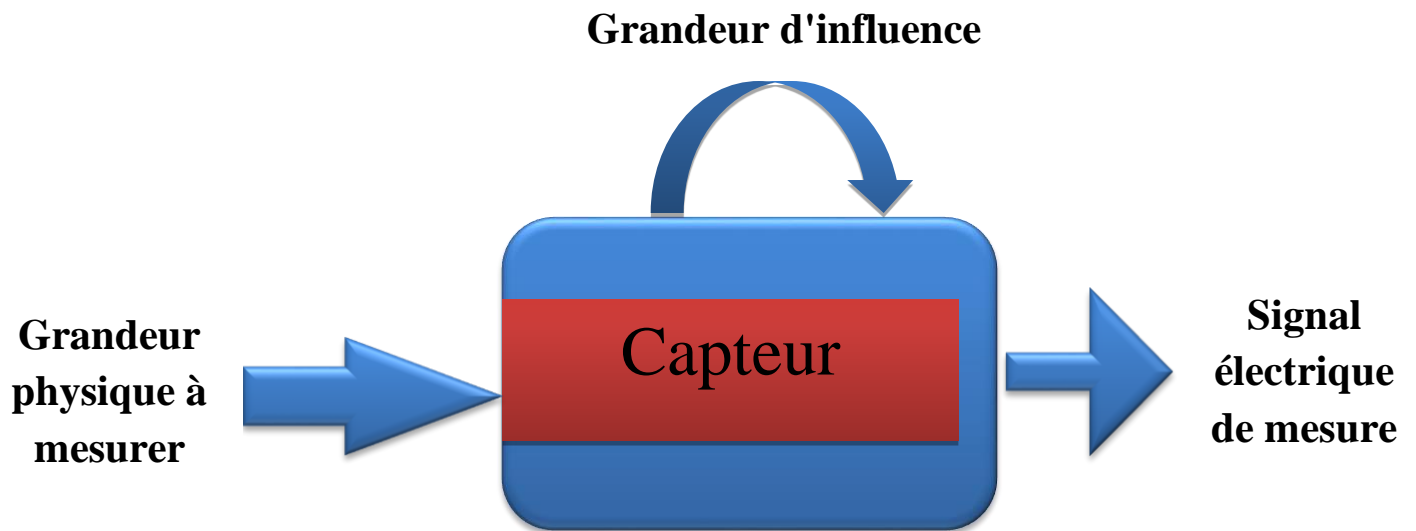


Figure I. 1: Principe d'un capteur

### I.2.2. Structure d'un capteur

Les différentes parties constitutives d'un capteur sont décrites ci-dessous (figure)[2]:

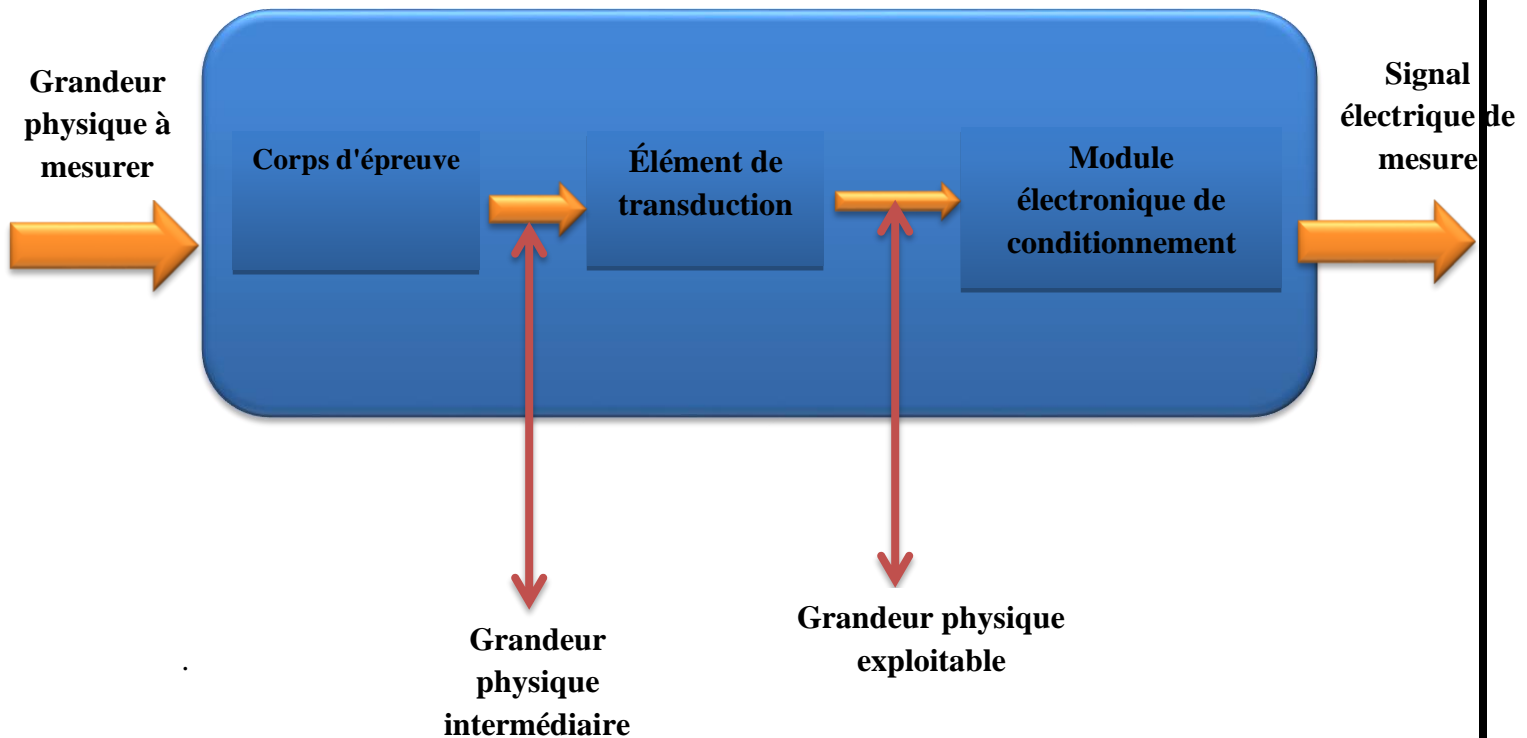


Figure I.2: Structure d'un capteur

**I.2.2.1. Le corps d'épreuve**

Le corps d'épreuve est un élément sensible qui réagit à la grandeur à mesurer. Il a pour rôle de transformer la grandeur à mesurer en une autre grandeur physique dite mesurable[2].

**I.2.2.2. transducteur**

Le transducteur est un élément sensible lié au corps d'épreuve. Il traduit les réactions du corps d'épreuve en une grandeur électrique constituant le signal de sortie[2].

**I.2.2.3. Le boîtier**

Le boîtier est un élément mécanique de protection, de maintien et de fixation du capteur[2].

**I.2.2.4. L'électronique de conditionnement**

C'est un dispositif qui convertit le signal de sortie du capteur en un signal de mesure standard. Il fait le lien entre le capteur et le système de contrôle commande. Il a pour rôle d'amplifier et de faire le traitement du signal électrique[2].

**I.2.3. Différents types d'un capteur**

Suivant l'origine du signal électrique de sortie, on peut classer les capteurs en deux types[2]:

**I.2.3.1. Capteurs actifs**

Ce type de capteurs fonctionne en générateur, dont une partie de l'énergie physique prélevée sur la mesurande est transformée directement en énergie électrique qui constitue le signal de sortie (tension ou courant). Les principes physiques mis en jeu sont présentés ci-dessous (tableau)[2]:

**Tablea I. 1: Exemples de capteurs actifs[2]:**

<b>Grandeur de sortie</b>	<b>Effet utilisé</b>	<b>Grandeur Physique à mesurer</b>
Tension	thermoélectricité	Température
Charge	pyroélectricité	Température
courant	Photoémission	Flux de rayonnement optique
Tension	Effet photovoltaïque	Flux de rayonnement optique
Tension	Effet photoélectrique	Flux de rayonnement optique
Charge	Piézoélectricité	Force ou pression
Tension	Induction électromagnétique	Accélération ou vitesse
Tension	Effet Hall	Position (aimant) ou courant

### I.2.3.2. Capteurs passifs

Ils sont constitués d'un matériau spécifique dont l'impédance (résistance, capacité ou inductance) est sensible au mesurande. Le tableau résume, en fonction du mesurande, les matériaux et les effets utilisés pour réaliser la mesure.

**Tableau I. 2: Exemples de capteurs passifs[2]:**

<b>Matériaux utilisé</b>	<b>Caractéristique sensible</b>	<b>Grandeur Physique à mesurer</b>
Métaux : platine, Nickel, cuivre...	résistivité	Température
Verre	Constante diélectrique	Très basse température
Semi-conducteur	résistivité	Flux de rayonnement optique
Alliage de Nickel, silicium dopé	résistivité	Déformation
Alliage ferromagnétique	Perméabilité magnétique	Déformation
Matériaux magnéto résistant	résistivité	Position
Chlorure de lithium	résistivité	Humidité

### I.2.4. Caractéristiques métrologiques d'un capteur

Les caractéristiques métrologiques d'un capteur constituent les liens effectifs entre le capteur et la grandeur qu'il mesure.[2]

#### I.2.4.1. Étalonnage

L'étalonnage permet d'ajuster et de déterminer, sous forme graphique, la relation entre le mesurande et la grandeur électrique de sortie (figure). Très souvent l'étalonnage n'est valable que pour une seule situation d'utilisation du capteur[2].

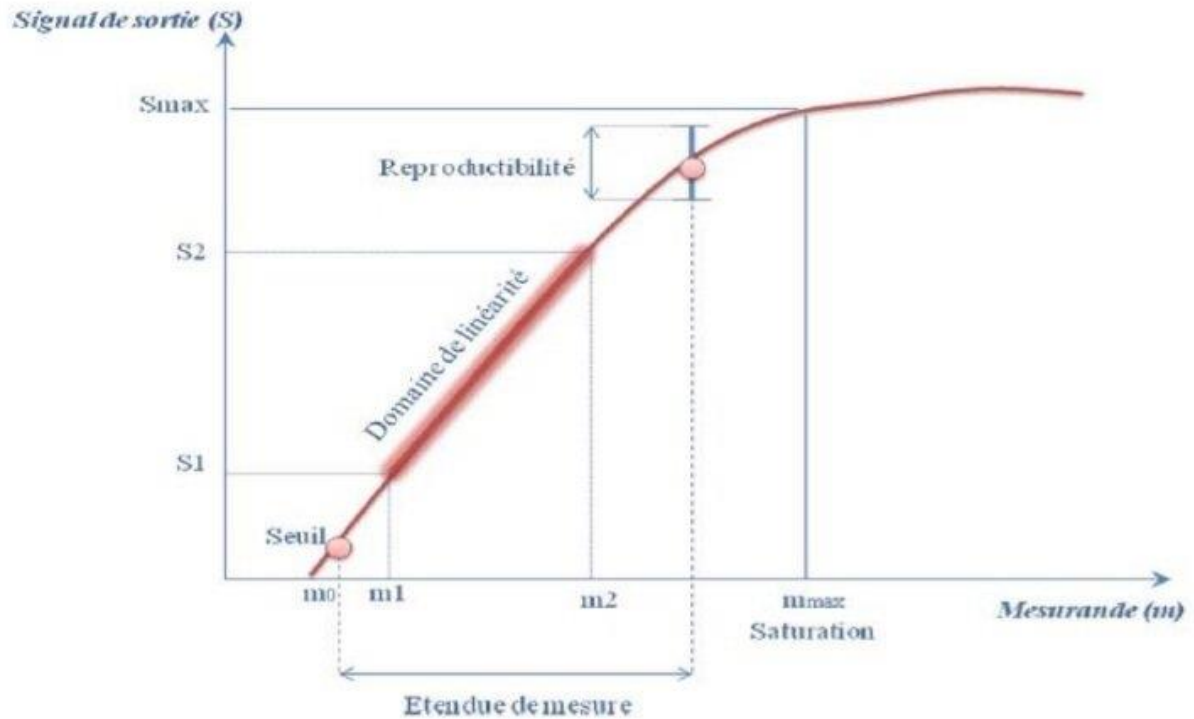


Figure I. 3: Courbe d'étalonnage d'un capteur

#### I.2.4.2. Étendue de mesure

L'étendue de mesure est définie sur la courbe d'étalonnage du capteur (figure). A l'extérieur de cette zone se trouvent deux valeurs particulières: le seuil et la saturation.

Le phénomène de saturation est fréquemment rencontré en physique. Même si la valeur du mesurande augmente, la grandeur de sortie ne peut dépasser une valeur maximale  $S_{max}$  : pour  $m > m_{max}$ ,  $S = S_{max}$ . On ne peut donc pas effectuer de mesurage pour des valeurs au dessus de  $m_{max}$ .

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

$$S = LOD = 3.3 * SD / s \text{ Eq.I. 1}$$

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  $m_{max}$

### I.2.4.3. Domaine de linéarité

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

### I.2.4.4. Sensibilité

La sensibilité ( $s$ ) 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 :

$$s = \left( \frac{\Delta s}{\Delta m} \right) \text{ Eq.I. 2}$$

### I.2.4.5. Temps de réponse

Il faut signaler que, lors d'un changement brusque de mesurande le temps de retour du signal présente une caractéristique significative du capteur. Cependant la valeur délivrée à la fin de la mesure fréquemment est une moyenne entre plusieurs mesures. Elle présente le temps nécessaire pour qu'un capteur arrive à délivrer une certaine portion  $\alpha$  de l'amplitude totale du signal. On peut noter que le temps de réponse nommé  $t_\alpha$  est la grandeur caractéristique quand  $\alpha$  atteint souvent 90%.

La connaissance du temps de réponse d'un capteur est un élément essentiel lors de la réalisation de mesures.

### I.2.4.6. Résolution – Précision

Généralement un capteur se caractérise par un domaine de détection, la valeur petite de cette mesure souvent et souvent la résolution ou précision d'un capteur[2].

## I.3.Types de capteurs:

On retrouve ainsi différents modèles des capteurs classés en fonction des paramètres à mesurer ou à détecter. Dans cet article, nous expliquons quels sont les 12 types de capteurs que nous pouvons trouver, comment ils fonctionnent et quelques exemples d'entre eux [3].

### I.3.1. Le capteur de température

Le capteur de température nous fournit des informations sur la température extérieure (c'est-à-dire du fluide) au moyen d'impulsions électriques. Ces capteurs permettent de contrôler la température ambiante.

Les capteurs de température sont en fait des résistances dont la valeur augmente ou diminue avec la température. Dans le premier cas, nous l'appelons la thermistance PTC, et dans le second cas, la thermistance NTC.

En revanche, les capteurs de température peuvent être de différents types: contact, sans contact,

mécanique et électrique. Un exemple de capteur de température est un thermomètre (baromètre à mercure classique) (dans ce cas, il s'agit d'un capteur mécanique). Ce type de capteur est notamment utilisé dans le secteur industriel; Son objectif est de contrôler la température de diverses machines, entre autres.

## **I.3.2. Capteurs de lumière**

D'autres types de capteurs sont ceux pour la lumière; Dans ce cas, ce sont des appareils électroniques qui répondent à un changement d'intensité lumineuse.

Autrement dit, cela permet de déterminer la présence de lumière. Ainsi, ces types de capteurs détectent la lumière visible (c'est-à-dire ce que nous percevons avec l'œil), et répondent également en fonction de son intensité.

Un exemple de capteur de lumière est la cellule photoélectrique, qui est un dispositif qui convertit l'énergie lumineuse en énergie électrique, grâce à un effet appelé «effet photoélectrique». Ce dispositif permet de générer de l'énergie solaire photovoltaïque[3].

## **I.3.3. Capteurs de distance**

Les capteurs de distance sont des appareils qui vous permettent de mesurer des distances; En outre, selon le type, ils peuvent également être utilisés comme détecteurs de présence ou de mouvement.

Un exemple de capteur de distance est l'infrarouge, basé sur un système d'émission et de réception de rayonnement. On retrouve également, à titre d'exemple de capteur de distance, le capteur à ultrasons, qui émet des impulsions qui font rebondir les ondes sur la surface.[3]

## **I.3.4. Capteurs de proximité**

Les types de capteurs suivants, capteurs de proximité, sont constitués de transducteurs qui détectent la présence d'objets (obstacles, personnes ...) sans besoin de contact. Dans certains cas, il peut également être configuré pour mesurer la distance.

## **I.3.5. Capteurs de position**

Les capteurs de position nous permettent de déterminer l'emplacement d'un objet spécifique. Comme caractéristique d'entre eux, nous constatons qu'ils disposent généralement d'un système électronique spécifique, afin qu'ils puissent déterminer l'emplacement avec une précision maximale.[3]

### **I.3.6. Capteurs de couleur**

Les capteurs de couleur convertissent la lumière en une fréquence pour pouvoir détecter les couleurs d'objets spécifiques à partir du rayonnement réfléchi; Ce qu'ils font, c'est comparer ces rayonnements avec des valeurs de référence préservées.

Ces types de capteurs émettent trois types de lumière: rouge, verte et bleue, et ils le font sur les objets qu'ils ont l'intention d'analyser. Enfin, ces appareils génèrent un signal de sortie (réponse).

### **I.3.7. Capteurs d'humidité**

Ce que font ces types de capteurs, c'est mesurer l'humidité relative, ainsi que la température de l'environnement. Plus précisément, il fonctionne en émettant un signal conditionnel, grâce à une série de circuits intégrés à sa disposition.[3]

Les capteurs d'humidité captent les signaux de l'environnement pour détecter ces paramètres (humidité et température). De plus, leur marge d'erreur est généralement très faible.

Par contre, par exemple, ce type de capteur peut être utilisé pour détecter le niveau du liquide dans le réservoir; Ils sont également utilisés dans les systèmes d'irrigation de jardin, dans le but de déterminer quand et quand les plantes ont besoin d'être arrosées.

### **I.3.8. Capteurs de vitesse**

Aussi appelés «speedomètres», les capteurs de vitesse permettent de détecter la vitesse d'un objet (généralement un véhicule).

Un exemple est les radars, qui détectent si un véhicule roule à une vitesse plus rapide que la vitesse autorisée.[3]

### **I.3.9. Capteurs sonores**

Les types de capteurs suivants sont audio; Ils sont chargés de capturer les sons extérieurs (environnementaux), via un microphone ou un système sonar.

Les ondes sonores reçues par ces capteurs voyagent dans l'air ambiant et sont ensuite détectées par les capteurs.

Ils sont généralement utilisés pour recevoir des stimuli de l'extérieur sous forme de commandes (venant de personnes), à distance.

### **I.3.10. Capteurs de contact**

Les capteurs de contact sont destinés à détecter la fin de course des composants mécaniques (ou en d'autres termes, leur position limitée). Les exemples incluent: les portes qui s'ouvrent automatiquement, et lorsqu'elles sont complètement ouvertes, le moteur qui les démarre «sait» qu'il doit s'arrêter.

### **I.3.11. Capteurs optiques**

Dans ce cas, ces types de capteurs lui permettent de capter l'existence d'un objet (ou d'une personne) coupant un faisceau de lumière qui atteint le capteur.

Un exemple (et le plus important d'entre eux) est ce que l'on appelle les «photorésistant» (également appelés LDR). Les LDR sont notamment utilisés en robotique, dans le but de réguler le mouvement des robots et d'arrêter leur mouvement au moment où ils sont sur le point de tomber sur un autre objet.

### **I.3.12. Capteurs magnétiques**

Capteurs magnétiques Ils fonctionnent en détectant les champs magnétiques provoqués par des courants électriques ou des aimants.[3]

Un exemple de ces types de capteurs est le commutateur Reed, qui se compose de deux plaques métalliques qui sont insérées à l'intérieur d'une capsule; Les feuilles susmentionnées avec l'existence d'un champ magnétique et s'attirent l'une l'autre (c'est-à-dire qu'elles ferment le circuit).

## **I.4. Les capteurs électrochimiques**

Il faut signaler que la législation européenne impose de nombreuses restrictions sur le contrôle de l'eau par le biais de l'institution DCE, y compris le contrôle mensuel des substances actives clés. De plus, la limite de concentration fixée par l'arrêté du 11 février 2017 est généralement inférieure au ppb ( $\mu\text{g/L}$ ). Les instruments de contrôle actuellement utilisés présentent une sensibilité convenable à la surveillance de l'eau, mais la plupart nécessitent une étape de prélèvement, ce qui ralentit le processus de surveillance. Ces méthodes sont trop chères : consommables, notamment solvants et réactifs, maintenance, ressources humaines. Parce qu'ils nécessitent des analystes qualifiés et des experts en échantillonnage, ils nécessitent également des investissements en raison du coût des équipements d'analyse.

Pour répondre aux conditions de la législation, la progression de montage des appareils d'analyse et des capteurs devient un besoin indispensable à fin de contrôler directement la pollution dans les différentes

milieux, et accéléré la vitesse de mesure ainsi que le nombre de points de mesure. Dans ce dernier temps, différents types de capteurs ont été l'objet d'études, on peut citer les capteurs optiques (UV-visible), les capteurs à base de mesure gravimétriques (microbalance à quartz) ou même les capteurs électrochimiques que nous développons dans ce manuscrit.

### I. 4.1. Principe et paramètres

On peut définir les capteurs électrochimiques comme étant les analyseurs qui jouent sur la variation des facteurs électriques excités ou non en présence d'un électrolyte[4]. La figure résume le mode de fonctionnement de ces analyseurs.

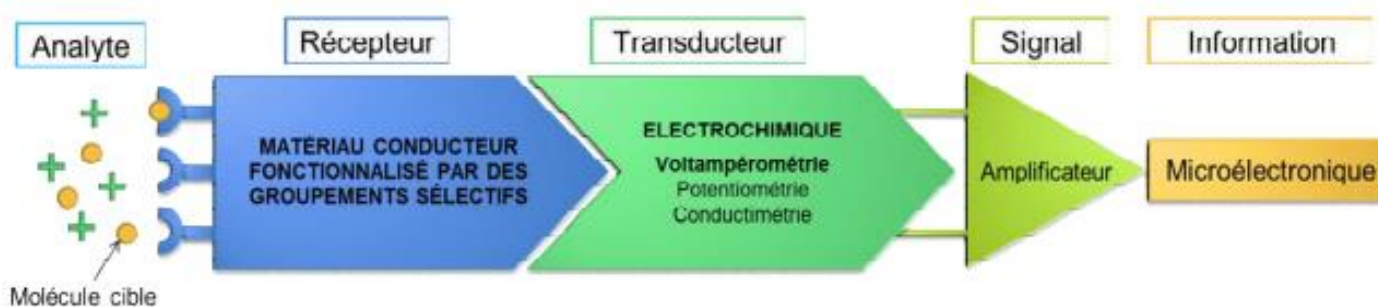


Figure I. 4: Principe d'un capteur électrochimique

#### I.4.1.1. L'interface transducteur

La fonction du convertisseur est de convertir un signal physique en un signal électrique [5]. Les capteurs électrochimiques ont plusieurs modes de conversion, qui sont basés sur des principes différents. La méthode du potentiel est basée sur la loi de Nernst, qui relie le potentiel de l'électrode à la concentration de polluants dans la vapeur redox. Ces méthodes sont basées sur la mesure de la différence de potentiel entre l'électrode indicatrice et l'électrode de référence. Les capteurs de conductivité comprennent l'étude des changements de conductivité de la solution causés par la présence d'ions dans la solution. Par conséquent, une réponse générale pour caractériser la concentration totale d'ions dans la solution est donnée.

Par contre, les capteurs basés sur la technique voltampérométrique reposent sur l'application d'un pas de potentiel (entre une cathode et une anode pour avoir à la fin la grandeur courants. Cependant le pas de potentiel imposé conduit à une réaction d'oxydation ou réduction d'une ou plusieurs espèces électroactives analysées résultant ainsi un ou des courants électrocatalytiques proportionnels aux concentrations des

espèces oxydés ou réduites. Toutefois, ce genre de capteurs voltampérométriques utilisé souvent en milieu aqueux permet d'arriver à des sensibilités analytiques élevées lors du procédé de captage des effluents électroactifs. Ajoutons à ce qui précède, leurs sélectivités par la mesure du potentiel redox caractéristique de l'oxydation ou réduction d'une espèce électroactive. Plusieurs paramètres contribuent à la qualité et les performances d'un capteur par rapport aux autres tel que: Propriétés intrinsèques du matériau utilisés, la forme et la géométrie du matériau [6], avec aussi l'influence de la technique analytique utilisée pour capturer une espèce électroactive (technique pulsée, balayage, impédancmétrie...).

#### **I.4.1.2. L'interface réceptrice**

La plus part des capteurs électrochimique (ampérométrique) se constituent souvent d'une électrode modifiée par une couche fonctionnelle. La nature du matériau de l'électrode doit avoir des caractéristiques dextrement importantes. Le matériau doit avoir une conductivité élevée, un domaine vaste d'électroactivité, une rapidité lors de la réaction électrochimique (cinétique de transfert de charge). D'autres facteurs doivent être pris en compte à savoir:

- 1/ la robustesse du matériau par rapport aux contraintes exercées lors de son utilisation.
- 2/ Une grande résistance mécanique et une inertie chimique importante pour avoir une durée de vie importante.
- 3/ Une surface spécifique importante afin de toucher des grandes et petites concentrations des polluants à analyser.

#### **I.4.1.3. Le reste des interfaces d'un capteur**

Parmi les opérations clés lors d'une analyse par capteurs le traitement du signal et d'information. (Figure I.4), Ce traitement, permet d'amplifier le signal du transducteur en enlevant les bruits, les résistances et on donne à la fin un signal proportionnel à la concentration réelle.

#### **I.4.1.4. Emplois des capteurs électrochimiques**

Les capteurs ont des domaines d'applications très vastes. On peut citer l'environnement, l'agroalimentaire, l'automobile, la médecine et autres. Par exemple, le contrôle du pourcentage d'oxygène dans les moteurs de voiture ou même chez l'être humain, le contrôle de qualité et quantitatif des gaz échappés dans l'industrie, le contrôle dans les eaux usées tout ça par des capteurs. Un autre exemple présente l'importance de ces capteurs électrochimiques se manifeste par dans le captage de la

concentration du glucose (glycémie) des malades de diabète [4].

Avec cela, le plus grand nombre des capteurs électrochimiques utilisés dans l'environnementaux fonctionnent par la méthode voltampérométrique ou ampérométrique, ou des électrodes modifiées par des particules ou molécules sensible aux micropolluants recherchés. Ajoutons a ça que ces particules ou molécules joue le rôle non seulement de pré-concentrateurs des polluants à la surface de l'électrode mais aussi améliorent la sélectivité des capteurs.

### **I.4.2. Techniques électrochimiques**

Comme ces mentionné précédemment, la sélection de la technique électrochimique (voltamétrie) est attribuée à leur sensibilité et sélectivité intrinsèque. Par ailleurs, il faut signalé l'existence d'une série de techniques voltampérométriques, la seul différence entre ces techniques se manifeste par la nature du signal appliqué.

Dans ce qui suit, nous tentons de balayé brièvement les différentes techniques pratiqué lors de la détection d'éléments traces, ou les procédés nécessitent des limites de concentrations détectés inférieures à  $\mu\text{g/L}$  comme l'imposent les législations. Notons que, pour le plomb  $1 \mu\text{g/L}$  équivaut à  $5 \cdot 10^{-9} \text{ M}$  et pour l'anthracène à  $6 \cdot 10^{-9} \text{ M}$ , qui présentent les deux micropolluants les plus étudiés.

La plupart des mesures de tension sont basées sur des courbes courant-potentiel. Par convention, la valeur  $I$  exprimée en ampères et le potentiel  $E$  exprimé en volts seront respectés. Les courbes de potentiel montrent des pics d'intensité qui indiquent des réactions de réduction ou d'oxydation se produisant à l'électrode après balayage du potentiel [7]. Il existe également des méthodes de mesure de tension qui appliquent un courant constant et enregistrent un potentiel, ou appliquent une tension et un courant constants. Ensuite, nous parlerons de mesure du temps ou de mesure du temps [8]. Des problèmes de courant capacitif peuvent réduire la sensibilité du capteur en raison de la surface spécifique des électrodes. Une solution à ce problème consiste à utiliser SWV au lieu de VC pour éliminer les courants capacitifs (tableau ).Le Tableau reprend les principales techniques utilisées dans le cadre de la détection d'éléments traces.

Tableau I. 3: Principales techniques de voltampérométrie (d'après [8])

Technique	Fonction du potentiel imposée	Fonction $i=f(E)$ enregistrée	Gamme de concentration détectée
LSV <sup>3</sup> ou VC <sup>4</sup> (en pointillé)			$10^{-2} - 10^{-6}$ M
DPV <sup>5</sup>			$10^{-4} - 10^{-7}$ M
SWV <sup>6</sup>			$10^{-4} - 10^{-8}$ M
LS-ASV <sup>7</sup> (en trait plein) ou SW-ASV (en pointillé)			$10^{-6} - 10^{-11}$ M
LS-AdSV <sup>8</sup> (en trait plein) ou SW-AdSV (en pointillé)			$10^{-6} - 10^{-12}$ M

3 Linear Sweep Voltammetry

4 Cyclic voltammetry

5 Differential Pulsed Voltammetry

6 Square Wave Voltammetry

7 Anodic Stripping Voltammetry

8 Adsorptive Stripping Voltammetry

D'autre part, la seule différence entre les techniques électrochimiques affichées sur le tableau se présente par la nature du potentiel appliqué. Le balayage linéaire du potentiel caractérise les techniques, voltampérométrie cyclique (CV pour Cyclic Voltammetry) et voltampérométrie linéaire (LSV pour Linear Sweep Voltammetry) avec une petite différence dans la CV qui nécessite un cycle de potentiel (aller puis retour au même point de départ du potentiel).

Un autre mode de voltamétrie qui consiste aussi à appliquer aussi une rampe de potentiel mais cette fois-ci avec une fonction sinusoïdale nommées méthodes pulsées. A la fin et pour toutes les techniques le signal résultant est une fonction de l'intensité par rapport au potentiel imposé.

L'importance de la limite des concentrations détectées impose le choix de la méthode utilisée. Par exemple la méthode linéaire permet de quantifier des concentrations dans une plage située entre  $10^{-2}$  et  $10^{-6}$  M, néanmoins cette plage est très loin des législations empêche ainsi les chercheurs d'utiliser cette méthode lors de la détection de traces métalliques. Par contre, les méthodes pulsées peuvent atteindre des concentrations arrivons jusqu'à  $10^{-12}$  M, ce qui rend cette technique adaptée législativement à la détection de traces. Ajoutons à ça, que la voltammétrie de redissolution anodique employée par des électrodes à mercure (polarographie) peut atteindre des concentrations minimales de détection, cette spécificité rend cette technique la plus sensible lors de la détection des traces mais la toxicité du mercure éloigne cette technique d'être employée à l'échelle industrielle [9]. Cette méthode, très employée comme procédé de captage des cations métalliques, se caractérise par une première étape où on applique un potentiel de réduction, suivie par une étape de réoxydation qui sert à connaître le pic qualitatif du cation ciblé. Cependant, le balayage linéaire retour du potentiel permet de réoxyder ces derniers ou le voltamogramme enregistre les deux courants (capacitif et faradique) conduit ainsi à la diminution des concentrations détectées. Pour éviter d'augmenter le pouvoir de détection à des concentrations minimales il est conseillé d'utiliser la voltammétrie à vague carrée (SWV), éliminons ainsi le courant capacitif.

### **I.4.3. Caractéristiques des matériaux d'électrodes**

Le meilleur matériau d'électrode doit d'abord avoir une grande conductivité électronique. En supplément, les électrodes modifiées doivent être caractérisées par : une grande gamme d'électroactivité en vue d'offrir une large gamme de potentialités de travail et accorder aux scientifiques une plus grande analyse des contaminants ; faible courant capacitif pour traduire par un maximum de rapport signal/bruit; une rapide cinétique de transfert de charge pour donner des bonnes propriétés électrolytiques. Sachez que

la cinétique de transfert de charge caractérise le taux de transfert d'électrons dans une bicouche électrochimique à l'interface électrolyte/électrode. Si ce processus est lent le courant faradique sera faible, et les pics caractéristiques seront plus larges, ce qui conduit ainsi à la limitation à la fois de la sensibilité et pousse vers la sélectivité de la méthode de mesure.

Plusieurs exigences contrôlent l'analyse des eaux contaminées par des capteurs électrochimiques on peut citer:

- Une grande robustesse.
- Une grande résistance mécanique et chimique.
- Un bas coût.

Ces caractéristiques seront les facteurs déterminants lors du choix du matériau utilisé pour l'élaboration d'un capteur à base d'électrode. Le Tableau 8 regroupe quelques électrodes utilisées par les chercheurs comme étant des capteurs électrochimiques.

**Tableau I. 4: Différents types de matériaux d'électrodes**

Nature de l'électrode		Inconvénients	Domaine d'électroactivité en milieu aqueux(V/ECS)	Exemple de LOD pour la détection du plomb
Goutte et film de mercure	Grande reproductibilité et grande sensibilité	Domaine d'électroactivité limité dans le domaine anodique, toxique pour l'environnement, non adapté à une application in situ	[-1,25;+0,25] en milieu $H_2SO_4$ 1M [10]	1,7. [11]
Or	Inertie chimique	Domaine d'électroactivité limité dans le domaine cathodique	[-0,8;+1,05] [12]	2 $\mu g/L$ Electrode de Pt [13]
Platine	Inertie chimique	Domaine d'électroactivité limité dans le domaine cathodique	[-0,25;+1,25] En milieu $H_2SO_4$ 1M [10]	103 $\mu g/L$ Electrode de Pt modifiée par hydroxyapatite [14]
Bismuth	Large domaine d'électroactivité dans le domaine	Domaine d'électroactivité limité dans le domaine anodique/ toxicité des sels de Bi	[-1,25;-0,25]	10 <sup>-3</sup> $\mu g/L$ Nanoparticule

		cathodique/ Non sensible à l'oxygène dissout		[15]	s de Bi deposes sur electrodes sérigraphiées [16]
Electrodes carbone	Diamant dopée au bore	Large domain d'électroactivité	Cinétique de transfert de charge variable suivant le dopage	[-1,25;+0,25] (dopage modéré) [-1,25;+1,7] (dopage élevé) En milieu $HClO_4$ 0,1M [17]	2,2 [18]
	Graphite (CPE)	Faible courant résiduel /Faible cout	Transfert de charge par la présence du liant	[-1,2;+1,4] En milieu $H_2SO_4$ 0,1M [19]	5,2 $\mu g/L$ Graphite fonctionnalisé par des cyclames [20]
	HOPG	Surface facilement régénérable	Sensible aux impuretés, cout	[-1;+2] Milieu $HNO_3$ 0,1 M [21]	0,2 $\mu g/L$ HOPG non modifié [22]
	Carbone vitreux	Bonne résistance mécanique	Cinétique de transfert de charge très dépendante de l'état de surface, cout	[-1,05;+1,45] En milieu $HClO_4$ 0,1M [17]	3. $10^{-3} \mu g/L$ GCE modifiée par la phénantro [23]

**Références bibliographiques**

- [1] Georges Asch, Les Capteurs en instrumentation industrielle édition :4, publié par Dunod 1993,816 pages.
- [2]<http://theses.insa-lyon.fr> › thesePDF . Etudes physico-chimique de capteurs à base de nanomatériaux pour des applications biomédicales
- [3]<https://ar.warbletoncouncil.org/tipos-de-sensores-904>
- [4] P. Fabry, Chantal Gondran, Capteurs électrochimiques / Fonctionnement, utilisation, conception, Ellipses, 2008.
- [5] M. Debliquy, Capteurs chimiques, Tech. Ing. Capteurs Méthodes Mes. TIB419DUO (2010). <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/capteurs-etmethodes-de-mesure-42419210/capteurs-chimiques-r420/>.
- [6] F. Bedioui, S. Griveau, Voltampérométrie sur électrode solide Perfectionnement des performances, Tech. Ing. Méthodes Electrochim. base documentaire : TIB388DUO (2009). <https://www.techniquesingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/methodes-electrochimiques-42388210/voltamperometrie-sur-electrode-solide-p2128/>.
- [7] D.A.C. Brownson, C.E. Banks, Interpreting Electrochemistry, in: Handb. Graphene Electrochem., Springer, London, 2014: pp. 23–77. doi:10.1007/978-1-4471-6428-9\_2.
- [8] J. Buffle, M.-L. Tercier-Waeber, Voltammetric environmental trace-metal analysis and speciation: from laboratory to in situ measurements, TrAC Trends Anal. Chem. 24 (2005) 172–191. doi:10.1016/j.trac.2004.11.013.
- [9] Hauchard Didier, Polarographie Techniques polarographiques en analyse, Tech. Ing. Méthodes Electrochim. base documentaire : TIB388DUO (2008). <https://www.techniques-ingenieur.fr/basedocumentaire/mesures-analyses-th1/methodes-electrochimiques-42388210/polarographie-p2135/>.
- [10] C. Lefrou, P. Fabry, J.-C. Pognet, Simplified description of electrochemical systems, in: Electrochemistry, Springer, Berlin, Heidelberg, 2012: pp. 51–118. doi:10.1007/978-3-642-30250-3\_2.
- [11] D. Omanović, Ž. Peharec, I. Pižeta, G. Brug, M. Branica, A new mercury drop electrode for trace metal analysis, Anal. Chim. Acta. 339 (1997) 147–153. doi:10.1016/S0003-2670(96)00529-6.
- [12] S.B. Saban, R.B. Darling, Multi-element heavy metal ion sensors for aqueous solutions, Sens. Actuators B Chem. 61 (1999) 128–137. doi:10.1016/S0925-4005(99)00256-7.
- [13] M.F.M. Noh, I.E. Tohill, Development and characterisation of disposable gold electrodes, and their use for lead(II) analysis, Anal. Bioanal. Chem. 386 (2006) 2095–2106. doi:10.1007/s00216-006-0904-5.

- [14] H. Zejli, K.R. Tamsamani, J.L. Hidalgo-Hidalgo de Cisneros, I. Naranjo-Rodriguez, P. Sharrock, Electrochemical micro-extraction of lead (II) at a hydroxylapatite modified platinum electrode, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 1544–1548. doi:10.1016/j.elecom.2006.07.012.
- [15] J. Wang, J. Lu, S.B. Hocevar, P.A.M. Farias, B. Ogorevc, Bismuth-Coated Carbon Electrodes for Anodic Stripping Voltammetry, *Anal. Chem.* 72 (2000) 3218–3222. doi:10.1021/ac000108x.
- [16] M.Á.G. Rico, M. Olivares-Marín, E.P. Gil, Modification of carbon screen-printed electrodes by adsorption of chemically synthesized Bi nanoparticles for the voltammetric stripping detection of Zn(II), Cd(II) and Pb(II), *Talanta.* 80 (2009) 631–635. doi:10.1016/j.talanta.2009.07.039.
- [17] R.L. McCreery, Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry, *Chem. Rev.* 108(2008) 2646–2687. doi:10.1021/cr068076m.
- [18] O. El Tall, N. Jaffrezic-Renault, M. Sigaud, O. Vittori, Anodic Stripping Voltammetry of Heavy Metals at Nanocrystalline Boron-Doped Diamond Electrode, *Electroanalysis.* 19 (2007) 1152–1159. doi:10.1002/elan.200603834.
- [19] I. Svancara, K. Kalcher, A. Walcarius, K. Vytras, *Electroanalysis with Carbon Paste Electrodes*, CRC Press, 2012.
- [20] R. Nasraoui, D. Floner, C. Paul-Roth, F. Geneste, Flow electroanalytical system based on cyclam modified graphite felt electrodes for lead detection, *J. Electroanal. Chem.* 638 (2010) 9–14. doi:10.1016/j.jelechem.2009.10.028.
- [21] C.E. Banks, R.G. Compton, Edge Plane Pyrolytic Graphite Electrodes in Electroanalysis: An Overview, *Anal. Sci.* 21 (2005) 1263–1268. doi:10.2116/analsci.21.1263.
- [22] M. Lu, K.E. Toghill, R.G. Compton, Simultaneous Detection of Trace Cadmium(II) and Lead(II) Using an Unmodified Edge Plane Pyrolytic Graphite Electrode, *Electroanalysis.* 23 (2011) 1089–1094. doi:10.1002/elan.201000721.
- [23] C.Y. Ji, P. Li, H.W. Ma, G.C. Yang, M. Zhang, Ultrasensitive and stable determination of lead ions by a glassy carbon electrode modified with a phenanthroline-based electropolymerized film, *RSC Adv.* 5(2014) 797–802. doi:10.1039/C4RA10906F.

Chapiter  
II  
Techniques de Caractérisation

## II.1.Introduction

Le taux d'oxydoréduction dans les nanoparticules est un paramètre important caractérisant leurs capacités à subir des processus d'oxydation ou de réduction et prédisant leurs comportements en présence d'agents oxydants ou réducteurs forts ou sous leur applicabilité. Cependant, la plupart des techniques électrochimiques ne sont capables de décrire que qualitativement la cinétique du processus redox. Parmi les différentes techniques électrochimiques utilisées pour l'oxydoréduction des nanoparticules, la caractérisation par voltamétrie cyclique (CV) est la méthode la plus prédominante pour une caractérisation électrochimique rapide et adéquate de diverses espèces. Par contre, la spectroscopie d'impédancemétrie électrochimique (SIE) est utilisée pour la caractérisation avancée (résistance de transfert de charge, warbourg etc...) combinée à la voltamétrie cyclique (CV). Dans le cas des processus électrochimiques réversibles rapides, le courant est principalement affecté par la vitesse de diffusion, qui est la phase la plus lente et sera donc l'étape limitante. L'EIS est une technique puissante qui permet une analyse séparée des phases de transfert de charge qui ont une réponse en fréquence CA différente. La capacité de la méthode a été utilisée pour extraire la valeur de la résistance de transfert de charge, qui est caractérisée par le taux d'échange de charge à l'interface de la solution d'électrolyte. Cette méthode à un large domaine d'application tel que la biochimie, l'électronique, catalyse....

## II.2.Techniques expérimentales

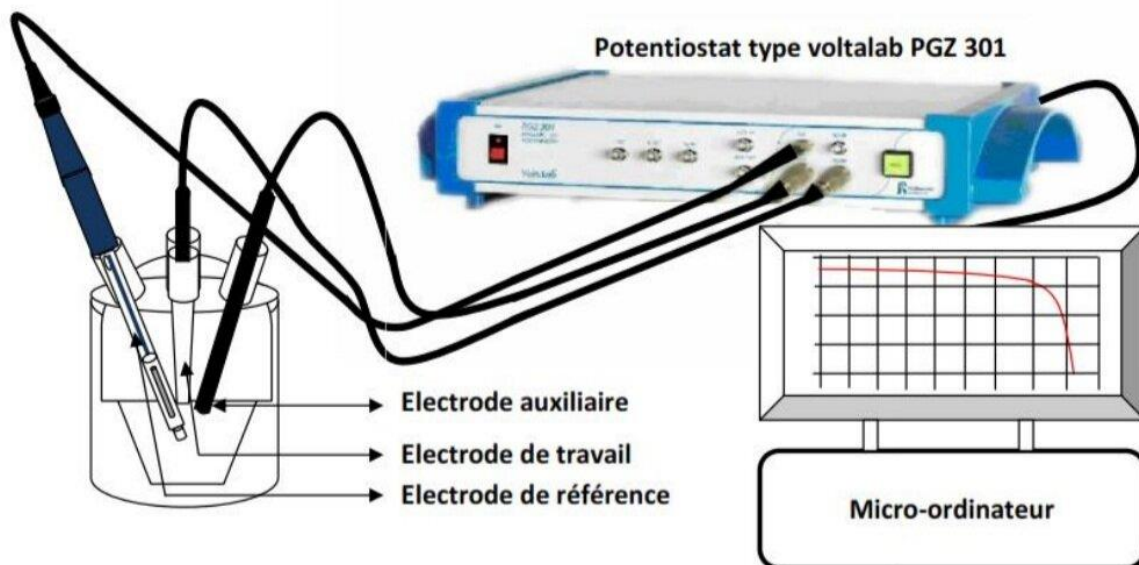
Le deuxième chapitre porte sur la description de l'ensemble des dispositifs de caractérisation électrochimique, spectroscopique, structurale et morphologique. Ces capteurs électrochimiques peuvent être caractérisés par une série de techniques de caractérisation tel que: les techniques électrochimique qui comprennent la voltammétrie cyclique (VC), la chronoampèrométrie, la chronopotentiométrie et la spectroscopie d'impédancemétrie électrochimique (SIE).

En plus des techniques physicochimiques comprenant la spectroscopie UV-Vis, IR.... La DRX, étant donné une technique structurale, est un mode de caractérisation basé sur le principe de la diffraction des rayons X (DRX) par le matériau à étudier. En tant que techniques incontournables à ce type d'étude, les techniques morphologiques dont la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM) et la microscopie électronique en transmission (MET) ont également servi à la caractérisation des matériaux synthétisés.

### II.2.1. Techniques Électrochimiques

L'ensemble des mesures électrochimiques ont été effectuées dans une cellule en verre contenant la

solution d'électrolytique dans laquelle sont plongées trois électrodes. Une électrode de travail nommée ET, une électrode de référence nommée Eréf est du modèle calomel saturé en KCl (ECS) et l'électrode auxiliaire qui peut être une plaque ou fil de platine. Avant chaque mesure l'électrode de travail est d'abord rincée par l'éthanol ou l'acétone en vue d'éliminer toute trace organique peut être déposé sur la surface de cette dernière, suivie par un rinçage par l'eau distillée et enfin séchées à l'air libre. Le nettoyage de l'électrode est effectué avant chaque manipulation a fin de garantir la fiabilité des résultats. Pour ce qui est du dispositif utilisé pour les mesures électrochimiques, celui-ci comprend un potentiostat du type Voltalab PGZ 301, assisté par micro-ordinateur et doté d'un logiciel permettant à la fois de sélectionner la technique électrochimique ciblée et de fixer les paramètres opératoires, à savoir, la chronoampérométrie, la chronopotentiométrie, la voltampérométrie cyclique (VC), la charge-décharge galvanostatique et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Les données fournies à l'issue de l'ensemble des tests sont collecté puis acquises sur support externe. Le montage utilisé est représenté sur la Figure.



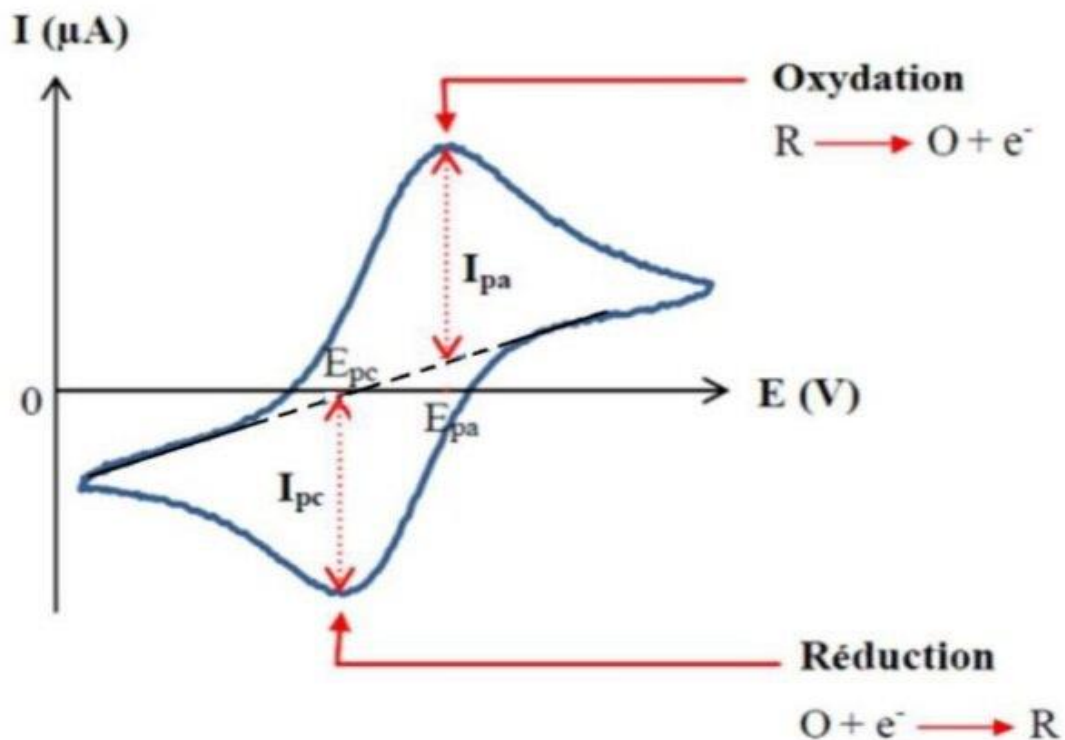
**Figure II.5: Montage expérimental utilisé pour les tests électrochimiques**

Nous allons d'expliquer brièvement quelques techniques électrochimiques à savoir :

### **II.2.1.1. voltampérométrie cyclique**

Cette méthode est basée sur le balayage en potentiel d'un domaine donné avec une vitesse imposée [1-2]. On mesure alors le courant qui traverse le système en fonction du potentiel, ce qui conduit à l'identification des réactions électrochimiques qui se produisent à l'interface électrode/électrolyte. De manière générale, toute solution contenant des espèces électroactives est employée dans un électrolyte support totalement dissocié permettant la saturation de la solution et le déplacement des espèces électroactives en régime de diffusion pure [1]. Pour réaliser une voltammétrie cyclique, il est nécessaire d'appliquer à l'électrode un potentiel de balayage variant linéairement avec le temps entre deux limites de potentiel  $E_1$  et  $E_2$  prédéterminées. Par convention, lorsqu'un courant négatif traverse la solution on parle de courant cathodique et de courant anodique lorsque celui-ci est positif. L'opération est menée à une vitesse constante appelée vitesse de balayage pendant lequel la variation du courant est enregistrée. Un balayage complet aller retour du potentiel appliqué à la même vitesse est appelé cycle [3]. Il en est

généralement répété plusieurs fois ou balayages répétitifs. Sur le plan graphique, les courbes présentant la variation de l'intensité du courant en fonction du potentiel est appelé voltammogramme (figure ).



**Figure II. 6: Profil courant-potentiel typique pour un voltammogramme cyclique[4]**

Les voltammogrammes résultants comportent un ou plusieurs pics, chacun étant caractéristique d'une réaction à l'électrode de travail. L'analyse de ces voltammogrammes permet de déterminer les mécanismes, le nombre d'électrons échangés au cours des réactions électrochimiques ainsi que le processus de transport contrôlant ces réactions. Les expériences sont réalisées dans des solutions non-agitées au moyen d'électrodes fixes de dimensions millimétriques telles que la diffusion normale soit la forme prédominante de transport de masse vers l'électrode. Au début de l'expérience, en raison du faible courant, il ne se produit aucune réaction redox. Or, avec la croissance du potentiel imposé au voisinage de l'électrode, se des réactions d'oxydation accompagnées de formation d'espèces réduites donnant lieu à un transfert d'électrons à l'électrode de travail. Les espèces réduites diffusent vers l'électrode de travail. Au fur et à mesure de l'augmentation du potentiel imposé, le transfert d'électrons s'accélère entraînant ainsi la

croissance de l'intensité du courant détecté qui croît à son tour jusqu'à une valeur maximale due à l'appauvrissement graduel en réactifs de la solution à proximité de l'électrode. A ce stade, le phénomène de diffusion des espèces réduites se rétracte [5-6].

### II.2.1.2. Chronoampérométrie

Par rapport à la voltamétrie cyclique, l'utilisation de la chronoampérométrie présente un intérêt capital surtout lors des dépôts de couche qui conduit à la formation d'une nouvelle phase. Cette méthode consiste à imposer un potentiel puis le suivi du courant résultant proportionnellement avec le temps. Elle conduit donc et à l'aide des modèles théorique, à mettre quantitativement en évidence les phénomènes causés par la nucléation suivie par la croissance cristalline [7]. L'équation de Cottrell permet donc de donner la formule du courant résultant en fonction du temps pour un système rapide contrôlé par diffusion (absence de complication cinétique).[8]

$$i = nFC \left( \frac{D}{\pi t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{II.1.}$$

Avec :

$i$  : Densité du courant appliquée (A/cm<sup>2</sup>).

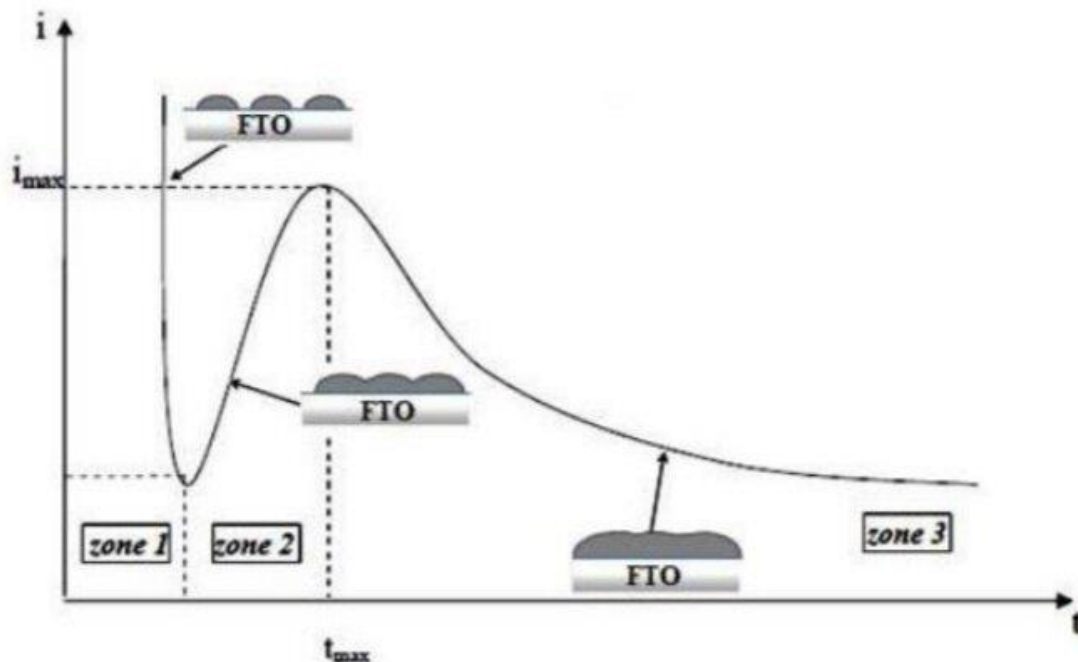
$n$  : Nombre d'électrons d'échange.

$F$  : Constante de Faraday (96500 C/mol).

$D$  : Coefficient de diffusion (cm<sup>2</sup>/s).

$C$  : Concentration (mol/l).

$t$  : Temps (s).



**Figure II. 7: Schéma théorique de la courbe chronoampérométrique typique.**

Cette courbe typique peut être divisée en trois zones de temps [9-10] :

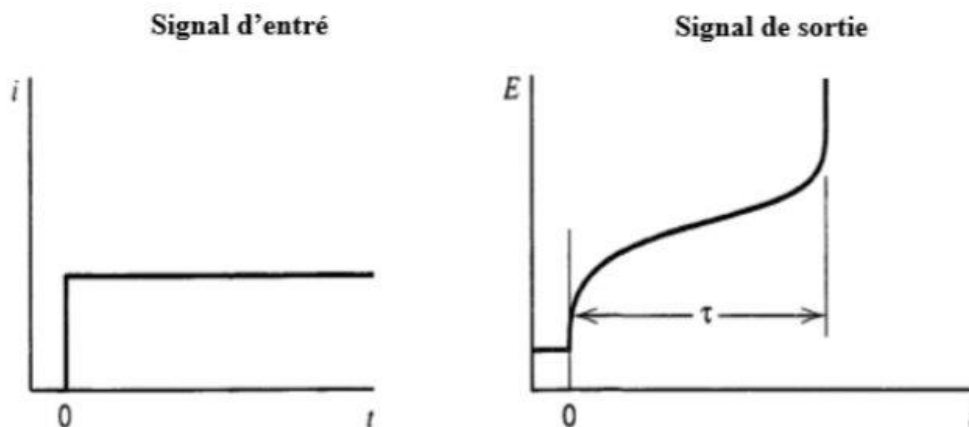
- **Zone 1** : le courant augmente brusquement avant de chuter. Ce dernier est attribué à la charge présente dans l'interface de la double couche électrique en fonction du temps nécessaire de début des premiers germes de nucléation.
- **Zone 2** : une augmentation du courant est observée. Cette augmentation correspond à la croissance des germes ainsi formés.
- **Zone 3** : cette zone correspond à la diffusion des ions au sein de la solution qui gère le tout le protocole (l'étape limitante de la réaction).

### II.2.1.3. Chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie est une mesure du potentiel  $E$  en fonction du temps  $t$ , sous une densité de courant  $i$  ( $A/cm^2$ ) imposée, la modification transitoire des espèces électroactives qui en résulte entraîne une variation temporelle de la réponse à toute excitation électrique appliquée à l'électrode indicatrice.

Cette variation dépend du changement de concentration de l'espèce

étudiée au sein de l'électrode (figure ) [11-12].



**Figure II. 8: Courbe Potentiel-temps de chronopotentiométrie.**

La méthode chronopotentiométrique est généralement utilisée pour évaluer le nombre de réactions se déroulant à l'électrode de travail ET. En fait, chaque palier observé est associé à un processus électrochimique [5]. La première théorie gérant ces réactions fut développée par Sand en 1901[13]. Les deux secteurs de temps durant lesquels le potentiel augmente rapidement sont les caractéristiques de la courbe temps-potentielle. D'un point de vue analytique, un temps de transition  $\tau$  est égal au temps nécessaire pour que la concentration de l'espèce électroactive s'annule au voisinage de l'électrode, le temps de transition  $\tau$  dépendra alors de la densité de courant selon la loi de Sand [5-14-15] :

$$\frac{i\sqrt{\tau}}{c} = 0.5 * \pi^{0.5} nFD^{0.5} \text{II.2.}$$

Avec

$i$  : Densité de courant (A cm<sup>-2</sup>)

$\tau$  : Temps de transition (s)

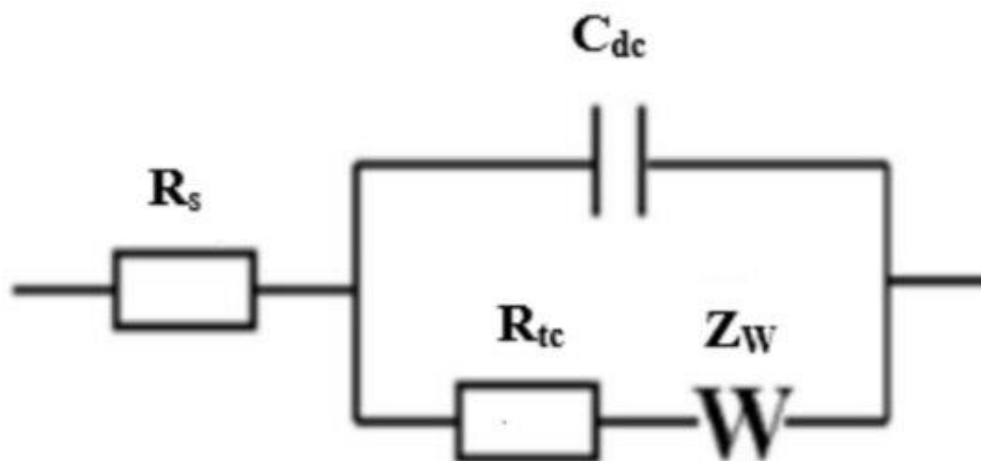
Une fois cette relation est satisfaite, il sera possible de démontrer la limitation de la réaction et calculer le coefficient de diffusion

#### II.2.1.4.Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique renseigne sur les caractéristiques de transfert de charges dans un matériau et les phénomènes électrochimiques qui se génèrent à l'interface des électrodes.

Cette méthode consiste à provoquer des perturbations sinusoïdales de faible écart et à examiner la réponse du système électrochimique ce bruit en régime permanent. Notons que les caractéristiques chimiques de ces systèmes électrochimiques pourraient être corrélées proportionnellement avec les modules (résistance, capacité et inductance) du circuit équivalent pour tester la réaction électrochimique.

Plus précisément, l'impédance électrochimique exprime la réaction d'un système électrochimique à une surtension ou à un courant sinusoïdal proportionnellement avec sa fréquence. Puisque l'impédance ( $Z$ ) est exprimée en ohms (ohms) selon la loi d'Ohm, la résistance au transfert de charge et l'impédance reflètent la résistance du processus électrochimique au passage d'électrons (courant). Ensuite, à partir de la cellule électrochimique, nous pouvons conclure que la cinétique de transfert de charge dans les électrodes, les vitesses de réactions chimiques dans ces électrodes, aussi bien que la diffusion des réactifs vers l'électrode forme la résistance minimale sur laquelle il dépend. A la fin le modèle de Randle [16-17] donne la possibilité de modéliser l'impédance électrochimique d'un contact électrolyte/électrode qui peut être appliqué aux phénomènes physico-chimiques comme l'adsorption sur les surfaces spécifiques ou l'élaboration des films à la surface d'une électrode.



**Figure II.9: Circuit électrique équivalent de Randles.**

Le circuit comprend :

$R_{\Omega}$  : résistance, câble, électrolyte.....

$R_{ct}$  : résistance au transfert de charge.

$C_{dc}$  : capacité de la double couche électrochimique.

$Z_w$  : impédance de Warburg

Comme ces mentionné en dessus, le diagramme de l'impédance électrochimique dépend de interaction entre les charges ainsi que la diffusion au sein de la solution et sites électroactifs. Ces perturbations influent sur la forme du diagramme d'impédance. La figure exhibe le diagramme de Nyquist ou partie imaginaire est représenté en fonction de la partie réelle en vue de tiré la résistance au transfert de charge.

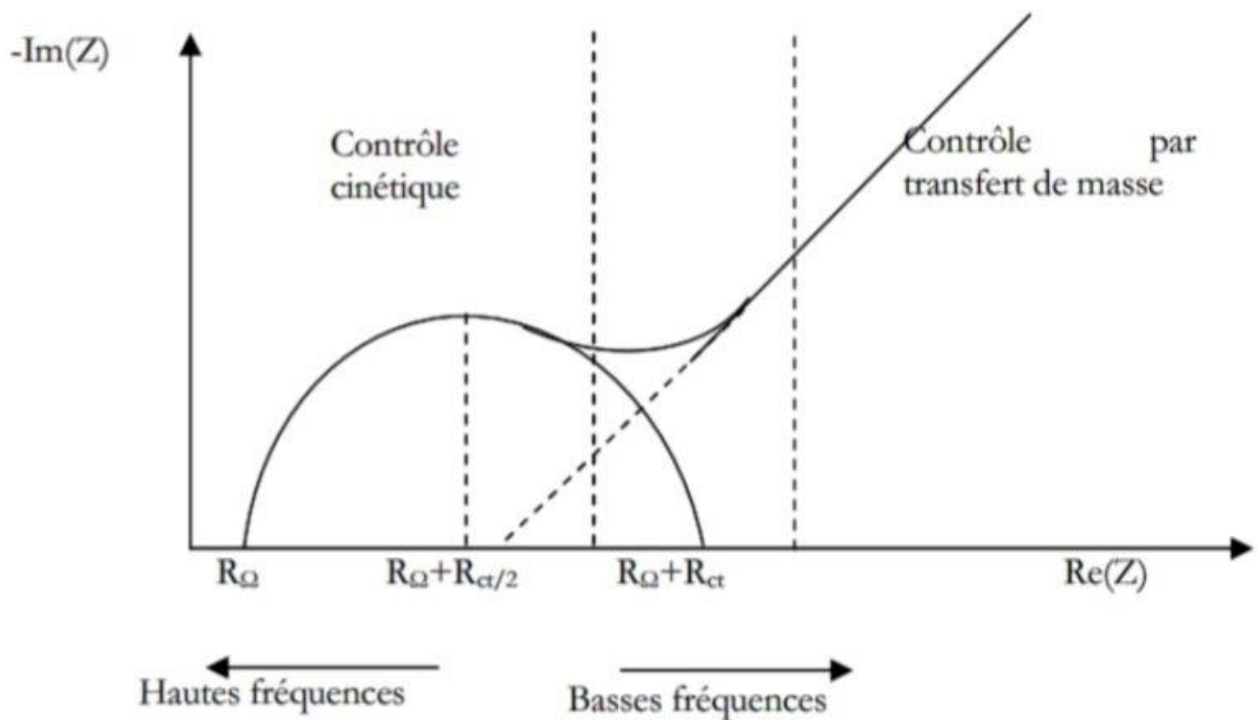


Figure II. 10 : Diagramme de Nyquist pour une cellule de Randles

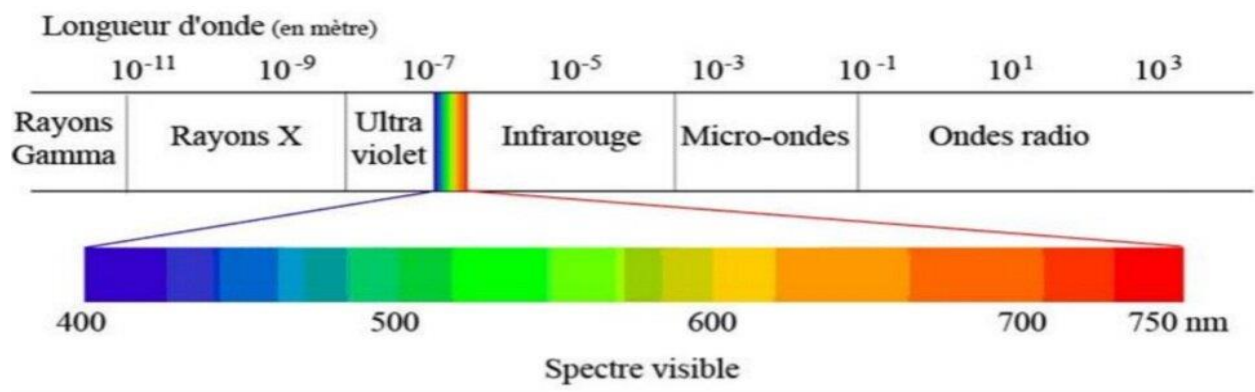
Il est à noter que, dans les cas idéaux proportionnel purement à un modèle capacitif ou purement résistif mènent à l'obtention d'un demi-cercle ou il devient possible de soustraire plusieurs paramètres importants. À fréquences élevées, le croisement du demi-cercle avec l'axe des abscisses peut nous renseigner sur la résistance ohmique du processus ( $R\Omega$ ). Or, aux fréquences basses, le croisement donne information sur la résistance totale du processus ( $R\Omega + R_{ct}$ ). Néanmoins, pour les systèmes de Randle, cette résistance correspond à la somme des deux résistances déjà mentionnées ( $R\Omega, R_{ct}$ ) [18]. De ce à fait, la résistance au transfert de charge croît proportionnellement en fonction du nombre de molécules adsorbées sur la surface de l'électrode de travail jusqu'à la couverture totale des sites électroactifs qui conduit à la fin le blocage du processus.

## II.2.2. Technique physicochimique :

### II.2.2.1. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV visible est une méthode analytique quantitative et qualitative basée sur le phénomène d'absorption d'énergie photonique par une substance à analyser. Bien que l'absorption d'une énergie photonique provoque des perturbations au niveau atomique, ces perturbations sont réellement le résultat des transitions électroniques et un saut d'un ou plusieurs électrons de l'état fondamental à l'état excité. Les paramètres caractéristiques de cette technique peuvent être résumés en

- La longueur d'onde  $\lambda$  exprimée souvent en nanomètre ( $10^{-9}$  m).
- La densité optique sans dimension exprime la quantité de la lumière absorbée.
- Un domaine compris entre 200 à 380 nm.



**Figure II. 11: Domaine spectral de la lumière Visible. La majorité de l'énergie ultraviolette**

Lorsque le faisceau lumineux bombarde l'échantillon par une énergie  $E = h\nu$ , un électron de valence absorbe cette énergie et saute vers un autre site. Cette transition est réellement due Toute au saut d'électron d'un bas état d'énergétique vers un autre plus grand [19]. Les spectres des échantillons enregistrés dans le visible et l'ultraviolet sont souvent des spectres d'absorption. On les obtient à l'aide d'un spectrophotomètre qui compare, pour chaque longueur d'onde, l'énergie transmise à l'énergie incidente. La plupart des états excités ont une durée de vie courte. La majorité de l'énergie ultraviolette, absorbée et remise par fluorescence ou, phosphorescence ou peut être transformée en énergie thermique. Au cours du processus d'excitation, une molécule, absorbe un quantum d'énergie dont la valeur est donnée en fonction de la fréquence du rayonnement provoquant la transition, par la relation :

$$\Delta E = h * \nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{II.3})$$

**Où :**

$\Delta E$ : Énergie de transition électronique.

$h$ : Constante de Planck =  $6,626 \cdot 10^{-34}$  J.s.

$\nu$ : Fréquence (Hertz).

$\lambda$ : Longueur d'onde (nm).

$c$ : Vitesse de la lumière =  $3 \cdot 10^8$  m.s<sup>-1</sup> dans le vide.

Lors de l'excitation la quantité d'énergie fournie est inversement proportionnelle à la longueur d'onde nécessaire pour provoquer la transition. Ainsi, une lumière de courte longueur d'onde est plus énergétique qu'une lumière de longueur d'onde supérieure. Les longueurs d'ondes caractéristiques de l'ultraviolet et du visible qui s'étendent de 50 à 900 nm environ elles fournissent généralement des énergies d'excitation électronique variant de 1000 à 35 kcal/mol. La longueur d'onde de la radiation qui correspond au maximum d'absorption est désignée par  $\lambda_{\text{max}}$  et l'intensité d'une bande est exprimée en générale en fonction du coefficient d'extinction molaire  $\epsilon$  à partir de la relation de Lambert-Beer [20]:

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon \cdot C \cdot L = A \quad (\text{II.4})$$

**Où :**

$I_0$  : Intensité de l'énergie d'irradiation incidente.

$I$  : Intensité de radiation émise par l'échantillon.

$E$  : Coefficient d'extinction molaire.

$C$  : Concentration de la substance à analyser.

$L$  : Epaisseur de la cellule à échantillon.

$A$  : Absorbance.



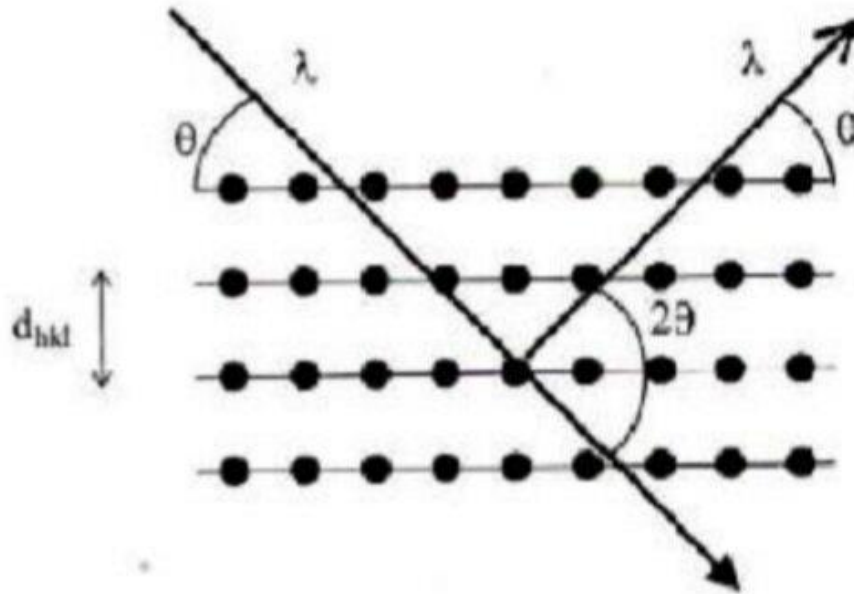
**Figure II. 12: spectrophotomètre double faisceau Shimadzu UV-1800.**

L'analyse des nanoparticules souvent effectuée par un spectrophotomètre UV-visible à double faisceau UV-1800 (Shimadzu) pour les solides (Figure).

#### **II.2.2.2. Diffraction des rayons X**

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques avec de courtes longueurs d'onde varie entre 0,01 à 5 nm. L'analyse structurale par ces rayons permet d'identifié pluseiurs paramétrés tel que la distance

entre les atomes et la disposition des atomes dans le réseau cristallin, ce qui donnent des renseignements sur leurs natures, leurs tailles cristalline, ainsi que leurs caractéristiques. Lorsqu'une radiographie monochromatique bombarde un matériau polycristallin, une partie de cette énergie est partiellement réfléchié dans certains plans atomiques du cristal (Figure).



**Figure II. 13 : Principe d'établissement de la loi de Bragg**

Bien que, des conditions de focalisation sont obligatoire pour avoir une meilleur réponse a savoir:

Le détecteur doit être situé a coté du cercle et doit se déplacer par une vitesse de  $(2\theta)$  par rapport a celle de l'échantillon positionné au centre du cercle goniométrique. Les rayons diffractés sont transformés en signaux mesurables.

A la fin l'appareil fournit un diffractogramme X, traduit par un ensemble de pics et vagues caractéristiques. Les positions de l'angle  $2\theta$  et les intensités des pics ou vagues donnent les résultats des tailles des nanoparticules et le groupe d'espace ainsi que la famille du matériau analysé.

### II.2.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique d'observation de la topographie d'une surface désirée. Elle s'appuie principalement sur le repérage des électrons secondaires parasites sur la surface sous l'effet d'un balayage de la surface par un fin pinceau d'électrons primaires pour tirer à la fin des images de l'état de surface de moins de 5 nm et une grande profondeur de champ.

Cependant, le mode de fonctionnement d'un MEB est présenté comme étant un balayer de la surface d'un échantillon en lignes alternatives et de diffuser le signal du détecteur à un écran à faisceau d'électrons, qui est balayé précisément en synchronisation avec le faisceau incident. Un faisceau très fin balaie chaque point de la surface de l'échantillon. Les électrons émis par la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et agissent sur un volume appelé poire d'interaction. La masse de cette poire dépend du nombre moyen d'atomes dans l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents.

Les équipements souvent utilisés lors d'une analyse se présente souvent sous deux modèles l'un du type FESEM, JEOL, ou JSM-6701F.



**Figure II. 14: Image de Micrographies au microscope électronique à balayage (FESEM, JEOL).**

### II.2.2.4. Microscopie Électronique en transmission (MET)

En peut signaler que la microscopie Électronique en transmission (MET) présente un mode de

fonctionnement presque identique à celui du MEB, la seule différence entre se manifeste par un volume d'interaction beaucoup plus petit dans le cas de l'analyse par MET par rapport à l'analyse par MEB.

Néanmoins; En mode de transmission, on cite deux types de microscopes électroniques. Le premier celui qui fournit une image entière d'un échantillon qui est bombardé par des électrons à grande vitesse nommé le Microscope Électronique en Transmission (MET), et le deuxième celui qui fournit la même chose mais avec l'addition du mode de balayage, ou une petite sonde peut jouer le rôle nommé (STEM-Scanning Transmission Electron Microscope). Indiquons que les nouveaux microscopes ont souvent la tendance au double fonctionnement des deux modes d'utilisation en vue de faciliter l'examen des échantillons par les deux modes classique et moderne.

La figure présente l'image d'un microscope électronique à transmission (MET), modèle Hitachi H-7000, qui procède à une surtension d'accélération de 75 kV.

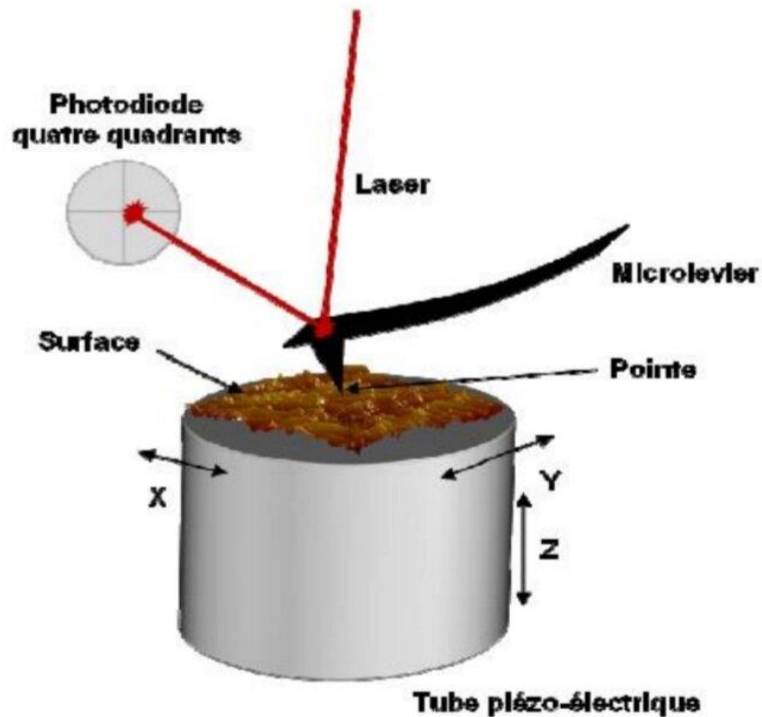


**Figure II. 15: Image de microscopie électronique à transmission (Hitachi H-7000).**

#### **II.2.2.5. Microscopie à force atomique (AFM)**

Cette technique caractérisée par l'analyse non-topographique d'un matériau élaboré. Ces pourquoi

cette technique est souvent complémentaire aux autres techniques de caractérisation ou on vise l'analyse morphologique de la surface des échantillons par le mode 2D et/ou 3D ainsi que l'analyse de la rugosité de ces derniers. Le principe de fonctionnement de cette technique s'appuie sur un balayage par une aiguille fixée sur un support d'un levier flexible d'une partie de la surface du matériau. Le dispositif aiguille/support peut se déplacer sur les trois directions X, Y et Z. Sous l'influence des forces de types Van der Waals, électrostatique, magnétique et chimique ...etc et le levier peut se déformer. Afin de mesurer la déformation du levier, une diode laser est employée pour mesurer la réflectivité du bras. Le faisceau laser sortant de cette diode est focalisé à l'extrémité du bras puis réfléchi vers le photodétecteur. Par conséquent, la déflexion du levier génère un déplacement important de ce faisceau [21].

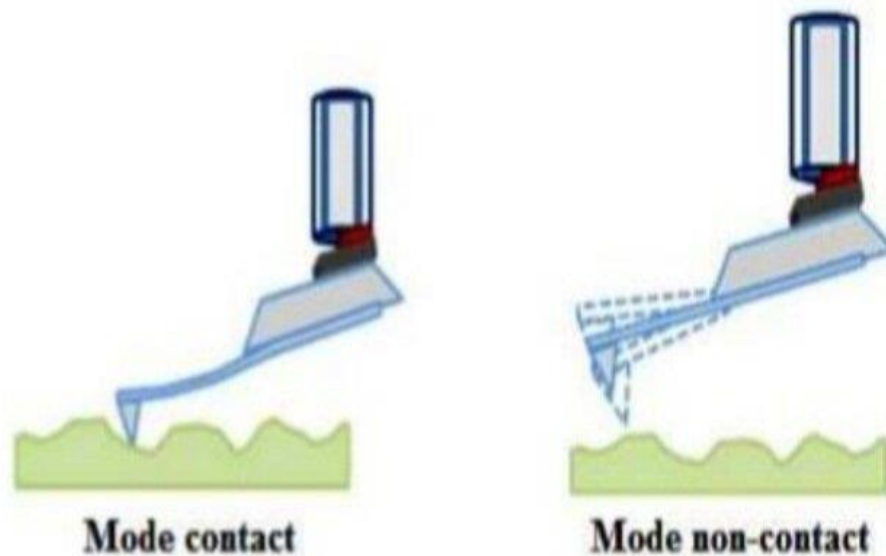


**Figure II.16: Principe d'un microscope à force atomique**

### . Le fonctionnement d'un AFM [22-23]

Dans cette partie nous allons présenter les deux modes principaux de fonctionnement d'un AFM:

- **Mode contact** : Dans le mode contact, le levier muni de la pointe détectrice appuie sur l'échantillon en analyse. Une force répulsive entre la surface et la pointe se crée car il y a répulsion des électrons de l'échantillon et de la pointe. Dans ce cas, l'interaction faible entre l'échantillon et la pointe est maintenue constante en changeant la hauteur de l'échantillon dans l'appareil. La variation de la hauteur donne la hauteur de la surface à l'endroit étudié.
- **Mode non-contact** : Ce mode est analogue au mode contact, mais en fixant la distance pointe échantillon de 50 à 150Å. Dans ce cas, on utilise aussi les forces attractives exercées par l'échantillon sur l'ensemble levier-pointe.



**Figure II.17 : Illustration des modes de fonctionnement de l'AFM**

Des interactions entre les atomes de la pointe et celles de la surface d'un échantillon a analysé par les modes de micro-répulsion (capillaires, électrostatiques, Van der Waals, frictions...). Ces micro-répulsions respecte parfaitement la topographie de l'échantillon est provoqué la déviation du levier. Ces déviations horizontales et verticales fournis des images de l'état de surface de l'échantillon [24].

### II.2.2.6.Spectroscopie Infrarouge (IR)

Le mode de fonctionnement de la spectroscopie infrarouge peut être résumé par une absorption d'un matériau des faisceaux lumineux générés. Cette absorption traduit par les vibrations intrinsèques des liaisons chimiques qui conduisent à la détection des groupements fonctionnels présents dans l'échantillon lors de l'analyse.

Nous avons élaboré que lorsque la longueur d'onde fournie par la lumière est proche de l'énergie de vibration moléculaire, cette dernière va absorber le rayonnement et montrer que l'intensité réfléchié ou transmise du rayonnement est réduite . Utilisez le spectromètre à transformée de Fourier de la marque Shimadzu (modèle IR Affinity-1) pour effectuer une spectroscopie infrarouge dans la plage de nombre d'ondes de 400 à 4500  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui correspond à la plage d'énergie de vibration moléculaire. Les catalyseurs cuivre et nickel non calcinés et leurs alliages sont transformés en pastilles. A cet effet, 2 mg de poudre de cuivre, nickel ou alliage métallique sont mélangés à 80 mg de KBr (utilisé comme support, non absorbé). Champ infrarouge), l'ensemble est broyé au mortier, puis comprimé sous une pression réduite de 80 bars pour former de fines particules. Ce dernier est situé dans le porte-échantillon, qui est introduit dans la cellule infrarouge pour détecter et identifier des groupes d'atomes.



**Figure II. 18: Spectromètre à Transformé de Fourier de marque Shimadzu, modèle IR Affinity**

#### **II.2.2.7. Spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X (EDX)**

La spectrométrie à dispersion d'énergie (symbolisée par EDX) combinée au MEB peut nous orienter lors de la tentative de déterminer de la composition chimique de la surface d'un échantillon, qui est une technique qualifiée d'être une analyse spectroscopique du rayonnement X à dispersion d'énergie produit par un faisceau d'électronique à balayage primaire et secondaire (MEB). Le principe de cette technique consiste à l'analyse des rayons X générés par un échantillon stimulé par un faisceau d'électrons d'un microscope électronique à balayage (MEB). Le rayonnement résultant lors de l'interaction entre les rayons X et le matériau de l'échantillon est reproduit sous forme de spectre dans lequel les propriétés d'un élément métallique ou minéral sont présentes.

**Références bibliographiques**

- [1] A. Hamilton, PhD Thesis, National University of Ireland Maynooth, (2012).
- [2] F. Harnisch, S. Freguia, Chemistry. Asian Journal of chemistry.7 (2012) 466.
- [3] A. Bahloul, thèse de Doctorat en Sciences, Université Ferhat Abbas-Sétif, (2011).
- [4] A. Delcourt-Lancon, Durham theses, Durham University, (2011).
- [5] G. Mathieu, thèse de Doctorat, l'Université Toulouse III-Paul Sabatier, (2008).
- [6] C. Lledo-Fernandez, PhD thesis, the University of Hull, (2009).
- [7] B. Trémillon, "Electrochimie Analytique et Réaction en Solution", Tome 2, édition Masson, Paris (1993).
- [8] C. M. A. Brett, A. M. O. Brett, "Electrochemistry: Principles Methods and Applications". Oxford University Press Inc, New York (1994)
- [9] Y. Castrillejo, M. R. Bermejo, A. I. Barrado, R. Pardo, E. Barrado, A. M. Martinez, Electrochim. Acta.50 (2005) 2047.
- [10] Y. Castrillejo, M. R. Bermejo, E. Barrado, A.M. Martinez, Electrochem. Acta.51 (2005)1941.
- [11] S.I. Pyun, H.C. Shin, J.W. Lee, J.Y. Go, Monographs in Electrochemistry. (2012).
- [12] A. J. Bard, Anal. Chem. 33 (1961) 11.
- [13] D. R. Browning, W.H. Lee, G.J. Hills, J. Broadhead, Ed. Masson & Cie. (1972).
- [14] K. Aoki, K. Honda, K. Tokuda, H. Matsuda, J. Electroanal. Chem. 195 (1985) 51.
- [15] Princeton Applied Research. Basic of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Note AC-1, 1-13.
- [16] M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluytersdans: A.J. Bard (Ed.). Electroanalytical Chemistry. Marcel Dekker, New York, 15 (1989).

- [17] E. Sabatini, I. Rubinstein, *Journal of Physical Chemistry*. 91(1987) 6663.
- [18] R. M. Silverstein, G. C. Basler, T. C. Morill, "Identification spectrométrique des composés organiques", Ed. DeBoeck, Bruxelles, 5<sup>ème</sup> édition (1998).
- [19] M. Zitouni, Thèse de Doctorat, Université de Batna, Algérie (2011).
- [20] S. Decossas, Thèse de Doctorat. Université Grenoble 1 (Joseph Fourier), France(2001).
- [21] L. Breuil, Thèse de Doctorat, Université de Lille-Flandres-Artois, France (2000).
- [22] H-Q. Li, "The common AFM modes", (1997).
- [23] M. Zitouni, Thèse de Doctorat, Université de Batna, Algérie (2011).

# Chapitre III

## NiO Nanoparticules

### III.1.Introduction

Beaucoup de recherche sur le NiO comme un type de matériau inorganique important ont été repousser. Le NiO est un matériau crucial qui peut être cultivé et utilisé dans un large éventail d'applications, telles que les piles solaire ,Condensateurs et batteries lithium-ion rechargeables.De plus, les nanoparticules de NiO ont attiré une grande attention en raison de leurs applications potentielles et de leurs propriétés physiques et chimiques spécifiques.

La structure, la température de calcination et le pH de la solution doivent être contrôlés pour produire des nanoparticules de NiO pures. Ces paramètres affectent la distribution de taille et la morphologie des particules. Les propriétés physiques et chimiques spécifiques du NiO pur peuvent être facilement déterminées si des NiO pur sont produites. Plusieurs méthodes de synthèses ont été proposées à savoir, les méthodes physiques et chimiques.

Sol-gel est une méthode appropriée pour synthétiser des nanoparticules de NiO car elle présente un mélange homogène, une meilleure cristallinité, une distribution uniforme des particules et une taille de particule plus petite.

### III.2.Présentation de l'oxyde de nickel (NiO)

#### III.2.1. L'oxyde de nickel (NiO)



**Figure III.19: Poudre d'oxyde de nicke**

L'oxyde de nickel est un composé chimique de formule NiO, il existe dans la nature sous forme d'octaèdres. Cet oxyde se présente généralement sous la forme d'une poudre grise verdâtre suivant le mode de préparation, plus ou moins dense et plus moins noire (Figure ) [1].

Il se cristallise selon la structure de type NaCl (cubique à faces centrées), les ions  $\text{Ni}^{+2}$  et  $\text{O}^{-2}$  occupant des

sites octaédriques. Il est obtenu par la pyrolyse de composés du nickel divalent comme  $Ni(OH)_2$ ,  $Ni(NO_3)_2$ ,  $NiCO_3$  ou  $(NiCl_2 \cdot 6H_2O)$ . L'oxyde de nickel est présent dans la nature sous forme de bunsénite. Comme c'est le cas pour de nombreux oxydes de métaux divalents, NiO est très fréquemment non stoechiométrique (le rapport Ni/O est légèrement différent de 1). Rajoutons que c'est un composé vert ou noir [2].

Le NiO possède une grande stabilité chimique et thermodynamique, très résistant à l'oxydation. Il peut être obtenu par différentes méthodes de synthèse telles que

- L'oxydation à 200°C du nickel divisé au moyen d'oxyde nitrique.
- Calcination à l'air vers 1000 °C du nitrate de nickel pur.
- Calcination, à l'air, dans le vide ou en atmosphère inerte du carbonate, du sulfate simple ou ammoniacal ou d'un oxyde supérieur.
- Réduction ménagée d'un des oxydes supérieurs par l'hydrogène, l'ammoniac ou l'oxyde de carbone.
- Décomposition thermique de  $Ni(OH)_2$  à 400°C pendant 2h.
- A partir de la solution de chlorure de nickel ( $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ) Par la technique de spray pyrolyse.

Récemment, le dépôt de couches minces de NiO a attiré beaucoup d'attention en raison de leurs propriétés électriques, magnétiques et optiques intéressantes menant à un grand nombre d'applications technologiques.

### III.2.2. Les propriétés d'oxyde de nickel (NiO)

#### III.2.2.1. Propriétés structurales de NiO

L'oxyde de nickel cristallise dans une structure cubique à faces centrées (cfc) de type NaCl (Rock-Salt). Le paramètre de maille est de 0.417 nm, soit 18% plus grand que celui du nickel métallique [3].

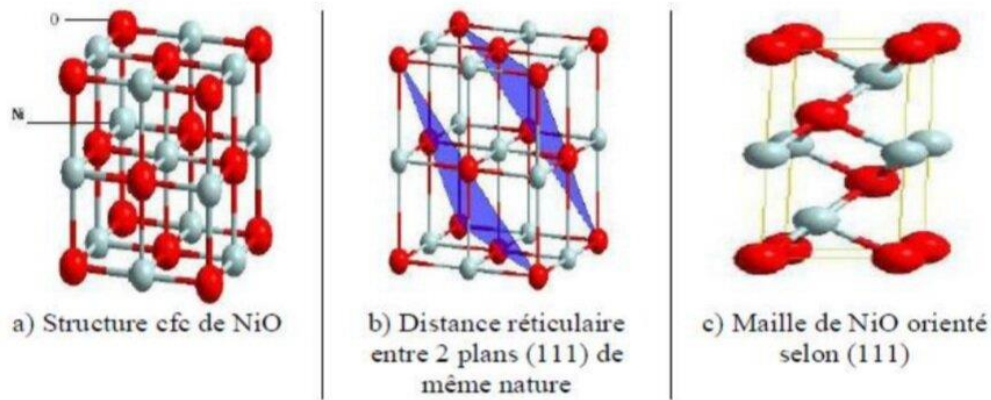
Les principales caractéristiques cristallographiques dans les conditions ordinaires de pression de l'oxyde de nickel (NiO) sont représentées sur la tablea (La fiche ASTM 47-1049) et dans le tableau suivant :

**Tableau III. 5: Caractéristique cristallographiques principales du NiO**

<b>Paramètre de maille (A<sub>0</sub>)</b>	<b>A=b=c=4.177</b>
<b>Numéro atomique moyen</b>	18
<b>Masse volumique (g/ cm<sup>3</sup>)</b>	6.72
<b>Masse molaire (g/ mol)</b>	74.69

<b>Masse atomique moyenne (g)</b>	27.35
<b>Température de fusion (°C)</b>	1690
<b>Point d'ébullition (°C)</b>	2000
<b>Enthalpie de formation à 298 K (Kj / mol d'atomes)</b>	-240
<b>Enthalpie S0 (JK-1. mol-1)</b>	38
<b>Solubilité dans l'eau à 200 C (mg /L)</b>	1.1

Le sous-réseau de l'oxygène et le sous-réseau du nickel sont tous les deux cfc comme on peut le voir sur la figure .a.). Le plan (100) est un plan mixte, composé de 50 % de Ni et de 50 % d'O et il est non-polaire, donc stable.

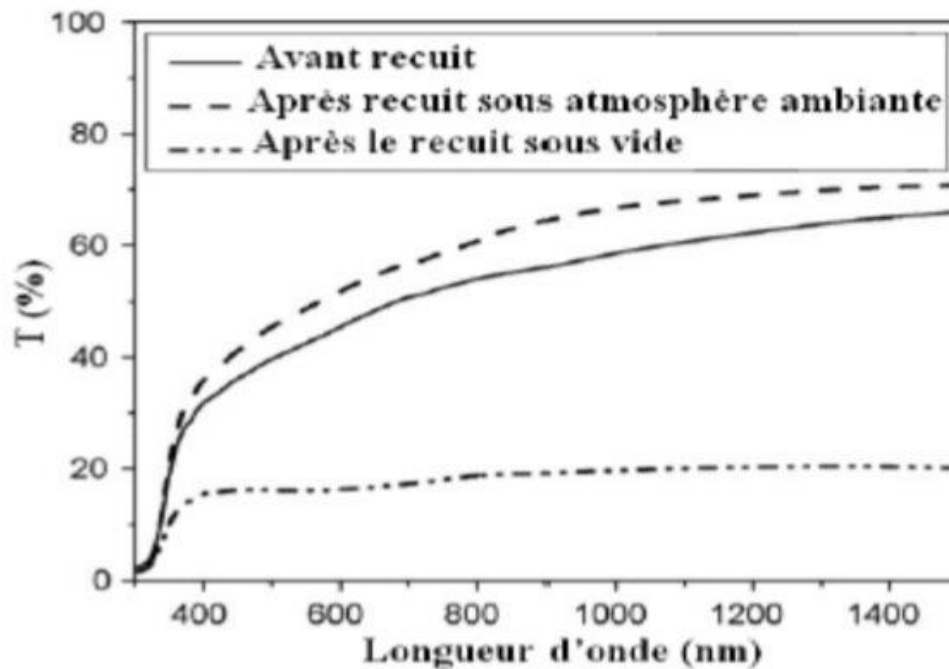


**Figure III. 20: Structure cfc de l'oxyde de nickel et surface orientée selon le plan (111).**

Les plans (111) sont alternativement, pur de Ni et d' O respectivement. La face (111) est une face polaire donc instable. Le cristal NiO orienté selon (111) correspond à un empilement alterné de plans constitués uniquement d'anions d'une part et de cations d'autre part. La distance inter réticulaire est de 0.120 nm entre deux plans de nature différente, et de 0.241 nm, soit le double, entre deux plans de même nature (Figure b). La cellule correspondant à la face (111) possède une symétrie hexagonale avec les paramètres de maille :  $a = b = 0.29475$  nm différent de  $c = 0.72119$  nm (Figure C). Les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène, deux autres atomes d'oxygènes étant situés à l'intérieur de la cellule. Les milieux des arêtes suivant la direction c sont occupés par des atomes de nickel, deux autres atomes de nickel étant situés à l'intérieur de la cellule. Cette cellule contient trois atomes d'oxygène et trois atomes de nickel [4].

### III. 2.2.2. Propriétés optiques de NiO

Le NiO est un matériau transparent dans le visible (40 - 80 %) dont l'indice de réfraction est égal à 2.33 avec un grand gap direct (3.5 - 4 eV) dans la gamme de l'ultraviolet. La figure, montre la variation de la transmittance optique en fonction de la longueur d'onde incidente pour des couches minces de NiO déposées par la technique de spray pyrolyse à partir de la solution de nitrate de nickel hexa-hydraté ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (avant et après différents processus de recuit à  $425^\circ\text{C}$ ) [5].



**Figure III.21: Variation de la transmittance optique des couches minces de NiO en fonction de la longueur d'onde**

### III.2.3. Propriétés électriques de NiO

Le NiO est un semi-conducteur du groupe AVI B VIII. Les configurations électroniques des atomes d'oxygène et de nickel sont les suivantes :

O :  $1s^2 2s^2 2p^4$ ,

Ni :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$

Les états 2p de l'oxygène forment la zone de valence et les états 4s du nickel constituent la zone de conduction. Le NiO a été sous de vastes enquêtes depuis des décennies en raison de sa structure électronique intéressante, fortement affectée par Ni et les électrons de la couche 3d qui sont localisées dans l'espace, mais étalé sur une large gamme d'énergie en raison de forte répulsion coulombienne entre eux [6].

Le tableau regroupe quelques propriétés électriques de l'oxyde de nickel (NiO), ou l'ordre de la conductivité électrique dans l'obscurité pour des échantillons de NiO augmente [7].

Tableau III.6 : Quelques propriétés électriques de NiO

Type de conductivité	P
Conductivité électrique ( $\Omega \cdot cm$ ) <sup>-1</sup>	$10^{-6} - 10^{-1}$
Coefficient de Hall ( $cm^3/C$ )	5 – 120
Densité de porteurs de charge ( $cm^{-3}$ )	$10^{17} - 10^{18}$
Mobilité ( $cm^2/VC$ )	0.1-7.6

### III.2.4. Propriétés magnétiques de NiO

Dans les semi-conducteurs magnétiques, l'électron de conduction est à la fois porteur de charge et porteur d'un moment magnétique de spin. On conçoit donc que l'état magnétique du système peut influencer la conduction électronique. Selon Goodenough, puisque le spin de l'électron conducteur se conserve au cours d'un transfert et que le principe d'exclusion de Pauli impose que deux électrons appartenant à la même orbitale atomique soient anti-parallèles, le transfert d'un électron de conduction dans l'orbitale d'un cation accepteur ne se produira facilement que si les spins des électrons 3d des cations donneur et accepteur sont parallèles.

Dans certains semi-conducteurs magnétiques, l'ordre magnétique peut donc influencer la localisation des porteurs de charge selon le type de l'interaction d'échange entre les électrons de conduction et les électrons 3d (interaction d'échange s-d). Pour l'oxyde de nickel, les interactions s-d négatives, les spins des électrons 3d des deux sites de conduction voisins sont antiparallèles ( $\theta=\pi$ ). C'est le cas des semi-conducteurs antiferromagnétiques. Ce genre d'interaction conduit à une plus forte localisation des porteurs de charge et donc à des résistivités plus élevées [8].

### III.3. Applications de NiO

NiO a une variété d'applications et des applications spécialisées généralement la distinction entre « chimique », qui est un matériau relativement pur pour des applications spéciales, et « qualité métallurgique », qui est principalement utilisé pour la production d'alliages.

### III.3.1 Cellules photovoltaïques:

Un panneau solaire c'est le seul moyen connu actuellement pour convertir directement la lumière en électricité, (a été découvert en 1839 par le physicien français Becquerel).

Le fonctionnement de la cellule solaire est basé sur l'effet photovoltaïque, c'est-à-dire par la création d'une force électromotrice liée à l'absorption d'énergie lumineuse dans un solide. Les éléments qui assurent le déroulement optimum du processus sont les semi-conducteurs [9]. Les électrons en excès dans le matériau n diffusent dans le matériau p. La zone initialement dopée n devient chargée positivement, et la zone initialement dopée p chargée négativement. Il se crée donc entre elles un champ électrique.

La transformation de l'énergie solaire en énergie électrique est due à l'effet photovoltaïque du matériau utilisé qui permet de capter l'énergie des photons reçus pour libérer des porteurs de charge de la bande de valence à la bande de conduction. Lorsque les photons heurtent une surface mince d'un semi-conducteur, ils transfèrent leur énergie aux électrons de la matière. Ceux-ci se mettent alors en mouvement dans une direction particulière, créant ainsi un courant électrique, comme le montre la (Figure )

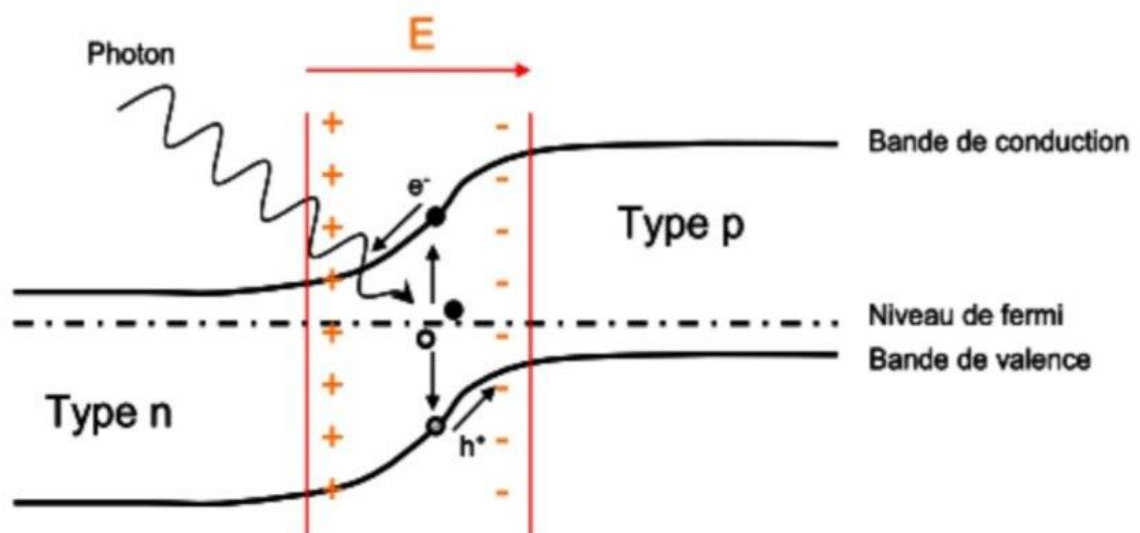


Figure III. 22: Principe de la conversion photovoltaïque

Le NiO est utilisé comme photocathode dans les DSSCs de type p mais aussi comme anode sous forme de couche intermédiaire dans les cellules photovoltaïques organiques de type BHJ (Bulk hetero-junction) [10]. Cette couche intermédiaire, qui a été obtenue à partir d'une électrodéposition cathodique dans un liquide ionique aprotique suivi d'un traitement thermique et d'un traitement UVO, a montré une performance électrique supérieure à celle de cellules utilisant le PEDOT : PSS et a permis d'augmenter la tension de circuit ouvert jusqu'à 630 mV au lieu de 611 mV dans le cas du PEDOT : PSS. Récemment, des couches de NiO ont été utilisées comme couches de transport de trou dans des cellules solaires à pérovskites hybrides avec un rendement supérieur à 16% [11-12].

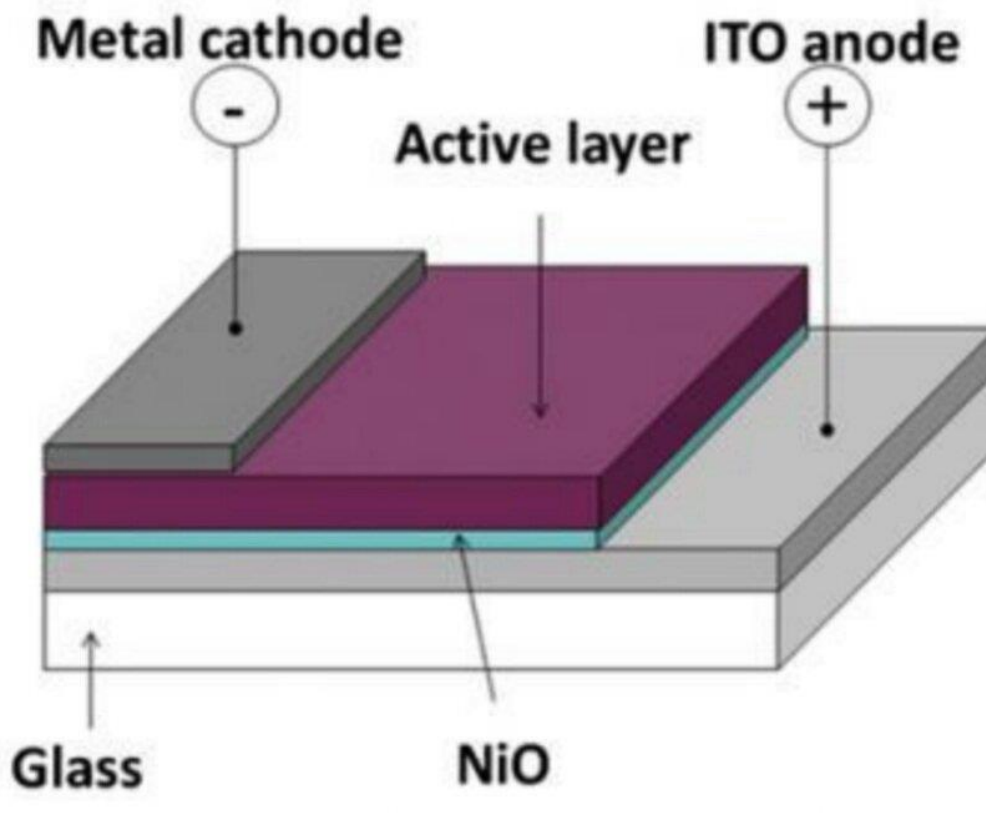


Figure III. 23: Schéma de la structure d'une cellule solaire

### III.3.2. Oxyde Transparent Conducteur (TCO)

De nombreux matériaux sont actuellement utilisés comme TCO, nous citons :  $In_2O_3$ ,  $In_2O_3:Sn$  (ITO),  $SnO_2:F$  (FTO),  $ZnO$ ,  $Cd_2SnO_4$ ,  $SnO_2$ ...etc. L'obtention de tels matériaux présentant un bon compromis entre transparence à la lumière visible et bonne conductivité électrique constitue un enjeu industriel important. Le facteur de qualité Q d'un film mince TCO peut être défini comme le rapport entre la conductivité électrique et l'absorbance optique dans le visible. Les résultats de Benzarouk montrent que les couches minces de NiO élaborée par pulvérisation peuvent être utilisés comme TCO dans les cellules solaires [13].

### III.4. Expérience

Dans cette expérience, nous expliquons le processus de synthèse de nanoparticules de NiO par la méthode sol-gel, qui a été réalisée par les étudiants, Nurul Nadia Mohamed Zorkeblia, Nour Heda Mohamed Kosab, Ahmed Azmin Muhammeda, du College of Materials and Mineral Resources Engineering, Sains University Malaysia, 14300 Nipong Tibal, Penang, Malaisie (b) School of Chemistry, University of Sens Malaysia, 11800 Jelogore, Penang, Malaysia qui a été réalisé avec les étapes suivantes[14]:

- \* Le nickel et le nitrate d'hexahydrate sont dissous dans 20 millilitres d'alcool isopropanol et 20 millilitres de polyéthénylglycol.
  - \* Nous agitons la solution avec un moteur magnétique pendant 24 heures jusqu'à ce qu'elle se dissout chimiquement.
  - \* Ajouter de l'hydroxyde d'ammonium jusqu'à ce que la solution atteigne PH= 11
  - \* Nous ajoutons du Teton X10 pour éviter l'agglomération de la solution
  - \* Les solutions sont chauffées progressivement à 80 ° C, jusqu'à former un gel, puis une quantité de celui-ci est broyée, la quantité restante est séchée à 200 ° C puis broyée, puis entraînée par des analyses structurales, structurales et thermiques.
  - \* Analyse des changements de chaleur et balayage différentiel dans l'air entre 50 ° C et 900 ° C
- La détermination de phase et l'analyse structurale par XDR sont effectuées dans la plage 2 de 20 à 90 ° C par rayonnement monochromatique Cu k
- \* L'angle 2θ de 20 à 90 ° C est utilisée par le rayonnement monochromatique Cu k et la technologie XDR dans l'analyse des éléments d'échantillon.

#### III.4.1. Résultats et discussion:

##### III.4.1.1. Les analyses thermiques

L'échantillon qui a été broyé après séchage est analysé par analyse thermique à l'aide de TGA pour trouver la calcination appropriée de la composition de NIO, et de nombreuses observations ont été enregistrées comme suit:

- \* La perte de poids minimale est de 8% lorsque la température dépasse 220 ° C
- \* La phase accélérée de prise de poids a été déterminée à une température de 220 à 400 degrés Celsius où le poids a augmenté à 68%
- \* La perte de poids était stable à 400 ° C

En même temps, il a été observé:

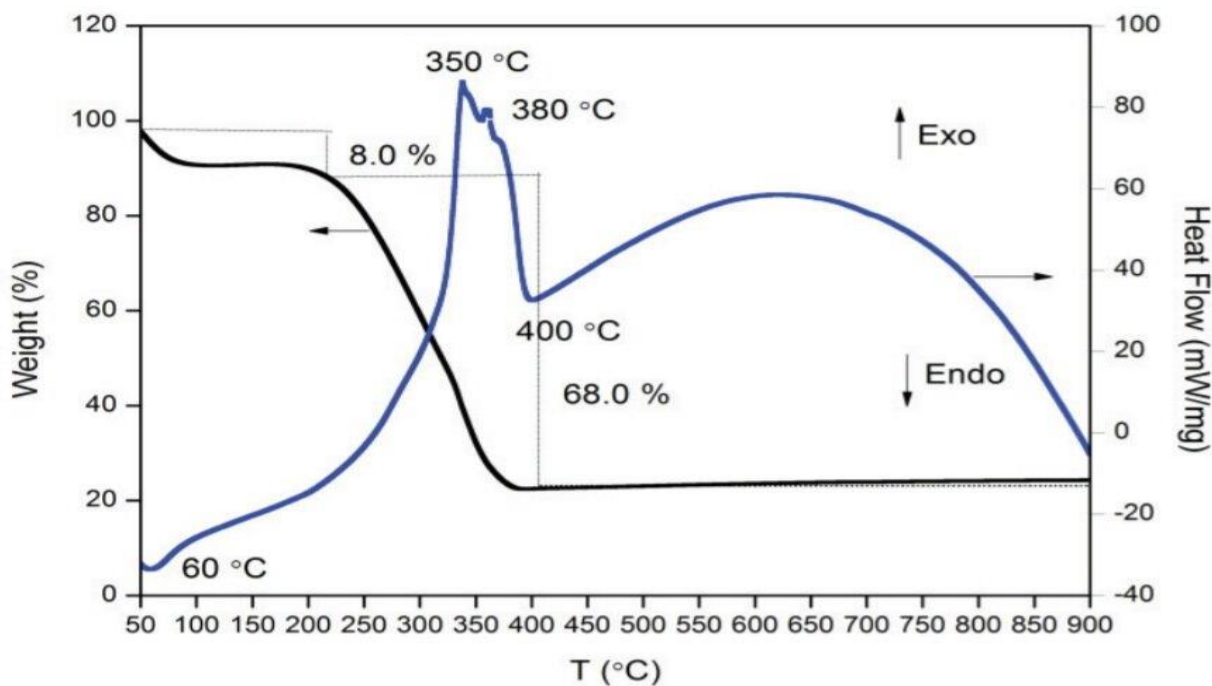
- \* Nous définissons 60 et 400 degrés Celsius comme les pics de chaleur les plus élevés 350 et 380 degrés Celsius pour expulser la chaleur dans les courbes DSC
- Sous 220 ° C, le poids a été perdu en raison de l'évaporation de l'eau absorbée
- Dans la gamme de 220 et 400 degrés Celsius, la cause de la perte de poids est la décomposition des substances primaires

A.Résultat:

- \* Ces résultats indiquent que le matériau primaire s'est complètement décomposé à 400 ° C pour devenir de l'oxyde de nickel[15]

Au-dessus de 400 degrés Celsius a été perdu parce que la réaction était presque complète.

- \* La réaction qui absorbe la chaleur est due à la décomposition de l'eau, mais la réaction qui expulse la chaleur est causée par l'oxydation du produit décomposé, et une température de 450 C a été utilisée pour la calcination.



**Figure III. 24: Courbes TGA/DSC pour les nanoparticules NiO**

#### III.4.1.2. analyse structurale

une autre analyse a été réalisée par XRD pour confirmer la phase de nanoparticules composites NiO avant calcination, où l'échantillon était dans une phase amorphe et aucune phase de nanoparticules n'a été observée.

Après calcination: la phase cristalline introduit une structure en forme de cube, dans laquelle toutes les raies de diffraction des nanoparticules sont indexées sur une structure ordonnée (JCPDS).

Dans la phase cristalline, il a été observé que toutes les valeurs limites sont à (111), (200), (220), (311) et (222).

En phase amorphe: pas de changement significatif de la phase nickel donc pas de phase pour les nanoparticules.

La phase cristalline intervient après calcination: ce qui montre que les nanoparticules de métal et de nickel sont facilement oxydées en nanoparticules de NiO.

une analyse XRD quantitative a été effectuée pour obtenir des paramètres structuraux raffinés, tels que le paramètre de réseau, la structure cristalline et la taille précise du métal. La correspondance entre les

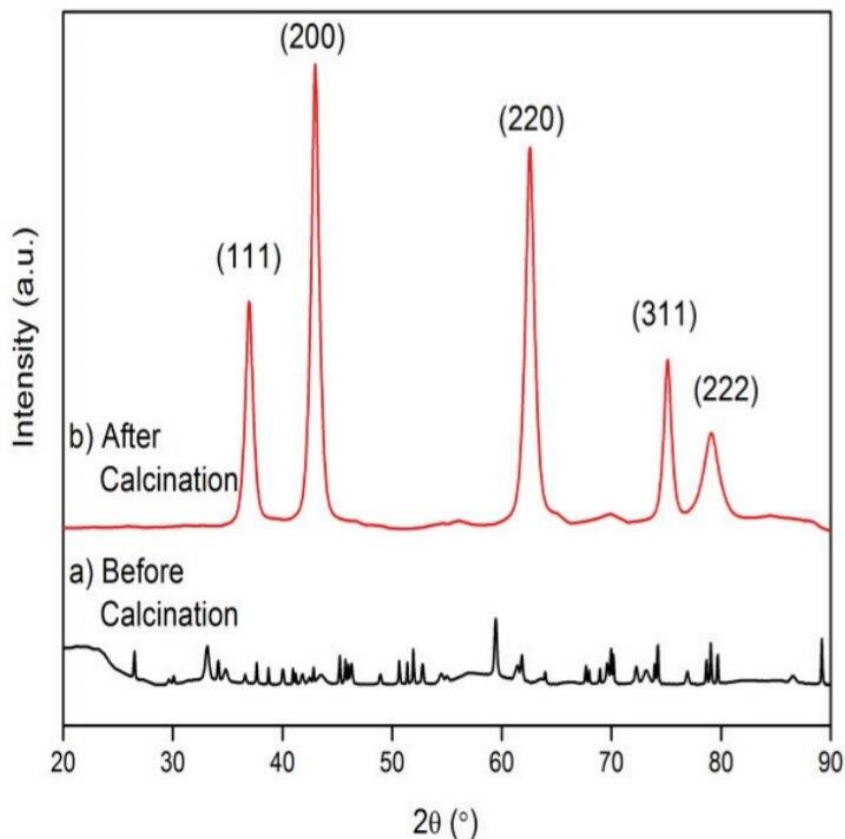
courbes et les modèles de référence, en utilisant le profil de poids R (RWP) et les valeurs d'ajustement (GOF), a été déterminée par analyse XRD Rietveld de nanoparticules de NiO.

Les nanoparticules de NiO ont obtenu des paramètres cellulaires ( $a = 4,1768 \text{ \AA}$ ,  $B = 4,1768 \text{ \AA}$ ,  $C = 4,1768 \text{ \AA}$ ). Où les valeurs RWP et GOF calculées sont 3,826 et 1,695.

pour l'analyse de Rietveld, toutes les améliorations étaient sensées lorsque  $R_{wp} < 4$  et  $GOF < 2$  [16]. Ainsi, l'analyse structurale a confirmé la phase des nanoparticules de NiO pures et a montré que le contrôle des propriétés des nanoparticules de NiO est un facteur clé.

**Tableau III.7: Analyse quantitative des nanoparticules de NiO à l'aide de la méthode de raffinement de Rietveld.**

	rattendu (facteur d'erreur)	profil R (facteur de fiabilité, $R_p$ )	profil de poids R ( $R_{wp}$ )	Qualité de l'ajustement (GOF)
avant la calcination	-	-	-	-
après la calcination	2.939	3.424	3.826	1.695



**Figure III. 25: Schéma XRD de la nanoparticule NiO**

#### III.4.1.3. Analyse morphologique et Analyse des Éléments

À fort grossissement (50000 $\times$ ): Les nanoparticules de NiO dans l'image SEM ont montré une structure de nanoparticules sphériques

edX a montré les résultats des deux composants Ni et O, où la teneur en Ni était de 57,72% et la teneur en O de 42,28%

Il nous permet de produire avec succès des nanoparticules sphériques grâce à la bonne sélection de la température de calcination, ce qui affecte grandement la taille des particules[17]. Une analyse préliminaire a montré que les nanoparticules composites NiO sont constituées de Ni et O dans un rapport moléculaire de 1: 1 et sans aucune trace d'autres matériaux. À partir de celui-ci, des nanoparticules d'un diamètre

moyen d'environ 32,9 nm ont été produites en sélectionnant 450 ° C comme température de calcination optimale.

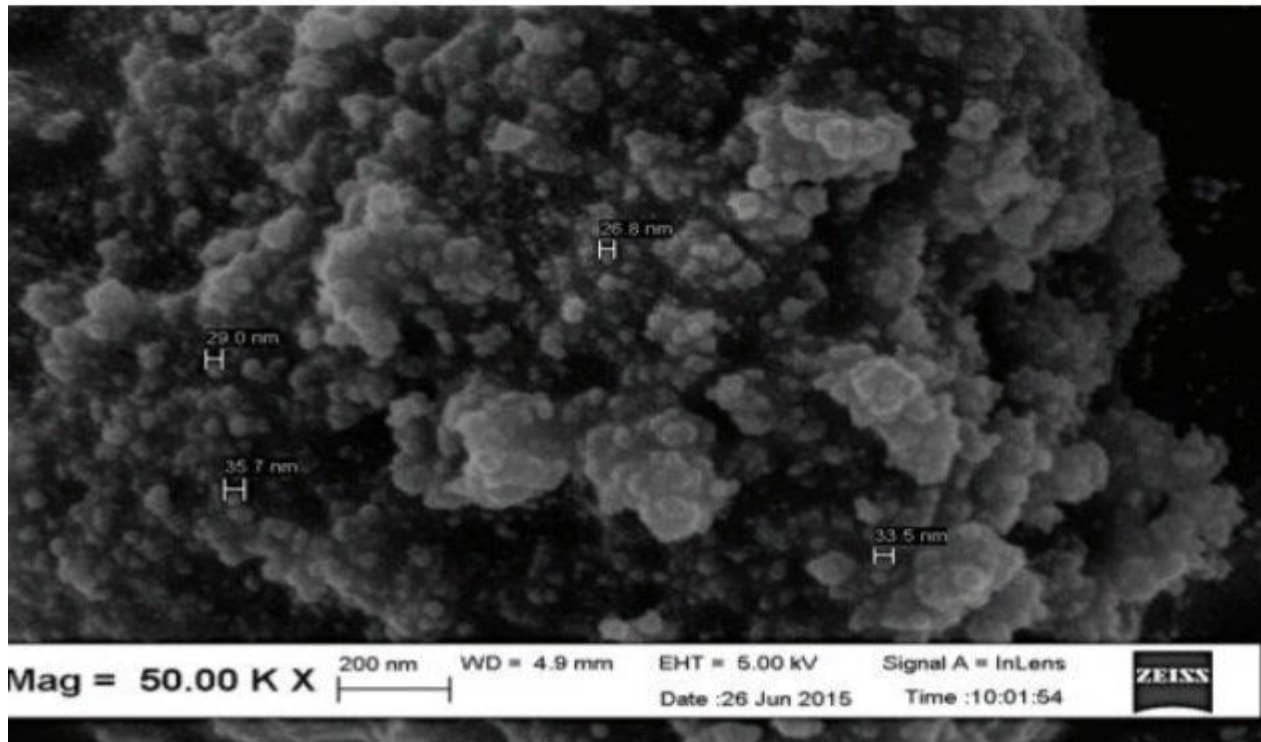
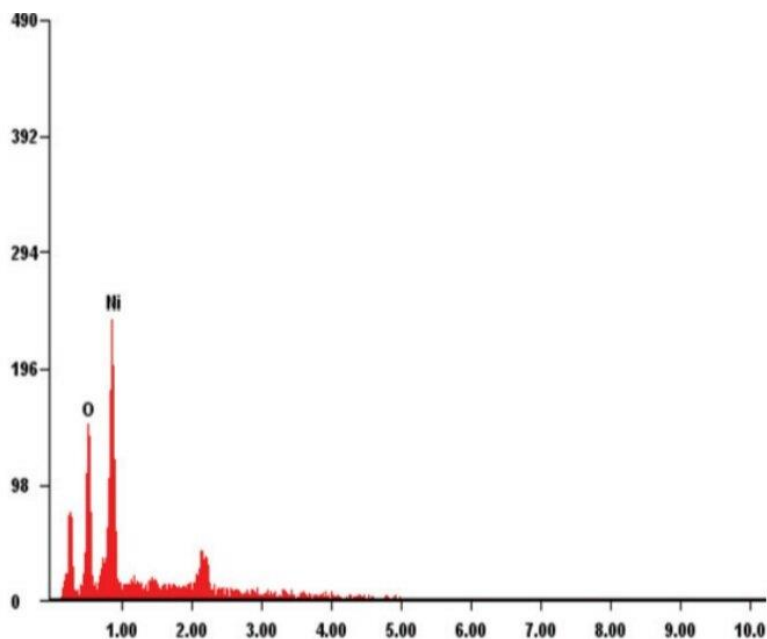


Figure III. 26:SEM des nanoparticules NiO

Tableau III.8:Analyse quantitative de NiO à l'aide d'EDX

Elément poids	Wt %	At %
O	16.64	42.28
Ni	83.36	57.72



**Figure III.27 :EDX de la nanoparticule NiO**

### **III.4.2. Conclusion:**

Les nanoparticules de NiO ont été synthétisées avec succès par la méthode sol-gel, où la température de calcination optimale des nanoparticules de NiO a été déterminée par analyse thermique. Une structure cubique a été formée dans des nanoparticules de NiO, l'échantillon formé a montré des molécules avec un phénomène pur sans aucune impureté l'analyse morphologique a été clarifiée à l'échelle du nanomètre, et les éléments Ni et O ont été tracés avec succès.

## **III.5.Applications des capteurs à base de NiO Nanoparticules**

### **III.5.1. Capteurs de gaz**

Un capteur de gaz est défini comme un composant dont au moins une de ses propriétés physiques change quand il est soumis à un changement d'environnement gazeux. Il existe deux grandes familles d'oxydes métalliques utilisées comme capteurs de gaz. La première concerne les types n (conduction par électrons : par exemple SiO<sub>2</sub>). Ils ont une conductivité qui diminue avec l'augmentation de la pression partielle d'oxygène. Ils remplissent la majorité des applications de type capteurs de gaz car ils sont plus

stables et ont des propriétés plus favorables à la chimisorption (mécanisme prédominant dans ce type de capteurs de gaz). La seconde famille regroupe les types p (conduction par trous : ou le NiO fait partie d'eux). Ils ont une conductivité qui augmente avec l'augmentation de la pression partielle d'oxygène. Ils sont reconnus relativement instables à cause de leur tendance à échanger des oxygènes de leur réseau facilement avec l'air. Pour autant, les types P sont utilisés pour certaines applications comme les capteurs d'oxygène à haute température.

D'autres travaux d'électrodépôt de films de NiO ont été réalisés en milieu organique (DMF) sans agents structurants et ont permis d'obtenir des films composés de grains de NiO nano-cristallins (2-7 nm de taille) de 50 nm d'épaisseur après 60 s de dépôt et ayant des propriétés électrochromes intéressantes avec la même vitesse de commutation, une efficacité de coloration de  $52,34 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$  à 550 nm et une réversibilité électrochrome de 92,5% même après 6000 cycles de balayage[18].

### III.5.2. Capteurs de glucose

Un nouveau capteur implantable qui transmet sans fil les données de glycémie a le potentiel de changer complètement la façon dont la plupart des personnes atteintes de diabète la contrôlent. Le dispositif rond est légèrement plus petit que le Double-Stuf Oreo - environ 1,5 pouce de large et un demi-pouce d'épaisseur - et sera implanté dans la tige d'une personne. Il est hermétique, avec une antenne intégrée qui transmet les données sans fil, une batterie longue durée et une paire de capteurs.

Un capteur ne détecte que l'oxygène et l'autre est une réaction impliquant à la fois l'oxygène et le glucose. Quelle que soit la densité du tissu cicatriciel entourant l'implant, la structure à deux capteurs compense, permettant à l'appareil de calculer correctement la glycémie.

La plupart des complications du diabète, de la cécité aux crises cardiaques, peuvent être atténuées par une surveillance - une surveillance maniaque qui implique des piqûres au doigt pour prélever du sang toutes les 15 minutes, jour et nuit. La plupart des diabétiques ne testent pas toutes les heures.

La technologie la plus avancée actuellement disponible pour la surveillance continue utilise un capteur de la taille d'une aiguille qui pénètre profondément dans la peau et communique via un émetteur filaire ou sans fil avec un appareil de la taille d'un téléavertisseur. Il fournit des niveaux de sucre dans le sang presque en temps réel, mais il est également assez volumineux et inconfortable : les capteurs en forme d'aiguille doivent être recalibrés quotidiennement et remplacés tous les trois à sept jours, avant que le corps ne les enveloppe dans le tissu cicatriciel et les rende inutilisables.

Cette obsolescence rapide ne s'applique pas au dispositif implantable, qui a été développé par des chercheurs de l'Université de Californie à San Diego et de la société de biotechnologie GlySens. "Le capteur que nous avons développé à partir de zéro a été conçu pour être un appareil à long terme et est conçu pour durer très longtemps", explique David Gough, l'ingénieur en bio-ingénierie de l'UCSD qui a dirigé la recherche. Dans un article publié en ligne aujourd'hui dans Science Translational Medicine, Gough et ses collègues montrent que le capteur spécial à base d'oxyde de nickel peut fonctionner avec succès pendant plus de 500 jours – au moins chez les porcs, et ils espèrent commencer le premier essai humain plus tard cette année, et espèrent obtenir l'approbation de la FDA dans les trois années.

Pour le moment, l'appareil transmet ses données directement à un moniteur externe. En fin de compte, cependant, les chercheurs espèrent que les données seront éventuellement transmises de leurs capteurs directement au smartphone d'un patient, éliminant ainsi le besoin de matériel supplémentaire. Combiné avec d'autres technologies en cours de développement - un ordinateur basé sur un algorithme qui utilise les données de glucose pour calculer la quantité d'insuline dont une personne a besoin pour contrôler sa glycémie et une pompe à insuline automatique pour distribuer la dose - le nouveau capteur pourrait aider à créer un système à faible entretien qui fait le travail du pancréas.

Les glucomètres en continu sont très utiles, mais l'essentiel est que vous deviez les porter, et c'est tout un défi pour beaucoup de gens", explique Aaron Kulsky, directeur de recherche au projet de pancréas artificiel de la Youth Research Foundation. Les appareils sont encore un peu sobres et nécessitent de la vigilance, et les adolescents et les jeunes adultes sont moins susceptibles de les porter. "Donc, l'idée de faire implanter un capteur d'un an est très attrayante. Un appareil qui atténue certains de ces problèmes du monde réel signifie que vous n'avez pas à en mettre beaucoup, vous n'avez pas à voir eux, vous pouvez vous promener et ne pas attraper toutes ces choses[19].

## Chapitre II Références bibliographiques

---

- [1] S. Kemache, « Élaboration et caractérisation de couches minces de  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$  », Mémoire de master, Université Larbi Tébessi-Tébessa (2014).
- [2] S. Awamat, « Adaptation d'un réacteur plasma basse pression de dépôt pour la synthèse d'oxydes soumis à de hautes températures. Application aux piles à combustibles type SOFC et aux barrières thermiques », Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI (2008).
- [3] A. Bouzoubaa, « Modélisation atomistique des interactions entre les ions chlorures et la surface du nickel passivé », Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie- Paris VI (2008).
- [4] C. Minot, Water molecule dissociation at ice/ $\text{MgO}$  (1 0 0) interface, *Surf. Sci.*, 562(2004) 237–246.].
- [5] L. Cattin, B.A. Reguig, A. Khelil, M. Morsli, K. Benchouk, J.C. Bernède, Properties of  $\text{NiO}$  thin films deposited by chemical spray pyrolysis using different precursor solutions, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 5814–5821.
- [6] O. Bengone, M. Alouani, P. Bl. Ochl, J. Hugel, Implementation of the projector augmented wave LDA+U method: Application to the electronic structure of  $\text{NiO}$ , *Phys. Review B* 62 (2000) 16392–16401.
- [7] B. Chavillon, « Synthèse et caractérisation d'oxydes transparents conducteurs de type p pour application en cellules solaires à colorant », Thèse de doctorat, Université de Nantes (2011).
- [8] S. Capdeville, « Couches minces de ferrites spinelles à propriétés semiconductrices destinées à la réalisation de microbolomètres », Thèse de doctorat, Université Toulouse III (2005).
- [9] M. P. Paranthaman, W. Wong-Ng, R. N. Bhattacharya, *Semiconductor Materials for Solar Photovoltaic Cells*, Springer, (2016).
- [10] T. Ripolles-sanchis, A. Guerrero, E. Azaceta, R. Tena-zaera, G. Garcia-belmonte, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 117 (2013) 564–568.
- [11] W. Yu, L. Shen, S. Ruan, F. Meng, J. Wang, E. Zhang, W. Chen, *Solar Energy Materials*.

## Chapitre II Références bibliographiques

---

- [12] J. You, L. Meng, T.-B. Song, T.-F. Guo, Y. (Michael) Yang, W.-H. Chang, Z. Hong, H. Chen, H. Zhou, Q. Chen, Y. Liu, N. De Marco, Y. Yang, *Nat. Nanotechnol.*, 11 (2016) 1–8.
- [13] H. Benzarouk, Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar Annaba, (2008).nd *Solar Cells*, 98 (2012) 212-215.
- [14] <https://core.ac.uk> > pdfPDF Synthesis of NiO Nanoparticles through Sol-gel Method - CORE (Il a été traduit)
- [15].Sheena P. A, Priyanka K.P, Aloysius Sabu N, Sabu B, Varghese T. Effect of calcination temperature on the structural and optical properties of nickel oxide nanoparticles. *Phys Chem Math* 2014;**5**:441–449.
- [16].Zhao Y, Cai F, Wang C, Chai Z, Zhu K, Xu Z, et al. Investigation on the evolution of microstructure and texture of electroplated Ni–Ti composite coating by rietveld method. *Appl Surf Sci* 2015;**353**:1023-1030
- [17].Wu Y, He Y, Wu T, Chen T, Weng W, Wan H. Influence of some parameters on the synthesis of nanosized NiO material by modified sol–gel method. *Mater Lett* 2007;**61**:3174-3178
- [18]C. Natarajan and G. Nogami, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1547.
- [19]<https://ara.bodybydarwin.com/wireless-implantable-glucose-sensor-could-Revolutionize-Diabetes-Treatment> .

## Conclusion Générale

Dans de nombreux domaines (industrie, recherche scientifique, services, loisirs...), nous avons besoin de contrôler des paramètres physiques (température, force, position, vitesse, luminosité...).

Le capteur est l'élément indispensable à la détection de ces grandeurs physiques.

Un capteur est un élément de prélèvement d'informations qui élabore à partir d'une grandeur physique, une autre grandeur physique de nature différente (souvent électrique).

Cette grandeur représentative de la grandeur prélevée est utilisable à des fins de mesure ou de commande.

Un capteur est un dispositif transformant une grandeur physique (température, pression, position, concentration, etc.) en un signal (souvent électrique) qui renseigne sur cette grandeur.

Par exemple, la pression exercée par l'air sur un manomètre à aiguille positionne l'aiguille sur la graduation correspondant à la mesure de cette pression.

Le capteur se distingue de l'instrument de mesure par le fait qu'il ne s'agit que d'une simple interface entre un processus physique et une information manipulable. Par opposition, l'instrument de mesure est un appareil autonome se suffisant à lui-même, disposant d'un affichage ou d'un système de stockage des données. Le capteur lui en est dépourvu.

Il existe un grand nombre de capteurs différents, ils diffèrent dans la grandeur physique qu'ils mesurent et dans le dispositif créant le signal. On peut par exemple mesurer une concentration chimique avec un transducteur piézoélectrique ou un micro-calorimètre ou encore avec un ISFET. De même, on peut utiliser un dispositif piézoélectrique pour mesurer une pression ou une concentration en composés biologiques

Les oxydes de métaux de transition de la première rangée tel que le NiO font partie des séries de matériaux les plus intéressantes, présentant de grandes variations dans les propriétés physiques liées à la structure électronique.

L'oxyde de nickel (II), l'un des semi-conducteurs antiferromagnétiques les plus favorisés et constitue la base de la vaste gamme d'applications. En conséquence, il a fait l'objet de nombreuses recherches expérimentales et théoriques au cours des dernières années.