

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

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

**UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA 1**

**Faculté des sciences**

**Département de chimie**

**Spécialité : Chimie analytique**



**En vue d'obtention d'un master en chimie analytique**

**Thème**

**Elaboration d'un film mince d'oxyde de nickel - application**

**Présenté par :**

**MOSTEGHANEMI ASMAA**

**BABOUR MERIEM**

**Soutenu publiquement le 24/06/2024 devant le jury d'examen composé de :**

<b>Nom</b>	<b>Prénom</b>	<b>Grade</b>	
<b>Mr. BOUMESSAIDIA</b>	<b>SELMAN</b>	<b>MCB</b>	<b>Président</b>
<b>Mme. CHETOUANE</b>	<b>SAMIA</b>	<b>MAA</b>	<b>Examinatrice</b>
<b>Mme. SMAILI</b>	<b>FATIHA</b>	<b>MCA</b>	<b>Promotrice</b>

**2023/2024**

# **Remerciements**

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Electrochimie-Corrosion, Métallurgie et Chimie Minérale de la Faculté de Chimie de l'Université des Sciences et Technologie Houari Boumediene.*

*Premièrement, je remercie ALLAH le tout puissant de m'avoir accordé la volonté et le courage pour réaliser mon mémoire.*

*Nous souhaitons exprimer notre sincère reconnaissance à **Mme SMAILI Fatiha** pour avoir d'abord proposé ce thème, pour le suivi continué tout le long de la réalisation de ce mémoire, et qui n'a pas cessé de me donner ses conseils et remarques.*

*Je remercie Monsieur **BOUMESSAIDIA Selman** pour l'attention qu'il a manifesté à ce travail et de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.*

*Je souhaite également remercier **Mme CHETOUANE Samia** pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Notre sincère gratitude à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

## *Dédicace*

*Je dédie ce mémoire à mes chers **parents**, pour leur amour inconditionnel, leur soutien sans faille et leurs encouragements constants tout au long de mon parcours académique. Votre présence et vos sacrifices m'ont permis d'atteindre cet objectif.*

*À mon petit frère **Yacine**, pour sa joie de vivre, son soutien et ses encouragements. Ta présence a été une source de bonheur et de motivation.*

*À ma chère grand-mère **Sakina**, dont la sagesse, la tendresse et les prières m'ont toujours accompagné. Merci pour tout l'amour et l'inspiration que tu m'as donné.*

*À ma chère sœur et binôme **Asmaa**, qui a été plus qu'une sœur, une véritable amie. Merci pour ton soutien indéfectible, tes encouragements constants et ta présence rassurante. Ta croyance en moi a été une source de motivation précieuse.*

*À tata **Malika**, la maman d'Asmaa, pour son amour, sa bienveillance et son soutien. Votre présence a été un réconfort inestimable tout au long de ce parcours.*

*Et enfin, à ma chère promotrice madame **Fatiha**, qui a été tellement présente pour moi. Merci pour votre dévouement, vos conseils avisés et votre soutien tout au long de ce parcours. Votre aide m'a été grandement précieuse.*

*Merci à vous tous, du fond du cœur*

*Meriem*

# *Dédicace*

*Du profond de mon cœur, je dédie ce travail à tous qui me sont chers.*

*À mon paradis, à la prunelle de mes yeux, à la source de ma joie et mon bonheur, ma moitié **maman** tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager. Ta prière et ta bénédiction m'ont été un grand secours pour mener à bien mes études. Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte.*

*À mon cher frère **Amine**, pour ta force, ton soutien inébranlable et ton amour sans limite.*

*À ma chère sœur et binôme **Meriem**, tu es bien plus qu'une sœur, tu es ma complice, ma confidente et mon inspiration. À travers les hauts et les bas, tu as été ma force et ma lumière. Nos rires, nos pleurs et nos réussites sont tissés ensemble, formant un lien indéfectible qui transcende tout. Merci pour ta présence inconditionnelle, ton amour sans limites et pour être la meilleure partenaire de vie que je puisse imaginer.*

*À ma deuxième famille **tata Nacera** et **Jida**, votre chaleur, votre accueil et votre soutien ont transformé cette expérience en une aventure inoubliable. Merci pour tous les moments partagés, les rires et les précieux souvenirs que nous avons créés ensemble. Vous avez enrichi ma vie d'une manière unique et spéciale.*

*À ma chère promotrice **Fatiha**, Votre guidance éclairée, votre soutien indéfectible et votre expertise ont été essentiels tout au long de ce parcours. Merci pour votre dévouement et votre inspiration ont illuminé chaque étape de ce parcours.*

*Asmaa*

## Résumé

Ce travail explore l'élaboration et la caractérisation d'une anode d'oxyde de nickel (NiO) pour la détection du paracétamol, un analgésique couramment utilisé. La première étape de ce travail consiste en électrodéposition d'un film métallique de nickel sur une électrode de graphite, suivi par son oxydation anodique pour former un film de NiO. La caractérisation électrochimique, incluant des mesures de potentiel libre et la spectroscopie d'impédance électrochimique, a confirmé la formation et la stabilité du film de NiO. La structure cristalline du film a été déterminée par diffraction des rayons X (DRX), révélant une structure hexagonale. L'électrode modifiée par NiO a montré une grande sensibilité pour la détection du paracétamol, avec une réponse linéaire dans une gamme de concentrations de  $10^{-5}$  à  $10^{-4}$  mol/L et une limite de détection  $2.10^{-6}$ M. Ces résultats suggèrent que l'utilisation de NiO pour la détection électrochimique du paracétamol est prometteuse, offrant des applications potentielles dans la biosensorisation et la surveillance environnementale.

Mots Clés : Electrochimie, Anode de Nickel, Oxyde de Nickel, Dépôt Electrochimique, Diffraction des Rayons X, Sensibilité, Paracétamol, Détection

## ملخص

يستكشف هذا العمل تطوير وتصنيف أنود من أكسيد النيكل للكشف عن الباراسيتامول، وهو مسكن شائع الاستخدام. تتضمن المرحلة الأولى من هذا العمل الترسيب الكهروكيميائي لفيلم معدني من النيكل على قطب من الجرافيت، يليه الأكسدة الأنودية لتشكيل فيلم من أكسيد النيكل. وأكد التوصيف الكهروكيميائي، بما في ذلك قياسات الجهد الحر والمطيافية الكهربية، تكوين واستقرار فيلم أكسيد النيكل. وتم تحديد البنية البلورية للفيلم عن طريق حيود الأشعة السينية، مما كشف عن هيكل سداسي. وأظهرت الأقطاب المعدلة بأكسيد النيكل حساسية كبيرة للكشف عن الباراسيتامول، مع استجابة خطية في نطاق تركيزات من  $10^{-5}$  إلى  $10^{-4}$  مول/لتر وحد كشف يصل إلى  $2 \times 10^{-6}$  مول/لتر. وتشير هذه النتائج إلى أن استخدام أكسيد النيكل للكشف الكهروكيميائي عن الباراسيتامول واعد، مما يوفر تطبيقات محتملة في الاستشعار الحيوي والمراقبة البيئية. الكلمات الرئيسية: الكيمياء الكهربية، أنود النيكل، أكسيد النيكل، الترسيب الكهروكيميائي، حيود الأشعة السينية، الحساسية، الباراسيتامول، الكشف

## Abstract

This work explores the development and characterization of a nickel oxide (NiO) anode for the detection of paracetamol, a widely used analgesic. The first step involves the electrodeposition of a nickel metal film on a graphite electrode, followed by its anodic oxidation to form a NiO film. Electrochemical characterization, including open circuit potential measurements and electrochemical impedance spectroscopy, confirmed the formation and stability of the NiO film. The crystalline structure of the film was determined by X-ray diffraction (XRD), revealing a hexagonal structure. The NiO-modified electrode demonstrated high sensitivity for paracetamol detection, with a linear response in the concentration range of  $10^{-5}$  to  $10^{-4}$  mol/L and an improved detection limit. These results suggest that the use of NiO for electrochemical detection of paracetamol is promising, offering potential applications in biosensing and environmental monitoring.

Keywords: Electrochemistry, Nickel Anode, Nickel Oxide, Electrochemical Deposition, X-ray Diffraction, Sensitivity, Paracetamol, Detection.

# SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

## Chapitre I : Recherche bibliographique

I.1 Rappels théoriques sur l'électrodéposition .....	3
I.1.1 Définition .....	3
I.1.2 Mécanisme de l'électrodéposition .....	3
I.1.3 Principe de l'électrodéposition et loi de Faraday.....	4
I.1.4 La polarisation .....	6
I.1.5 Avantages de l'électrodéposition d'un oxyde métallique sur le graphite .....	7
I.1.6 Inconvénients de l'électrodéposition d'un oxyde métallique sur le graphite.....	7
I.2 Nickel.....	7
I.2.1 Généralités et sources.....	7
I.2.2 Propriétés physico-chimiques du nickel .....	8
I.2.3 Propriétés physiques du nickel.....	8
I.2.4 Propriétés chimiques du nickel .....	9
I.2.5 L'oxyde de nickel.....	9
I.2.6 Propriétés de l'oxyde de nickel.....	10
I.2.7 Domaines d'application des oxydes de nickel .....	11
I.3 Généralité sur le paracétamol .....	14
I.3.1 Définition du paracétamol.....	14
I.3.2 Structure et propriétés physico-chimiques.....	14

## Chapitre II : Matériels et méthodes

II.1 Matériels utilisés.....	19
II.1.1 Chaîne électrochimique de mesure.....	19
II.1.2 Cellule de mesure .....	19
II.1.3 Les électrodes .....	20
II.1.4 Bain thermostaté .....	22
II.1.5 Polisseuse.....	22
II.1.6 Produits chimiques .....	23
II.1.7 Température de la solution .....	23
II.2 Techniques d'analyses.....	23

II.2.1 Le potentiel libre (potentiel en circuit ouvert).....	23
II.2.2 Voltammétrie cyclique.....	24
II.2.3 Chronoampérométrie .....	25
II.2.4 Chronopotentiométrie .....	26
II.2.5 Spectroscopie d'impédance électrochimique .....	26
II.2.6 Diffraction des rayons X (DRX).....	28

### **Chapitre III : Résultats expérimentaux**

III Introduction .....	32
III.1 Electrodeposition d'oxyde de nickel sur une électrode de graphite.....	32
III.1.1 Elaboration d'un film métallique de nickel sur une électrode de graphite.....	32
III.1.2 Elaboration d'un film d'oxyde de nickel NiO sur une électrode de graphite modifié par un film métallique de nickel.....	39
III.2 Analyse électrochimique de l'état de surface du graphite avant et après modification ...	42
III.2.1 Potentiel libre .....	43
III.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique .....	44
III.2.3 Diffraction des rayons X (DRX) .....	45
III.3 Application de Gr/Ni/NiO à la détection du paracétamol .....	46
III.3.1 Potentiel libre .....	46
III.3.2 Voltammétrie cyclique .....	47
III.3.3 Optimisation des variables expérimentales .....	48
III.3.4 Dosage de paracétamol.....	53
Conclusion générale .....	57
Références bibliographiques .....	59

## Liste des abréviations

- Mn<sup>+</sup>** : ions métalliques.  
**M** : métal.  
**ECS** : Electrode au calomel saturé.  
**ENH** : Electrode normale à hydrogène.  
**ET** : Electrode de travail.  
**ER** : Electrode de référence.  
**E<sub>éq</sub>** : Potentiel d'équilibre.  
**E<sup>°</sup>** : Potentiel standard. **I** : Intensité de courant (A/cm<sup>2</sup>).  
**VC** : Voltammétrie cyclique.  
**Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/KCl** : Electrode au calomel saturé.  
**I<sub>pa</sub>, I<sub>pc</sub>** : Courant de pic anodique et cathodique.  
**E<sub>pa</sub>, E<sub>pc</sub>** : Potentiel de pic anodique et cathodique.  
**E<sub>pa/2</sub>, E<sub>pc/2</sub>** : Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques.  
**ΔE<sub>p</sub>** : Différence de potentiel entre E<sub>pa</sub> et E<sub>pc</sub>.  
**Q** : Quantité d'électricité.  
**e** : Epaisseur de film.  
**S** : Aire de la surface de l'électrode de travail cm<sup>2</sup>.  
**n** : Le nombre d'électron.  
**m** : La masse.  
**M** : La masse molaire.  
**V** : Vitesse de déposition.  
**ρ** : La masse volumique.  
**T** : Température (K°).  
**R** : Constante des gazes parfait.  
**F** : Constante de Faraday 96500 C.mol<sup>-1</sup>.  
**Gr** : Graphite.  
**Ni** : Nickel.  
**min** : minute.  
**F** : Constante de Faraday.  
**i<sub>corr</sub>** : Courant de corrosion.  
**E<sub>corr</sub>** : Potentiel de corrosion.  
**R<sub>s</sub>** : Résistance de solution (Ω/cm<sup>-2</sup>).  
**R<sub>ct</sub>** : Résistance de transfert de charge (Ω/cm<sup>-2</sup>).  
**SIE** : Spectroscopie d'impédance électrochimique.  
**DRX** : Diffraction des rayons X.

## Liste des figures

### Chapitre I

Figure I.1: Schéma d'une réaction électrochimique.....	4
Figure I.2: Courbe de polarisation globale.....	6
Figure I.3: Diagramme tension - pH du système nickel/eau à 25° C.....	9
Figure I.4: La Structure cristallographique d'oxyde de nickel.....	10
Figure I.5: Exemple d'une fenêtre électrochromique avec les différentes couches la Composant.....	12
Figure I.6: Comprimé de paracétamol.....	14
Figure I.7 : Formule chimique de paracétamol .....	14

### Chapitre II

Figure II.1 : Versastat 3.....	19
Figure II.2 : Montage électrochimique.....	19
Figure II.3 : Cellule électrochimique .....	20
Figure II.4 : Electrode de travail en graphite.....	20
Figure II.5 : Electrode de référence.....	21
Figure II.6 : Contre électrode en platine (XM 140, Radiometer).....	21
Figure II.7 : Bain thermostaté .....	22
Figure II.8 : Polisseuse .....	22
Figure II.9 : Voltampérogramme cyclique et ses grandeurs caractéristiques.....	25
Figure II.10: Evolution du courant en fonction du temps à potentiel E constant.....	26
Figure II.11: Diagramme de Nyquist .....	28
Figure II.12: Diffractomètre des rayons X PANalyticalEmpyrean.....	29
Figure II.13: Principe du diffractomètre des rayons X (DRX).....	30

### Chapitre III

Figure III.1 : Schéma récapitulatif de l'électrodéposition d'oxyde de nickel sur un substrat en graphite.....	32
Figure III.2: Variation du potentiel libre en fonction du temps de l'électrode de carbone graphite immergée dans NiSO <sub>4</sub> (0.01 mol L <sup>-1</sup> ) + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (0.1 mol L <sup>-1</sup> ) .....	33
Figure III.3: Voltammogrammes cycliques de :(a) : H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (0.1 mol L <sup>-1</sup> ) seul (b) :NiSO <sub>4</sub> (0.01 mol L <sup>-1</sup> + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 0.1 mol L <sup>-1</sup> ) .....	34

Figure III.4: Voltampérogrammes cycliques obtenus dans NiSO <sub>4</sub> (0.01 mol L <sup>-1</sup> ) + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (0.1 mol.L <sup>-1</sup> ), 25°C pour différentes vitesses de balayage.....	35
Figure III.5: La variation du courant des pics de réduction en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel .....	36
Figure III.6: Chronoampérogramme à potentiel de pic E= -1.05 V pendant 120 sec dans une solution de NiSO <sub>4</sub> (0.01 mol.L <sup>-1</sup> ) + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (0.1 mol.L <sup>-1</sup> ). .....	37
Figure III.7: Chronoampérogrammes de films de nickel déposés sur le graphite enregistrés à E= -1.05 V dans NiSO <sub>4</sub> (0.01 mol L <sup>-1</sup> ) dans une solution de H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (0.1 mol L <sup>-1</sup> ) .....	38
Figure III.8: Variation du potentiel libre en fonction du temps du film métallique dans NaOH (0.1 mol. L <sup>-1</sup> ) .....	40
Figure III.9: Voltamogramme cyclique de Gr/Ni dans NaOH (0.1 mol.L <sup>-1</sup> ) .....	41
Figure III.10: Courbe chronoampérométrique d'électrodéposition d'oxyde de nickel sur l'électrode de travail (carbone graphite) dans NaOH ; 25°C. ....	42
Figure III.11: Potentiel libre de Gr, Gr/Ni et Gr/Ni/NiO dans une solution tampon (pH = 7.0) .....	43
Figure III.12: Spectroscopie d'impédance électrochimique ; une comparaison des diagrammes de Nyquist de Gr, Gr/Ni, et Gr/Ni/NiO enregistrés dans une solution tampon (pH = 7.0) .....	44
Figure III.13: DRX de l'électrode graphite modifié par NiO .....	46
Figure III.14: Variation du potentiel libre en fonction du temps du GrNiO dans un tampon phosphate 0.1 M + paracétamol 10 <sup>-4</sup> M, pH 7, à 25°C.....	47
Figure III.15: Voltammogrammes cycliques de Gr, Gr/NiO dans une solution tampon contenant 10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> de paracétamol, 25°C.....	48
Figure III.16: Voltampérogrammes cycliques obtenus dans une solution tampon (pH = 7) + paracétamol (10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> ), 25°C pour différentes vitesses de balayage.....	49
Figure III.17: La variation du courant des pics d'oxydation et de réduction en fonction de la vitesse de balayage du potentiel. ....	50
Figure III.18: La variation du courant des pics d'oxydation et de réduction du paracétamol en fonction de la racine carré de la vitesse de balayage du potentiel.....	51
Figure III.19: Effet du temps de dépôt entre 60 et 240s sur l'intensité du pic d'oxydoréduction du paracétamol dans une solution tampon (pH = 7) + Paracétamol (10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> ), 50mVs <sup>-1</sup> 25°C .....	52
Figure III.20: Effet du pH entre 3 et 9 sur l'intensité du pic d'oxydoréduction du paracétamol à 25°C, t <sub>dép</sub> =120s, 50mVs <sup>-1</sup> .....	53

Figure III.21: Voltammogrammes cycliques enregistrés sur NiO pour différentes concentrations de paracétamol de $10^{-5}$ à $10^{-4}$ M sous les conditions optimales .....	54
Figure III.22: Etude de la variation de l'intensité des pics anodiques en fonction de la concentration du paracétamol.....	54

# Liste des tableaux

## Chapitre I

Tableau I.1 : Propriétés physiques du nickel.....	8
Tableau I.2 : Propriétés cristallographiques de NiO .....	10
Tableau I.3 : Propriétés électriques de NiO .....	11
Tableau I.4 : Quelques propriétés physicochimiques d'oxyde de nickel.....	11
Tableau I.5 : propriétés physico-chimiques du paracétamol.....	15

## Chapitre II

Tableau II.1 : Caractéristiques des produits chimiques utilisés. ....	23
---	----

## Chapitre III

Tableau III.1: Valeurs des courants de pic obtenues pour différentes vitesses de balayage du potentiel.....	36
Tableau III.2: Paramètres extraits des chronoampérogrammes .....	38
Tableau III.3: Paramètres électriques calculées à partir des spectres d'impédance .....	44
Tableau III.4: Valeurs des courants et des potentiels de pics obtenues pour différentes vitesses de balayage du potentiel.....	49
Tableau III.5: Valeurs des courants et des potentiels de pics obtenues pour différentes racines des vitesses de balayage du potentiel .....	51
Tableau III.6 : Calcul de la limite de détection.....	55

# *Introduction générale*

# *Introduction générale*

---

Le paracétamol, également connu sous le nom d'acétaminophène, est l'un des analgésiques les plus couramment utilisés dans le monde. Prisé pour son efficacité dans le soulagement de la douleur et de la fièvre, il est largement disponible en vente libre et prescrit dans de nombreuses formulations pharmaceutiques. Cependant, sa consommation excessive peut entraîner des effets indésirables, notamment des dommages hépatiques sévères. Par conséquent, la surveillance précise de sa concentration dans les médicaments et les échantillons biologiques est d'une importance capitale pour garantir son utilisation sûre et efficace.

Dans cette optique, les méthodes de détection sensibles et sélectives jouent un rôle essentiel. L'électrochimie, en particulier, émerge comme une technique prometteuse en raison de sa sensibilité, de sa rapidité et de sa capacité à être miniaturisée pour une utilisation sur le terrain.

L'élaboration d'oxydes de nickel par voie électrochimique a suscité un intérêt considérable ces dernières années en raison de leur polyvalence dans de nombreuses applications, notamment dans le domaine de la détection des composés pharmaceutiques. L'oxyde de nickel, en raison de ses propriétés électrochimiques remarquables telles que sa conductivité élevée, sa grande surface spécifique et sa stabilité chimique, s'est révélé être un matériau prometteur pour la détection de substances biologiquement actives telles que le paracétamol.

L'objectif de ce travail est, en premier lieu, l'élaboration et la caractérisation d'une anode de l'oxyde de nickel et, en second lieu, l'étude de son activité électrocatalytique vis-à-vis de la détection du paracétamol.

Notre travail est structuré en trois chapitres. Le premier chapitre aborde des notions théoriques fondamentales sur l'électrodéposition, le processus de formation des dépôts, les caractéristiques physico-chimiques du nickel et des oxydes de nickel, les méthodes de fabrication, ainsi que les divers domaines d'application de l'oxyde de nickel. Le deuxième chapitre présente tout le matériel, les équipements, ainsi que toutes les techniques électrochimiques utilisées le long de ce travail. Le troisième chapitre est subdivisé en trois parties. Dans la première section, nous exposons les résultats de la synthèse par électrodéposition d'oxyde de nickel sur une électrode en graphite. La deuxième partie se consacre à l'analyse des films minces obtenus à travers diverses techniques électrochimiques

telles que la mesure du potentiel libre et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), suivie de leur caractérisation par diffraction des rayons X (DRX). Enfin, dans une troisième section, nous explorons l'application des films Gr/Ni/NiO à la détection du paracétamol.

Notre mémoire se termine par une conclusion générale qui rassemble les principaux résultats obtenus dans ce travail.

# *Chapitre I : Recherche bibliographique*

## **I.1 Rappels théoriques sur l'électrodéposition**

### **I.1.1 Définition**

L'électrodéposition est une réaction électrochimique qui est déclenchée par une source de courant. Le bain d'électrolyse contient le sel métallique approprié, l'électrolyte dans lequel il baigne les ions métalliques, le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt et la contre-électrode, qui doit conduire le courant. Typiquement, un montage à trois électrodes est utilisé avec une électrode de référence pour contrôler le potentiel appliqué au substrat [1,2]. Le dépôt peut s'effectuer soit en fixant le potentiel (potentiostatique), soit en fixant le courant (galvanostatique).

### **I.1.2 Mécanisme de l'électrodéposition**

Une réaction électrochimique est constituée de plusieurs étapes :

**1) Transfert de masse :** C'est le transfert de la matière électroactive du sein de la solution à la surface de l'électrode et l'inverse. Cette étape peut être effectuée sous trois différentes formes :

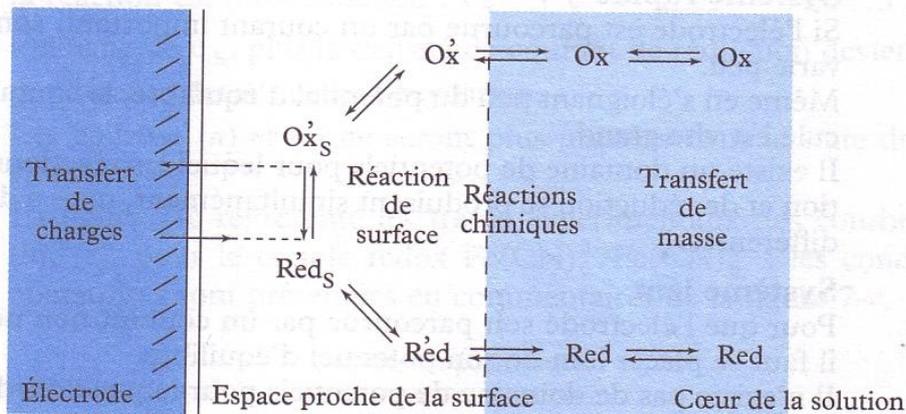
- Le transport par migration des espèces chargées (ions) sous l'effet d'un gradient de potentiel électrique, c'est-à-dire sous l'effet d'un champ électrique  $E$ .
- Le transport par diffusion de la matière sous l'effet d'un gradient de potentiel chimique, c'est à-dire sous l'effet d'un gradient de concentration des milieux les plus concentrés vers les milieux les moins concentrés.
- Le transfert par convection sous l'effet d'un gradient de température ou de pression ou d'agitation mécanique.

**2) Réactions chimiques :** Il peut s'agir de réactions acido-basiques, de complexation, de déshydratation qui se déroulent avant ou après les réactions d'électrode.

**3) Réactions de surface :** Il s'agit des phénomènes d'adsorption, de désorption ou de croissance de germes cristallins. L'adsorption est le processus durant lequel un solide plongé dans une solution retient à sa surface des molécules ou des ions de la solution.

**4) Transfert de charge :** C'est un processus qui se produit à l'interface électrode/solution dans une zone très proche de l'électrode appelée double couche électrochimique.

Les différentes étapes de la réaction électrochimique sont illustrées sur la figure I.1 [3].



**Figure I.1:** Schéma d'une réaction électrochimique.

### I.1.3 Principe de l'électrodéposition et loi de Faraday

L'électrodéposition est une méthode de revêtement utilisée pour appliquer des couches minces sur des surfaces solides, basée sur des réactions électrochimiques provoquées par un courant externe. Elle implique la réduction des ions métalliques en solution. Deux électrodes sont nécessaires dans ce processus : une électrode de travail, qui agit comme le support pour le dépôt, et une contre-électrode, chargée de transporter le courant. Un dispositif à trois électrodes, incluant une électrode de référence, est généralement utilisé pour contrôler le potentiel appliqué au substrat. Le dépôt peut être réalisé à un potentiel constant (appelé dépôt potentiostatique) ou à un courant constant (appelé dépôt galvanostatique). L'efficacité de l'électrodéposition dépend de plusieurs paramètres, notamment la nature et l'état de surface du substrat, la composition de la solution de dépôt, le potentiel ou la densité de courant appliqué, ainsi que la durée du dépôt.

La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode où l'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M suivant la réaction :



La réduction de l'ion  $M^{n+}$  et l'oxydation de l'atome métallique M se produisent simultanément. L'équation susmentionnée est associée un potentiel d'équilibre qui suit la loi de Nernst :

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left( \frac{a_{ox}}{a_{red}} \right) \quad (\text{I.2})$$

$E^0$  : le potentiel standard du couple ox/red (V).

**R** : la constante des gaz parfaits ( $8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ).

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

**n** : le nombre d'électrons mis en jeu.

**F** : la constante de Faraday ( $96485,338 \text{ C / mole d'électrons}$ ).

**a** : l'activité du réactif ou du produit ( $a = \gamma \times c$  ;  $c$  : concentration [ $\text{mol L}^{-1}$ ]).

Considérons un dépôt électrochimique effectué lorsque le courant superposé  $I$  approuvait la réduction de métal. A partir de la réponse enregistrée lors du dépôt  $E=f(t)$  la quantité de charges électriques  $q$  qui traverse la cellule et d'en retirer la masse et l'épaisseur du dépôt [4].

$$q = I t \quad (\text{I.3})$$

Si un élément de poids moléculaire  $M$  est précipité par électrolyse à partir de ses ions de degré d'oxydation  $n$ , la valeur de la masse  $m$  précipitée à l'instant  $t$  peut être calculée à l'aide de l'expression de Faraday .

$$m = \frac{M I t}{n F} = \frac{M i S t}{n F} \quad (\text{I.4})$$

Où

$m$  : masse déposée (g).

$M$  : masse molaire de l'espèce réduite au cours de la réaction ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

$I$  : intensité de courant de l'électrolyse imposé pour déposer le métal  $M$  (A).

$t$  : durée du dépôt (s).

$i$  : densité de courant ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ).

$S$  : superficie de l'électrode ( $\text{cm}^2$ ).

$n$  : nombre de moles d'électrons échangés dans la réaction de réduction (égal à la valence pour un ion simple).

$F$  : constante de Faraday.

La vitesse d'électrodéposition  $V$  peut être déduit de l'expression précédente, donc si  $\varepsilon$  est l'épaisseur de la couche métallique déposée à l'instant  $t$ , la vitesse en  $\text{m/s}$  est donnée par la formule :

$$V = \frac{\varepsilon}{t} \quad (\text{I.5})$$

La masse  $m$  est calculée, connaissant la masse volumique  $\rho$  du métal déposé :

$$m = \rho S \varepsilon \quad (I.6)$$

De (I.4) et (I.6) on obtient :

$$V = \frac{Mi}{nF\rho} \quad (I.7)$$

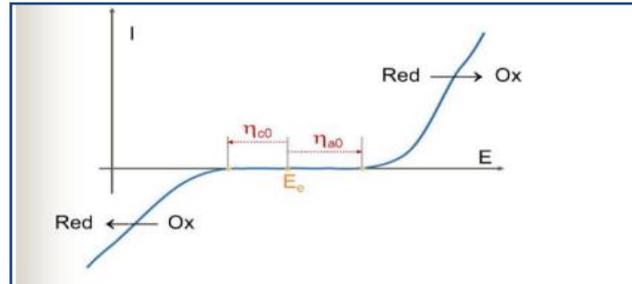
### I.1.4 La polarisation

La génération d'une réaction électrochimique implique la création des conditions où le potentiel de l'électrode diffère du potentiel d'équilibre, nécessitant ainsi l'établissement d'une surtension électrochimique. Elle s'exprime de la manière suivante :  $\eta = E_{\text{exp}} - E_{\text{eq}}$

Avec :

$E_{\text{exp}}$  : le potentiel expérimental (V)

$E_{\text{eq}}$  : le potentiel d'équilibre (V)



**Figure I.2 :** Courbe de polarisation globale.

Les caractéristiques de la polarisation des électrodes sont les suivantes : le potentiel cathodique est plus négatif que le potentiel d'équilibre (polarisation cathodique) et le potentiel anodique est plus positif que le potentiel d'équilibre (polarisation anodique).

#### I.1.4.1 Polarisation anodique

Si  $\eta > E_{\text{eq}}$ , la réaction mise en jeu est une réaction d'oxydation (branche anodique) avec  $i > 0$ .

#### I.1.4.2 Polarisation cathodique

Si  $\eta < E_{\text{eq}}$ , la réaction mise en jeu est une réaction de réduction (branche cathodique) avec  $i < 0$ .

### **I.1.5 Avantages de l'électrodéposition d'un oxyde métallique sur le graphite**

L'avantage de l'électrodéposition d'un oxyde métallique sur le graphite réside dans sa capacité à produire des revêtements uniformes et adhérents sur la surface du graphite. Cette méthode permet de contrôler précisément l'épaisseur du revêtement et sa composition, ce qui est crucial pour certaines applications [5]. De plus, l'électrodéposition offre une grande flexibilité en termes de forme et de taille des substrats, ce qui en fait une technique polyvalente pour la fabrication de matériaux composites et de dispositifs électroniques. En outre, elle est relativement économique et facile à mettre en œuvre à l'échelle industrielle [6].

### **I.1.6 Inconvénients de l'électrodéposition d'un oxyde métallique sur le graphite**

Un inconvénient potentiel de l'électrodéposition d'un oxyde métallique sur le graphite est la formation de bulles de gaz pendant le processus d'électrodéposition peut entraîner des imperfections dans le revêtement. En outre, le contrôle précis de l'épaisseur du revêtement et de sa composition peut être difficile à réaliser, ce qui peut limiter son utilisation dans des applications nécessitant une précision élevée. Enfin, certains procédés d'électrodéposition peuvent nécessiter l'utilisation de solutions chimiques corrosives ou toxiques, ce qui pose des défis en termes de sécurité et d'impact environnemental [7].

## **I.2 Nickel**

### **I.2.1 Généralités et sources**

Le nickel est un métal de couleur blanche avec des reflets jaunâtres. Il est flexible, résistant et peut être facilement déformé. Il peut aussi attirer des aimants jusqu'à environ 353°C. En forme d'ions, il est principalement trouvé à un certain niveau d'oxydation (+2), mais parfois il peut être aussi à (+3) ou très rarement à (+4). À ce niveau d'oxydation (+2), il ne rouille pas facilement à l'air et résiste bien à la corrosion par l'eau. Par rapport au fer, il est plus "noble" avec un potentiel de -0,257 V.

Le nickel a une structure cristalline en forme de cubes empilés et une autre en forme d'hexagones serrés. Cette dernière n'est pas naturelle et se forme entre 220 et 440°C selon la rapidité de chauffage [8].

Le nickel est souvent utilisé pour recouvrir d'autres métaux ou matériaux non conducteurs. Il est très couramment utilisé en galvanoplastie, notamment pour sa résistance à la corrosion et son aspect décoratif en combinaison avec le chromage. Il est utilisé dans diverses

industries, comme la mécanique et la technologie instrumentale. Les couches épaisses de nickel sont utilisées dans des processus comme l'électroformage et la protection contre les substances alcalines dans l'industrie chimique. Il peut aussi servir de barrière pour empêcher la diffusion de substances entre différentes couches. Parfois, il est utilisé comme couche résistante à l'usure [9].

### I.2.2 Propriétés physico-chimiques du nickel

Le nickelage est largement utilisé comme procédé de revêtement électrolytique en raison de sa facilité de dépôt, de sa variété d'applications et de ses propriétés mécaniques. Bien que principalement utilisé en revêtement mince pour sa résistance à la corrosion et son aspect décoratif, le nickelage épais gagne en popularité pour sa capacité à être ajusté selon les besoins spécifiques, tels que la dureté et la résistance à la corrosion, souvent associé à d'autres dépôts métalliques ou non métalliques [10].

### I.2.3 Propriétés physiques du nickel

Il s'agit d'un métal blanc avec une teinte jaunâtre, doté d'une bonne ductilité et ténacité. Il peut former des alliages avec divers métaux par voie thermique, mais ses options d'alliage sont plus limitées par électrolyse. De plus, il présente un léger ferromagnétisme, environ 27% par rapport au fer [10].

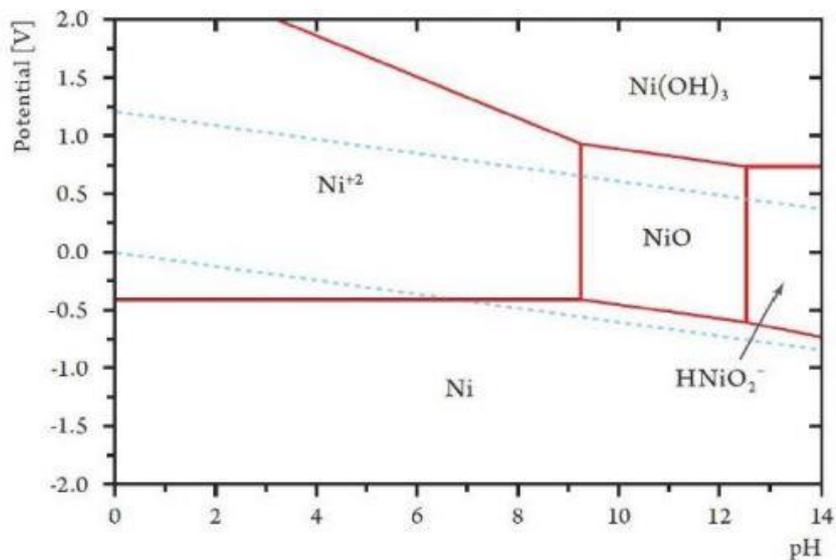
**Tableau I.1** : Propriétés physiques du nickel.

<i>Symbol</i>	Ni
<i>Masse volumique</i>	8,9 g/cm <sup>3</sup> (dépôts électrolytiques : variant de 8,85 à 8,93)
<i>Température de fusion</i>	1 455°C
<i>Coefficient de dilatation</i>	13,6 10 <sup>-6</sup> (°C) <sup>-1</sup> à 20°C
<i>Conductivité thermique</i>	74 à 95 W · m <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>
<i>Résistivité électrique</i>	6,85 μΩ · cm (de 6,8 à 11,5 pour les dépôts électrolytiques)
<i>Résistance à la rupture</i> <i>R<sub>m</sub></i>	> 350 Mpa
<i>Limite d'élasticité Re</i>	150 Mpa
<i>Cristallisation</i>	cubique faces centrées (a <sub>0</sub> = 0,3524 nm)
<i>Température de Curie</i>	359 °C
<i>Champ coercitif</i>	280 à 400 A/m (Fer : 50 à 80 A/m)
<i>Aimantation à saturation</i>	0,61 T (Fer : 2,16 T)
<i>Isotopes stables</i>	58Ni : 68,3 % 60Ni : 26,1 % 62Ni : 3,6 % 64Ni : 0,9 %

## I.2.4 Propriétés chimiques du nickel

Le nickel, dans sa manifestation ionique, prédomine principalement sous la forme d'ions au degré d'oxydation +2. Il peut toutefois adopter une valence de +3, et de manière rare, une de +4. À son degré d'oxydation +2, le nickel produit généralement des composés teintés de vert, présentant divers degrés d'hydratation, principalement avec 6 ou 7 molécules d'eau.

Après avoir acquis une couche protectrice d'oxyde, le métal ne s'oxyde pas spontanément à température ambiante en présence d'oxygène. Il fait preuve d'une résistance notable à la corrosion tant dans de l'eau distillée que dans de l'eau de mer, bien que des signes d'altération puissent apparaître en cas d'exposition prolongée à des eaux marines stagnantes. Le potentiel standard du couple  $\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}$  associé à la réaction :  $\text{Ni} \leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$  est mesuré à -0,25 volts par rapport à l'électrode standard à hydrogène [11].



*Figure I.3 : Diagramme tension - pH du système nickel/eau à 25° C. [10]*

## I.2.5 L'oxyde de nickel

Le nickel oxyde, également connu sous le nom de bunsénite [12]. On l'a découvert en 1858, et il est rare de le trouver sous sa forme pure dans la nature, seulement dans quelques endroits [13]. Dans son état naturel, il est un type de matériau qui change facilement et qui n'est pas magnétique [14]. Il est surtout connu pour sa résistance aux changements chimiques, sa durabilité et sa stabilité dans différentes conditions de température et de pression [15].

## I.2.6 Propriétés de l'oxyde de nickel

### I.2.6.1 Propriétés structurales

L'oxyde de nickel (NiO) a une forme cristalline qui ressemble à du sel de table (NaCl), comme montré dans la figure I-4. Les principales informations sur la façon dont ses atomes sont arrangés sont résumées dans le tableau I.2. Cette structure cubique est constituée de deux groupes d'atomes identiques, appelés A et B. Chaque atome du groupe A est entouré uniquement par des atomes du groupe B, et vice versa. Les groupes d'atomes chargés négativement ( $O^{-2}$ ) et positivement ( $Ni^{+2}$ ) ont une disposition particulière, ressemblant à des cubes empilés [16-17].

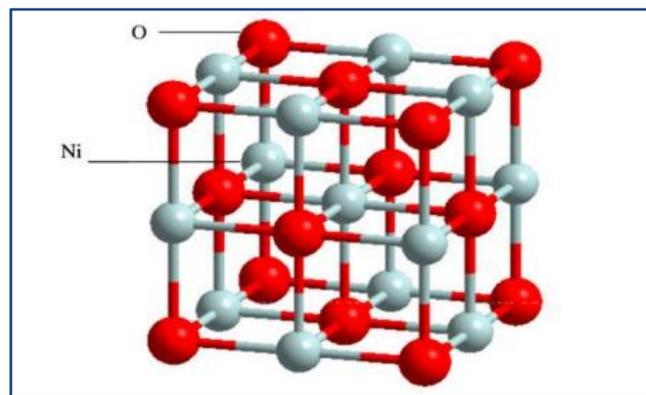


Figure I.4 : La Structure cristallographique d'oxyde de nickel. [18]

Tableau I.2: Propriétés cristallographiques de NiO [19-21].

<b>Structure</b>	Cubique. CFC
<b>Paramètre cristallin(A)</b>	$a = 4.177$ .
<b>Plan</b>	Ni= (0, 0, 1/2), O= (0, 0, 0).
<b>R</b>	( $Ni^{+2}$ ) = 72.0 Pm, ( $O^{-2}$ ) = 140 Pm.
<b>Maille</b>	$a=b=c$ et $\alpha=\beta=\gamma=\pi/2$ .
<b>Réseau</b>	( $Ni^{+2}$ ) : cation, ( $O^{-2}$ ) L'anion.

### I.2.6.2 Propriétés électriques

L'oxyde de nickel est parmi les semi-conducteurs extrinsèques [22], dont type p. D'après les études leur la conductivité varier entre  $10^{-2}$  ( $\Omega\text{cm}$ ) à 500K et  $10^{-1}$  ( $\Omega\text{cm}$ ) à 30K. Le film de NiO sous sa forme stœchiométrique (NiO) est un isolant avec une très forte résistivité à la température ambiante [23]. Le tableau suivant présente des résultats expérimentaux concernant les propriétés électriques de NiO :

**Tableau I.3:** Propriétés électriques de NiO [24-26].

<i>Type de conductivité</i>	P.
<i>Conductivité électrique <math>\sigma</math> (<math>\Omega.cm</math>)<sup>-1</sup></i>	0,1-1.
<i>Mobilité <math>\mu</math> (<math>cm^2 /V.s</math>)</i>	0.1-1.
<i>Coefficient de Hall (<math>cm^3 /C</math>)</i>	5-120.
<i>Densités électroniques <math>N</math> (<math>cm^3</math>)</i>	$10^{18}$ - $10^{19}$
<i>Energie de bande interdite <math>E_g</math> (eV)</i>	3,6 – 4.
<i>Constante diélectrique</i>	11.9

### I.2.6.3 Propriétés optiques

L'oxyde de nickel est un matériau transparent dans le domaine du visible (40 - 80 %) grâce à son large gap, ce qui lui permet d'être classé parmi les oxydes transparents conducteurs (TCO) [27]. En général ce composé a un gap direct de 3,6 à 4 eV, et l'indice de réfraction à 2.33 à des photons d'énergie 2 eV [28-30].

### I.2.6.4 Propriétés physico-chimiques

Dans le tableau I.4 on a regroupé quelques propriétés physicochimiques d'oxyde de nickel.

**Tableau I.4 :** Quelques propriétés physicochimiques d'oxyde de nickel [31-32].

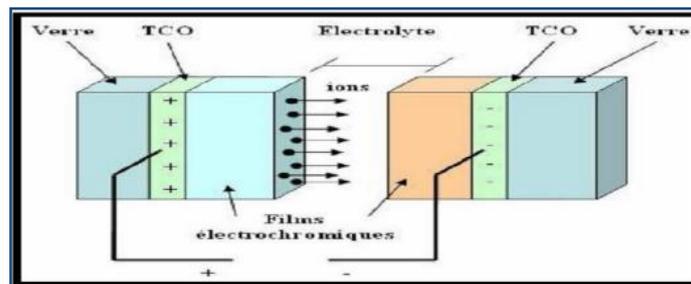
<i>Solubilité</i>	Pratiquement insoluble dans l'eau (1,1mg/l à 20 °C). Se dissout dans les acides et dans l'ammoniaque.
<i>Masse molaire</i>	74,69.
<i>Point de fusion</i>	1955-2090 °C.
<i>Densité</i>	6,6 - 7,45.
<i>Enthalpie de formation à 298k</i>	-240KJ/mole d'atome.
<i>Entropie <math>S^\circ</math> (KJ-1.mol-1)</i>	38.00.
<i>Point d'ébullition (°C)</i>	>2000.
<i>Masse atomique moyen (g)</i>	18

### I.2.7 Domaines d'application des oxydes de nickel

Les propriétés d'oxyde de nickel NiO démontrées précédemment permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications. Dans la suite, on va présenter les principales utilisations de ce matériau.

- **Couches protectrices ou intelligentes**

Dans cette application de TCO de type-p, on utilise des oxydes métalliques, comme le NiO et le WO<sub>3</sub>, pour créer différents types de films. Une vitre électrochromique est constituée de plusieurs couches entre deux plaques de verre. Deux couches de TCO assurent les contacts électriques. Au milieu, une solution d'électrolyte permet aux ions de passer d'une électrode à l'autre. Lorsqu'un courant passe, la première couche électrochromique libère un ion qui se déplace vers l'autre couche via l'électrolyte. Cet ion réagit avec la seconde couche pour devenir absorbant dans le domaine visible. Des chercheurs, dont l'équipe de Granqvist, explorent ce domaine d'application [33-35].



*Figure I.5: Exemple d'une fenêtre électrochromique avec les différentes couches la Composant [33].*

- **Batteries**

En 1902, l'inventeur américain Thomas Edison a créé une batterie célèbre en utilisant des morceaux de fer et de nickel trempés dans une sorte de liquide savonneux. Depuis, beaucoup de gens ont travaillé sur ce type de batteries en suivant son idée. Par exemple, Hongjie Dai et son équipe [34] ont fabriqué une nouvelle batterie en ajoutant du graphène et de minuscules tubes en carbone.

La batterie nickel-hydrure métallique a beaucoup plu car elle dure longtemps et elle stocke beaucoup d'énergie et peut délivrer cette énergie rapidement [35]. Elle utilise un mélange contenant du nickel comme partie positive. La qualité de cette batterie dépend en grande partie de cette partie-là et de comment elle réagit à différents changements.

Les morceaux de nickel sont également utilisés dans les batteries au lithium qui sont très courantes dans les appareils électroniques d'aujourd'hui [36]. Et l'hydroxyde de nickel est très utilisé dans différents types de batteries qui utilisent des produits chimiques pour stocker de l'électricité, comme les batteries nickel-fer, nickel-cadmium, nickel-hydrure métallique et nickel-zinc [37].

- **Cellules solaires à colorant de type p (p-DSSC)**

Dans les cellules solaires de type p, les semi-conducteurs les plus efficaces sont ceux qui permettent aux trous de se déplacer facilement, créant ainsi un fort courant photoélectrique, tout en ayant une bande de valence profonde, ce qui génère des tensions électriques plus élevées. L'oxyde de nickel est prometteur en tant que photocathode dans ces cellules grâce à son large intervalle énergétique ( $>3,6$  eV).

Une cellule solaire de type p comprend une photocathode constituée d'un semi-conducteur de type p, généralement du NiO, déposé sur du verre conducteur, habituellement une couche transparente d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO), et sensibilisé par un colorant. Elle est associée à une contre-électrode, généralement en platine, qui agit comme une anode, et à un électrolyte organique contenant un couple redox qui sépare ces deux électrodes.

Les photons absorbés par le colorant du côté de la photocathode excitent les électrons, les faisant passer d'un état fondamental à un état excité. Les trous ainsi générés sont injectés dans le semi-conducteur p. En parallèle, le colorant est régénéré et retourne à son état fondamental par réduction du médiateur redox. À la contre-électrode, les trous participent à la régénération du médiateur redox. Ce transfert de trous génère un courant et une tension électrique dans le circuit externe [38].

- **Capteurs de gaz**

Un capteur de gaz est un appareil dont au moins une de ses caractéristiques physiques change lorsque l'environnement gazeux autour de lui change. Il existe deux grandes catégories d'oxydes métalliques utilisés comme capteurs de gaz. La première catégorie concerne les types n (conducteurs d'électrons, par exemple SiO<sub>2</sub>). Leur conductivité diminue lorsque la pression partielle d'oxygène augmente. Ils sont largement utilisés dans de nombreux capteurs de gaz car ils sont plus stables et ont des propriétés qui favorisent la chimisorption (un mécanisme important dans ce type de capteurs).

La deuxième catégorie regroupe les types p (conducteurs de trous, par exemple NiO). Leur conductivité augmente avec l'augmentation de la pression partielle d'oxygène. Ils sont connus pour être relativement instables car ils ont tendance à échanger facilement des oxygènes avec l'air. Cependant, les types p sont utilisés dans certaines applications spécifiques, telles que les capteurs d'oxygène à haute température, comme ceux basés sur le NiO [39].

## I.3 Généralité sur le paracétamol

### I.3.1 Définition du paracétamol

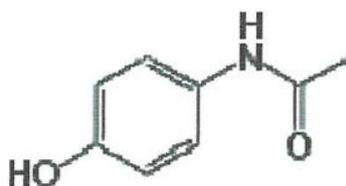
Le paracétamol, également appelé acétaminophène, est un amide aromatique acétylé utilisé en médecine comme analgésique et antipyrétique, ayant des actions similaires à celles de l'aspirine. Il est présent en tant que principe actif dans de nombreux médicaments utilisés pour traiter la fièvre et les douleurs légères à modérées. En raison de ses effets secondaires potentiels, il est essentiel de contrôler la posologie. Un surdosage de paracétamol peut entraîner des dommages irréversibles au foie, pouvant nécessiter une greffe hépatique. Les patients présentant une intoxication au paracétamol doivent être hospitalisés en urgence et recevoir de la N-acétylcystéine, qui est l'antidote du paracétamol [40].



*Figure I.6: Comprimé de paracétamol.*

### I.3.2 Structure et propriétés physico-chimiques

Le paracétamol a été synthétisé pour la première fois par Morse, en réduisant du para-nitrophénol à l'aide de l'étain en milieu acétique c'est le N-acetyl-para-nitrophénol (Figure I.7). Chimiquement, il s'agit de l'hydroxy-1-acétamido-4-benzène (abrégié NAPAP):



*Figure I.7: Formule chimique du paracétamol.*

C'est une molécule appartenant au groupe des anilides, possédant un noyau commun à plusieurs composés à propriétés antipyrétiques et analgésiques.

La molécule est constituée d'un cycle benzénique, substitué par un groupement hydroxyle et par un groupement amide en position para. Le paracétamol ne comporte pas de carbone asymétrique et n'a pas de stéréo-isomère. Un des deux doublets libres de l'atome d'oxygène du groupement hydroxyle, le cycle benzénique, le doublet libre de l'atome d'azote et l'orbitale p du carbone du carbonyle forment un système conjugué (possibilité de mésomérie). Cette conjugaison réduit la basicité des oxygènes et de l'azote et rend le groupement hydroxyle plus acide (comme les phénols) car la délocalisation des charges s'effectue sur un ion phenolate.

La présence de deux groupements activant rend le cycle hautement réactif pour une substitution électrophile aromatique, les substituants étant ortho et para directeurs. Toutes les positions du cycle sont plus ou moins activées de la même manière et il n'y a donc pas de site privilégié dans le cas d'une substitution électrophile [41].

La dénomination commune internationale (DCI) recommandée par l'organisation mondiale de la santé (O.M.S) est « PARACETAMOL » Acétaminophen. Mais au National Formulary 13 (U.S.A):

**Tableau I.5 :** propriétés physico-chimiques du paracétamol

<i>Formule brute</i>	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>
<i>Masse molaire</i>	151.2 g/mol
<i>Point de fusion</i>	168-172°C
<i>Solubilité</i>	
<i>Eau</i>	Assez soluble
<i>Alcool</i>	Facilement soluble
<i>Ether et chloroforme</i>	Très peu soluble

## *Chapitre II : Matériels et méthodes d'étude*

## II.1 Matériels utilisés

### II.1.1 Chaîne électrochimique de mesure

Pour toutes les études expérimentales, une chaîne de mesure électrochimique a été employée, spécifiquement le VersaStat 3 de la marque Princeton Applied Research, contrôlé par le logiciel VersaStudio.



*Figure II.1: Versastat 3.*

Le dispositif électrochimique utilisé pour créer et analyser des films d'oxydes de nickel est présenté dans le schéma ci-dessous :



*Figure II.2: Montage électrochimique.*

### II.1.2 Cellule de mesure

La cellule d'électrolyse utilisée est une configuration standard à trois électrodes. Elle comprend une électrode de référence au calomel saturé, une électrode auxiliaire en platine

(aussi appelée contre-électrode) et une électrode de travail qui représente le substrat. Toutes les expériences électrochimiques sont menées dans une cellule en verre à double paroi d'une capacité de 150 ml. Le contrôle de la température est assuré grâce à la circulation d'eau dans la cellule, permettant ainsi de maintenir une température constante à l'aide d'un bain thermostaté.



*Figure II.3 : Cellule électrochimique.*

### **II.1.3 Les électrodes**

#### **a) Electrode de travail**

L'électrode de travail constitue l'élément central de tous les systèmes voltammétriques, étant la surface où se déroulent toutes les réactions de transfert d'électrons, qu'il s'agisse d'oxydation ou de réduction. Dans le cadre du processus d'électrodéposition du dioxyde de nickel, On a opté pour une électrode en graphite d'une surface de  $0,13 \text{ cm}^2$ . Pour garantir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail est soumise à un polissage mécanique à l'aide de papier abrasif au carbure de silicium (SiC) 1200/4000. Une fois polie, l'électrode est soigneusement rincée à l'eau distillée avant chaque essai.



*Figure II.4 : Electrode de travail en graphite.*

## b) Electrode de référence

L'électrode de référence possède un potentiel constant et connu, par rapport auquel un potentiel est appliqué à l'électrode de travail. Les résultats des mesures électrochimiques sont exprimés par rapport à cette électrode. L'électrode de référence choisie est une électrode au calomel saturée composée de mercure métallique (Hg) en contact avec du calomel  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (s) en équilibre avec une solution de KCl saturée (ECS : Hg/  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ /KCl de potentiel à 0,244 V/ENH à 25°C), de marque Radiomètre.



*Figure II.5 : Electrode de référence.*

## c) Electrode auxiliaire

L'électrode auxiliaire, également appelée contre-électrode, assure la circulation du courant en établissant un circuit fermé avec l'électrode de travail (ET) et la solution, permettant ainsi le passage d'un courant d'intensité  $I$ , désigné comme le circuit de mesure. Positionnée par rapport à l'électrode de travail de manière à favoriser une distribution optimale du courant, la contre-électrode contribue à obtenir un dépôt uniforme. On a utilisé une plaque de platine inerte de 8 mm de côté, du type XM 140, de la marque Radiometer Analytical.



*Figure II.6 : Contre électrode en platine (XM 140, Radiometer).*

#### II.1.4 Bain thermostaté

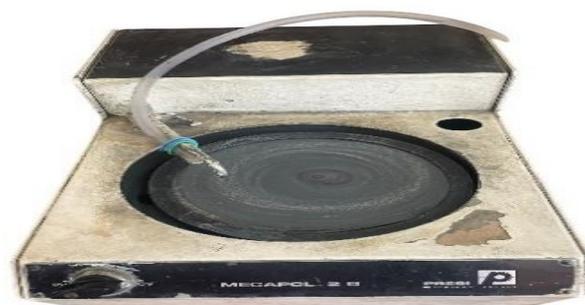
Dans le bac du bain thermostaté, l'eau est chauffée de manière constante à l'aide d'un serpentin, une résistance électrique, comme illustré dans la Figure II.7. Cette température constante est maintenue grâce à un régulateur de température. Un liquide caloporteur (Un caloporteur est simplement un liquide ou un gaz utilisé pour transporter la chaleur d'un endroit à un autre dans un système de chauffage ou de refroidissement) circule entre les parois de la cellule grâce à une pompe. Le bain thermostaté utilisé pour cette étude est le Fisher Scientific Polystat 24.



*Figure II.7 : Bain thermostaté.*

#### II.1.5 Polisseuse:

Pour obtenir une bonne expérience, il faut effectuer un polissage mécanique qui consiste à frotter l'échantillon en utilisant du papier abrasif à différentes granulométries : P600, P1200, P2000 (dans notre travail, nous avons utilisé P1200). Ensuite, il faut rincer à l'eau distillée et sécher à l'air pour éviter un échauffement de l'échantillon lors de son polissage sur l'abrasif.



*Figure II.8 : polisseuse.*

## II.1.6 Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés dans ce travail ainsi que leur marque sont indiqués dans le tableau II.1.

**Tableau II.1** : Caractéristiques des produits chimiques utilisés.

<i>Produit</i>	<i>Formule</i>	<i>Marque</i>	<i>Pureté</i>
Sulfate de nickel	NiSO <sub>4</sub>	MERCK	98%
Acide borique	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	MERCK	99,99%
Hydroxyde de sodium	NaOH	BIOCHEM	98 %
Kaliumdihydrogenphosphat	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	MERCK	99,5 %
di-Sodium hydrogenphosphate anhydrous	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	FLUKA	99 %
Paracétamol	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	SANOFI	98,6%

L'acide borique est utilisé comme électrolyte support afin d'assurer la conductivité du milieu, et du sulfate de nickel pour introduire des ions de nickel (Ni<sup>2+</sup>). Ces ions subissent une réduction cathodique qui conduit à la création d'un film métallique de nickel. Pour favoriser la formation d'un film d'oxyde de nickel, on a utilisé l'hydroxyde de sodium avec un pH de 12,07.

## II.1.7 Température de la solution

Toutes les mesures électrochimiques ont été effectuées à une température de 25°C.

## II.2 Techniques d'analyses

Les principales techniques d'analyse utilisées dans ce travail comprennent :

- Des techniques d'électrochimie pour déterminer les caractéristiques électrochimiques des réactions interfaciales telles que le potentiel libre, la voltammétrie cyclique et la chronopotentiométrie.
- Une technique physique, la diffraction des rayons X (DRX), pour caractériser les différents dépôts obtenus.

### II.2.1 Le potentiel libre (potentiel en circuit ouvert)

Cette méthode nous permet de suivre l'évolution du potentiel de l'interface entre le métal et l'électrolyte au fil du temps, en laissant le circuit ouvert par rapport à une électrode de référence. Le potentiel libre, également connu sous le nom de potentiel d'abandon, est obtenu à partir de la courbe représentant la variation du potentiel en fonction du temps. Il s'agit là de la grandeur électrochimique la plus aisément accessible et représente un outil de caractérisation très puissant. En effet, c'est la seule mesure électrochimique qui ne perturbe pas l'état du

système étudié, en accord avec les principes de la thermodynamique, puisque toute interface électrochimique possède un potentiel en circuit ouvert.

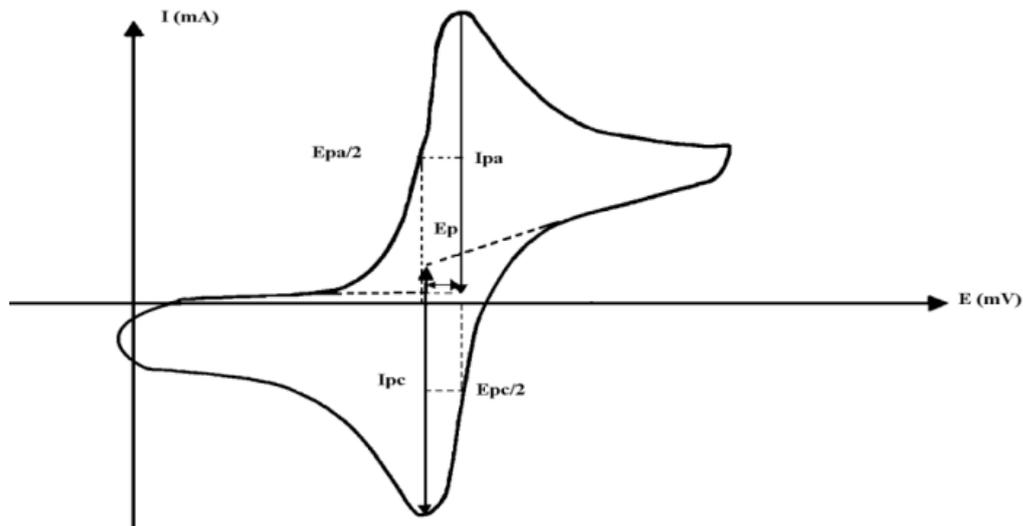
Ce potentiel libre peut se présenter sous deux formes :

- Un potentiel d'équilibre, lorsque les formes oxydées et réduites coexistent à l'interface, calculé selon l'équation de Nernst.
- Un potentiel mixte, si les formes oxydées et réduites appartiennent à deux couples rédox différents. Dans ce cas, il est calculé en fonction de l'état stationnaire de la réaction de transfert de charge, dépendant des potentiels standards des deux couples impliqués dans le processus interfacial ainsi que des courants d'échange des courbes intensité-potentiel de l'oxydant et du réducteur.

## **II.2.2 Voltammétrie cyclique**

La voltammétrie cyclique représente l'une des techniques électrochimiques les plus couramment utilisées dans la recherche, en raison de sa capacité à fournir rapidement des informations cinétiques sur le système étudié, qu'il soit réversible, quasi réversible ou irréversible. Cette méthode implique :

- L'application d'un balayage de potentiel à l'électrode de travail, débutant à partir du potentiel initial ( $E_i$ ) jusqu'au potentiel final ( $E_f$ ), suivi d'un balayage retour vers le potentiel initial.
- L'enregistrement de la réponse en courant pour chaque incrément de potentiel. Le potentiel imposé à l'interface métal/solution varie linéairement en fonction du temps (rampes de potentiel). Le potentiel appliqué est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail, tandis que le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode.



**Figure II.9 :** Voltampérogramme cyclique et ses grandeurs caractéristiques.

Avec

$I_{pa}$ ,  $I_{pc}$  : courant de pic anodique et cathodique respectivement.

$E_{pa}$ ,  $E_{pc}$  : Potentiels de pic anodique et cathodique respectivement.

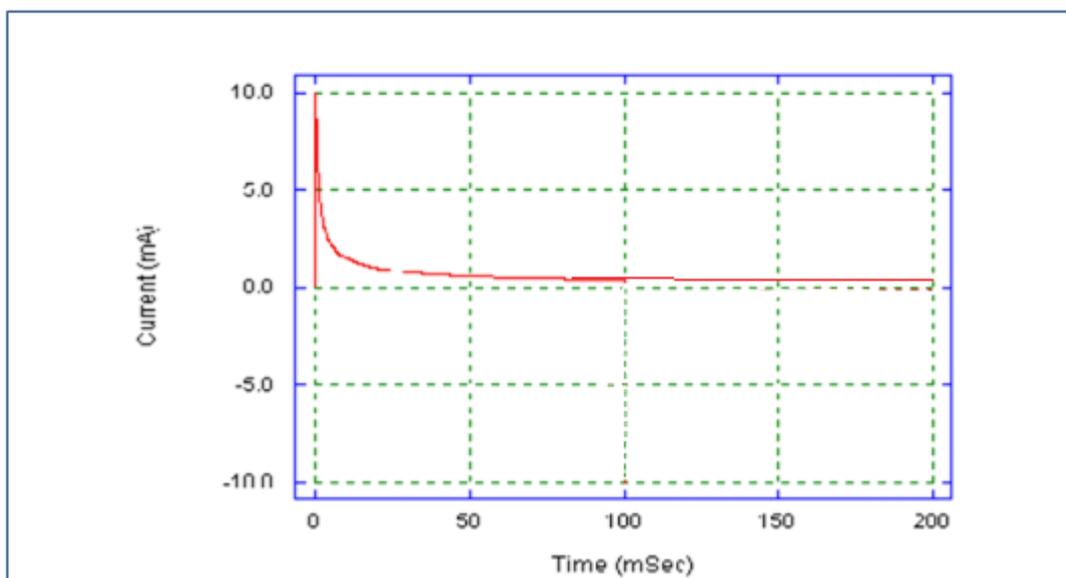
$E_{pa}/2$ ,  $E_{pc}/2$  : Les potentiels à mi- hauteur des pics anodiques et cathodiques respectivement.

$\Delta E_p$  : Différence de potentiel entre  $E_{pa}$  et  $E_{pc}$ .

### II.2.3 Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une technique électrochimique qui implique l'application d'un potentiel constant sur l'électrode de travail immergée dans une solution, suivie de l'enregistrement de la variation de courant au cours du temps [42].

Comme illustré sur la Figure II.10 ci-dessous, voici un exemple de chronoampérométrie [42].



**Figure II.10 :** Evolution du courant en fonction du temps à potentiel  $E$  constant.

L'aire sous la courbe  $I = f(t)$  représente la quantité totale d'électricité  $Q$  passant à travers l'interface. Cette charge, exprimée en coulombs, est liée à la quantité d'espèces consommées au cours de l'électrolyse.

$$Q = \int_0^t I(t) dt \quad (II. 1)$$

Selon la loi de Faraday, la charge est également liée à la quantité d'espèces oxydées ou réduites. Ainsi, la chronoampérométrie ou coulométrie permet d'estimer la quantité totale d'espèces consommées au cours de l'électrolyse.

## II.2.4 Chronopotentiometrie

La méthode de la chronopotentiométrie à courant constant est une technique utilisée pour étudier les systèmes électrochimiques. Elle implique l'application d'un courant constant, tout en mesurant l'évolution temporelle du potentiel d'une des électrodes [43].

## II.2.5 Spectroscopie d'impédance électrochimique

### II.2.5.1 Principe de fonctionnement

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique puissante appliquée pour étudier les systèmes difficiles et complexes [44]. Cette méthode consiste à introduire une perturbation sous la forme d'un signal électrique alternatif (sinusoïdal) de faible amplitude (quelques millivolts) et à analyser la réponse du système électrochimique à cette perturbation de l'état stationnaire. Effectivement, elle offre la possibilité de distinguer les

différents processus pouvant survenir dans la cellule électrochimique : les réactions rapides (transfert de charges) se manifestent dans la gamme des hautes fréquences, tandis que les processus plus lents (diffusion, adsorption) sont observables aux basses fréquences [45].

Dans cette étude, la spectroscopie d'impédance électrochimique a été réalisée selon une configuration à trois électrodes en utilisant un potentiostat/galvanostat de marque VersaStat 3 relié à un ordinateur, équipé d'un analyseur de fréquence et contrôlé par le logiciel VersaStudio. Les mesures ont été effectuées au potentiel d'équilibre avec un signal sinusoïdal de 10 mV d'amplitude, dans une gamme de fréquences de 100 kHz à 10 MHz [46-51].

Traditionnellement, les spectres d'impédance sont représentés dans le plan complexe en utilisant leur partie réelle et imaginaire dans le diagramme de Nyquist, ou en utilisant leur module  $Z$  et leur phase en fonction de la fréquence dans le diagramme de Bode. Ensuite, l'impédance est représentée par un circuit électrique équivalent. Ces circuits sont utiles pour identifier les caractéristiques de l'interface étudiée, telles que la résistance de la solution  $R_s$ , la résistance de polarisation  $R_p$ , la capacité de double couche  $C_{dl}$ , etc [52].

### II.2.5.2 Réponse d'une électrode à une perturbation sinusoïdale du potentiel

La méthode d'impédance consiste à imposer une perturbation sinusoïdale en potentiel à l'électrode de travail et à mesurer la réponse en courant traversant l'électrode, également sinusoïdale [53]. Le signal perturbateur est de la forme suivante :

$$\Delta E(t) = |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (II. 2)$$

Le courant induit est ainsi de forme sinusoïdale déphasé d'un angle

$\varphi$  par rapport au potentiel :

$$\Delta I(t) = |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi) \quad (II. 3)$$

Avec

$\omega = 2\pi f$  : pulsation du signal en rad/s où  $f$  désigne la fréquence en Hz.

$|\Delta E|$ : Amplitude de la tension sinusoïdale

$|\Delta I|$ : Amplitude du courant sinusoïdal

$\varphi$ : Déphasage par rapport au signal d'entrée

### II.2.5.3 Représentation graphique de l'impédance

L'impédance est représentée dans un diagramme de Nyquist. Dans le plan de Nyquist (Figure II.11), l'abscisse correspond à la partie réelle de l'impédance  $Z(\omega)$  et l'ordonnée à sa partie imaginaire. La représentation de Nyquist permet de voir les différentes boucles et droites du diagramme de l'impédance [54, 55].

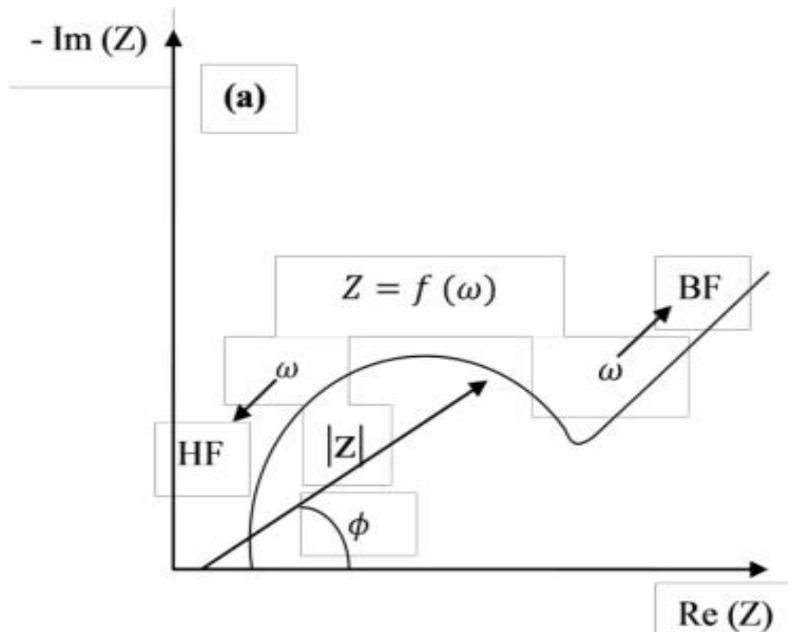


Figure II.11 : Diagramme de Nyquist.

### II.2.6 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode très utilisée pour examiner les matériaux cristallins. Cette technique utilise des rayons X pour interagir avec les atomes dans un échantillon. Grâce à cela, on peut découvrir la structure cristalline des matériaux, y compris comment les atomes sont arrangés, la distance entre eux, et même la taille et la forme des différentes parties du matériau [54-55].

Dans notre étude, le matériel utilisé est un diffractomètre de marque PANalytical, modèle Empyrean (Figure II.12).



*Figure II.12 : Diffractomètre des rayons X PANalyticalEmpyrean.*

### II.2.6.1 Principe

Dans la gamme d'énergie et de longueur d'onde des photons X, l'interaction de ces rayons avec la matière permet de mettre en évidence diverses propriétés structurales, allant de l'échelle atomique à l'échelle macroscopique. Cette interaction se produit dans certaines conditions géométriques et physiques, décrites par la loi de Bragg. Selon cette loi, un plan cristallin du réseau (représenté par une famille de plans d'indice de Miller (hkl)) diffracte dans la direction  $2\theta$  par rapport au faisceau incident de rayons X, avec une distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$  [56].

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = m \cdot \lambda \quad (II. 4)$$

Avec

$d_{hkl}$  : La distance inter-réticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller ( $h$ ,  $k$ ,  $l$ );

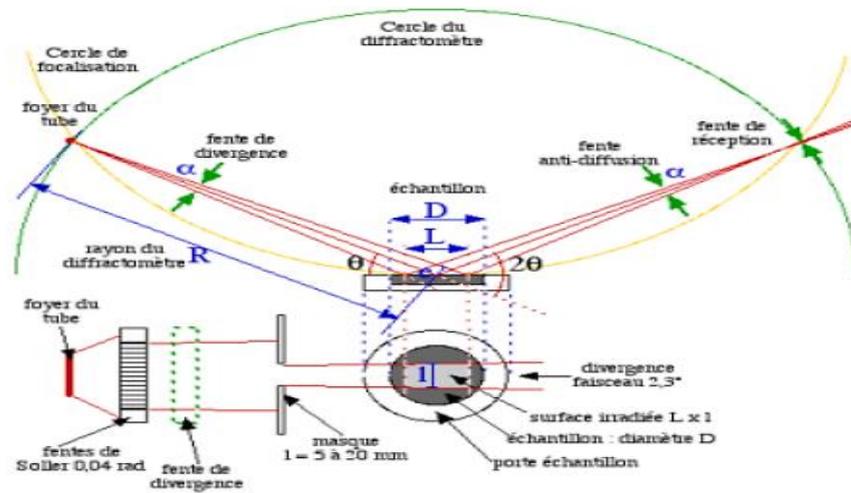
$\theta$  : Représente l'angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié ;

$m$  : L'ordre de la diffraction ;

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

Cette technique implique l'irradiation d'un échantillon avec un faisceau de rayons X à un angle  $\theta$ , suivi de la mesure de l'intensité diffractée en fonction de l'angle  $2\theta$ . En raison de la similarité d'énergie entre les photons X et les électrons des couches internes des atomes, l'effet photoélectrique permet de déterminer la composition des atomes constitutifs du matériau examiné. Les intensités diffractées, influencées par plusieurs facteurs lors du balayage d'un faisceau monochromatique sur le cristal, permettent d'analyser quantitativement la composition structurale de l'échantillon (phases cristallines, défauts, etc.) ainsi que sa texture cristallographique (orientation préférentielle, taille de grains, etc.). Cette technique fournit des

informations sur la taille et l'orientation des cristaux, permettant de distinguer les produits amorphes des produits cristallisés.



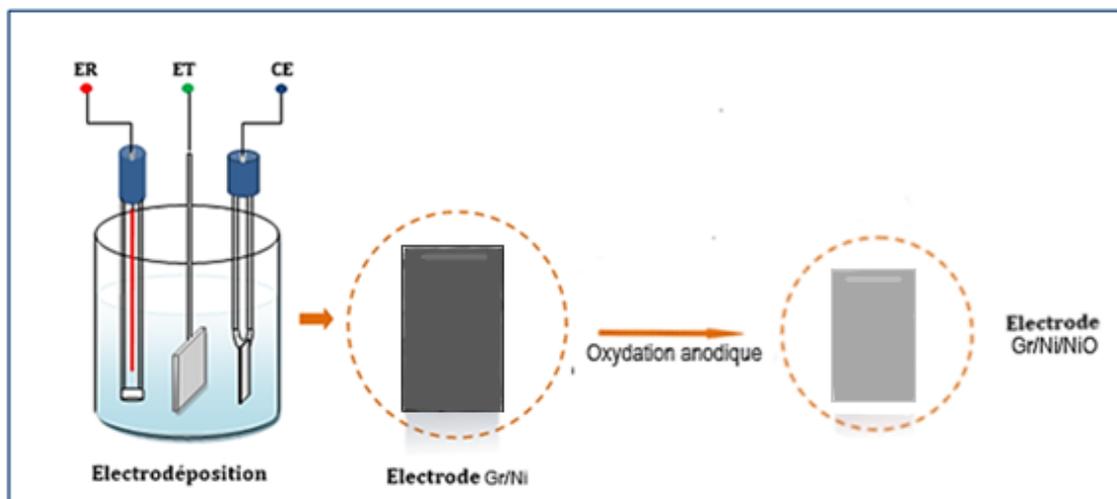
*Figure II.13 : Principe du diffractomètre des rayons X (DRX).*

## *Chapitre III : Résultats expérimentaux*

### III. Introduction

Récemment l'oxyde de nickel a été identifié comme un électrocatalyseur extrêmement efficace pour la détection de certains composés (Glucose, éthanol, hydrazine, acide urique, peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ), acide ascorbique (vitamine C) [57-62], ...). Dans cette partie, nous étudions la formation électrochimique de l'oxyde de nickel NiO sur une électrode de graphite en deux étapes. En premier lieu l'électrodéposition d'un film métallique de nickel par réduction cathodique dans une solution de sulfate de nickel et d'un électrolyte support d'acide borique. En second lieu le film de nickel métallique a été converti en dioxyde de nickel par oxydation anodique dans une solution basique d'hydroxyde de sodium.

La deuxième partie de ce chapitre est dédiée à la caractérisation électrochimique et physique par comparaison des potentiels libres, des diagrammes d'impédance électrochimique et DRX de l'électrode avant et après sa modification. Dans la troisième partie, nous présentons les résultats de l'activité électrocatalytique de l'électrode élaborée par voie électrochimique vis-à-vis de la détection du paracétamol.



*Figure III.1 : Schéma récapitulatif de l'électrodéposition d'oxyde de nickel sur un substrat en graphite.*

#### III.1 Electrodéposition d'oxyde de nickel sur une électrode de graphite

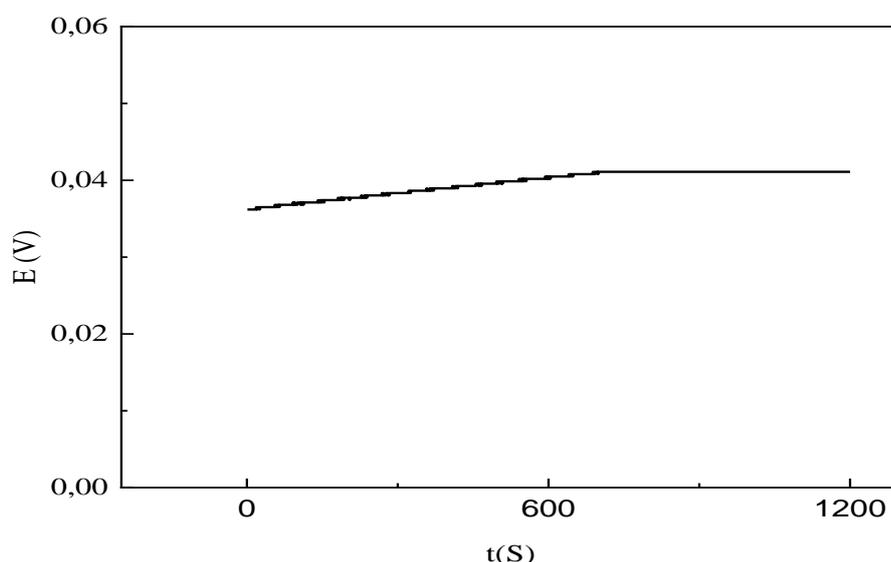
##### III.1.1 Elaboration d'un film métallique de nickel sur une électrode de graphite

Dans cette partie, nous présentons les résultats de l'élaboration par voie électrochimique d'un film métallique de nickel sur une électrode de graphite. Différentes méthodes électrochimiques telles que la voltammétrie cyclique, la chronoampérométrie ont été utilisées.

Cette étude a permis d'abord de suivre la formation d'une couche mince de nickel sur une électrode de graphite à partir d'une solution de  $\text{NiSO}_4$ .

### III.1.1.1 Potentiel libre

Dans le but de déterminer le potentiel libre de l'électrode de carbone graphite, une courbe de potentiel à circuit ouvert en fonction du temps est enregistrée pendant vingt minutes dans une solution aqueuse de  $\text{NiSO}_4$  ( $0.01 \text{ mol L}^{-1}$ ) +  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ( $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ) de  $\text{pH}=5.5$  à  $25^\circ\text{C}$ .

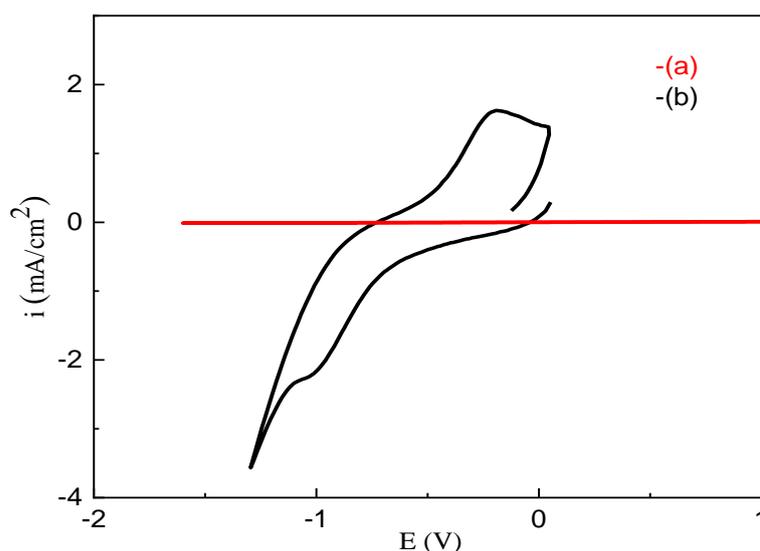


**Figure III.2:** Variation du potentiel libre en fonction du temps de l'électrode de carbone graphite immergée dans  $\text{NiSO}_4$  ( $0.01 \text{ mol L}^{-1}$ ) +  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ( $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ).

La figure III.2 montre que le potentiel de l'interface  $\text{Gr}/\text{NiSO}_4$  ( $0.01 \text{ mol.L}^{-1}$ ) dans  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  se stabilise à  $0.040 \text{ V/ECS}$  ( $0.284 \text{ V/ENH}$ ) après douze minutes d'immersion à circuit ouvert.

### III.1.1.2 Voltammétrie cyclique

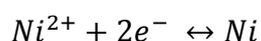
Afin de délimiter l'intervalle de potentiel du dépôt de nickel sur le graphite, nous avons effectué une étude préliminaire par voltammétrie cyclique Figure III.3 dans une solution aqueuse de d'acide borique  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  seul et dans une solution de sulfate de nickel  $\text{NiSO}_4$   $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ . Le balayage du potentiel a été effectué dans le sens cathodique allant de  $0.05$  à  $-1.29 \text{ V/ECS}$  sur une électrode de graphite de surface  $0.13 \text{ cm}^2$ , à une vitesse de balayage de  $50 \text{ mV/s}$  et à une température de  $25^\circ\text{C}$ .



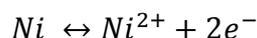
**Figure III.3:** Voltammogrammes cycliques de : (a) :  $H_3BO_3$  ( $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ) seul (b) :  $NiSO_4$  ( $0.01 \text{ mol L}^{-1}$  +  $H_3BO_3$   $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ).

Le voltammogramme cyclique de  $H_3BO_3$   $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  ne montre aucun pic d'oxydation ni de réduction sur le graphite dans l'intervalle de potentiel exploré ; le domaine de stabilité de l'électrolyte support utilisé dégage une fenêtre électrochimique suffisante ( $0.05$  à  $-1.29\text{V}$ ) pour étudier le comportement électrochimique du nickel sur le graphite.

La courbe (b) de figure III.2 est relative à  $H_3BO_3$   $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $NiSO_4$   $0.01 \text{ mol L}^{-1}$  ; elle présente un pic cathodique à  $-1.05 \text{ V/ECS}$  correspondant à la réduction des ions nickel (II) en Ni métallique sur le graphite selon l'équation suivante :



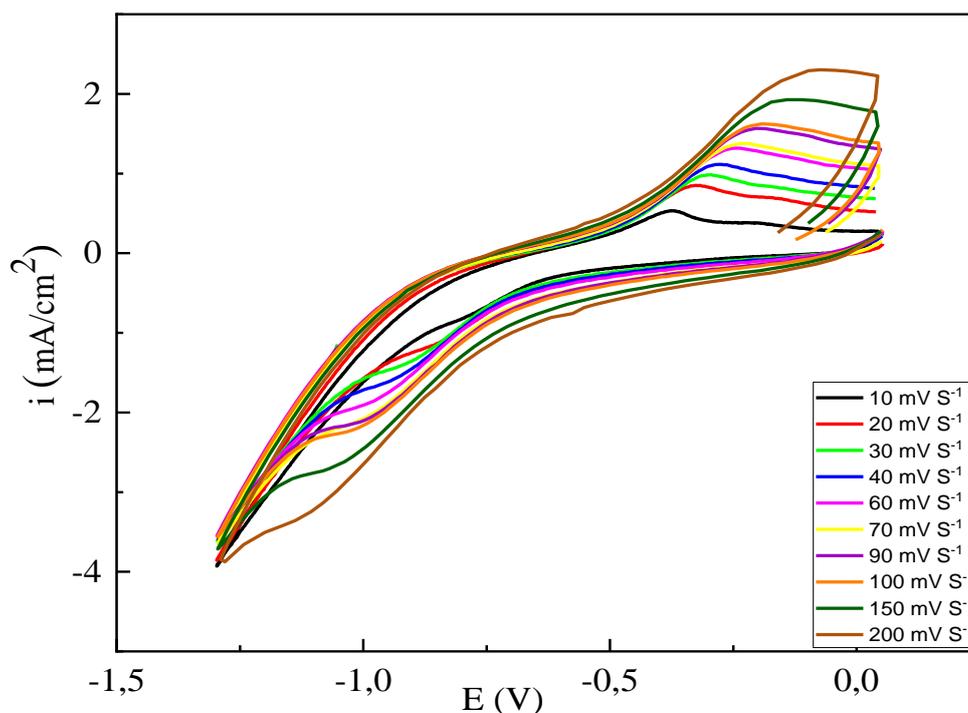
De plus, lors du balayage anodique, on observe un pic anodique à  $-0.19\text{V/ECS}$ , qui correspond à l'oxydation de nickel déposé sur le graphite, comme indiqué par l'équation suivante :



En outre, nous constatons que le système étudié présente une cinétique lente, ce qui se traduit par un écart significatif entre les pics anodique et cathodique ( $\Delta E_p = E_a - E_c = 860 \text{ mV}$ ), très supérieurs à  $(58/n) \text{ mV}$ , valeur caractéristique des systèmes rapides.

### III.1.1.3 Influence de la vitesse de balayage

Pour étudier l'impact de la vitesse de balayage du potentiel, des voltammogrammes cycliques ont été effectués dans des conditions similaires à celles précédemment décrites, à l'exception des vitesses de balayage du potentiel qui ont été ajustées à 10, 20, 25, 30, 40, 60, 70, 80, 90, 100, 150 et 200  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Le balayage du potentiel a été réalisé dans le sens cathodique, allant de -0.1 V à -1.3 V. Les résultats des voltammogrammes sont illustrés dans la figure III.4.



**Figure III.4:** Voltampérogrammes cycliques obtenus dans  $\text{NiSO}_4$  ( $0.01 \text{ mol L}^{-1}$ ) +  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ( $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ),  $25^\circ\text{C}$  pour différentes vitesses de balayage.

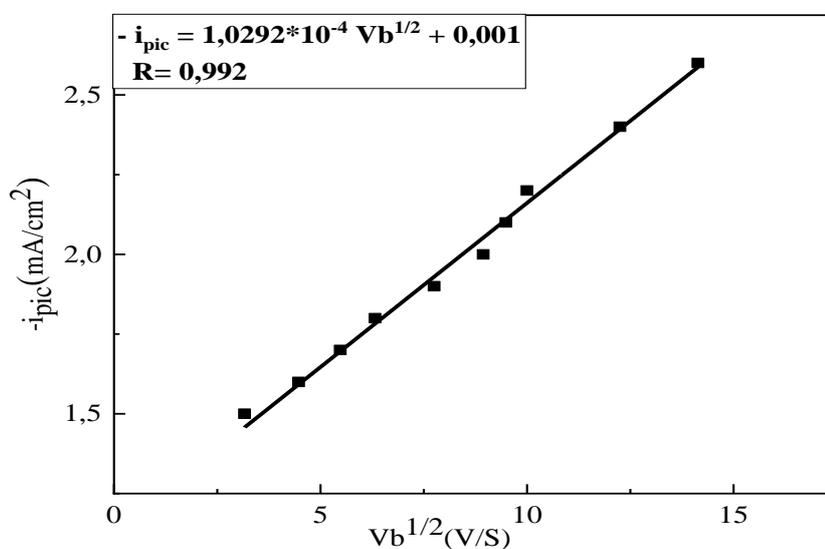
L'ensemble des courbes de la figure III.4 montrent des pics cathodiques caractéristiques de la réduction des ions nickel. On constate une augmentation des courants des pics cathodiques (en valeur absolue) ainsi que leur déplacement vers des potentiels de plus en plus négatifs avec l'augmentation de la vitesse de balayage du potentiel. Il est également observé une augmentation des courants des pics anodiques et leur évolution vers des potentiels de plus en plus positifs lorsque la vitesse augmente.

Les valeurs des courants des pics cathodiques, notés  $i_{\text{pic}}$ , sont répertoriées dans le tableau III.1.

**Tableau III.1:** Valeurs des courants de pics obtenues pour différentes vitesses de balayage du potentiel.

<b><math>Vb</math> (mV/S)</b>	10	20	30	40	60	70	90	100	150	200
<b><math>Vb^{1/2}</math> (mV/S)</b>	3.16	4.47	5.48	6.32	7.75	8.37	9.49	10	12.25	14.14
<b><math>-i_{pic}</math> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0	2.1	2.2	2.4	2.6

Ensuite, nous représentons graphiquement la variation du courant des pics cathodiques en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage, tel qu'illustré dans la figure III.5.

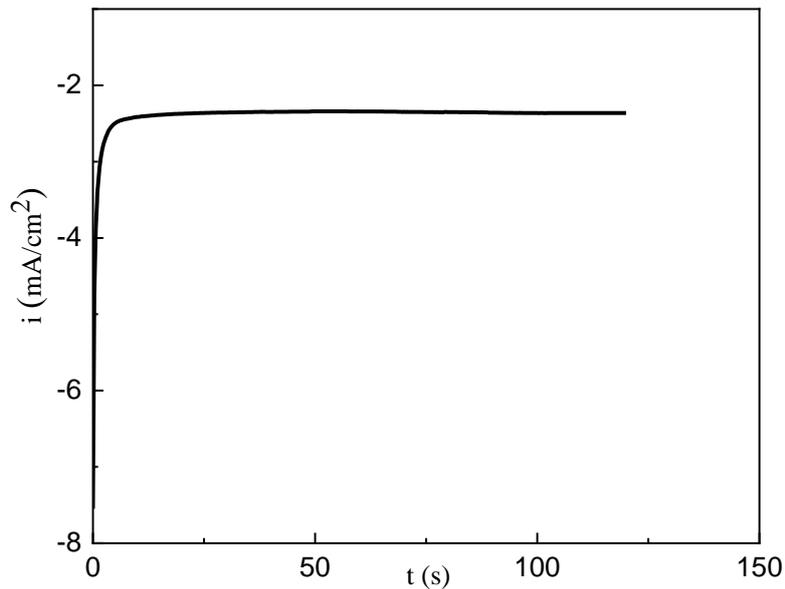


**Figure III.5 :** La variation du courant des pics de réduction en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel.

La figure III.5 montre que le courant des pics cathodiques varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage, avec un coefficient de corrélation égale à 0.992, ce qui indique que le processus de réduction Ni (II)/Ni est contrôlé par un processus de diffusion.

#### III.1.1.4 Dépôt de Ni métallique par chronoampérométrie

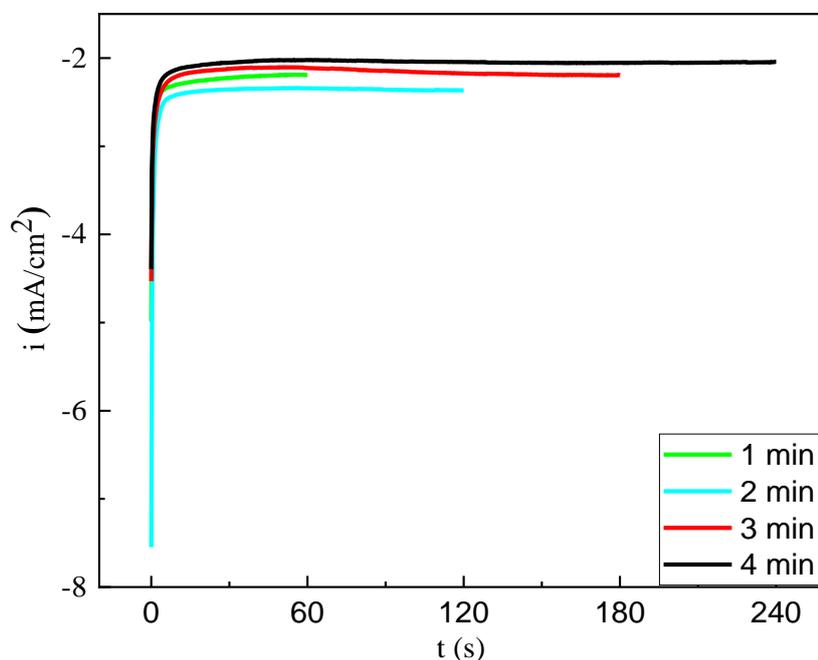
L'électrodéposition de ce film se fait par une réduction cathodique qui consiste à réduire les ions  $\text{Ni}^{2+}$  provenant du sulfate de nickel en Ni et à les déposer sur la surface de l'électrode de graphite. Cette couche peut être élaborée par voie électrochimique en utilisant la chronoampérométrie qui consiste à suivre l'évolution du courant en fonction du temps lorsque le système est soumis à un échelon de potentiel.



**Figure III.6 :** Chronoampérogramme à potentiel de pic  $E = -1.05$  V pendant 120 sec dans une solution de  $\text{NiSO}_4$  ( $0.01 \text{ mol L}^{-1}$ ) +  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ( $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ).

Cette figure montre que l'intensité du courant, en valeur absolue, diminue rapidement dès les premiers instants du dépôt et continue à décroître lentement jusqu'à  $t = 17$  s. Ensuite, l'intensité du courant se stabilise à une valeur quasiment constante d'environ -2 mA. La décroissance rapide initiale de l'intensité du courant au cours de la première seconde est due à la formation des premiers germes de nickel métallique sur le graphite. La diminution lente du courant est causée par le recouvrement progressif de la surface du graphite par le nickel, réduisant progressivement la surface libre du graphite. Une fois que l'électrode de graphite est totalement recouverte par le film de nickel, le courant devient constant qui indique que le système a atteint un état stationnaire. Un dépôt gris de nickel métallique est visible à l'œil nu sur l'électrode en graphite.

Dans le but de déterminer la quantité d'électricité consommée, la masse de nickel déposé sur l'électrode de graphite et son épaisseur pendant la réaction interfaciale, on a effectué des films de nickel pendant 1, 2, 3 et 4 min dans la même solution, et avec le même potentiel -1.05V, après chaque expérience, cette électrode est retirée polie et rincée par l'eau distillée, les courbes obtenues sont présentées dans la figure III.7.



**Figure III.7 :** Chronoampérogrammes de films de nickel déposés sur le graphite enregistrés à  $E = -1.05 \text{ V}$  dans  $\text{NiSO}_4$  ( $0.01 \text{ mol L}^{-1}$ ) dans une solution de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ( $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ).

Le logiciel VersaStudio est utilisé pour intégrer les chronoampérogrammes obtenus lors de la réduction de Nickel, permettant ainsi de calculer la quantité d'électricité consommée pendant la formation d'un film métallique de nickel. Les valeurs de la quantité de charge, de la masse de nickel déposée et celles de l'épaisseur des films métalliques sont représentées dans le tableau III.2

**Tableau III.2 :** Paramètres extraits des chronoampérogrammes.

<i>Le temps (S)</i>	60	120	180	240
<i>Quantité d'électricité consommée</i> <i>Q (mC)</i>	18.203	33.879	51.610	76.716
<i>La masse déposée (mg)</i>	0.024791	0.046142	0.070291	0.104484
<i>Epaisseur (cm)</i>	0.020	0.0397	0.060	0.0897

Pour déterminer la quantité de charge électrique nécessaire à la formation du film de nickel et calculer ensuite l'épaisseur de la couche, nous intégrons les chronoampérogrammes  $i = f(t)$  obtenus lors de  $\text{Ni}^{2+}$  en nickel (Ni) la réduction de à l'aide du logiciel VersaStudio.

Les résultats obtenus dans le tableau III.2 montrent que l'augmentation de la durée du traitement est directement proportionnelle à l'épaisseur du film métallique de nickel qui se forme sur le graphite.

### **III.1.2 Elaboration d'un film d'oxyde de nickel NiO sur une électrode de graphite modifié par un film métallique de nickel**

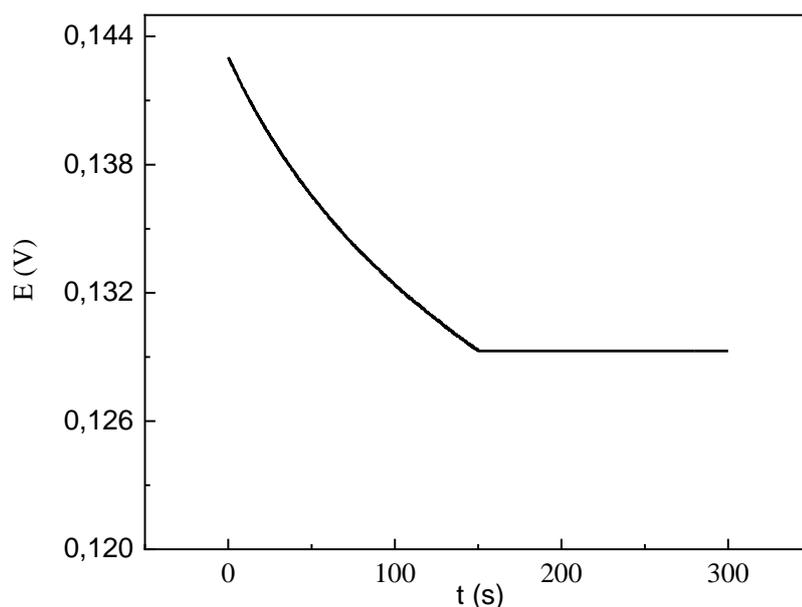
Le dépôt des films minces d'oxydes métalliques est généralement réalisé en utilisant des réactions cathodiques [63,64], une oxydation anodique de l'électrode métallique [65,66], afin de former des revêtements d'oxydes.

#### **III.1.2.1 Formation de film d'oxyde de nickel NiO dans NaOH 0.1 M**

Après avoir formé le film métallique à partir d'une solution de  $\text{NiSO}_4$  ( $0.01 \text{ mol.L}^{-1}$ ) +  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ( $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) (trois minutes de dépôt), l'électrode est retirée de la cellule, rincée à l'eau distillée, puis immédiatement plongée dans une autre cellule contenant une solution d'hydroxyde de sodium ( $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) de  $\text{pH} = 12.07$ .

##### **III.1.2.1.1 Potentiel libre**

Dans le but de déterminer le potentiel libre de l'électrode de graphite modifiée par un film métallique de nickel, une courbe de potentiel en fonction du temps à circuit ouvert est enregistrée pendant cinq minutes dans une solution d'hydroxyde de sodium ( $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ) de  $\text{pH} = 12.07$  à  $25^\circ\text{C}$ .

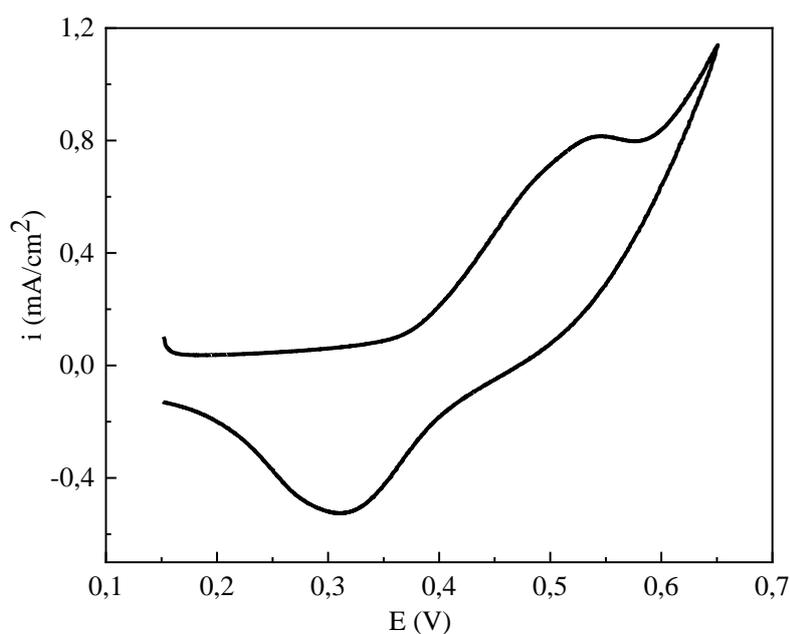


**Figure III.8 :** Variation du potentiel libre en fonction du temps du film métallique dans  $\text{NaOH}$  ( $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ).

La figure III.8 montre que le potentiel du film métallique dans une solution de  $\text{NaOH}$  ( $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ) atteint une stabilité à  $0.13\text{V/ECS}$  après 150s d'immersion à circuit ouvert.

#### III.1.2.1.1 Voltammétrie cyclique

Pour identifier les diverses réactions interfaciales de transfert d'électrons qui peuvent se produire à l'interface  $\text{Ni/NaOH}$  ( $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ) de  $\text{pH} = 12.07$  à  $25^\circ\text{C}$ , une voltammétrie cyclique a été réalisée dans le sens anodique dans une plage de potentiel allant de  $0.15 \text{ V}$  à  $0.65 \text{ V}$  vs SCE, à une vitesse de  $50 \text{ mV/s}$ .

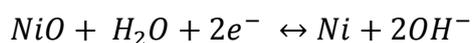


**Figure III.9 :** Voltammogramme cyclique de Gr/Ni dans NaOH (0.1 mol L<sup>-1</sup>).

La figure III.9 montre l'apparition d'un pic anodique à 0.52V/ ECS qui correspond à l'oxydation anodique du Ni en NiO métallique déjà déposé à la surface de graphite selon l'équation suivante [62-66] :

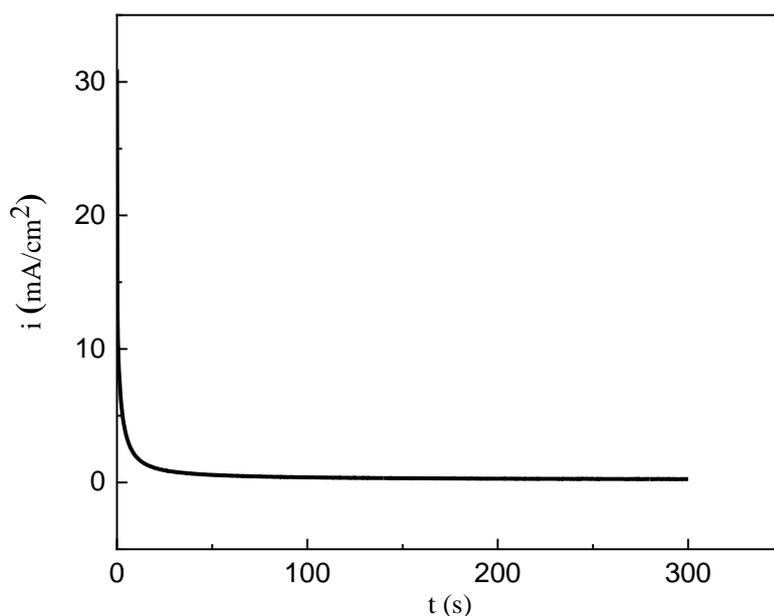


Et un pic cathodique à 0.3 V/ECS qui correspond à la réduction cathodique du NiO en Ni selon l'équation suivante :



#### III.1.2.1.1 Chronoampérométrie

En analysant les résultats du voltammogramme de la figure III.9, nous avons déterminé le potentiel optimal pour oxyder le film métallique de nickel. Le chronoampérogramme a été enregistré dans une solution de NaOH 0.1mol.L<sup>-1</sup> et à 25 °C, afin d'oxyder la couche de nickel métallique en oxyde de nickel à un potentiel de 0.52 V/ECS.



**Figure III.10 :** Courbe chronoampérométrique d'électrodéposition d'oxyde de nickel sur l'électrode de travail (carbone graphite) dans NaOH ; 25°C.

La figure III.10 montre qu'en appliquant un potentiel de 0.52 V/ECS à l'électrode de travail, l'intensité du courant atteint une valeur maximale ( $i_0 = 30$  mA). Par la suite, le courant décroît rapidement pendant les dix premières secondes, puis plus lentement entre 10 et 30 secondes. Ensuite, jusqu'à la fin de l'expérience, l'intensité du courant se stabilise à une valeur stationnaire non nulle de 0.23 mA. La diminution rapide du courant dans les premières secondes est associée au déclenchement de la réaction anodique. La stabilité du courant indique que le système a atteint son état stationnaire et que tout le nickel a été oxydé en oxyde de nickel.

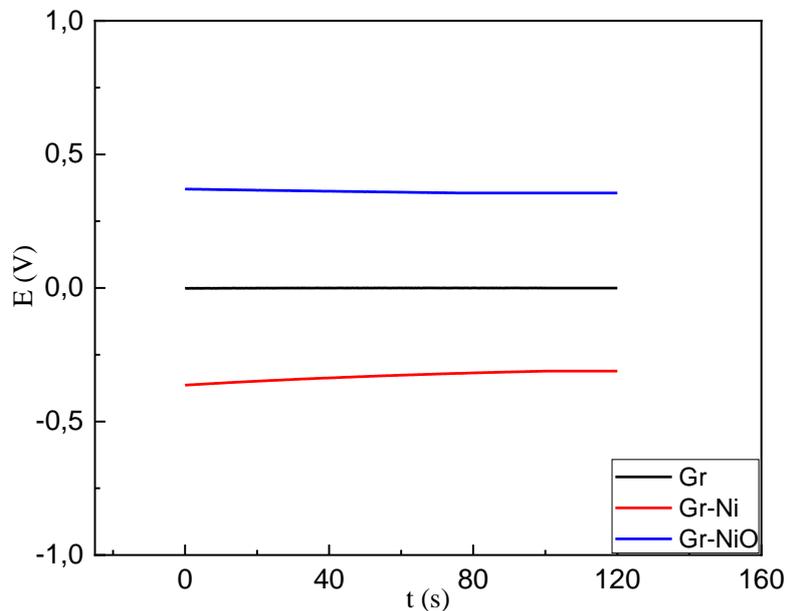
### III.2 Analyse électrochimique de l'état de surface du graphite avant et après modification

L'état de surface de l'électrode de graphite a été analysé par des techniques électrochimiques et physiques avant et après sa modification ; Cette analyse repose sur la comparaison des éléments suivants :

- Les potentiels libres.
- Les impédances électrochimiques.
- La diffraction des rayons X (DRX).

### III.2.1 Potentiel libre

La mesure du potentiel libre à l'interface métal/solution peut servir à vérifier la modification électrochimique d'une électrode. La variation du potentiel libre en fonction du temps, dans une solution tampon de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$  ( $\text{pH} = 7.0$ ) à  $25^\circ\text{C}$  est illustrée dans la figure III.11.

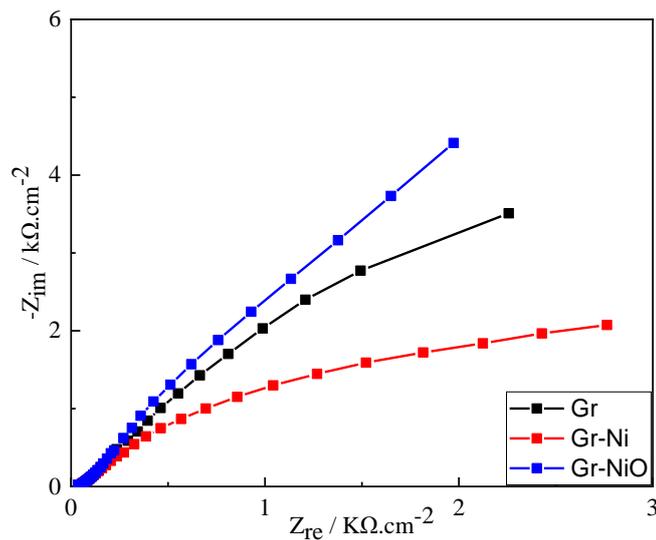


*Figure III.11 : Potentiel libre de Gr, Gr/Ni et Gr/Ni/NiO dans une solution tampon ( $\text{pH} = 7.0$ ).*

La figure III.11 illustre la variation du potentiel libre en fonction du temps avant et après la modification du carbone graphite dans une solution tampon de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$  ( $\text{pH} = 7.0$ ). Nous avons observé un changement significatif du potentiel libre suite aux traitements cathodique et anodique. En effet, les valeurs de potentiel libre de l'électrode en carbone graphite nu (Gr), modifiée par un film métallique de nickel (Gr/Ni) et par l'oxyde de nickel (Gr/Ni/NiO), mesurées à la fin de l'immersion sont respectivement  $0.002 \text{ V/ECS}$ ,  $-0.37 \text{ V/ECS}$  et  $0.38 \text{ V/ECS}$ , cette observation peut être interprétée par le fait qu'après traitement cathodique, le graphite a été effectivement modifié par un film de nickel métallique et qu'après oxydation du nickel métallique, un dépôt d'oxyde de nickel a anobli l'électrode.

### III.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

La mesure de la résistance ohmique par spectroscopie d'impédance électrochimique, avant et après modification, peut aussi montrer que l'interface étudiée a été effectivement modifiée. Les spectres impédancemétriques sont enregistrés pour des fréquences variant entre 100 kHz et 10 mHz au potentiel d'équilibre de l'électrolyte, avec une amplitude de 10 mV. Toutes les mesures sont réalisées dans une solution tampon de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$  (pH = 7.0) à 25 °C. La Figure III.12 rassemble les diagrammes de Nyquist.



*Figure III.12 : Spectroscopie d'impédance électrochimique ; une comparaison des diagrammes de Nyquist de Gr, Gr/Ni, et Gr/Ni/NiO enregistrés dans une solution tampon (pH = 7.0).*

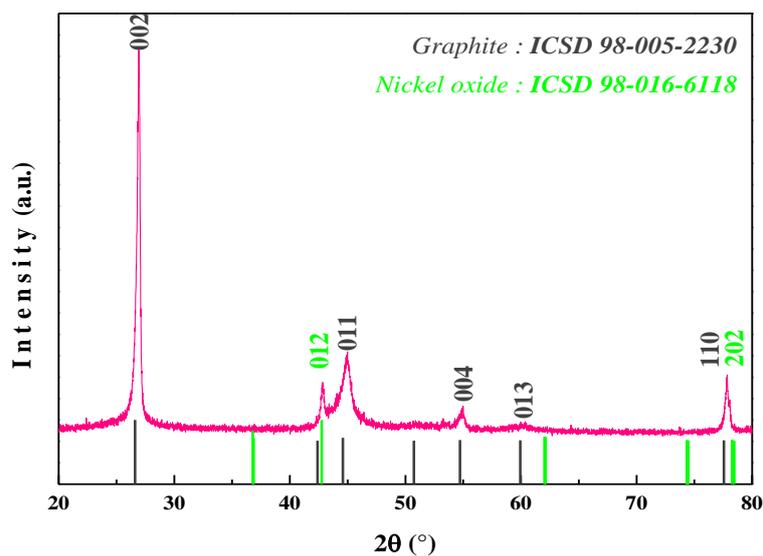
**Tableau III.3:** Paramètres électriques calculées à partir des spectres d'impédance.

<i>L'interface</i>	Rct (ohm.cm <sup>2</sup> )	Rs (ohm.cm <sup>2</sup> )
<i>Graphite nu</i>	7722	173.9
<i>Graphite modifié par le nickel</i>	7678	170.2
<i>Graphite modifié par l'oxyde de nickel</i>	21960	172.7

Une comparaison des diagrammes de Nyquist des trois interfaces est représentée dans la figure III.12. L'exploitation des valeurs de résistance peut donner une idée sur l'état de surface de chaque électrode. Le tableau III.3 montre que les trois interfaces présentent une résistance de solution ( $R_s$ ) presque identique en raison de l'utilisation de la même solution tampon de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$  dans toutes les mesures pour toutes les mesures, mais la variation observée dans les valeurs de résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ) entre les trois électrodes (graphite nu, graphite modifié par Ni et graphite modifié par NiO) est une confirmation que la modification électrochimique du processus a été réussie.

### III.2.3 Diffraction des rayons X (DRX)

Pour confirmer la formation des phases souhaitées et leur cristallinité, une analyse par diffraction des rayons X a été effectuée sur une électrode de graphite après sa modification. L'analyse par diffraction des rayons X fournit non seulement des informations précieuses sur la nature cristallographique de l'électrode modifiée, mais sert également de preuve de la précision et de la réussite de la procédure de modification dans l'obtention des configurations cristallines souhaitées. La figure III.13 montre le diagramme de rayons X et les positions des pics de Bragg de l'électrode modifiée par des nanoparticules de NiO/GrE. Le diagramme a été enregistré pour des valeurs de  $2\theta$  allant de  $20^\circ$  à  $80^\circ$ . Les pics intenses apparaissant à  $2\theta = 26,57^\circ, 44,59^\circ, 54,72^\circ, 59,94^\circ$  et  $77,55^\circ$  sont attribués aux plans de diffraction (002), (011), (004), (013) et (110) respectivement, du graphite qui cristallise dans le système hexagonal avec le groupe spatial  $P6_3/mmc$  (carte ICDD n° 98-005-2230). Après oxydation du nickel pendant 5min, en plus des pics préexistants du carbone graphite (substrat), de nouveaux pics de diffraction caractéristiques apparaissent à  $2\theta = 42,76^\circ$  et  $78,27^\circ$  correspondant aux plans (012) et (202), respectivement ; les deux pics sont attribués à l'oxyde de nickel NiO cristallisant dans le système hexagonal avec le groupe spatial  $R\bar{3}m$  (carte ICDD N° 98-16-6118), confirmant la formation d'une couche d'oxyde de nickel sur la surface de l'électrode de graphite.



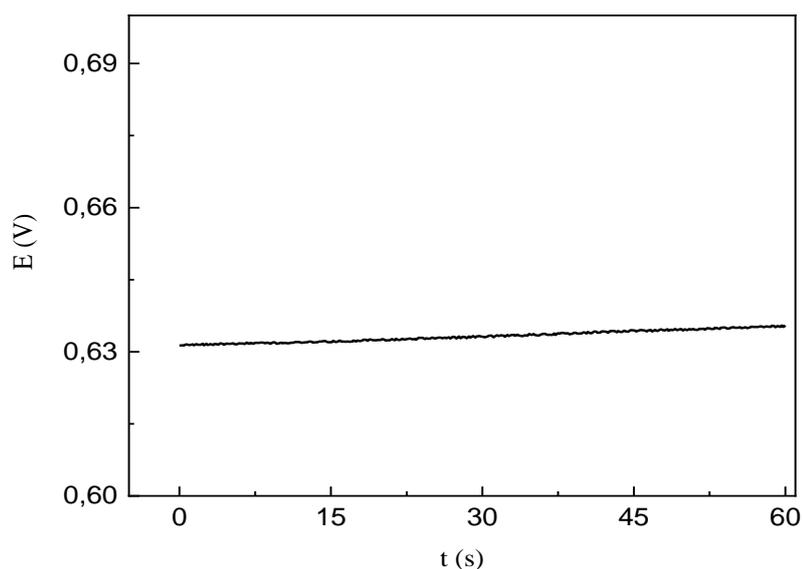
*Figure III.13 : DRX de l'électrode graphite modifié par NiO.*

### **III.3 : Application de Gr/Ni/NiO à la détection du paracétamol**

Après la formation du film d'oxyde de nickel, l'électrode est retirée de la cellule, rincée à l'eau distillée, puis immédiatement plongée dans une autre cellule contenant un tampon phosphate à 0.1 M et du paracétamol à une concentration de  $10^{-4}$  M, à pH 7.

#### **III.3.1 potentiel libre**

Une courbe de potentiel à circuit ouvert en fonction du temps est enregistrée dans un tampon phosphate à pH 7 contenant du paracétamol à une concentration de  $10^{-4}$  M.

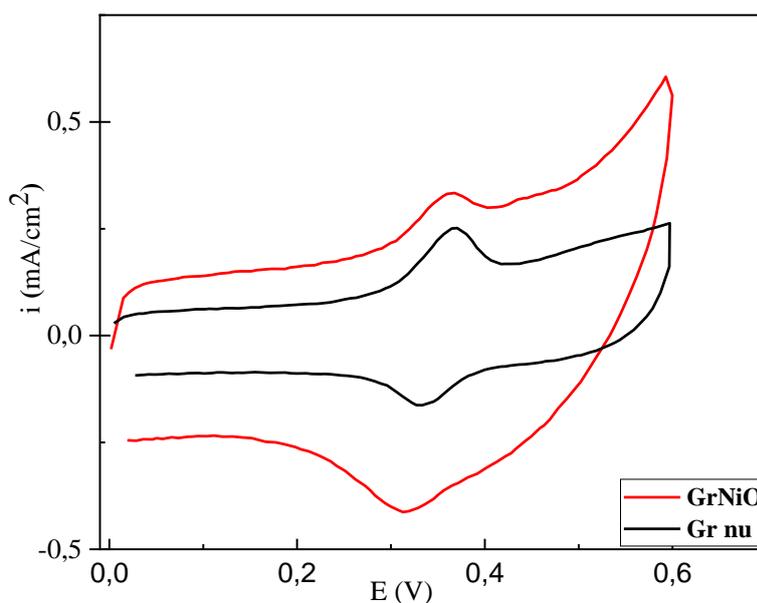


**Figure III.14 :** Variation du potentiel libre en fonction du temps du GrNiO dans un tampon phosphate 0.1 M + paracétamol  $10^{-4}$  M, pH 7, à 25°C.

La figure III.14 montre que le potentiel libre du film d'oxyde de nickel plongé dans une solution contenant un tampon phosphate ( $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ) et du paracétamol à une concentration de  $10^{-4}$  M, se stabilise à 0.63 V/ECS.

### III.3.2 Voltammétrie cyclique

Le comportement électrochimique du paracétamol a été étudié par l'électrode de Graphite nue et l'électrode graphite modifiée par l'oxyde de nickel en utilisant la voltammétrie cyclique.



**Figure III.15 :** Voltammogrammes cycliques de Gr, Gr/NiO dans une solution tampon contenant  $10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de paracétamol, 25C°.

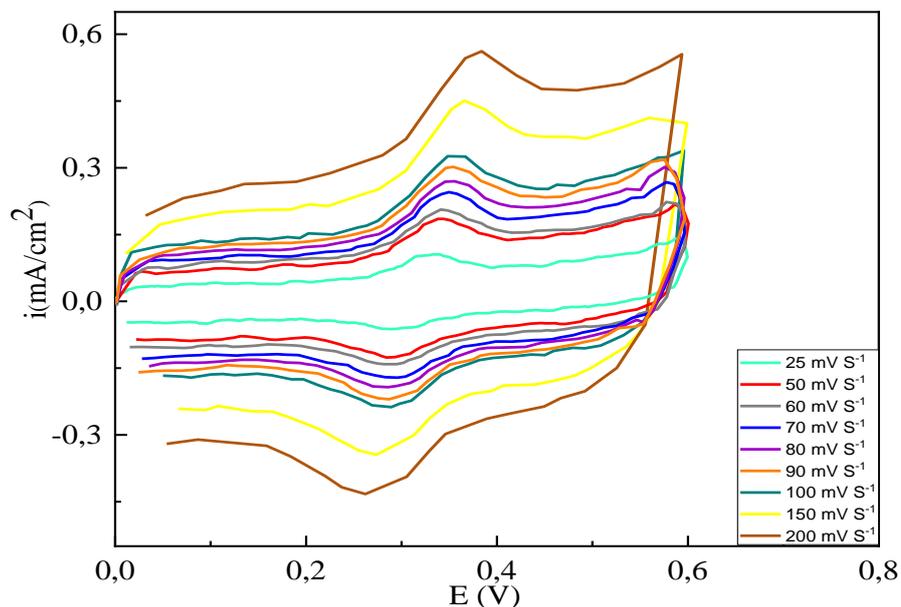
L'étude du comportement électrochimique du paracétamol a été réalisée en utilisant une électrode en graphite modifiée avec un film d'oxyde de nickel, dans un tampon de Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (pH=7), avec une concentration de paracétamol de 10<sup>-4</sup> M et une vitesse de balayage de 50 mV s<sup>-1</sup>. Les résultats ont été comparés à ceux obtenus avec une électrode en graphite non modifiée (voir figure III.15). Les résultats montrent que l'électrode en graphite modifiée présente une meilleure performance électrochimique que l'électrode en graphite non modifiée, avec des courants de pics anodique et cathodique du paracétamol plus élevés que ceux observés avec l'électrode en graphite non modifiée. Ces résultats confirment ainsi que le film d'oxyde de nickel catalyse efficacement la réaction électrochimique du paracétamol, accélérant ainsi cette réaction.

### III.3.3 Optimisation des variables expérimentales

De nombreux facteurs sont impliqués dans le comportement du paracétamol envers l'électrode modifiée Gr/NiO, à savoir la vitesse de balayage, le potentiel de dépôt, le pH. Tous ces paramètres ont été étudiés en détail dans une solution tampon contenant 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> de paracétamol.

### III.3.3.1 Effet de la vitesse de balayage

L'effet des vitesses de balayage sur le courant des pics redox du paracétamol sur le graphite modifié par l'oxyde de nickel a été étudié par voltampérométrie cyclique. La Figure III.16 montre que les courants des pics redox du paracétamol augmentent avec l'augmentation de la vitesse de balayage dans la plage de 25 à 200  $\text{mVs}^{-1}$ .



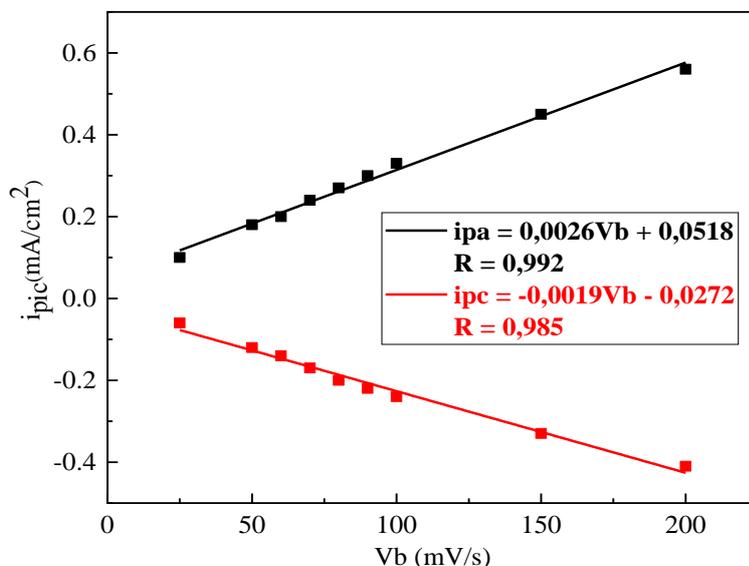
**Figure III.16 :** Voltampérogrammes cycliques obtenus dans une solution tampon ( $\text{pH} = 7$ ) + paracétamol ( $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ),  $25^\circ\text{C}$  pour différentes vitesses de balayage.

Les valeurs du courant des pics cathodiques et anodiques sont portées dans le tableau III.4.

**Tableau III.4:** Valeurs des courants et des potentiels de pics obtenues pour différentes vitesses de balayage du potentiel.

$V_b$ (mV/s)	25	50	60	70	80	90	100	150	200
$i_{pa}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	0.1	0.18	0.2	0.24	0.27	0.3	0.33	0.45	0.56
$i_{pc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	-0.06	-0.12	-0.14	-0.17	-0.2	-0.22	-0.24	-0.33	-0.41

Nous traçons ensuite la variation du courant des pics anodiques et cathodiques en fonction de la vitesse de balayage comme présenté dans la figure III.17



**Figure III.17:** La variation du courant des pics d'oxydation et de réduction en fonction de la vitesse de balayage du potentiel.

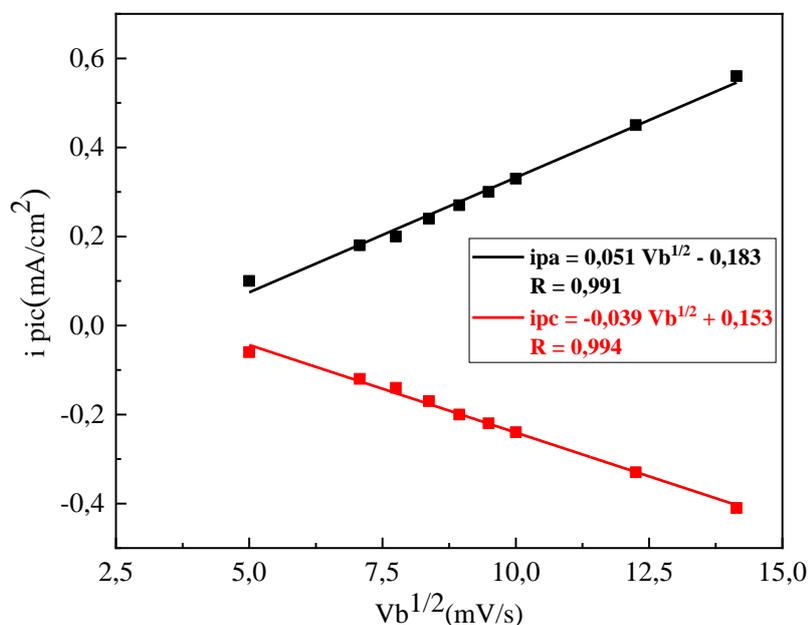
La figure III.17 montre que le courant des pics d'oxydoréduction du paracétamol a augmenté de façon linéaire avec la vitesse de balayage dans la plage de 25 à 200 mVs<sup>-1</sup>. Les équations de régression linéaire pour la détection du paracétamol sont :

$ipa = 0.0026V_b + 0.0518$  avec  $R = 0.992$  ;  $ipc = -0.0019V_b - 0.0272$  avec  $R = 0.985$ ). Cela indique que la réaction au niveau de l'électrode modifiée avec le paracétamol est un processus confiné à la surface, cela signifie que la réaction électrochimique impliquant le paracétamol se produit principalement à la surface de l'électrode modifiée. Cette observation est importante dans le contexte de diverses applications, telles que la détection électrochimique du paracétamol ou la modification des propriétés de surface de l'électrode pour améliorer la sensibilité et la sélectivité de la détection [67].

Les valeurs des courants de pics anodiques et cathodiques sont portées dans le tableau III.5.

**Tableau III.5:** Valeurs des courants des pics obtenues pour différentes racines de vitesses de balayage du potentiel.

$V_b$ (mV/S)	25	50	60	70	80	90	100	150	200
$V_b^{1/2}$ (mV/S)	5	7.07	7.75	8.37	8.94	9.49	10	12.25	14.14
$i_{pa}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	0.1	0.18	0.2	0.24	0.27	0.3	0.33	0.45	0.56
$i_{pc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	-0.06	-0.12	-0.14	-0.17	-0.2	-0.22	-0.24	-0.33	-0.41



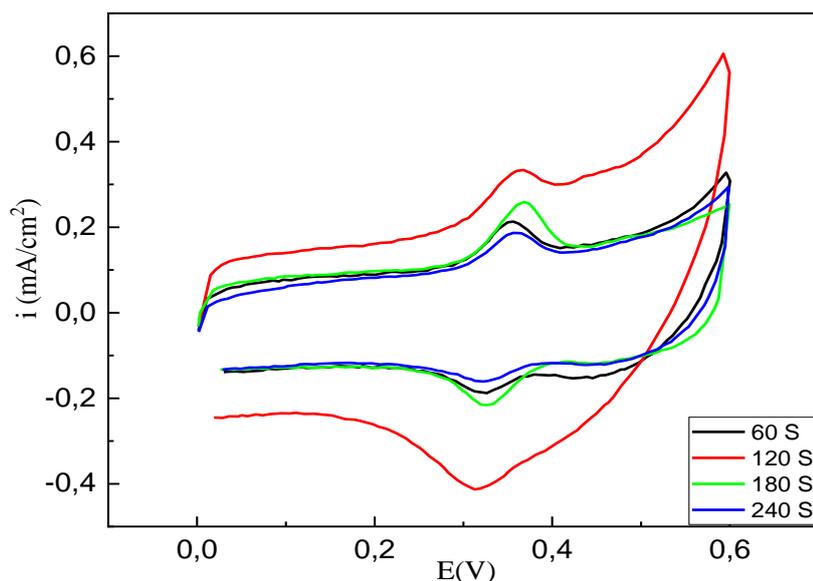
**Figure III.18:** La variation du courant des pics d'oxydation et de réduction du paracétamol en fonction de la racine carré de la vitesse de balayage du potentiel.

L'influence de la vitesse de balayage permet également de caractériser le processus de la réaction d'oxydoréduction du paracétamol. En effet, il est observé que le courant des pics anodiques et cathodiques croît de manière linéaire avec l'augmentation de la racine carrée de la vitesse de balayage. Les équations de régression linéaire pour la détection du paracétamol sont :  $i_{pa} = 0.051V_b^{1/2} - 0.183$  avec  $R = 0.991$  ;  $i_{pc} = -0.039V_b^{1/2} + 0.153$  avec  $R = 0.994$ ) (Figure

III.18). Ce résultat met en évidence que la réaction d'oxydoréduction du paracétamol à la surface de l'électrode modifiée est régie par le processus de diffusion.

### III.3.3.2 Effet du temps de dépôt

Une étude sur l'impact du temps de dépôt du nickel sur le signal d'oxydoréduction du paracétamol est nécessaire. Nous avons examiné l'effet du temps d'accumulation sur l'intensité du courant de pic du paracétamol dans une plage allant de 60 à 240 secondes.

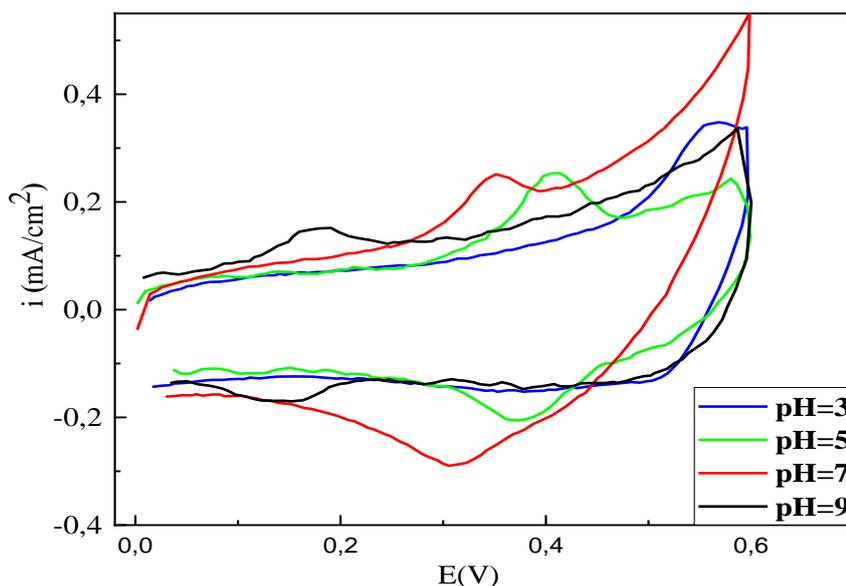


**Figure III.19 :** Effet du temps de dépôt entre 60 et 240s sur l'intensité du pic d'oxydoréduction du paracétamol dans une solution tampon ( $\text{pH} = 7$ ) + Paracétamol ( $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ),  $50\text{mVs}^{-1}$ ,  $25\text{C}^{\circ}$

La Figure III.19 illustre que l'intensité du signal du paracétamol augmente progressivement avec le temps d'accumulation de 60 à 120 secondes. Cependant, au-delà de 120 secondes de préconcentration, le signal diminue. Ceci suggère qu'une accumulation accrue de nickel à la surface de l'électrode pourrait réduire la surface conductrice effective, entravant ainsi la réponse de l'électrode [68]. Ainsi, la valeur 120s est prise comme valeur optimale du temps de dépôt de nickel.

### III.3.3.3 Effet du pH

Le comportement électrochimique du paracétamol a été investigué à différentes valeurs de pH, allant de 3 à 9, à l'aide de la voltammétrie cyclique sur une électrode de graphite modifiée par l'oxyde de nickel.

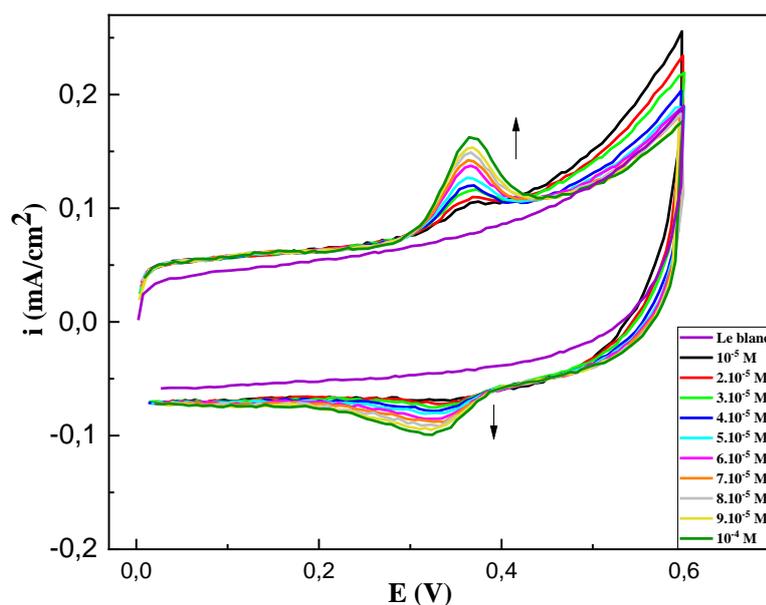


**Figure III.20:** Effet du pH entre 3 et 9 sur l'intensité du pic d'oxydoréduction du paracétamol à 25°C,  $t_{dép}=120s$ ,  $50mVs^{-1}$ .

La figure III.20 montre que le pH 7 offre les performances les plus optimales. Cette constatation suggère que le paracétamol atteint son activité maximale dans des conditions de pH neutre. Ainsi, cette condition pH 7 se révèle idéale pour toute application électrochimique impliquant le paracétamol [69].

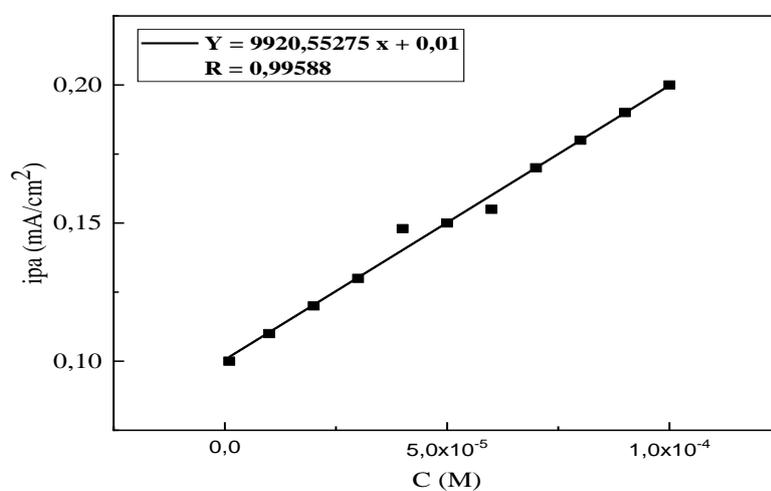
### III.3.4 Dosages de paracétamol

Après avoir modifié l'électrode en graphite avec un film d'oxyde de nickel NiO et après avoir optimisé tous les paramètres physico-chimiques impliqués dans le protocole de détection du paracétamol, nous nous apprêtons à construire la courbe d'étalonnage du paracétamol.



**La Figure III.21:** Voltammogrammes cycliques enregistrés sur NiO pour différentes concentrations de paracétamol de  $10^{-5}$  à  $10^{-4}$  M sous les conditions optimales.

La figure III.21 montre les différents voltammogrammes pour des concentrations de paracétamol variant de  $10^{-5}$  à  $10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>. On observe que l'intensité des pics anodiques et cathodiques augmente avec l'augmentation de la concentration de paracétamol, confirmant ainsi qu'il s'agit des pics correspondant au paracétamol.



**La Figure III.22:** Etude de la variation de l'intensité des pics anodiques en fonction de la concentration du paracétamol.

La figure III.22 présente une corrélation linéaire entre la concentration et les courants des pics. L'équation de régression linéaire pour la détection du paracétamol est :

- Pour le pic anodique (ipa) :  $I_{pa} = 9920.55275C + 0.01$ , avec un coefficient de corrélation  $R = 0.99588$

### III.3.4.1 Détermination de la limite de détection de paracétamol

#### III.3.4.1.1 Méthode de détermination de la limite de détection

La limite de détection d'une méthode d'analyse désigne la plus faible concentration d'analyte. La valeur de la limite de détection est calculée selon la formule suivante:

$$\delta i_{(LOD)} = \bar{\delta i} + 3\sigma \quad [70]$$

Où :  $\delta i_{(LOD)}$  est le courant correspond à la somme  $\bar{\delta i} + 3\sigma$ ,

$\bar{\delta i}$ , la valeur moyenne du courant du blanc (11 mesures répétées), et  $\sigma$  est l'écart type.  $\delta i_{(LOD)}$  est introduit dans l'équation de la droite d'étalonnage, ce qui conduit à une concentration appelé **limite de détection** qui est de  $2 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  (Voir le tableau III.6).

**Tableau III.6** : Calcul de la limite de détection.

<i>15 mesures du blanc</i>	<i>ip (mA/cm<sup>2</sup>)</i>	<i>Moyenne Ip (mA/cm<sup>2</sup>)</i>	<i>Ecart type (mA/cm<sup>2</sup>)</i>	<i>Limite de détection</i>
1	0.029	0.01863636	0.00403169	0.03073143
2	0.022			
3	0.020			
4	0.019			
5	0.018			
6	0.017			
7	0.017			
8	0.017			
9	0.016			
10	0.015			
11	0.015			

$$0.03073143 = 9920.55275C + 0.01 \quad x = 2 \cdot 10^{-6} \text{M}$$

## *Conclusion générale*

## *Conclusion générale*

---

Notre étude visait à développer une électrode à base de dioxyde de nickel (NiO) pour la détection du paracétamol. Nous avons réalisé avec succès la conversion du nickel métallique en NiO par oxydation anodique dans un milieu basique (NaOH), utilisant la chronoampérométrie comme technique principale.

Le film d'oxyde de nickel ainsi formé a été soumis à une caractérisation approfondie par mesure du potentiel libre et par spectroscopie d'impédance électrochimique, fournissant les résultats suivants :

- Les potentiels libres d'oxyde de nickel et du nickel métallique avant conversion, mesurés dans une solution tampon pH 7, étaient respectivement de -0,37 V/ESC et 0,38 V/ECS. L'augmentation du potentiel après conversion anodique indique clairement la formation d'un film d'oxyde de nickel sur l'électrode de graphite, confirmant ainsi la réussite du processus de modification.
- L'analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique a révélé une impédance significativement plus élevée pour l'électrode modifiée par NiO dans un tampon pH 7, par rapport au nickel métallique dans le même milieu. Cette différence substantielle confirme la modification efficace de l'interface électrode-électrolyte, ce qui est crucial pour une détection sensible et sélective du paracétamol.
- L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) du film d'oxyde de nickel a révélé que sa structure cristalline correspond au système hexagonal avec le groupe spatial R3m (carte ICDD N° 98-16-6118). Cette observation confirme de manière concluante la formation d'une couche d'oxyde de nickel sur la surface de l'électrode en graphite utilisée.
- L'électrode de graphite modifiée par NiO a démontré une réponse remarquable vis-à-vis du paracétamol, grâce à sa structure cristalline et sa grande surface spécifique favorisant une adsorption efficace des molécules cibles. Dans une solution tampon pH 7, cette électrode modifiée a présenté une réponse linéaire du courant envers le paracétamol dans une gamme de concentration allant de  $10^{-5}$  mol/L à  $10^{-4}$  mol/L, avec une limite de détection atteignant  $2 \cdot 10^{-6}$  mol/L. Cette valeur pourrait être améliorée si on utilise la voltammétrie à balayage carré.

Pour optimiser encore davantage la sensibilité et la précision de détection, l'utilisation de la voltammétrie à balayage carré pourrait être envisagée. Cette technique offre généralement une meilleure résolution et une sensibilité accrue par rapport à la voltammétrie cyclique, ce qui pourrait permettre de réduire encore la limite de détection et d'améliorer la détection des concentrations les plus faibles de paracétamol. En conclusion, l'utilisation de NiO comme matériau d'électrode pour la détection du paracétamol s'avère prometteuse, comme en témoignent les résultats de sensibilité et d'activité électrocatalytique obtenus. Cette méthode offre des perspectives intéressantes pour des applications dans la biosensorisation et la surveillance environnementale, grâce à sa performance améliorée et sa capacité à détecter des concentrations faibles de paracétamol avec précision.

## Références bibliographiques

- [1] A. Godon « Relations Structure/Composition/Propriétés de revêtements électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique », thèse Doctorat de l'Université de La Rochelle, 03 décembre 2010.
- [2] NF A91-111. 11. 76, Revêtements Métalliques, Mesure de l'épaisseur par la Méthode Coulométrique par Dissolution Anodique, Spécification Générales.
- [3] C. Rochaix "Électrochimie thermodynamique, Cinétique", Edt. Nathan, Paris (1996).
- [4] Emmanuel ROY, Pour obtenir le titre de Docteur de l'Université de Marne-LaVallée, Spécialité : Sciences des Matériaux, (2002).
- [5] Jeremy Mallet. « Electrodeposition et propriétés magnétiques de nanofils d'alliage CoPt1\_x ». Thèse de doctorat, Université de REIMS CHAMP AGNEARDENNE, 2004.
- [6] B. Bouzidi «dépôt par électrodéposition et caractérisation de matériaux destinés à la fabrication de cellules photovoltaïques à base de couches minces ». Mémoire de Magister de l'université de Ferhat Abbas. Sétif.
- [7] Y. Bade, Revêtement métalliques par la voie électrolytique « nickelage », technique de l'ingénieur, 4-1989, M 1610.
- [8] Boudjehem, H. (2021). \*Synthèse et caractérisation des couches minces Ni-Mo et Ni-Mo-W pour application à la réaction de dégagement d'hydrogène en milieu alcalin\* (Thèse de doctorat, Faculté des Sciences et de la Technologie, Département de Génie des Procédés, Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux (LAIGM), Université 8 Mai 1945 Guelma, Algérie). Domaine : Sciences et Techniques, Filière : Génie des Procédés, Spécialité : Génie des Procédés.
- [9] Doe, J. (2021). Uses of Nickel in Modern Industry. Journal of Metallurgy, 45(2), 123-130.
- [10] V. S. Sastri, E. Ghali, M. Elboujdaini, Corrosion Prevention and Protection Practical Solutions, John Wiley & Sons Ltd, England, 2007.
- [11] N. Bakr, S. Salman, A. Shano, University of Diyala, 2015.
- [12] GA, Atlanta, Ministère de la Santé, Service de santé publique, ATSDR, Profil toxicologique du nickel, États-Unis : États-Unis 2005.
- [13] R. Kumar P, N. Prasad, F. Veillon, W. Prellier, Journal of Alloys and Compounds, 858, 2021, 157639.
- [14] S. Goumri-Saida, W. Khanb, K. Boubakerd., Turgute, Sönmeze, Jan Minarb, M.Bououdinag, M. Benali Kanounh, Materials Research Bulletin, 118, 2019, 110525.

- [15] O. Abdulsada Ali, M. Hameed, Q. Ghatih, Zaidi, Transactions of the Indian National Academy of Engineering, 2020, 5: 27–31.
- [16] M. Alnarabijia, O. Tantawib, A. Ramlic, N. Asmawati Mohd Zabidic, O. Ben Ghanema, B. Abdullaha, Renewable, Sustainable Energy Reviews, 114, 2019, 109-326.
- [17] A. Bouzoubaa, Chemical Sciences. Chimie ParisTech, 2008.
- [18] J. Abenuz Acuña, I. Perez, V. Sosa, F. Gamboa, J.Elizalde, R. Farías, D. Carrillo, J. Enríquez, A. Burrola, P. Mani, Optik - International Journal for Light and Electron Optics, 231, 2021, 166509.
- [19] S. Le. Pévédic, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2007.
- [20] A. Bouzoubaa, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI 2008.
- [21] H. Benzarouk, Mémoire de Magister, Université badji mokhtar annaba, 2008.
- [22] B. Reguig, M. Regragui, M. Morsli, A. Khelil, M. Addou, J. Bernede, 90, 2006, 1381-1392.
- [23] Y. Kokubun, Y. Amano, Y. Meguro, S. Nakagomi, Thin Solid Films, 601, 2016, 76–79.
- [24] A. El Sayed, Physica B, 600, 2021, 412601.
- [25] Z. Chen, T. Dedova, I. Oja Acik, M. Danilson, M. Krunks, Applied Surface Science, 548, 2021, 149118.
- [26] T. Massoud, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012.
- [27] Nickel et ses oxydes - Edition : Juin 2019.
- [28] D. Park, Thèse de doctorat, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2010.
- [29] Y. Zhao, X. Zhanga, X. Chena, W. Li, L. Wang, Z. Li, J. Zhao, F. Endres, Y. Li, Electrochimica Acta, 367, 2021, 137457.
- [30] J. Zeng, Y. Wang, K. Rajan, Z. Xiao, R. Ur Rehman Sagar, P. Liu, Solar Energy Materials & Solar Cells, 226, 2021, 111070.
- [31] M. Rakibuddin, Mahesh, Shinde, H. Kim, Ceramics International, 46, 2020, 8631–8639.
- [32] I. Perez, J. Carlos M. Faudoa, Juan R. A. Acuña, J.Trinidad ElizaldeGalindo, Computational Materials Science, 190, 2021, 110248.
- [33] H. Wang, Y. Liang, M. Gong, Y. Li, W. Chang, T. Mefford, J. Zhou, J. Wang, T. Regier, F. Wei, H. Dai, Nat. Commun, 3, 2012, 917–918.

- [34] W. Zhang, W. Jiang, L. Yu, Z. Fu, W. Xia, M. Yang, *Int. J. Hydrogen Energy*, 34, 2009, 473–480.
- [35] Y. F. Yuan, X. H. Xia, J. B. Wu, J. L. Yang, Y. B. Chen, and S. Y. Guo, *Electrochem. commun.*, 12, 2010, 890–893.
- [36] Y. Wang, D. Zhao, Y. Zhao, C. Xu, H. Li, *RSC Adv*, 2, 2012, 1074–1082.
- [37] S. Koussi-Daoud. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016.
- [38] Y. Ghalmi, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas - Setif1, 2019.
- [39] C. Guozhong, *Nanostructures & nanomaterials: synthesis, properties & applications*, Imperial College Press, Pte. Ltd, 2004.
- [40] Pharmacopée européenne 6e édition, janvier 2008
- [41] D. Yacine; Thèse de doctorat , Stabilité du paracetamol Application à un sachet produit en industrie pharmaceutique. universite henri poincare de nancy 1 (2009).
- [42] L.DJOUDI, Thèse de doctorat, Université Mohamed Kheider Biskra 2016
- [43] H.BOUDJEHEM, Thèse de doctorat 3<sup>ème</sup> cycle, Université 8 Mai 1945 Guelma 2021.
- [44] S. M. Park, J. S. Yoo, *Anal. Chem.* 75 (2003) 455.
- [45] Din-Stirbu EL (2005) Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage.
- [46] A. Venugopal, V. S. Raja, *Corros .Sci* 39 (1997) 2053-2065.
- [47] F.M. Queiroz, M. Magnani, H.G. de Melo,*CorrosSci.*, 50 (2008) 2646-2657.
- [48] S.Gudic, I. Smoljko, M. kliskic, *Mater Chem Phys*, 121 (2010) 561-566.
- [49] M.A. Amin, S. S. Abd El-Rehim, E.E.F. El-Sherbini, S. R. Mahmoud, M.N Abbas, *Electrochim. Acta.*, 54 (2009) 4288-4296.
- [50] S.M.A. Shibli, Sony george, *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2007) 7510-7515.
- [51] J. Ntienoue, Thèse de doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, 2013.
- [52] E. GEUTTAF TEMAM, Thèse de doctorat, Université Mohamed Kheider Biskra 2015.
- [53] H.HAMANI, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 2015.
- [54] S. Pei, Q. Wei, K. Huang, H.-M. Cheng, W. Ren, Green synthesis of graphene oxide by seconds timescale water electrolytic oxidation, *Nature Communications*, 9 (2018) 145.
- [55] S.Mohan Bhagyaraj, O.S. Oluwafemi, N. Kalarikkal, S. Thomas (Eds.) *Applications of Nanomaterials*, Woodhead Publishing2018, pp. 23-43.

- [56] B.SADOUKI, Thèse de doctorat 3<sup>ème</sup> cycle, Université Ibn Khaldoun Tiaret 2022.
- [57] Wu, L., Zhang, X., & Zhao, S. (2018). "Nickel-based materials as electrode modifiers for non-enzymatic glucose sensors." *Sensors and Actuators B: Chemical*, 266, 444-457.
- [58] Nascimento, V. B., Oliveira, M. F., Silva, S. R., & Neto, S. Y. (2020). "Nickel oxide thin films prepared by chemical bath deposition for ethanol electro-oxidation." *Journal of Solid State Electrochemistry*, 24, 921-929.
- [59] Li, J., Kuang, D., Feng, Y., Zhang, F., Xu, Z., & Liu, M. (2013). "A graphene oxide-based electrochemical sensor for sensitive detection of hydrazine." *Sensors and Actuators B: Chemical*, 178, 239-248.
- [60] Wang, M., Du, Y., Liu, Y., & Yang, P. (2014). "Electrochemical sensor for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, and uric acid based on NiO nanoparticles modified electrode." *Sensors and Actuators B: Chemical*, 204, 302-309.
- [61] Shan, Y., & Gao, C. (2015). "NiO nanoparticles modified glassy carbon electrode for the electrochemical detection of hydrogen peroxide." *Electrochimica Acta*, 176, 705-711.
- [62] Wang, Y., Xu, H., Zhang, J., & Li, G. (2008). "Electrochemical sensors for clinic analysis." *Sensors*, 8(4), 2043-2081.
- [63] Haga H, Jinnai M, Ogawa S, Kuroda T, Kato Y, Ishizaki H (2021) Rapid fabrication of ZnO film by electrochemical deposition method from aqueous solution. *Electr Eng Japan (English Transl Denki Gakkai Ronbunshi)* 214:1–8.
- [64] Sha S, Lu H, Yang S, Li T, Wu J, Ma J, Wang K, Hou C, Sheng Z, Li Y (2021) Onestep electrodeposition of ZnO/graphene composite film as photoanode for dyesensitised solar cells. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 630:127491.
- [65] Praharaj R, Mishra S, Rautray TR (2022) Growth mechanism of aligned porous oxide layers on titanium by anodization in electrolyte containing Cl<sup>-</sup>. *Mater Today Proc.* <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.05.096>.
- [66] Lee TC, Abdullah HZ, Koshy P, Idris MI (2018) Deposition of novel bioactive nanoflower-like sodium titanate on TiO<sub>2</sub> coating via anodic oxidation for biomedical applications. *Mater Lett* 216:256–260.
- [67] Berrabah SE, Benchettara A, Smaili F, Tabti S, Benchettara A (2022) Electrodeposition of zinc hydroxide on carbon graphite electrode for electrochemical determination of trace copper in water samples using square wave anodic stripping voltammetry. *Mater Chem Phys* 278:125670.
- [68] Kang, X., Wang, J., Wu, H., Liu, J., Aksay, I. A., & Lin, Y. (2010). A graphene-based electrochemical sensor for sensitive detection of paracetamol. *Talanta*, 81(3), 754-759.

**[69]** El Ouafy, H. (2021). \*Electroanalyse par des électrodes à base d'argile et étude théorique structurale et spectroscopique par la méthode DFT de l'ibuprofène et le paracétamol\* (Thèse de doctorat, Centre d'Études Doctorales : Sciences et Techniques, Formation Doctorale : Ressources Naturelles, Environnement et Santé, Université Sultan Moulay Slimane, Maroc).  
Discipline : Chimie, Spécialité : Electrochimie Analytique et Chimie Théorique.

**[70]** W. Bamogo, Thèse de doctorat de l'université de Paris-sud, 2015.