



**République Algérienne Démocratique et
Populaire Ministère de**



**L'Enseignement supérieur et De Recherche
Scientifique**

Université 20 août 1955 Skikda

Faculté de Technologie / Département de Génie Électrique

Filière : instrumentation biomédicale

Mémoire Présenté en Vue de l'Obtention du Diplôme de Master

Thème :

Simulation de la couche sensible ZnO pour la détection du glucose

Présenté Par :

- Sahki Malek
- Kribeche Nadia Malak

Membres de Jury :

Dr. SEKHANE Djalal (MCB) Promoteur Université 20 Aout 1955 – Skikda

Dr. DAOUDI Chouaib (MCB) Examineur Université 20 Aout 1955 – Skikda

**Dr. Bennabbas Mohamed Tahar (MRB) Examineur Centre de Recherche en
Sciences Pharmaceutiques (CRSP) Constantine**

2025-2026

Remerciements

Avant tout, nous exprimons notre profonde gratitude et notre humble reconnaissance à Allah, le Tout Miséricordieux. Par Sa grâce, nous avons trouvé la force d'entreprendre ce travail, la persévérance pour le poursuivre, et la sérénité nécessaire pour le mener à son terme. Dans les moments d'incertitude, Il nous a accordé l'espoir, et dans les moments d'épuisement, la patience.

Ce mémoire dépasse largement le cadre d'un simple travail de recherche et de rédaction ; il est le fruit d'un cheminement marqué par des efforts partagés, des conseils précieux et un soutien constant, bienveillant et sincère.

*Nous adressons nos plus sincères remerciements et notre profonde reconnaissance à notre encadrant, le Dr **Sekhane Djalaal**. Nous le remercions pour la confiance qu'il nous a accordée, la pertinence de ses orientations, sa disponibilité exemplaire, sa patience, ainsi que la richesse de ses conseils et son accompagnement tout au long de ce projet, qui ont constitué un véritable repère pour nous.*

Nous remercions également les membres du jury pour l'attention qu'ils ont portée à notre travail, pour avoir accepté de l'évaluer, ainsi que pour la qualité de leurs remarques et suggestions, qui ont contribué à l'enrichir.

Nos remerciements vont également à la faculté ainsi qu'à l'ensemble du personnel du département d'électricité, pour avoir contribué à instaurer un environnement académique favorable et pour les moyens mis à disposition, qui ont accompagné et facilité notre parcours universitaire.

Enfin, nous exprimons notre reconnaissance la plus profonde à nos familles, véritables piliers de notre vie.

Nous les remercions pour leur amour inconditionnel, leurs sacrifices, leurs prières et leur confiance indéfectible. Leur soutien constant a constitué la force silencieuse qui nous a accompagnés à chaque étape de ce travail.

Ce mémoire ne marque pas seulement la fin d'un cycle académique, mais également l'aboutissement d'une expérience humaine et scientifique riche, partagée avec de nombreuses personnes. À toutes celles et ceux qui nous ont soutenus, nous adressons nos sincères remerciements.

Dédicace

En ce jour si particulier, où s'achève une étape importante de ma vie, je souhaite dédier ce mémoire à ceux qui ont été ma force, mon refuge et ma plus grande source de motivation.

À mes très chers parents,

À ma mère, dont l'amour inconditionnel, la patience infinie, les sacrifices silencieux et les encouragements constants m'ont donné la force d'avancer, même dans les moments les plus difficiles. Tu as toujours cru en moi avant même que je ne croie en moi-même.

Ce travail est avant tout le fruit de ton amour.

À mon père, pour son soutien indéfectible, sa confiance, ses précieux conseils et tous les efforts qu'il a consentis afin de m'offrir les meilleures conditions pour réussir. Ta présence et ton affection ont été les piliers de mon parcours. Je vous serai éternellement reconnaissante.

À mes frères, Akram, Anes et Ahmed,

Merci pour votre présence, votre affection, vos encouragements et tous ces instants de complicité qui

ont illuminé mon chemin. Vous avez toujours été une source de joie, de réconfort et de motivation. Je suis fière de vous avoir à mes côtés.

*À mon binôme, **Malak**, Tu n'as pas été seulement ma partenaire de travail, mais aussi une véritable amie et une sœur de cœur. Merci pour ton soutien, ta patience, ton écoute et tous les efforts que nous avons partagés tout au long de cette aventure. Ensemble, nous avons traversé les moments de doute, relevé les défis et célébré chaque étape de ce parcours avec détermination et complicité. Je garderai toujours un précieux souvenir de cette belle expérience vécue à tes côtés. Je te souhaite un avenir rempli de réussite, de bonheur et d'épanouissement.*

À toute ma famille, pour son amour, ses prières et son soutien tout au long de ces années d'études.

À mes enseignants, qui m'ont transmis leur savoir, leur expérience et leur passion, contribuant ainsi à ma formation et à mon épanouissement.

*À mes amis ainsi qu'à toutes les personnes qui m'ont
encouragée, soutenue et accompagnée, de près ou de
loin, tout au long de cette aventure.*

Enfin, je dédie ce mémoire à moi-même.

*À la jeune fille qui a osé rêver, qui a affronté les
doutes, les difficultés et les longues nuits de travail
sans jamais renoncer. À celle qui a choisi de
persévérer malgré les obstacles et qui peut
aujourd'hui contempler le chemin parcouru avec
fierté.*

*« Tu l'as fait... et ce n'est que le début d'une nouvelle
aventure. »*

Merci à tous, du fond du cœur.

Kríbeche Nadia malak

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

À mes chers parents,

À ceux qui ont été la source de mon existence et de ma réussite, et qui m'ont soutenue avec amour, patience et dévouement tout au long de mon parcours. Je vous exprime ma profonde gratitude pour tous les sacrifices que vous avez consentis.

*À mon cher frère **Seïf El Islem**, mon soutien et mon repère, je te souhaite une vie remplie de succès, de bonheur et d'épanouissement.*

*À mes chères sœurs **Nihed El Batoul** et **Fatima Zahra**, mes sources de joie et de tendresse, je vous dédie ce travail avec tout mon amour et ma reconnaissance.*

*À mes petits **Nazim** et **Yazen**, que Dieu vous protège et vous accorde une vie pleine de bonheur et de réussite.*

À mon cher beau-frère Abdallah, merci pour ton soutien, ta présence et tes encouragements.

À mon binôme,

Cette expérience n'aurait pas été la même sans toi. Merci pour ta présence, tes encouragements et pour tous les moments de partage que nous avons vécus ensemble. Au-delà d'un simple travail, nous avons créé de beaux souvenirs et une belle complicité. Je te souhaite une vie pleine de réussite, de joie et de belles opportunités. Avec toute mon amitié.

À toute ma famille et à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Avec toute ma gratitude et mon affection.

Sahki Malek.

Liste des Figure :

Chapitre I.

Figure I. 1 détection électrochimique.....	8
Figure I. 2 Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a, b) et provenant de synthèse hydrothermal (c).	12
Figure I. 3 Structure Wurzite du ZnO.	13
Figure I. 4 Bande d'énergie du ZnO et divers semi-conducteurs en fonction de leur paramètre de maille.	15

Chapitre III

Figure III. 1 Géométrie du modèle simulé sous COMSOL Multiphysics	36
Figure III. 2 Maillage du modèle simulé.....	37
Figure III. 3 Distribution de la concentration du glucose dans la structure simulée.....	37
Figure III. 4 Distribution spatiale des concentrations du ferricyanure et du ferrocyanure.	38
Figure III. 5 Courbe de la densité de courant moyenne en fonction de la concentration externe en glucose.....	39
Figure III. 6 diagramme de nyquist obtenu pour la couche de ZNO.	40

Liste des Tableaux :

Chapitre I.

Table I. 1 Propriétés cristallographiques de ZnO. [11]	14
Table I.2. Quelques propriétés optiques de ZnO.....	15
Table I. 3 Propriétés physiques de l'oxyde de Zinc.	16

Chapitre III.

Table III. 1 Paramètres essentiels utiliser dans la simulation du modèle sous COMSOL Multiphysics	36
--	----

Liste des abréviations :

ZnO : Oxyde de zinc

CV : voltampérométrie cyclique

EIS : spectroscopie d'impédance électrochimique

Cd1. : capacité de double couche (mF.cm-2).

CE : une contre électrode.

ET : électrode de travail.

Im : Partie Imaginaire de l'impédance.

Re : Partie réelle de l'impédance.

ADN : Acide désoxyribonucléique

ARN : Acide ribonucléique

DET: Direct Electron Transfer

Co: Cobalt

Ni : Nickel

Cu : Cuivre

Co₃O₄ : Oxyde de cobalt

Fe₃O₄ : Oxyde de fer

SPR : Résonance des plasmons de surface (Surface Plasmon Resonance)

GO_x : Glucose Oxydase

RC : Résistance-Capacité

C : Concentration

D : Coefficient de diffusion

E : Potentiel de l'électrode

E_{eq} : Potentiel d'équilibre

j : Densité de courant

j₀ : Densité de courant d'échange

n: Nombre d'électrons transférés

R : Constante des gaz parfaits

TDS: Transport of Diluted Species

Sommaire

Remerciements	ii
Dédicace	iv
Liste des Figure :	ix
Liste des Tableaux :	x
Liste des abréviations :	xi
Sommaire	xiii
Introduction générale.....	xvi
Chapitre I.....	3
Introduction :	4
1. Les biocapteurs :	4
1.1. Définition	4
1.2. Principe de fonctionnement des biocapteurs :	5
1.3. Les différents types :	6
2 Capteur de glucose enzymatique	8
2.1. Mécanisme d'oxydation du glucose	8
2.2. Générations des capteurs de glucose.....	9
2.3 Paramètres de performance	11
3. Couches sensibles dans les biocapteurs.....	11
3.1 Rôle de la couche sensible	11
3.2 Matériaux utilisés comme couches sensibles pour la détection du glucose.....	11
4. Glucomètre :	12
5. Oxyde de Zinc (ZnO)	12
5.1 Propriétés Structurales et Cristallographiques de ZnO	13
5.2 Propriétés électromécaniques (Effet piézoélectrique)	14
5.3. Propriétés optiques du ZnO :	15
5.4 Propriétés électriques	16
5.5 Propriétés physiques	16
6. Rôle du ZnO dans les biocapteurs de glucose	17

7. Techniques électrochimiques utilisées pour la caractérisation	18
7.1 Voltamétrie cyclique	19
7.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)	19
Conclusion	19
Chapitre II	21
1. Fondements théoriques du biocapteur électrochimiques :	22
1.1. Transport des espèces électrochimiques :	23
1.2. Cinétique électrochimique à l'interface	24
2. Méthodologie de Travail et Outils de Simulation	25
2.1. Logiciel de simulation COMSOL Multiphysics	26
2.2. Adsorption du glucose sur la surface sensible	26
2.3. Construction de la géométrie du biocapteur	27
2.4. Définition des propriétés physiques	27
2.5. Choix des paramètres de simulation	28
2.6. Génération du maillage (Mesh)	28
2.7. Modules physiques utilisés :	28
2.8. Simulation électrochimique	29
2.9. Analyse et traitement des résultats	30
2.10. Optimisation des performances du biocapteur	31
2.11. Validation du modèle de simulation	31
2.12. Protocole pratique proposé pour la simulation	32
Conclusion	33
Chapitre III	34
Introduction	35
1. La géométrie :	35
2. Paramètre du maillage	37

3. Résultats de simulation obtenus sous COMSOL Multiphysics après configuration du modèle :	37
4. Discussion	41
.5 Interprétation physique.....	41
Conclusion	42
Conclusion Générale	43
Conclusion Générale	44
Résumé :.....	46
Reference:.....	48

Introduction Générale

Introduction générale :

Introduction Générale Les biocapteurs constituent aujourd'hui l'une des technologies les plus importantes dans le domaine de la détection et de l'analyse chimique et biologique. Grâce à leur capacité à convertir une interaction physicochimique ou biologique en un signal mesurable, ils sont largement utilisés dans les domaines médical, environnemental, alimentaire et industriel. Leur développement continu répond à la nécessité d'obtenir des systèmes de détection rapides, sensibles, sélectifs et capables de fonctionner en temps réel.

Selon le mode de transduction utilisé, plusieurs types de biocapteurs ont été développés, parmi lesquels les biocapteurs optiques, thermiques, piézoélectriques et électrochimiques. Ces derniers figurent parmi les dispositifs les plus utilisés grâce à leur simplicité de mise en œuvre, leur faible coût, leur sensibilité élevée et leur facilité de miniaturisation. Leur principe de fonctionnement repose sur la conversion d'un phénomène électrochimique se produisant à l'interface électrode-milieu en un signal électrique exploitable.

Les performances d'un biocapteur électrochimique dépendent fortement de la nature des matériaux constituant l'électrode, et plus particulièrement de la couche sensible déposée à sa surface. Cette couche joue un rôle essentiel dans les mécanismes d'interaction avec l'espèce cible et influence directement la sensibilité, la sélectivité et la stabilité du dispositif. De ce fait, la recherche de matériaux sensibles performants constitue aujourd'hui un axe majeur de développement dans le domaine des biocapteurs.

Parmi les matériaux les plus prometteurs, l'oxyde de zinc (ZnO) attire une attention particulière en raison de ses propriétés physiques, chimiques et électroniques remarquables. Sa grande stabilité, sa biocompatibilité, sa surface spécifique élevée ainsi que ses propriétés semi-conductrices en font un matériau particulièrement adapté à la réalisation de couches sensibles pour les biocapteurs électrochimiques.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail est d'étudier et de modéliser un biocapteur électrochimique intégrant une couche sensible à base de ZnO. Pour cela, une approche de simulation numérique sous COMSOL Multiphysics est adoptée afin d'analyser les phénomènes électrochimiques intervenant dans le dispositif et d'évaluer ses performances à travers différentes techniques de caractérisation telles que la voltammétrie cyclique, les diagrammes de Nyquist et l'étude de la densité de courant en fonction de la concentration en glucose.

Ce mémoire est structuré en trois chapitres. Le premier chapitre présente les généralités sur les biocapteurs et les biocapteurs électrochimiques ainsi que les propriétés de l'oxyde de zinc. Le deuxième chapitre est consacré à la modélisation et à la méthodologie de simulation sous COMSOL Multiphysics. Enfin, le troisième chapitre expose les résultats obtenus ainsi que leur analyse et leur discussion.

Chapitre I

Introduction :

Ce chapitre présente les bases théoriques des biocapteurs ainsi que les principaux éléments nécessaires à leur compréhension et à leur conception. Il introduit, dans un premier temps, la définition générale des biocapteurs et leur principe de fonctionnement, fondé sur l'association d'un élément de reconnaissance biologique et d'un transducteur assurant la conversion du signal biologique en un signal mesurable et exploitable.

Par la suite, les différentes classes de biocapteurs sont décrites, notamment les biocapteurs thermiques, optiques, piézoélectriques et électrochimiques, en mettant en évidence leurs principes de détection ainsi que leurs principales caractéristiques. Une attention particulière est accordée aux biocapteurs électrochimiques, en raison de leur large utilisation et de leur importance dans le domaine de la détection biomédicale, en particulier pour l'analyse du glucose.

Le chapitre aborde également les biocapteurs de glucose, en présentant leur mécanisme de fonctionnement ainsi que les différentes générations développées afin d'améliorer leurs performances analytiques. En parallèle, le rôle des couches sensibles est discuté, celles-ci constituant un élément clé dans l'immobilisation des entités biologiques et dans l'optimisation de la réponse du capteur.

Enfin, une partie est consacrée à l'oxyde de zinc (ZnO), matériau semi-conducteur aux propriétés physico-chimiques remarquables, largement utilisé dans les biocapteurs en raison de sa biocompatibilité et de ses performances électrochimiques. Le chapitre se termine par la présentation des principales techniques électrochimiques de caractérisation, notamment la voltamétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique, utilisées pour analyser et évaluer les performances des biocapteurs développés.

1. Les biocapteurs :

1.1. Définition

Un biocapteur est défini comme un outil analytique associant un composant biochimique (enzyme, anticorps, antigène, ADN, ARN, micro-organisme...) à un

transducteur qui transforme la reconnaissance moléculaire en un signal mesurable. Le signal peut être optique, en utilisant la fluorescence, la chimiluminescence, la colorimétrie ou de résonance de plasmons de surface (SPR).[1]

1.2. Principe de fonctionnement des biocapteurs :

- Les biocapteurs fonctionnent grâce à une interaction complexe entre des composants biologiques et des systèmes électroniques avancés, révélant les subtilités des processus biologiques et les traduisant en signaux électriques exploitables. Le principe fondamental des biocapteurs repose sur l'intégration harmonieuse d'un élément de détection biologique et d'un transducteur conçu avec précision
- Interaction entre un élément de détection biologique et un transducteur : Le principe d'un biocapteur repose sur la collaboration entre un élément de détection biologique et un transducteur. L'élément de détection biologique, souvent une enzyme, interagit avec divers matériaux biologiques tels que des enzymes, des tissus, des micro-organismes, des cellules et des acides. Cette interaction induit des modifications subtiles au sein de ces matériaux, amorçant un processus appelé approche électro enzymatique. Le transducteur, composant essentiel, convertit ces réponses biologiques en signaux électriques correspondants.
- Sortie et conversion du signal : Le transducteur génère des signaux électriques, sous forme de courant ou de tension, selon le type d'enzyme utilisé. Si le signal est un courant, il doit être converti en tension équivalente à l'aide d'un convertisseur courant-tension à amplificateur opérationnel pour un traitement ultérieur.
- Amélioration et amplification du signal : Les signaux de sortie, souvent caractérisés par une faible amplitude et une sensibilité au bruit haute fréquence, sont améliorés grâce à un amplificateur à base d'amplificateur opérationnel. Ce processus d'amplification renforce les signaux, améliorant ainsi leur précision et leur fiabilité.
- Conditionnement et filtrage du signal : Les signaux affinés sont ensuite traités par une unité de conditionnement du signal, qui comprend un filtre passe-bas RC. Cette unité optimise les signaux, élimine les bruits indésirables et garantit la précision des données.
- Analyse des données et conversion numérique : Les signaux traités font l'objet d'une analyse minutieuse par un processeur ou un microcontrôleur sophistiqué. Ce composant constitue le cœur même de la puissance analytique, réalisant des analyses de données

complexes et des processus de prise de décision éclairée avec précision. Les signaux analogiques sont ensuite convertis au format numérique au sein du microcontrôleur, ce qui facilite leur analyse, leur traitement et leur stockage.

- **Affichage et visualisation :** Les signaux numériques, représentant la grandeur biologique mesurée, peuvent être affichés directement sur un écran LCD. Par ailleurs, les données sont souvent visualisées et interprétées, ce qui améliore leur accessibilité et leur utilisation.[1]

1.3. Les différents types :

1.3.a. Thermiques

Dans les années 1970, ces biocapteurs ont été créés pour convertir un signal biochimique en un signal thermique. On peut mesurer les changements d'enthalpie ou de température causés par une réaction entre le bio récepteur et l'espèce à détecter en utilisant un microcalorimètre ou une résistance thermique, connecté au composé biologique. Quand ces biocapteurs thermiques présentent une activité immunochimique, on les désigne sous le nom de « TELISA » (Assay Thermométrique Enzyme-Linked Immunosorbent). Ces biocapteurs ont principalement été employés pour détecter l'insuline. La rapidité de réponse, la reproductivité, l'absence d'interférence des produits dérivés et d'interférence électrochimique ou optique, ainsi que la stabilité des colonnes d'enzymes sont les principaux atouts de ce type de biocapteurs. Toutefois, leur prix est plutôt élevé en raison de la complexité de l'instrumentation requise pour leur mise en place.[2]

1.3.b. Optiques

Biocapteurs optiques utiliser la lumière pour trouver et mesurer des réactions biologiques. Ils fonctionnent en remarquant les changements de couleur de la lumière, de luminosité ou de réflexion lorsqu'une réaction se produit. Ces capteurs utilisent des fibres optiques ou des détecteurs de lumière pour envoyer et recevoir de la lumière. Lorsque la substance cible réagit, la façon dont la lumière traverse ou rebondit sur le capteur change, et ce changement permet de mesurer la quantité de substance présente.

Ces biocapteurs sont visibles dans les tests médicaux, les contrôles environnementaux et la sécurité alimentaire. Par exemple, ils peuvent détecter des bactéries, des virus ou des toxines, ou mesurer les niveaux d'oxygène et de pH dans les liquides. Certains affichent les résultats

grâce à un changement de couleur que vous pouvez voir, tandis que d'autres utilisent de petites lumières ou des lasers pour des résultats plus précis.[3]

1.3.c. Piézoélectriques

Le fonctionnement de ces biocapteurs repose sur la mesure de l'oscillation d'un cristal de quartz sur lequel le composé biologique est fixé. L'avantage d'un cristal de quartz est en effet qu'il peut osciller sous l'action d'un stimulus électrique lorsqu'il est plongé en partie ou entièrement dans un milieu liquide. Il est possible de mesurer toute variation de masse à la surface du cristal de quartz, à condition que les caractéristiques physico-chimiques du milieu soient connues. En effet, une altération de la masse provoquera une variation mesurable de la fréquence de résonance. Certains biocapteurs ont l'avantage de fournir des réponses rapides, mais leur sélectivité varie en fonction de la couche active et ils peuvent manquer de sensibilité en fonction du système oscillant associé. [3]

1.3.d. Electrochimique

Les biocapteurs électrochimiques constituent la classe la plus ancienne et la plus répandue de capteurs chimiques, et ils sont compatibles avec les procédés CMOS. Ils sont largement utilisés, notamment pour la détection des neurotransmetteurs. Un biocapteur est formé de deux éléments principaux :

- une couche bio-réceptrice (enzyme, anticorps, cellules...) qui reconnaît spécifiquement l'analyte,
- un transducteur qui convertit la réaction en signal mesurable. Dans les biocapteurs électrochimiques, le transducteur détecte les changements issus d'une réaction électrochimique et les transforme en signal électrique (courant, tension, charge...). Selon le type de mesure, on distingue :
 - les méthodes ampérométriques/voltamétriques (mesure de courant),
 - les méthodes potentiométriques (mesure de tension, ex : FET, ISFET, ENFET),
 - les méthodes conductimétriques (mesure des propriétés de conduction, souvent capacitatives). Enfin, le signal électrique est traité puis affiché via une interface utilisateur pour obtenir le paramètre physique mesuré.[4]

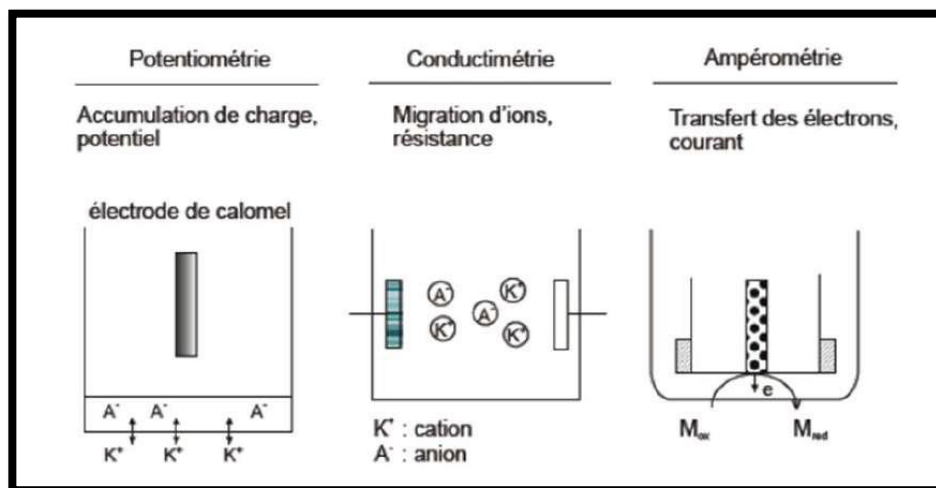


Figure I. 1 détection électrochimique

2 Capteur de glucose enzymatique

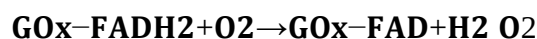
La plus part des capteurs utilisés pour mesurer le taux de glycémie dans le sang sont des capteurs enzymatiques, dont la première électrode à enzyme pour détecter la quantité de glucose dans le sang a été développée en 1962 par Clark et Lyons, ainsi ces biocapteur utilisent des enzymes comme la glucose-oxydase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

2.1. Mécanisme d'oxydation du glucose

Le principe de base du biocapteur de glucose repose sur le fait que la GOx immobilisée catalyse l'oxydation du β -D-glucose par l'oxygène moléculaire, produisant ainsi de l'acide gluconique et du peroxyde d'hydrogène. Pour fonctionner comme catalyseur, la GOx nécessite un cofacteur redox : la flavine adénine dinucléotide (FAD). Le FAD agit comme accepteur initial d'électrons et est réduit en FADH₂.



Le cofacteur est régénéré par réaction avec l'oxygène, ce qui conduit à la formation de peroxydes d'hydrogène.



Le peroxyde d'hydrogène est oxydé à une anode catalytique, généralement en platine (Pt). L'électrode détecte facilement le nombre de transferts d'électrons, et ce flux d'électrons est proportionnel au nombre de molécules de glucose présentes dans le sang. [5]



2.2. Générations des capteurs de glucose

2.2.a Biocapteur de glucose de première génération

La première génération de capteurs électrochimiques enzymatiques de glucose utilisait l'oxygène moléculaire comme accepteur d'électrons. Le signal électrochimique était transmis par la mesure de la diminution de la concentration en oxygène ou du H_2O_2 libéré. Cependant, cette méthode de détection était fortement influencée par l'oxygène dissous et le potentiel de détection était trop élevé, ce qui rendait les résultats facilement perturbés par d'autres substances interférentes. Par ailleurs, le H_2O_2 produit pendant la réaction s'accumulait et sa concentration augmentait, entraînant une perte d'activité du glucose oxydase.

Dans les années 1980, de nombreuses études ont porté sur la résolution des problèmes d'interférence de l'oxygène et d'interférence redox. Plusieurs solutions existent pour l'interférence de l'oxygène. L'ont surmontée en augmentant la perméabilité à l'oxygène et au glucose grâce à une membrane limitant la migration de masse.

La solution à l'interférence redox consistait principalement à réduire les interférences à la surface de l'électrode par un revêtement sélectif.[6]

2.2.b Biocapteur de glucose de deuxième génération

Le biocapteur de deuxième génération a surmonté les limitations du biocapteur de première génération. Il utilise des médiateurs redox au lieu de l'oxygène pour transférer les électrons de l'enzyme à la surface de l'électrode de travail. Le milieu réducteur ainsi formé est ensuite oxydé à la surface de l'électrode par formation de médiateurs d'oxydation, permettant ainsi la détection du signal en ampères.

Divers composés organiques et inorganiques sont utilisés comme milieux électroniques, principalement des dérivés du ferrocène, le ferricyanure, les quinones, les complexes de métaux de transition et la phénothiazine.

L'apparition de médiateurs redox a permis de résoudre le problème de la dépendance des capteurs de glucose à l'oxygène, mais ces capteurs présentaient encore des limitations. La présence d'agents redox augmentait le coût des capteurs, et nombre d'entre eux étaient biotoxiques, limitant ainsi leur champ d'application.[6]

2.2.c Biocapteur de glucose de troisième génération

Le biocapteur de glucose de troisième génération est indépendant de l'oxygène et des médiateurs redox. Son objectif est de transférer directement les électrons du site redox de la GOx à l'électrode, en l'absence de milieu. Cependant, le centre redox de la GOx, la flavine adénine dinucléotide (FAD), est profondément ancré dans la macrostructure tridimensionnelle de la molécule enzymatique, ce qui constitue une barrière intrinsèque au transfert direct d'électrons entre la GOx et l'électrode.

Divers nanomatériaux, tels que les polymères conducteurs, les oxydes métalliques, les nanotubes de carbone et le graphène, ont été utilisés comme matériaux d'électrode pour des électrodes modifiées. La distance entre le centre actif de l'enzyme et la surface de l'électrode est ainsi réduite, créant un environnement propice et facilitant le transfert direct d'électrons entre l'enzyme et l'électrode.

Comparativement aux biocapteurs de glucose de première et deuxième génération, la troisième génération a obtenu de meilleurs résultats. Cependant, son principe de base reste controversé, et la réalité du transfert d'électrons direct (DET) générant les signaux électriques est encore sujette à caution.

De plus, des facteurs environnementaux externes tels que la température, le pH et l'humidité peuvent influencer leur dépendance à l'activité enzymatique. Enfin, les performances des biocapteurs dépendent également de l'épaisseur de la couche enzymatique ; une épaisseur importante peut entraîner une atténuation, voire une perte, du signal.[6]

2.3 Paramètres de performance

Les biocapteurs électrochimiques de glucose sont largement utilisés pour la surveillance de la glycémie grâce à leur sensibilité élevée, leur rapidité de réponse et leur simplicité d'utilisation. Dans le cas des biocapteurs, les performances du dispositif dépendent principalement des propriétés de la couche sensible. Le matériau ZnO est particulièrement intéressant en raison de sa grande surface spécifique, de sa bonne biocompatibilité, de sa stabilité chimique et de ses propriétés électrochimiques favorables. Ces caractéristiques permettent d'améliorer le transfert de charge à l'interface électrode/solution et de favoriser l'oxydation du glucose, conduisant ainsi à une meilleure sensibilité et à une détection efficace sur une large plage de concentrations.[7][5]

3. Couches sensibles dans les biocapteurs

Couche sensible du biocapteur. En théorie, toute structure biochimique ou biologique capable de reconnaissance spécifique est potentiellement utilisable pour l'élaboration de la couche sensible. Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en Angstrom et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi bidimensionnelle) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques.[8]

3.1 Rôle de la couche sensible

Le rôle principal de la couche sensible est d'assurer la reconnaissance spécifique des molécules à détecter grâce au bio récepteur immobilisé, tout en garantissant son support et son immobilisation sur le biocapteur afin de maintenir sa stabilité et d'assurer un bon fonctionnement lors du processus de détection. [8]

3.2 Matériaux utilisés comme couches sensibles pour la détection du glucose

Les principaux Matériaux utilisés comme couches sensibles pour la détection du glucose :

Co, Ni, Cu.[9]

Oxydes comme Co_3O_4 , Fe_3O_4 , NiO, ZnO.[10]

4. Glucomètre :

Les glucomètres portables invasifs mesurent la glycémie principalement par une méthode électrochimique. Ces dispositifs utilisent des bandelettes réactives équipées d'un capillaire permettant d'aspirer un échantillon sanguin. Le glucose présent dans le sang réagit avec une électrode enzymatique recouverte de glucose oxydase, une enzyme immobilisée qui catalyse l'oxydation du glucose. Durant cette réaction, l'enzyme est régénérée par un médiateur redox, tel que l'ion ferricyanure ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$), qui est ensuite réoxydé à la surface de l'électrode, générant un courant électrique proportionnel à la concentration en glucose. Ce signal électrique est quantifié pour déterminer précisément le taux de glycémie, offrant ainsi une méthode fiable et largement utilisée en auto-surveillance glycémique.[11]

5. Oxyde de Zinc (ZnO)

L'oxyde de Zinc est un composé chimique de formule ZnO réalisé à partir de 80.36% de zinc et 9.66% d'oxygène. Sa masse molaire 81.38g/mol, sa température de fusion 1975°C , sa masse volumique 5.6 g/cm³.

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau qui existe sous forme naturelle sous le nom de "Zincite", mais il peut aussi être synthétisé artificiellement sous forme massive (Fig.I.2).

L'oxyde de zinc, se présente à l'état solide sous l'aspect d'une poudre inodore de couleur blanc cassé à jaune pâle. En tant qu'oxyde, il présente certains avantages comme le fait d'être ni combustible ni explosif en cas d'incendie, ou bien d'être relativement inerte vis-à-vis de l'organisme humain. [12]

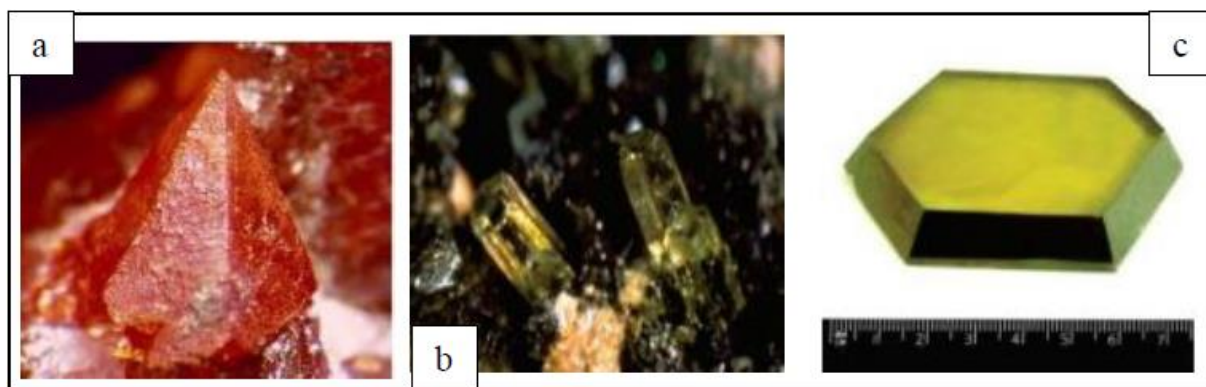


Figure I. 2 Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a, b) et provenant de synthèse hydrothermal (c). [12]

5.1 Propriétés Structurales et Cristallographiques de ZnO

La formule ZnO de l'oxyde de zinc est constituée d'atomes d'oxygène et de zinc. Les trois phases cristallographiques de l'oxyde de zinc sont la phase Blende, la phase Rocksalt, la phase Zinc blend et la phase Wurtzite (Figure I.3). La cristallisation selon la structure hexagonale compacte du type Wurtzite a été examinée. [13]

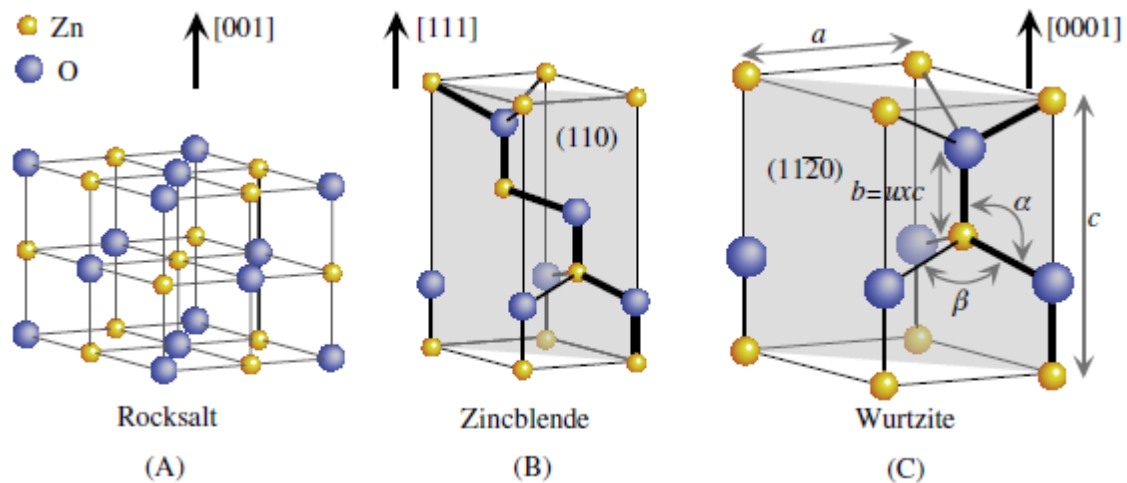


Figure I. 3 Structure Wurzite du ZnO. [13]

Dans des conditions ambiantes, la structure de Wurtzite est la plus stable thermodynamique. La structure de Wurtzite peut être transformée en structure de sel de roche sous pression élevée. Toutefois, sous la décompression, le sel de roche ne revient pas à la structure de Wurtzite à la température ambiante, uniquement à des températures élevées. La structure de Wurtzite appartient au groupe d'espace $P6mc$. Avec des constantes de cellules d'unité :

$$C = b = 3.249 \text{ \AA} \text{ et } c = 5,207 \text{ \AA}, \text{ où } \alpha = \beta = 90^\circ \text{ et } \gamma = 120^\circ.$$

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène dans les coins d'un tétraèdre et Inversement, adoptant une structure de paquet fermée hexagonale. Les rayons ioniques pour

$$\text{Zn}^{2+} \text{ et } \text{O}^{2-} \text{ sont : } R(\text{Zn}^{2+}) = 0.74 \text{ \AA} ; R(\text{O}^{2-}) = 1.24 \text{ \AA}.$$

Les positions des atomes de la maille élémentaire sont :

$$\text{Zn}^{2+} : (0, 0, 0) ; (1/3, 2/3, 1/2.)$$

$$\text{O2-} : (0, 0, 3/8) ; (1/3, 2/3, 7/8)$$

Il existe une relation entre le rapport (c/a) et le paramètre u , quand le rapport (c/a) diminue, le paramètre u augmente de manière.

$u = 0.375$ dans une structure de Wurtzite en hexagonale idéale est défini comme la longueur de liaison Zn-O parallèle à l'axe C (**Figure I.3**).

a, c : Paramètres cristallins.[13]

Table I. 1 Propriétés cristallographiques de ZnO. [13]

Propriété	Valeur
Paramètre cristallin (Å)	$a=3.24$ $c=5.20$
Groupe d'espace	P6mc
Coordination (z)	2
Densité volumique (g/cm³)	5.7

5.2 Propriétés électromécaniques (Effet piézoélectrique)

L'oxyde de zinc présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tous les semi-conducteurs (constante diélectrique relative égale à 8.75). Cet effet est étroitement lié à sa structure cristalline, car comme nous l'avons vu précédemment les atomes d'oxygène et de zinc forment des tétraèdres non Centro symétriques ce qui engendre un décalage du centre de charge (moments dipolaires permanents mais en directions aléatoires), lors des déformations induites par des forces externes comme les pressions. Ce déséquilibre a pour conséquence l'apparition de moments dipolaires en même direction c'est-à-dire que le cristal se polarise (effet direct). Cette polarisation se propage dans tout le cristal du fait de sa périodicité créant ainsi une différence de potentiel entre les faces. Inversement lorsqu'un champ électrique externe est appliqué au cristal, les ions des mailles élémentaires sont déplacés par des forces électrostatiques, ce qui engendre la déformation mécanique du cristal c'est pourquoi la piézoélectricité de ZnO a été intensivement étudiée et a trouvé différents champs d'application telle que les résonateurs d'ondes acoustiques et les modulateurs acousto-optiques.[14]

5.3. Propriétés optiques du ZnO :

ZnO est un matériau transparent ayant un gap direct, possédant une large bande interdite d'environ de 3,37 eV sous forme massif à température ambiante

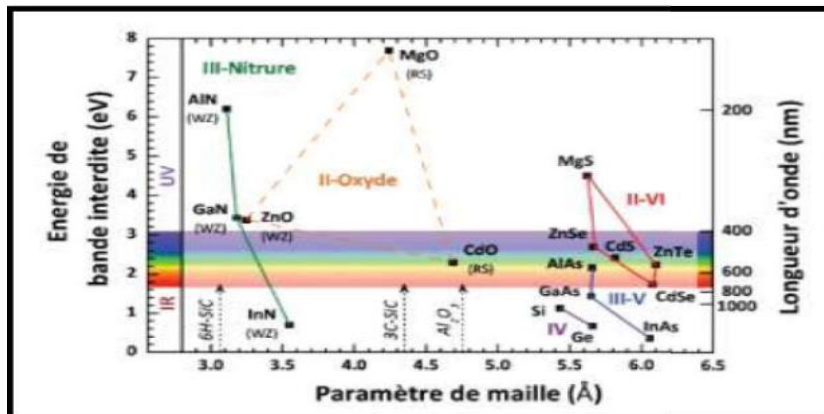


Figure I. 4 Bande d'énergie du ZnO et divers semi-conducteurs en fonction de leur paramètre de maille.

Une autre propriété importante d'oxyde de zinc est susceptible de laisser passer la lumière visible jusqu'à 90% dans le cas d'une meilleure qualité cristalline il est sa forte transmittance, le ZnO est sa forte liaison exciton que de l'ordre de 60 meV. Sous forme de couche mince les propriétés optiques d'oxyde de zinc dépendent des conditions de préparations, la méthode de dépôt utilisée. Le traitement thermique appliqué, l'épaisseur de la couche, le type et la concentration du dopant, et le type du substrat utilise. L'indice de réfraction de ZnO sous forme de couche mince à une valeur qui varie entre 1.90 et 2.20. [13]

Table I.2. Quelques propriétés optiques de ZnO.

Propriétés	Valeur
Transmittance (%)	>90%
Coefficient d'absorption α (cm-1)	10 ⁴
Indice de réfraction n	1.90 et 2.20 [14]
Energie de liaison d'excitation (meV)	60

5.4 Propriétés électriques

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur de type II-VI à large bande interdite directe de 3,37 eV à température ambiante. Cette énergie appelée également gap correspond à celle qui fait passer un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC).

Le ZnO présente une conductivité électrique naturelle de type n qui est due à la présence des atomes de zinc interstitiels. En faisant varier la valeur de la conductivité par des procédées de dopage, on peut faire passer le gap de 3,30 à 3,39 eV.

Les dopants usuellement utilisés pour le ZnO appartiennent généralement aux groupes III et IV du tableau de Mendeleïev. Dans ce cas, ils remplaceront les atomes de zinc en occupant leurs sites atomiques.

Le dopage peut aussi se faire en utilisant des éléments du groupe VII du tableau périodique des éléments. Dans ce cas, on doperait le ZnO par la substitution des atomes d'oxygènes. [15]

5.5 Propriétés physiques

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur de largeur de bande 3,3 eV. Il n'absorbe donc pas la lumière visible, ce qui explique sa transparence. Sous la forme de poudre, la lumière est réfléchiée à la surface de chaque cristal, et le matériau est donc perçu comme blanc. Néanmoins, des lacunes d'oxygène peuvent se former dans ce matériau, surtout à haute température, ce qui explique que l'oxyde de zinc vire au jaune lorsqu'il est chauffé. Cet effet est appelé thermochromie. D'autre part, l'oxyde de zinc produit un effet piézo-électrique. Le tableau suivant rassemble quelques propriétés de ZnO. [16]

Table I. 3 Propriétés physiques de l'oxyde de Zinc.

Propriété	Valeur
Paramètres de maille à 300 K	0,32495 nm
a ₀	0,52069 nm
c ₀	
Masse volumique	5,506 g cm ⁻³
Phase stable à 300k	wurtzite
Point de fusion	1975°C

Conductivité thermique	1 -1,2 Wm ⁻¹ K ⁻¹
Energie de la bande interdite	3,4 eV (direct)
Concentration de porteurs intrinsèque	<10 ⁻⁶ Cm ⁻³
Energie de liaison des exciton	60 meV
Masse effective de l'électron	0,24
Mobilité hall de l'électron à 300 K pour une conductivité de type n faible	200 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹
Mobilité HALL de trou à 300 K pour une conductivité de type p faible	5 – 50 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹

6. Rôle du ZnO dans les biocapteurs de glucose

L'immobilisation de l'enzyme est considérée comme un point essentiel. Les performances d'un biocapteur dépendant fortement des matériaux de support, la recherche de matériaux offrant un environnement optimal pour le chargement efficace de l'enzyme et le maintien de sa bioactivité est primordiale.

Actuellement, le glucose oxydase (GOx) est largement utilisé dans la plupart des biocapteurs de glucose en raison de sa stabilité et de sa haute sélectivité pour le glucose, notamment dans les biocapteurs ampérométriques. Elle contient deux cofacteurs flavine adénine dinucléotide (FAD) et catalyse l'oxydation du glucose selon la réaction suivante :

La quantité de glucose étant proportionnelle à celle du H₂O₂ produit, sa concentration peut être facilement déterminée en mesurant le courant issu de la réaction électrochimique du H₂O₂. De nombreuses méthodes, telles que la liaison covalente, l'incorporation et la réticulation, ont été utilisées pour immobiliser la GOx sur différents supports. De plus, la charge négative de la GOx en solution à pH neutre permet également son immobilisation sur des matériaux chargés positivement par adsorption physique.

Récemment, les nanostructures d'oxyde de zinc (ZnO) ont suscité un vif intérêt pour les applications en biocapteurs, grâce à leurs nombreux avantages : non-toxicité, biocompatibilité, cinétique de transfert d'électrons rapide et facilité de préparation. Le point isoélectrique (pI) du ZnO, d'environ 9,5, permet l'immobilisation d'ADN ou de protéines à faible pI par adsorption

électrostatique dans des solutions tampon appropriées. Il a été démontré que la microperoxydase immobilisée sur des nanoparticules de ZnO voit son activité catalytique renforcée et favorise le transfert direct d'électrons. Par ailleurs, un biocapteur d'acide urique à base de nanobâtonnets de ZnO et un biocapteur de cholestérol, obtenu par immobilisation du cholestérol oxydase sur un film mince nanoporeux de ZnO, ont également été décrits.

De manière générale, la structure des nanotubes possède de nombreuses propriétés intéressantes. Grâce à leur structure unique, les nanotubes sont susceptibles d'améliorer significativement les performances des biocapteurs. Récemment, divers nanotubes, tels que les nanotubes de titanate, les nanotubes de platine et les nanotubes de polypyrrole, ont été utilisés dans la conception et la fabrication de biocapteurs. Dans ce travail, un biocapteur de glucose à base de nanotubes de ZnO a été fabriqué par immobilisation du glucose oxydase sur ces nanotubes. Grâce à la bonne biocompatibilité et à la structure poreuse intrinsèque des nanotubes de ZnO, le biocapteur de glucose ainsi fabriqué présente une réponse très sensible et peut détecter des concentrations de glucose aussi faibles que 1 μM sans aucun médiateur d'électrons. Comparé aux biocapteurs à base de nanobâtonnets de ZnO et de films d'or plats, le biocapteur utilisant des nanotubes de ZnO présente une gamme linéaire et une sensibilité nettement supérieures. Les résultats démontrent que les nanotubes de ZnO peuvent constituer un matériau d'immobilisation nouveau et prometteur pour la conception de biocapteurs.

L'exploitation des semi-conducteurs dans les dispositifs de détection est pertinente. L'utilisation du ZnO dans les capteurs de glucose est prometteuse en raison de son activité électrochimique et de son point isoélectrique élevé, qui favorise l'adsorption des enzymes. L'amélioration de la sensibilité des capteurs de glycémie contribuera à la prise en charge de maladies telles que le diabète.

Le ZnO améliore le transfert électronique dans les biocapteurs de glucose grâce à ses propriétés semi-conductrices, sa biocompatibilité et sa grande surface spécifique. [17]

7. Techniques électrochimiques utilisées pour la caractérisation

Les techniques électrochimiques permettent d'étudier la réponse du biocapteur et d'extraire des paramètres utiles comme la sensibilité, la résistance de transfert de charge, le courant de pic ou la limite de détection. Dans ce travail, deux techniques sont particulièrement importantes : la voltampérométrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

7.1 Voltamétrie cyclique

La voltammétrie cyclique (CV) est une procédure utilisée pour analyser et surveiller l'électrochimie. Les événements de réaction qui donnent lieu à des signaux de courant électroanalytiques. Ce mode de fonctionnement est décrit comme balayant la tension de l'électrode entre deux valeurs (V_1 et V_2) à un fixe Taux tout en observant le comportement du signal de courant de sortie qui est généré dans une cellule électrochimique. Les formes d'onde actuelles généralement produites pour CV sont presque identiques. Pour les deux limites qui ne diffèrent que par les pics et les bas.[18]

7.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est une technique d'analyse permettant d'étudier les propriétés électriques d'un système électrochimique à travers l'application d'une faible perturbation sinusoïdale. Elle est largement utilisée pour caractériser les biocapteurs et évaluer les phénomènes se produisant à la surface de l'électrode. Dans le cas du biocapteur étudié, l'EIS permet d'analyser l'influence de la couche sensible déposée sur l'électrode de travail et de suivre les variations des propriétés électriques liées aux réactions se produisant à sa surface. Les résultats sont généralement représentés sous forme de diagrammes de Nyquist ou de Bode, qui fournissent des informations sur le comportement électrochimique du système et sur les mécanismes de transfert de charge.[19]

Conclusion

L'étude des biocapteurs et des couches chimiques montre que la structure, le fonctionnement et la performance de ces dispositifs sont fortement liés. Les couches chimiques jouent un rôle essentiel, car elles permettent de fixer les éléments de reconnaissance et d'assurer la transmission du signal, ce qui influence directement l'efficacité du capteur. Dans ce contexte, le ZnO est un matériau très intéressant grâce à ses bonnes propriétés électroniques, physiques et piézoélectriques. Il est particulièrement adapté aux biocapteurs électrochimiques de glucose, car il améliore la sensibilité du capteur, renforce sa sélectivité grâce à de meilleures interactions avec les molécules cibles, et assure une bonne stabilité en favorisant leur immobilisation. Ainsi, l'utilisation du ZnO dans des couches chimiques bien organisées constitue une solution

prometteuse pour développer des biocapteurs plus fiables, sensibles et adaptés aux besoins du diagnostic médical moderne.

Chapitre II

Introduction

Les biocapteurs électrochimiques jouent un rôle essentiel dans le domaine du génie biomédical car ils permettent de transformer une interaction biologique ou chimique en un signal électrique exploitable, la capacité de transduction des biocapteurs leur permet d'être utilisé dans plusieurs domaines tels que le diagnostic médical, le suivi thérapeutique, les analyses biologiques et la détection rapide des différentes substances. Le glucose représente l'un des analytes les plus étudié, en raison de son importance dans le contrôle de la glycémie et la surveillance du diabète

Donc, un biocapteur électrochimique destiné à la détection du glucose est généralement constitué d'une électrode de travail, d'un contre électrode ainsi que d'une couche sensible, cette couche peut être élaborée à partir d'un matériau conducteur tels que l'oxyde de zinc, son rôle principal est de favoriser l'interaction avec les molécules de glucose afin de produire un signal électrique mesurable

Les performances du biocapteur ne dépendent pas uniquement du matériau sensible utilisé elles sont aussi influencées par différents phénomènes physicochimiques notamment la diffusion du glucose dans la solution les réactions électrochimiques à l'interface électrode – couche sensible, les phénomènes d'absorption ainsi que les conditions expérimentales. Pour cette raison, la modélisation numérique représente un outil important pour analyser le comportement du capteur et prévoir ses performances avant ou en complément des essais expérimentaux

Dans ce chapitre, une étude théorique et numérique d'un biocapteur électrochimiques de glucose est représentée. la première partie décrit le fonctionnement générale du capteur ainsi que les phénomènes physiques impliqués dans sa réponse électrochimique. La deuxième partie expose les différents étapes de modélisation et de simulation réalisées sous COMSOL Multiphysics .enfin les simulations de voltaampérométrie cyclique et de spectroscopie d'impédance électrochimique sont exploitées afin d'évaluer et d'optimiser les performances du biocapteur.

1. Fondements théoriques du biocapteur électrochimiques :

Pour la construction d'un modèle numérique il est nécessaire d'étudier en premier lieu les phénomènes qu'ils sont impliqués dans la réponse électrochimique du biocapteur par exemple:

le transfert de charge à l'interface électrode -solution et les interactions entre le glucose et la surface sensible

Le principe de fonctionnement d'un biocapteur électrochimique : il repose sur la transformation d'une interaction chimique en un signal électrique mesurable. Lorsqu'une espèce cible comme le glucose entre en contact avec la couche sensible du biocapteur, des réactions électrochimiques se produisent à l'interface électrode-solution. Ces réactions provoquent un transfert d'électrons ou une variation de courant, de potentiel ou d'impédance électrique. Dans notre cas l'oxydation du glucose se produit directement sur la couche sensible du matériau actif, ce qui permet de mesurer un signal électrochimique. [20][21]

1.1. Transport des espèces électrochimiques :

Le transport de masse fait référence au mouvement d'espèces chimiques en raison de Gradients de concentration, de pression ou de température.

C'est un Concept fondamental en génie chimique, électrochimie et Sciences de l'environnement, essentielles pour comprendre la cinétique des réactions, Conception du réacteur et distribution des espèces dans les médias. Les principaux mécanismes de transport comprennent la diffusion, la convection et, pour Espèces chargées, migration dans un champ électrique. Cette conférence se concentre sur Modéliser ces processus dans des milieux homogènes, en supposant un uniforme Propriétés et aucune limite de phase. Le transport des espèces dans l'électrolyte peut être assuré par trois mécanismes : Diffusion : Mouvement des espèces des régions à forte à faible concentration. Convection : Mouvement dû à l'écoulement global du fluide Migration : Pour les espèces chargées, mouvement en réponse à un champ électrique. [22]

1.1.a. Loi de Fick

La loi de Fick décrit le processus de diffusion, c'est-à-dire le mouvement des particules d'une zone de haute concentration vers une zone de basse concentration. Elle est essentielle pour comprendre les phénomènes de transfert de masse dans des domaines tels que la chimie, la biologie et la physique. Connaître la loi de Fick permet de résoudre des problèmes liés à la diffusion des gaz, des liquides et des solides dans divers matériaux et environnements. Donc la

diffusion du glucose peut être écrite par la loi de Fick, la première loi de Fick relie les flux diffusifs au gradient de concentration :

$$J = -D \nabla C$$

où J est le flux molaire de l'espèce électrochimique en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, D est le coefficient de diffusion en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ et C est la concentration en mol.m^{-3} . Le signe négatif indique que le flux est dirigé des zones les plus concentrées vers les zones les moins concentrées. Lorsque la concentration varie avec le temps, la deuxième loi de Fick permet de calculer son évolution : Dans un modèle tridimensionnel,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C$$

Cette équation tient compte des variations de concentration selon les trois directions de l'espace. Elle est très importante pour simuler la réponse transitoire du capteur, par exemple lors d'une voltampérométrie cyclique où le potentiel varie au cours du temps.

Dans COMSOL, la diffusion peut être introduite dans l'interface Transport of Diluted Species. À la surface active, le flux de glucose peut être relié à la réaction électrochimique. Sur les parois isolantes, un flux nul est généralement appliqué. Dans le volume de l'électrolyte, une concentration initiale C est imposée.[23]

1.2. Cinétique électrochimique à l'interface

La cinétique électrochimique s'intéresse à l'étude de la vitesse des réactions d'oxydo-réduction se produisant à l'interface électrode-couche sensible. Dans ce type de biocapteur, la réaction électrochimique a lieu directement à la surface de l'électrode, où se produit le transfert électronique entre l'électrode et les espèces redox impliquées.

La vitesse de la réaction dépend principalement du potentiel appliqué, de la concentration de glucose à proximité immédiate de la surface active, de la température ainsi que des propriétés du matériau de l'électrode et de la surface active disponible.

Lorsque le potentiel appliqué est faible, le transfert électronique est limité et le courant reste faible. À mesure que le potentiel augmente, la réaction s'accélère et le courant augmente

en conséquence, jusqu'à atteindre un régime où la réponse peut se stabiliser en fonction des limitations interfaciales et de la saturation des sites actifs à la surface de l'électrode.[24]

1.2.a Équation de butler-volmer :

L'équation de Butler-Volmer est utilisée pour relier la densité de courant électrochimique à la surtension appliquée. Elle s'écrit généralement sous la forme :

Volmer :

$$j = j_0 \cdot \left\{ \exp \left[\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot (E - E_{eq}) \right] - \exp \left[-\frac{(1 - \alpha) \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot (E - E_{eq}) \right] \right\}$$

ou dans une forme plus compacte avec $\eta = E - E_{eq}$

$$j = j_0 \cdot \left\{ \exp \left[\frac{\alpha_a z F \eta}{RT} \right] - \exp \left[-\frac{\alpha_c z F \eta}{RT} \right] \right\}$$

Où j est la densité de courant , j_0 est la densité de courant d'échange , E potentiel de l'électrode , E_{eq} potentiel d'équilibre , T température (en K) , z nombre d'électrons intervenant dans l'étape déterminant la vitesse de réaction , F constant de Faraday (en C.mol⁻¹) , R constant de gaz parfaits (8,314J.K⁻¹ . mol⁻¹) , α coefficient de transfert de charge Dans le modèle numérique, la relation de Butler-Volmer peut être appliquée comme condition limite sur la surface de l'électrode de travail. Le flux consommé ou produit à la surface est alors lié au courant faradique : $-n \cdot J = i/nF$ Cette équation montre que la quantité d'espèce consommée à l'électrode est directement proportionnelle au courant. Elle permet donc de coupler la diffusion du glucose et la réaction électrochimique.[25]

2. Méthodologie de Travail et Outils de Simulation

Ce chapitre est consacré à la réalisation d'une simulation numérique du biocapteur électrochimique en utilisant le logiciel COMSOL Multiphysics .cette modélisation a pour objectif d'étudier le déplacement des espèces électrochimiques dans la solution, les phénomènes de réaction au niveau de l'électrode ainsi que le comportement du capteur pendant les mesures électrochimiques de type CV et EIS Le développement du modèle numérique s'effectue à travers plusieurs phases essentielles. Il commence par la création de la géométrie du système et la définition des propriétés des matériaux, puis par le choix des paramètres

physiques et la mise en place du maillage. Ensuite les interfaces physiques appropriées sont sélectionnées afin de lancer les simulations numériques et d'exploiter les résultats obtenus. Cette méthode de travail permet d'organiser la simulation de manière progressive et d'assurer la cohérence du modèle à chaque étape.

2.1. Logiciel de simulation COMSOL Multiphysics

COMSOL Multiphysics est un logiciel de simulation numérique basé sur la méthode des éléments finis. Ce logiciel permet de simuler de nombreuses physiques et applications en ingénierie, et tout particulièrement les phénomènes couplés ou simulation multi-physiques. Dans le cas d'un biocapteurs électrochimiques, COMSOL Multiphysics offre la possibilité de modéliser les différents éléments du système, notamment le milieu électrolytique, l'électrode active, les phénomènes de réaction à l'interface ainsi que les paramètres expérimentaux utilisés lors de mesures, le logiciel facilite également l'exploitation des simulations grâce à plusieurs modes de représentation graphique, tels que les profils de concentration, les trajectoires de flux, les courbes et les différents spectres.[26]

2.2. Adsorption du glucose sur la surface sensible

L'adsorption correspond à la fixation temporaire ou permanente de molécules sur une surface. Dans un biocapteur de glucose, elle peut être importante car la réaction ne se produit pas seulement dans la solution, mais surtout au voisinage de la surface sensible. Si le glucose s'accumule sur cette surface, le signal peut augmenter. Par contre, si la surface est saturée, la réponse du capteur peut ne plus être proportionnelle à la concentration.

Le modèle de Langmuir est souvent utilisé pour représenter une adsorption simple. Il suppose que la surface possède un nombre limité de sites actifs, que chaque site fixe une seule molécule et que les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles. Même si ces hypothèses sont simplifiées, ce modèle est utile pour expliquer la saturation de la surface.

$$\theta = KC / (1 + KC)$$

Dans cette expression, θ représente la fraction de surface occupée, K la constante d'adsorption et C la concentration du glucose. Lorsque la concentration est faible, θ augmente presque linéairement avec C . Lorsque la concentration devient élevée, θ tend vers 1, ce qui signifie que la surface est presque totalement occupée.

Pour une étude dynamique, l'évolution de la couverture de surface peut être décrite par :

$$d\theta/dt = k_{ads} C (1 - \theta) - k_{des} \theta$$

Où k_{ads} est la constante d'adsorption et k_{des} la constante de désorption. Cette équation peut être couplée à la diffusion et à la cinétique électrochimique afin de représenter l'évolution temporelle de la réponse du capteur.[27][28]

2.3. Construction de la géométrie du biocapteur

La géométrie du biocapteur a été construite en trois dimensions (3D) sous comsol Multiphysics afin de reproduire fidèlement la structure du dispositif étudié. Le modèle est composé de plusieurs domaines représentant le substrat, les couches conductrices et la couche sensible, qui constitue l'élément fonctionnel principal, L'électrode de travail, élément central du biocapteur est placé au centre de la structure possède une géométrie spécifique permettant d'assurer l'interaction avec les espèces électrochimiques au niveau de la couche sensible. Les couches inférieures représentent les différentes parties solides du capteur assurant le support mécanique et la conduction électrique. Les dimensions de chaque domaine ont été définies en millimètres afin de se rapprocher des conditions réelles du dispositif.

Cette géométrie tridimensionnelle permet d'étudier la distribution spatiale des espèces au niveau de la couche sensible ainsi que l'influence de la configuration de l'électrode sur la réponse du biocapteur, elle constitue ainsi une base adaptée pour la simulation des phénomènes de détection de l'analyse des performances du système.

2.4. Définition des propriétés physiques

Les Propriétés physiques correspondent à l'ensemble des caractéristiques mesurables qui décrivent le comportement des matériaux utilisés dans le biocapteur .dans cette étude, elles concernent principalement les matériaux constituant les électrodes et la couche sensible.

Ces propriétés telles que la conductivité électrique, la permittivité relative et le coefficient de diffusion, influence directement les performances du capteur et doivent être définies avec précision afin d'obtenir des résultats de simulation représentatifs du fonctionnement réel de dispositif.[29][30]

2.5. Choix des paramètres de simulation

Le choix de paramètres de simulation repose sur les propriétés physicochimiques du système étudié ainsi que sur les conditions expérimentales. Les paramètres incluent la conductivité du milieu, le coefficient de diffusion, la température, ainsi que les dimensions géométriques du biocapteur. Les conditions aux limites sont définies afin de reproduire les conditions réelles de fonctionnement. Enfin, un maillage raffiné est utilisé au niveau des électrodes pour assurer la précision des résultats.[31]

2.6. Génération du maillage (Mesh)

Le maillage consiste à discrétiser la géométrie en un ensemble de petits éléments finis sur lequel les équations physiques sont résolues numériquement. La qualité du maillage influence directement la précision et la stabilité des résultats obtenus. Dans le cas d'un biocapteur électrochimique, les gradients de concentration et de potentiel sont généralement plus importants au voisinage de la surface active de l'électrode pour cette raison, un raffinement du maillage est nécessaire dans cette zone afin de mieux capturer les variations rapides des grandeurs physiques. En revanche, un maillage plus grossier peut être utilisé dans les régions éloignées afin de réduire le temps de calcul. Une étude d'impédance du maillage est indispensable afin de garantir la fiabilité des résultats numériques. Elle consiste à comparer les résultats obtenus pour différents niveaux de raffinement (maillage grossier, moyen et fin) lorsque les grandeurs d'intérêt, telles que le courant ou l'impédance, deviennent quasi invariantes entre deux maillages successifs, le maillage optimal peut être retenu.[30]

2.7. Modules physiques utilisés :

Dans COMSOL plusieurs modules ou interfaces peuvent être utilisés pour simuler un biocapteur électrochimique. Le choix dépend du niveau de détail souhaité. Transport of diluted species : utilisé pour modéliser la diffusion du glucose et des espèces chimiques dans la solution. Electroanalysis : utilisé pour simuler les techniques électroanalytiques comme la voltampérométrie cyclique. Secondary current Distribution : utilisé lorsque la distribution du potentiel dans l'électrolyte est importante, avec des hypothèses simplifiées sur la concentration. Tertiary Current Distribution : utilisé pour coupler le transport de masse, le potentiel électrique et les réactions électrochimiques. Fréquence Domain ou étude d'impédance : utilisé pour réaliser la simulation EIS et obtenir la réponse fréquentielle du système. Dans un modèle

simplifié, l'interface Transport of Diluted Species peut être suffisante en imposant une condition de flux ou une réaction à la surface de la couche sensible, pour un modèle plus représentatif, il est possible de coupler le transport avec les conditions de réaction de surface afin de mieux décrire l'interaction entre l'analyte et la couche fonctionnelle du biocapteur, sans nécessairement introduire une modélisation complète. [31]

2.8. Simulation électrochimique

Après la construction du modèle, les simulations électrochimiques permettent d'obtenir les grandeurs nécessaires à l'évaluation du biocapteur. Dans ce chapitre deux simulations principales sont considérées : la CV pour étudier la réponse courant - potentiel, et l'EIS pour analyser les propriétés inter faciales.

2.8.a Simulation de L'EIS :

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est une technique largement utilisée pour caractériser les interfaces électrode-électrolyte et évaluer les performances des biocapteurs électrochimiques. Elle consiste à appliquer une faible perturbation sinusoïdale de potentiel autour de l'état d'équilibre et à mesurer la réponse en courant sur une gamme de fréquences. L'impédance électrochimique est définie comme le rapport entre la variation du potentiel appliqué et la variation du courant mesuré. Les résultats de l'EIS sont généralement représentés sous forme de diagrammes de Nyquist, permettant d'identifier les différents phénomènes électrochimiques présents à l'interface, tels que la résistance de la solution électrolytique, la résistance de transfert de charge et les effets liés au transport de matière. Dans le cas du biocapteur étudié, l'analyse de l'impédance permet d'évaluer l'influence des réactions électrochimiques à la surface des électrodes ainsi que les mécanismes de transfert électronique. Cette simulation fournit des informations importantes sur le comportement électrique du système et contribue à l'optimisation de la sensibilité et des performances du biocapteur.[32][33]

2.8.b Simulation CV

La voltampérométrie cyclique est utilisée pour étudier la réponse courant-potentiel du biocapteur. Dans la simulation, le potentiel appliqué à l'électrode varie avec le temps. Le logiciel calcule ensuite le courant généré par la réaction électrochimique. Le résultat principal

est le voltammogramme cyclique. Lorsque le glucose est oxydé à la surface de l'électrode, un pic anodique peut apparaître. L'intensité de ce pic dépend de la concentration du glucose, de la surface active, du coefficient de diffusion et de la vitesse de balayage.

Pour analyser la sensibilité du capteur, on peut extraire le courant de pic pour chaque concentration de glucose. Ensuite, on trace une courbe d'étalonnage :

$$I_p = a C_g + b$$

Où I_p est le courant de pic, C_g est la concentration du glucose, a est la pente de la droite et b est l'ordonnée à l'origine. La pente est liée à la sensibilité du biocapteur. La sensibilité peut être exprimée par :

$$S = \Delta I / (\Delta C \cdot A)$$

Où A est la surface active de l'électrode.

La limite de détection peut être estimée par :

$$LOD = 3\sigma / S$$

Où σ est l'écart-type du bruit de mesure et S est la sensibilité. Ces grandeurs sont importantes pour comparer les performances du capteur avec celles d'autres capteurs publiés dans la littérature[18][34]

2.9. Analyse et traitement des résultats

L'analyse des résultats numériques est structurée afin de décrire de manière complète le comportement du biocapteur simulé sous COMSOL Multiphysics. Dans ce modèle, l'étude est centrée principalement sur les phénomènes se déroulant à la surface de l'électrode, sans prise en compte explicite du transport dans un électrolyte volumique.

Les résultats obtenus concernent essentiellement la densité de courant générée à l'interface électrode-couche sensible ainsi que sa répartition sur la surface active. Le courant total est déterminé par intégration de la densité de courant sur la surface active selon l'expression :

$$I = \int A \, i \, dA$$

Les performances du biocapteur sont évaluées à travers les courbes de voltamétrie cyclique (CV) obtenues pour différentes concentrations de glucose. Ces courbes permettent d'analyser la réponse électrochimique du système et de mettre en évidence la relation entre la concentration et le courant mesuré, ce qui permet de déterminer la sensibilité, la plage linéaire et la limite de détection.

La limite de détection (LOD) est estimée par la relation :

$$LOD = 3\sigma / S$$

Où σ représente l'écart-type du bruit de mesure et S la sensibilité du capteur. En simulation numérique, σ est généralement estimé à partir de valeurs expérimentales issues de la littérature ou défini comme une hypothèse réaliste.[35][36]

2.10. Optimisation des performances du biocapteur

L'optimisation a pour objectif d'améliorer la sensibilité, la linéarité, la limite de détection et le temps de réponse du biocapteur. La simulation est intéressante car elle permet de tester plusieurs paramètres sans fabriquer plusieurs prototypes.

Les paramètres les plus importants à optimiser sont la surface active, l'épaisseur de la couche sensible, la densité de sites actifs, le coefficient de diffusion dans la couche sensible, la constante de transfert électronique, la géométrie de l'électrode et la vitesse de balayage en CV.

Il faut cependant éviter d'optimiser un seul paramètre sans tenir compte des autres. Par exemple, augmenter l'épaisseur de la couche sensible peut augmenter le nombre de sites actifs, mais cela peut aussi ralentir la diffusion du glucose. De même, augmenter la surface active peut augmenter le courant, mais aussi augmenter le courant capacitif. L'objectif est donc de trouver un compromis entre sensibilité, stabilité et rapidité de réponse.

2.11. Validation du modèle de simulation

La validation est une étape indispensable pour montrer que le modèle numérique est fiable. Un modèle non validé peut produire des résultats cohérents visuellement, mais qui ne représentent pas correctement le système réel.

La première méthode de validation consiste à comparer les résultats simulés avec des résultats expérimentaux. Par exemple, les courbes CV simulées peuvent être comparées à des courbes obtenues au laboratoire pour les mêmes concentrations de glucose.

La deuxième méthode consiste à comparer les tendances avec celles publiées dans la littérature. Par exemple, l'augmentation du courant avec la concentration doit être cohérente avec les résultats attendus pour un biocapteur de glucose.

La troisième méthode est l'indépendance du maillage. Elle permet de vérifier que le résultat ne dépend pas principalement de la taille des éléments numériques. Enfin, une analyse de sensibilité peut être réalisée pour identifier les paramètres qui influencent le plus la réponse. Cette analyse aide à savoir quels paramètres doivent être mesurés avec précision et lesquels peuvent être estimés.

2.12. Protocole pratique proposé pour la simulation

Afin d'assurer la reproductibilité de l'étude, un protocole de simulation bien défini a été adopté. La première étape consiste à définir l'objectif de la simulation, qui est l'évaluation des performances du biocapteur électrochimique pour la détection du glucose ainsi que l'étude de l'influence de la couche sensible sur la réponse électrochimique du système. Ensuite, les hypothèses du modèle sont fixées, notamment une température constante, un milieu homogène et des réactions électrochimiques localisées au niveau de la surface active de l'électrode. La géométrie du biocapteur est ensuite construite sous COMSOL Multiphysics, puis les propriétés physiques des différents domaines sont définies. Les conditions initiales et les conditions aux limites sont introduites avant la génération du maillage. Une étude d'indépendance du maillage est réalisée afin de garantir la précision des résultats numériques. Les simulations sont ensuite effectuées pour différentes concentrations de glucose afin d'analyser leur influence sur la réponse du biocapteur. Les résultats obtenus sont exploités à travers les courbes de voltampérométrie cyclique (CV) et les diagrammes de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). L'analyse porte notamment sur la distribution du potentiel électrique, la densité de courant, le courant de pic, la résistance de transfert de charge ainsi que les paramètres permettant d'évaluer la sensibilité et les performances globales du biocapteur. Enfin, les résultats sont comparés aux données de la littérature afin de valider le modèle développé.

Conclusion

Dans ce chapitre, les différentes étapes de la modélisation du biocapteur électrochimique ont été présentées. L'étude a porté sur le comportement de la couche sensible et son influence sur la réponse électrochimique du biocapteur lors de la détection du glucose. Les bases théoriques utilisées reposent sur les phénomènes de diffusion, les réactions électrochimiques et les mécanismes d'adsorption du glucose à la surface active.

Les équations de Fick, la loi de Butler–Volmer ainsi que le modèle d'adsorption de Langmuir constituent les principaux modèles utilisés pour décrire le fonctionnement du système. Leur intégration dans COMSOL Multiphysics a permis de développer un modèle numérique capable de simuler le comportement du biocapteur dans différentes conditions de fonctionnement.

Les simulations réalisées pour différentes concentrations de glucose ont permis d'étudier l'influence de ce paramètre sur la réponse du capteur. L'analyse des courbes de voltampérométrie cyclique (CV) et des diagrammes de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) a permis d'évaluer les performances électrochimiques du biocapteur ainsi que l'efficacité de la couche sensible. Les résultats obtenus constituent une base pour l'interprétation et la validation du modèle développé.

Chapitre III

Introduction

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et la voltampérométrie cyclique (CV) sont deux techniques complémentaires largement utilisées pour la caractérisation des systèmes électrochimiques. Elles permettent d'analyser les propriétés physico-chimiques des matériaux, notamment les couches minces et les électrodes fonctionnelles, à travers leur réponse électrique sous excitation externe. La méthode EIS repose sur l'application d'un signal alternatif de faible amplitude sur une large gamme de fréquences, permettant d'étudier les processus de transfert de charge, la capacitance interfaciale ainsi que les phénomènes de diffusion au sein du système électrochimique. La voltampérométrie cyclique, quant à elle, consiste à imposer une variation linéaire du potentiel et à mesurer le courant résultant, ce qui permet d'identifier les mécanismes redox et d'évaluer la cinétique des réactions électrochimiques.

Dans ce chapitre, nous présentons l'étude électrochimique d'une électrode modifiée à base de ZnO, utilisée comme matériau actif dans un dispositif de détection. L'analyse est d'abord réalisée par voltampérométrie cyclique (CV) afin d'identifier les processus faradiques et non faradiques à l'interface électrode-électrolyte.

Ensuite, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est utilisée pour déterminer les paramètres du circuit équivalent, notamment la résistance de transfert de charge (R_{ct}) et la capacité de double couche (C_{dl}). Enfin, un modèle numérique développé sous COMSOL Multiphysics permet de simuler le comportement de l'interface électrochimique et de comparer les résultats obtenus aux données expérimentales.

1. La géométrie :

Une électrode imprimée sur écran (Screen-Printed Electrode) de 2 mm de diamètre a été choisie comme structure de référence pour cette simulation. Dans un premier temps, les principes physiques du capteur ont été pris en compte. Ensuite, la géométrie tridimensionnelle a été entièrement construite et étudiée directement sous COMSOL Multiphysics.

Le modèle comprend la couche de substrat, sur laquelle sont déposées les différentes zones fonctionnelles de l'électrode. Une attention particulière a été accordée à la zone active,

constituée de l'électrode de travail (WE) recouverte de ZnO, qui représente la région responsable des réactions électrochimiques et de la génération du signal de détection.

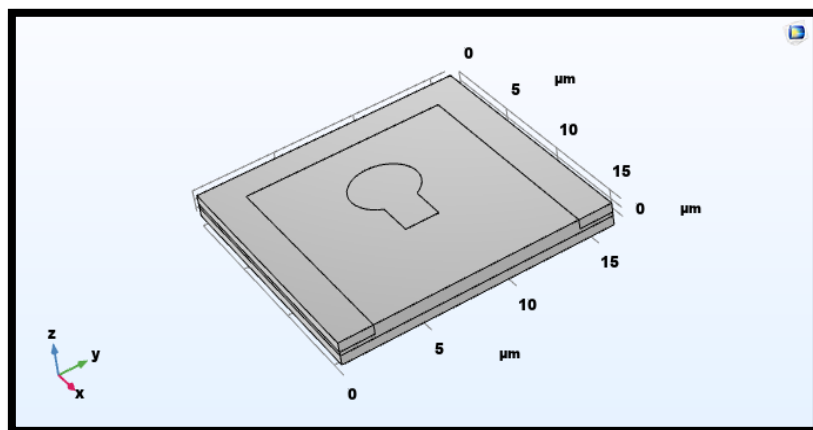


Figure III. 1 Géométrie du modèle simulé sous COMSOL Multiphysics

Table III. 1 Paramètres essentiels utiliser dans la simulation du modèle sous COMSOL Multiphysics

Name	Expression	Description
c_glucose_ext	5[mmol/L]	Concentration externe du glucose
c_ferro_ext	1[umol/L]	Concentration du ferrocyanure
c_ferri_ext	50[mmol/L]	Concentration du ferricyanure
E_vertex	-0.5[V]	Potentiel de vertex (potentiel d'inversion)
E_start	0.5[V]	Potentiel initial (potentiel de départ)
freq_min	0.1 [Hz]	Fréquence minimale EIS
freq_max	1E5 [Hz]	Fréquence maximale EIS
Cdl	50[uF/cm^2]	Capacité de double couche
D	2e-10[m^2/s]	Coefficient de diffusion
T	298.15 K	Température

2. Paramètre du maillage

Le maillage de cette simulation est défini en mode « Physics-controlled Mesh » et element size « Fine ».

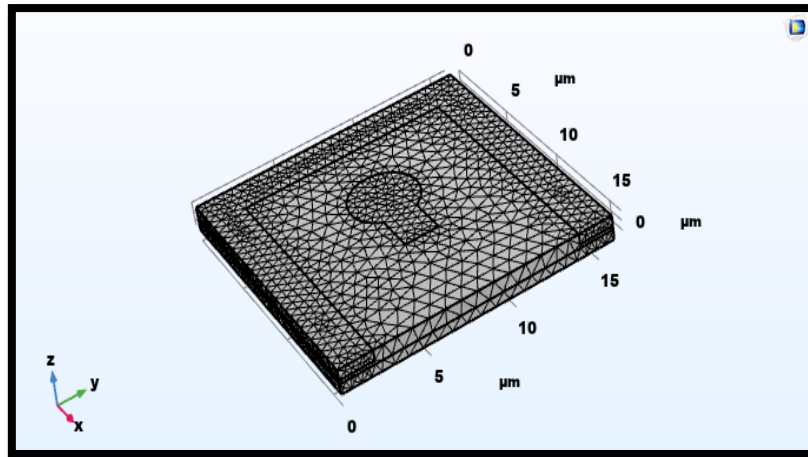


Figure III. 2 Maillage du modèle simulé.

Lors de l'introduction des paramètres et des configurations dans COMSOL pour cette modèle, on obtient les graphiques présentés ci-dessous.

3. Résultats de simulation obtenus sous COMSOL Multiphysics après configuration du modèle :

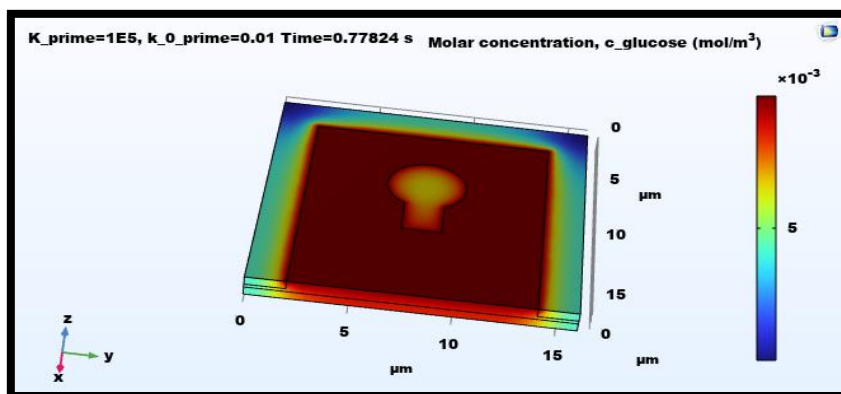


Figure III. 3 Distribution de la concentration du glucose dans la structure simulée

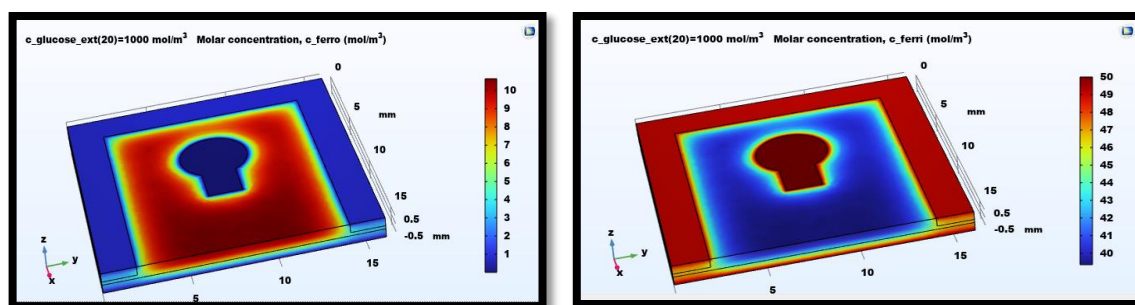


Figure III. 4 Distribution spatiale des concentrations du ferricyanure et du ferrocyanure.

Les figures présentent la distribution spatiale des concentrations des différentes espèces électroactives impliquées dans le processus électrochimique simulé.

La distribution du glucose montre une concentration globalement homogène dans la majeure partie du domaine, avec de légères variations au voisinage de la surface active. Cette répartition indique que le glucose est disponible à proximité de l'électrode pour participer aux réactions électrochimiques.

Les distributions du ferricyanure et du ferrocyanure mettent en évidence des gradients de concentration localisés autour de la zone active. Ces gradients traduisent la consommation du ferricyanure et la formation du ferrocyanure lors des réactions d'oxydoréduction. La diminution de concentration dans certaines régions et son augmentation dans d'autres confirment l'existence d'un couplage entre le transfert de matière et le transfert de charge à l'interface électrochimique.

Cette variation spatiale est caractéristique d'un système gouverné simultanément par les phénomènes de diffusion et par les réactions électrochimiques. Les espèces chimiques migrent vers la surface réactive où elles sont consommées ou produites, générant ainsi des gradients de concentration dans le domaine simulé.

Enfin, les résultats obtenus suggèrent que la couche de ZnO contribue activement aux mécanismes électrochimiques simulés, en favorisant les interactions entre le transport de matière et les processus de transfert électronique au niveau de la zone sensible.

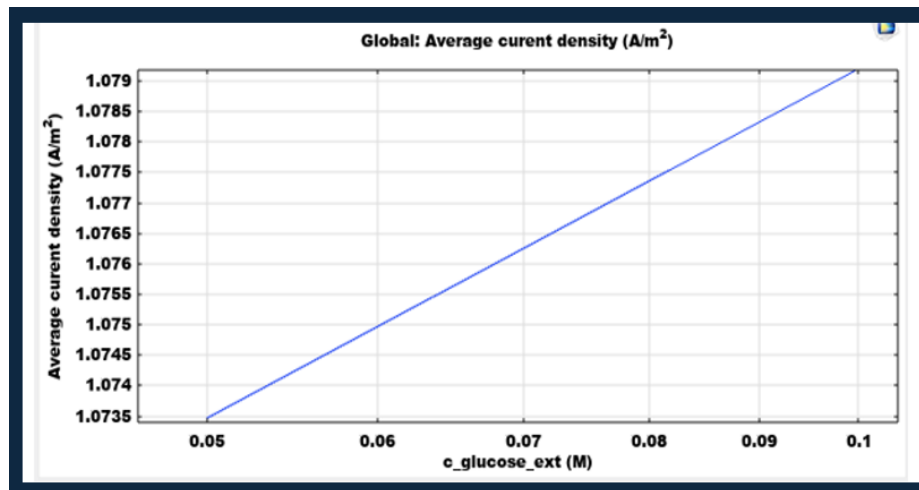


Figure III. 5 Courbe de la densité de courant moyenne en fonction de la concentration externe en glucose

La figure montre que la densité de courant moyenne augmente progressivement avec l'augmentation de la concentration en glucose. Cette évolution s'explique par la disponibilité croissante des molécules de glucose pouvant participer aux réactions électrochimiques à la surface de la couche de ZnO. Par conséquent, le transfert d'électrons est favorisé, ce qui entraîne une augmentation du courant généré.

Le caractère linéaire de la courbe met en évidence une relation directement proportionnelle entre la concentration du glucose et la densité de courant. Cette linéarité traduit une bonne sensibilité de la couche de ZnO aux variations de concentration dans le domaine étudié. De plus, l'absence de saturation ou de déviation significative par rapport à la linéarité indique que les sites actifs présents à la surface du matériau restent disponibles pour les réactions électrochimiques.

Ces résultats démontrent que la couche de ZnO répond de manière stable et reproductible à l'augmentation de la concentration en glucose, ce qui confirme sa capacité à convertir une variation de concentration en un signal électrique mesurable.

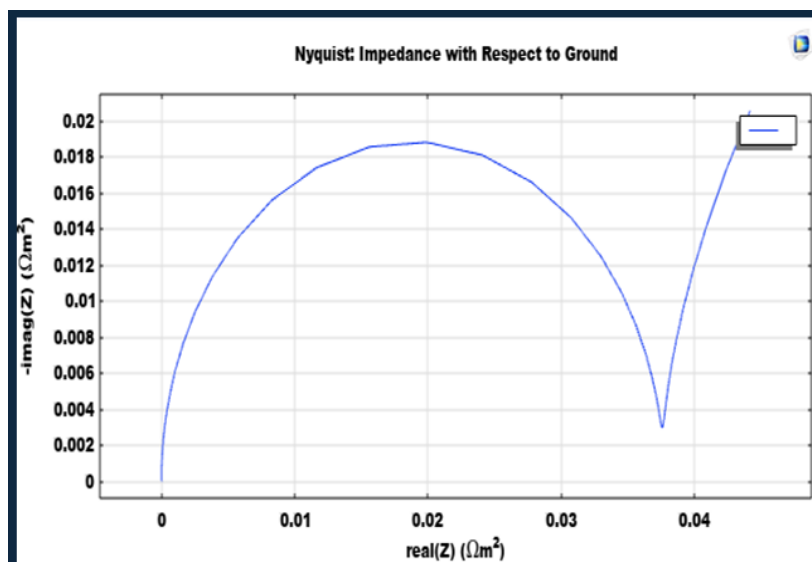


Figure III. 6 diagramme de nyquist obtenu pour la couche de ZnO.

Comme le montre la figure, le diagramme de Nyquist présente un demi-cercle dans la région des hautes fréquences suivi d'une partie linéaire aux basses fréquences. Le demi-cercle est associé au transfert de charge à la surface de l'électrode, tandis que la région linéaire traduit les phénomènes de diffusion. Ces résultats indiquent que la réponse électrochimique de la couche de ZnO est gouvernée à la fois par les mécanismes de transfert électronique et par le transport des espèces impliquées dans le processus électrochimique.

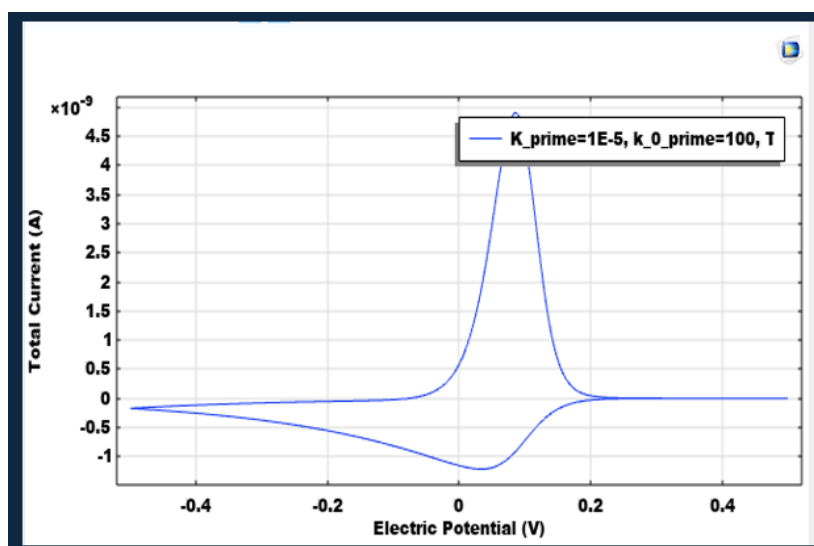


Figure III.7. Courbe de voltampérométrie cyclique de la couche de ZnO.

La figure montre l'évolution du courant en fonction du potentiel appliqué. La présence des pics observés traduit l'existence de réactions électrochimiques à la surface de la couche de ZnO.

L'augmentation de l'intensité du courant indique une amélioration de l'activité électrochimique du matériau et confirme sa capacité à participer aux processus de transfert électronique.

4. Discussion

Les résultats obtenus par simulation numérique permettent d'analyser le comportement électrochimique du biocapteur à base de ZnO dans différentes conditions de fonctionnement. Les diagrammes d'impédance simulés présentent les caractéristiques attendues d'un système électrochimique, notamment un demi-cercle dans la région des hautes fréquences associé au transfert de charge à l'interface électrode/électrolyte, suivi d'une région liée aux phénomènes de diffusion des espèces électroactives.

Les simulations de voltampérométrie cyclique montrent également une augmentation du courant électrochimique avec l'augmentation de la concentration en glucose. Ce comportement est cohérent avec le mécanisme de détection considéré dans le modèle, où la présence de la couche de ZnO favorise les réactions électrochimiques à la surface de l'électrode.

L'ensemble des résultats obtenus met en évidence l'influence des phénomènes de transfert de charge, de diffusion et de cinétique électrochimique sur la réponse du biocapteur. Les distributions spatiales des concentrations des espèces chimiques ainsi que les courbes électrochimiques simulées permettent une meilleure compréhension du fonctionnement du système étudié.

Ainsi, le modèle développé sous COMSOL constitue un outil pertinent pour l'étude du comportement électrochimique du biocapteur à base de ZnO. Il permet d'évaluer l'effet de différents paramètres physico-chimiques sur les performances du capteur et d'orienter les futures phases d'optimisation ainsi que la validation expérimentale.

5. Interprétation physique

Les résultats obtenus montrent que la couche de ZnO joue un rôle actif dans les mécanismes électrochimiques simulés. La présence de gradients de concentration à proximité de la zone sensible confirme l'existence d'interactions entre le transport de matière et les réactions de transfert électronique.

L'évolution des concentrations du ferricyanure et du ferrocyanure constitue une preuve de la conversion électrochimique entre les formes oxydée et réduite du couple redox. Cette conversion est directement liée à l'activité électrochimique du système et confirme le bon fonctionnement du modèle développé.

Par conséquent, ces distributions de concentration démontrent que le transport des espèces chimiques et les réactions de surface sont correctement reproduits par la simulation, ce qui valide l'approche utilisée pour l'étude du comportement électrochimique de la couche de ZnO.

Conclusion

Dans ce chapitre, les résultats obtenus à partir de la simulation du biocapteur électrochimique sous COMSOL Multiphysics ont été présentés et analysés. Les différentes études réalisées ont permis d'évaluer le comportement électrochimique du dispositif et d'examiner l'influence de la concentration en glucose sur sa réponse.

L'analyse des courbes de voltampérométrie cyclique a mis en évidence l'évolution du courant en fonction du potentiel appliqué, tandis que les diagrammes de Nyquist ont permis d'étudier les phénomènes de transfert de charge au niveau de la surface sensible. De plus, l'évolution de la densité moyenne de courant en fonction de la concentration externe en glucose a montré une augmentation progressive de la réponse électrochimique, traduisant la capacité du biocapteur à détecter les variations de concentration de ZnO.

Les résultats obtenus confirment ainsi la validité du modèle développé et mettent en évidence les performances de la structure étudiée. Cette analyse numérique permet de mieux comprendre les mécanismes intervenant au sein du biocapteur et fournit une base solide pour l'évaluation de son comportement électrochimique.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Au terme de ce travail, une étude de modélisation et de simulation d'un biocapteur électrochimique destiné à la détection du glucose a été réalisée à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics. L'objectif principal était d'évaluer le comportement électrochimique du capteur et d'analyser l'influence de la concentration du glucose sur la réponse électrique du système.

Dans un premier temps, les bases théoriques relatives aux biocapteurs électrochimiques, aux mécanismes de transport de matière ainsi qu'aux phénomènes électrochimiques impliqués dans la détection du glucose ont été présentées. Une attention particulière a été portée aux matériaux sensibles utilisés dans les biocapteurs modernes, notamment l'oxyde de zinc (ZnO), reconnu comme un matériau prometteur grâce à ses propriétés physicochimiques favorables, sa biocompatibilité et sa grande surface active.

Par la suite, un modèle numérique du biocapteur a été développé sous COMSOL Multiphysics en tenant compte des phénomènes de diffusion, des réactions électrochimiques à la surface active et des conditions de fonctionnement du dispositif. Cette approche a permis de reproduire le comportement du capteur dans différentes conditions de concentration du glucose et d'obtenir des résultats représentatifs de son fonctionnement.

L'analyse des résultats obtenus à travers les courbes de voltammétrie cyclique, les diagrammes de Nyquist ainsi que l'évolution de la densité de courant moyenne en fonction de la concentration en glucose a mis en évidence une réponse électrochimique sensible et cohérente. Les simulations montrent que l'augmentation de la concentration du glucose entraîne une variation significative des paramètres électrochimiques étudiés, ce qui confirme la capacité du biocapteur à détecter efficacement ce composé. Les résultats obtenus démontrent également l'intérêt de la simulation numérique comme outil d'aide à la conception et à l'optimisation des performances des biocapteurs.

Au-delà des résultats obtenus, ce travail met en évidence l'importance de la modélisation multiphysique dans la compréhension des mécanismes intervenant au sein des biocapteurs électrochimiques. La simulation permet non seulement de réduire le nombre d'essais expérimentaux nécessaires, mais également d'identifier les paramètres les plus influents sur les performances du dispositif avant sa réalisation pratique.

Conclusion Générale

Enfin, les perspectives de ce travail pourraient porter sur l'amélioration du modèle développé par l'intégration de phénomènes supplémentaires, l'étude d'autres matériaux sensibles à hautes performances, l'optimisation de la géométrie du capteur ainsi que la validation expérimentale des résultats numériques obtenus. Ces développements contribueraient à la conception de biocapteurs toujours plus performants, rapides et sélectifs pour les applications biomédicales, environnementales et industrielles.

En conclusion, cette étude a permis de démontrer que la modélisation numérique constitue une approche efficace pour l'analyse et l'optimisation des biocapteurs électrochimiques non enzymatiques de glucose, tout en mettant en évidence le potentiel des matériaux sensibles à base d'oxyde de zinc pour le développement de dispositifs de détection fiables et performants

Résumé :

Résumé Ce mémoire s'inscrit dans le cadre de la modélisation et de la simulation d'un biocapteur électrochimique à base d'oxyde de zinc (ZnO), un matériau semi-conducteur largement reconnu pour sa stabilité chimique, sa biocompatibilité et ses excellentes propriétés électrochimiques. L'objectif de ce travail est de développer un modèle numérique permettant d'étudier le comportement électrochimique du biocapteur et d'évaluer ses performances dans la détection du glucose. La simulation a été réalisée à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics, en s'appuyant sur la méthode des éléments finis afin de modéliser les phénomènes de transport des espèces, les réactions électrochimiques et le transfert de charge à l'interface électrode/solution. Les performances du biocapteur ont été analysées à travers différentes techniques électrochimiques, notamment la voltampérométrie cyclique, la spectroscopie d'impédance électrochimique (diagrammes de Nyquist) ainsi que l'étude de la densité de courant en fonction de la concentration en glucose. Les résultats obtenus montrent une amélioration de la réponse électrochimique avec l'augmentation de la concentration en glucose, mettant en évidence l'efficacité de la couche sensible à base de ZnO. Ces résultats confirment le potentiel de cette approche de modélisation pour la conception et l'optimisation de biocapteurs électrochimiques destinés aux applications biomédicales.

المخلص

يندرج هذا البحث ضمن مجال نمذجة ومحاكاة مجس حيوي كهروكيميائي يعتمد على أكسيد الزنك

وهو شبه موصل يتميز باستقراره الكيميائي وتوافقه الحيوي وخصائصه الكهروكيميائية الممتازة. يهدف هذا العمل إلى تطوير نموذج عددي لدراسة السلوك الكهروكيميائي للمجس الحيوي وتقييم أدائه في كشف الجلوكوز. وقد أنجزت المحاكاة المعتمدة على طريقة العناصر المحددة، مع مراعاة ظواهر انتقال الأنواع COMSOL Multiphysics باستعمال برنامج الكيمائية، والتفاعلات الكهروكيميائية، وانتقال الشحنة عند واجهة القطب/المحلول. وتم تقييم أداء المجس الحيوي باستخدام عدة تقنيات كهروكيميائية، أهمها الفولتامتريّة الدورية، ومخططات نايكويست الناتجة عن مطيافية الممانعة الكهروكيميائية، إضافة إلى دراسة تغير كثافة التيار بدلالة تركيز الجلوكوز. أظهرت النتائج تحسن الاستجابة الكهروكيميائية بزيادة تركيز الجلوكوز، مما يؤكد فعالية طبقة أكسيد الزنك الحساسة في تحسين أداء المجس الحيوي. وتبرز هذه الدراسة أهمية النمذجة والمحاكاة العددية كأداة لتصميم وتحسين المجسات الحيوية الكهروكيميائية الموجهة للتطبيقات الطبية الحيوية.

Abstract

This thesis focuses on the modeling and simulation of an electrochemical biosensor based on zinc oxide (ZnO), a semiconductor material widely recognized for its chemical stability, biocompatibility, and excellent electrochemical properties. The main objective of this work is to develop a numerical model to investigate the electrochemical behavior of the biosensor and evaluate its performance for glucose detection. The simulations were carried out using COMSOL Multiphysics based on the finite element method, taking into account species transport, electrochemical reactions, and charge transfer at the electrode/solution interface. The biosensor performance was evaluated through several electrochemical characterization techniques, including cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy (Nyquist plots), and the variation of current density as a function of glucose concentration. The obtained results demonstrate an improvement in the electrochemical response with increasing glucose concentration, highlighting the effectiveness of the ZnO-sensitive layer. These findings confirm the potential of numerical modeling and simulation for the design and optimization of high-performance electrochemical biosensors for biomedical applications.

Reference:

- [1] D. Bhatia, S. Paul, T. Acharjee, and S. Sundar, "Biosensors and their widespread impact on human health," *Sensors Int.*, vol. 5, no. July 2023, p. 100257, 2024, doi: 10.1016/j.sintl.2023.100257.
- [2] Maach , M., & Milouga , M. Evaluation de l'activité anti-inflammatoire et toxique . Msila: UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF -M'SILA.2023 / 2024
- [3] <https://www.ariat-tech.fr/blog/Understanding-Biosensors-Working-Principle,Types,Features,and-Uses.html> 12/05/2026
- [4] Ghallous, C., & Daci, M.. ELABORATION D'UN CAPTEUR ELECTROCHIMIQUE . OUARGLA: UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA,2021/2022.
- [5] Md. Mahbubur Rahman , A. J. Saleh Ahammad , Joon-Hyung Jin 2, Sang Jung Ahn, & Jae-Joon Lee. A Comprehensive Review of Glucose Biosensors . Konkuk : Konkuk University,2010.
- [6] G. Guoqiang, Q. Liang, Z. Yani, W. Pengyun, K. Fanzhuo, and Z. Yuyang, "Progrès récents dans la surveillance du glucose grâce à l ' utilisation de biocapteurs électrochimiques à base d ' oxydase intégrant des nanomatériaux à base de carbone et une conception enzymatique intelligente Abstrait," pp. 1–51.
- [7] Stéphane MARINESCO, P. P. implantables de glucose in vivo, 2008.
- [8] Fouad, B.. Dopage et caractérisation des couches minces de zno déposées par spray pyrolyse . Biskra : Université Mohamed kheider-Biskra, 14 / 07 / 2010.
- [9] Wan-Ting Chiu Tso-Fu Mark Chang Masato Sone, H. H.-M.. Développements des matériaux électroactifs pour la détection non enzymatique du glucose et leurs mécanisme. Université de Tokyo,2021.
- [10] Md. Mahbubur Rahman , A. J. Saleh Ahammad , Joon-Hyung Jin 2, Sang Jung Ahn, & Jae-Joon Lee.A Comprehensive Review of Glucose Biosensors . Konkuk : Konkuk University. (2010).
- [11] K. Tonyushkina and J. H. Nichols, "Glucose Meters: A Review of Technical Challenges to Obtaining Accurate Results," vol. 3, no. 4, 2009.

- [12] Sara, B. ELABORATION ET CARACTERISATION DES COUCHES MINCES PAR SPRAY . OUARGLA : UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA (2016).
- [13] Karam, A. M. Elaboration et caractérisation des couches minces ZnO pour les applications des fenêtres intelligentes . Ouargla : Université Kasdi Merbah Ouargla 10/06/2024.
- [14] D. Matière, R. Gheriani, and M. K. Belakroum, “Filière : Physique ELABORATION ET CARACTERISATION,” 2016.
- [15] T. Brouri, “Élaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et des nanofils de ZnO Tayeb Brouri To cite this version : HAL Id : tel-00648173 Élaboration et étude des propriétés électriques de couches minces et de nanofils de ZnO,” 2011.
- [16] DOUAA, M. R. Etude des propriétés de nanostructures d'oxyde de zinc et leur activité catalytique pour l'oxydation de l'éthanol . UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA, (2023).
- [17] M. Fathollahzadeh, M. Hosseini, M. Norouzi, A. Ebrahimi, and M. Fathipour, “Immobilization of glucose oxidase on ZnO nanorods decorated electrolyte-gated field effect transistor for glucose detection,” pp. 61–67, 2018, doi: 10.1007/s10008-017-3716-y.
- [18] M. Rafiee, D. J. Abrams, L. Cardinale, Z. Goss, and A. Romero-arenas, “Voltamétrie cyclique et chronoampérométrie : outils mécanistiques pour l ’ électrosynthèse organique Abstrait Résumé graphique,”2016.
- [19] C. M. A. Brett, “Spectroscopie d ’ impédance électrochimique dans la caractérisation et l ’ application d ’ électrodes modifiées pour capteurs et biocapteurs électrochimiques Abstrait,”2012.
- [20] Pemble, V. B. Analyse critique de la détection électrochimique du glucose : évolution des plateformes de biocapteurs basées sur des nanosystèmes avancés. University College Cork, T12 YN60 Cork, Irlande,(2020).
- [21] wang, J.. Electrochemical glucose biosensors . Arizona State university, (2007).
- [22] “Transport de matière en électrochimie _ PDF _ La diffusion _ Électrochimie.”

- [23] <https://www.studysmarter.fr/resumes/ingenierie/genie-chimique/loi-de-fick/>
- [24] https://fr.wikipedia.org/wiki/Cin%C3%A9tique_%C3%A9lectrochimique?shem=rims
pwouoe,
- [25] https://fr.wikipedia.org/wiki/Relation_de_Butler-Volmer?shem=rims
pwouoe,
- [26] “COMSOL-Multiphysics @ share.google.” [Online]. Available:
<https://share.google/pXrwm0UXznaqAwbkv>
- [27] [Dérivation de l'isotherme de Langmuir](#) 23/05/2026
- [28] https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Surface_Science_%28Nix%29/03%3A_The_Langmuir_Isotherm/3.03%3A_Langmuir_Isotherm_from_a_Kinetics_Consideration?utm.com 23/05/2026
- [29] [Utilisation des bibliothèques de matériaux dans COMSOL Multiphysics® | Blog COMSOL](#) 27/05/2026
- [30] [https://fr.scribd.com/document/808103775/COMSOL-](https://fr.scribd.com/document/808103775/COMSOL-Multiphysics?shem=rims)
Multiphysics?shem=rims 27/05/2026
- [31] [Télécharger la documentation du logiciel COMSOL®](#) 27/05/2026
- [32] Available [Spectroscopie d'impédance électrochimique \(SIE\) - PalmSens](#) 27/05/2026
- [33] Available [Modéliser les non-idéalités en spectroscopie d'impédance électrochimique | Blog COMSOL](#) 27/05/2026
- [34] “voltaemperometrie-theorie-pdf @ fr.scribd.com.” [Online]. Available:
<https://fr.scribd.com/document/488016358/voltaemperometrie-theorie-pdf> 06/2026
- [35] Petrauskas, R. B. (2025). Effects of Diffusion Limitations and Partitioning on Signal Amplification and Sensitivity in Bienzyme Electrochemical Biosensors Employing Cyclic Product Conversion. Faculty of Mathematics and Informatics, Institute of Computer Science, Vilnius University, Didlaukio 47, LT-08303 Vilnius, Lithuania.
- [36] Available: https://www.intechopen.com/chapters/43616?utm_source 01/06/2026