

N° d'ordre : .....

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMERRI DE TIZI-OUZOU  
FACULTÉ DES SCIENCES  
DÉPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE  
FILIÈRE : CHIMIE  
SPÉCIALITÉ : CHIMIE PHYSIQUE

MEMOIRE DE MASTER ACADEMIQUE

THÈME

“Synthèse et élaboration d'un composite à base de PVA,  
ZnO-Fe et Phase MAX. Dépôt par electrospinning”

Présenté par :

**TERMOUL M'HAMED**

Mémoire soutenu publiquement, le **26/06/2025** devant le jury composé de :

<i>Nom et Prénom</i>	<i>Grade</i>	<i>Affiliation</i>	<i>Qualité</i>
<b>OUGHANEM M'HAND</b>	<b>MCB</b>	UMMTO	Président
<b>HAMMOUCHE HAYAT</b>	<b>MCB</b>	UMMTO	Examinateur
<b>SERKHANE NADIA</b>	<b>MCA</b>	UMMTO	Encadrant
<b>RABEHI SALIHA</b>	<b>INGENIEUR</b>	UMMTO	Co-encadrant

Promotion : 2024-2025

## **Remerciements**

*Ce mémoire a été réalisé au sein de la faculté des Sciences, des laboratoires, pédagogique de chimie physique et, recherche de Chimie Appliquée et Génie Chimique (LCAGC) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.*

*Je tiens à exprimer toute ma gratitude à mon encadrante, Mme SERKHANE Nadia, maître de conférences à l'UMMTO, ainsi qu'à ma Co-encadrante Mme RABEHI Saliha, pour leur accompagnement constant, leurs conseils précieux et leurs efforts qui ont permis à ce mémoire de voir le jour. Leur soutien et leur disponibilité ont été essentiels à l'aboutissement de ce travail.*

*Je remercie aussi Mr OUGHANEM M'hand maître de conférences à l'UMMTO, pour avoir accepté de présider et de juger ce travail.*

*Je remercie aussi Mme HAMMOUCHE Hayat maître de conférences à l'UMMTO, pour avoir accepté d'examiner ce mémoire et d'en expertiser le contenu.*

*Mes remerciements s'adressent également à Mme. LAMRANI Nouara, professeur à l'UMMTO et responsable du laboratoire des céramiques et polymères, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe et autorisé à mener cette étude, conjointement avec les laboratoires pédagogiques.*

*Je remercie les ingénieurs des laboratoires liées à la plateforme IBTIKAR pour les caractérisations réalisées.*

*Je suis profondément reconnaissant envers l'ensemble des enseignants qui ont contribué à ma formation tout au long de mon parcours universitaire.*

*Un grand merci à toute l'équipe du laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique pour l'ambiance conviviale et le cadre de travail agréable.*

*Enfin, ma reconnaissance la plus sincère va à ma famille, et en particulier à mes parents, pour leur soutien moral, leurs encouragements constants et les sacrifices consentis pour m'offrir les meilleures conditions d'étude possibles.*

# **Dédicace**

*Je dédie humblement ce travail à :*

## **Mes très chers parents,**

*Pour leur amour inconditionnel, leur patience et leurs innombrables sacrifices. Depuis le premier jour, vous avez été là, me guidant avec bienveillance, me soutenant dans les moments difficiles et partageant mes joies. Ce travail est le reflet de votre dévouement et de vos encouragements constants. Merci du fond du cœur.*

## **À mes deux sœurs,**

*Pour leur appui moral et financier tout au long de ce parcours. Votre présence a été un véritable pilier.*

## **À mes ami(e)s, proches ou lointains,**

*Pour leur soutien, leurs mots d'encouragement et leur précieuse amitié qui m'a porté le long de ce chemin.*

## **À mes ami(e)s et proches à l'étranger,**

*À vous qui, malgré la distance, avez toujours été présent(e)s par vos messages, vos appels, vos encouragements et votre affection. Votre soutien m'a profondément touché(e) et m'a donné la force d'avancer.*

## **À toute la promotion de chimie physique 2024-2025,**

*Pour les moments partagés, les défis relevés ensemble et l'esprit de camaraderie.*

*Et enfin, à toutes les personnes qui ont, de près ou de loin, contribué à la réalisation de ce travail.*

Les capteurs d'humidité, de gaz, de température, .... sont utilisés dans des applications allant de la surveillance environnementale à la protection de dispositifs électroniques sensibles. L'efficacité de ces capteurs repose sur la sélection de matériaux possédant des propriétés spécifiques, telles que la conductivité, la stabilité et la sensibilité aux paramètres dédiés à leur emploi [1].

Dans ce contexte, les composites à base d'oxyde de zinc dopé au fer (ZnO-Fe) [2], de phases MAX [3] et de polymère PVA [4] ont émergé comme des candidats prometteurs pour la fabrication de capteurs.

L'oxyde de zinc, avec ses excellentes propriétés électriques [5] et sa sensibilité à l'humidité [6], est amélioré par l'ajout de fer (ZnO-Fe) [7], tandis que les phases MAX, et en l'occurrence  $Ti_3SnC_2$ , sont des matériaux bidimensionnels, elles apportent des caractéristiques mécaniques et conductrices intéressantes [8]. En outre, l'utilisation de PVA comme polymère matrice confère au composite la flexibilité nécessaire pour des applications pratiques dans des capteurs souples [9].

Le procédé d'électrospinning nous semble être une technique clé pour la fabrication de ce composite du fait que des nanofibres à haute surface spécifique sont idéales pour maximiser la sensibilité du capteur d'humidité [10]. L'électrospinning permet également de créer des structures nanométriques qui facilitent la fabrication d'électrodes flexibles, essentielles pour les applications dans le domaine des capteurs [11].

Notre travail se concentre sur l'élaboration et l'étude d'un composite dont la matrice est le PVA et le renfort, une association entre ZnO-Fe et la phase MAX  $Ti_3SnC_2$  pour des applications de capteurs. Cette étude est divisée en trois chapitres principaux.

Le premier chapitre servira à examiner en détail la synthèse par voie sol-gel, une méthode clé pour la préparation des matériaux de ce composite. Nous porterons ensuite notre attention sur les composants spécifiques du système, à savoir l'oxyde de zinc dopé (ZnO-Fe), la phase  $Ti_3SnC_2$  et le polymère PVA. Nous analyserons leurs propriétés spécifiques, puis nous discuterons de la manière dont ces matériaux interagissent au sein du composite final. Enfin, nous aborderons le procédé d'électrospinning, en soulignant ses avantages pour la création de capteurs et la fabrication d'électrodes flexibles interdigitées, éléments essentiels pour nos capteurs.

Le deuxième chapitre sera consacré à la présentation des matières premières utilisées pour notre recherche et des différentes techniques expérimentales réalisées pour la synthèse et la caractérisation des poudres de départ ainsi que des composites obtenus. Nous détaillerons la préparation de la matrice PVA, la synthèse du ZnO-Fe par voie sol-gel et nous décrirons la méthode d'obtention de la phase MAX, par frittage sous charge.

Une présentation des appareils ainsi que leur utilisation, à savoir le dispositif d'électrofilage, le FTIR, la DRX, l'ATD, la BET ainsi que le MEB, techniques que nous utiliserons et que nous décrirons brièvement.

Le troisième chapitre sera dédié au traitement et à la discussion de tous les résultats expérimentaux obtenus.

Enfin, une conclusion générale résumera les principaux résultats de cette étude avec des perspectives ayant pour but ultime, d'étendre nos connaissances et d'imaginer une façon de mieux les propulser.

Ce chapitre est consacré à la synthèse des lectures retraçant les bases bibliographiques nécessaires à la compréhension de notre thème d'étude. Nous y définissons la notion de composite en détaillant les propriétés et domaines d'application respectifs des matériaux qui constituent celui qui fait l'objet de notre intérêt à savoir le composite PVA/(ZnO-Fe+Ti<sub>3</sub>SnC<sub>2</sub>). Ce composite a pour matrice le polymère PVA et comme renfort une association entre l'oxyde métallique ZnO, le métal de transition Fe ainsi que la phase MAX 312 Ti<sub>3</sub>SnC<sub>2</sub>. Par la suite, nous introduirons les méthodes de synthèse, notamment celle du composé ZnO-Fe par la méthode sol-gel et celle de la phase MAX Ti<sub>3</sub>SnC<sub>2</sub> par frittage sous charge. Nous aborderons les méthodes de dépôt, en mettant l'accent sur l'intérêt des couches minces et en présentant plus particulièrement le procédé d'électrospinning, qui sera utilisé dans ce travail.

## **I.1. Généralités sur les composites**

Un matériau composite est un assemblage d'au moins deux composants avec des propriétés physiques et chimiques significativement différentes. Le nouveau matériau ainsi constitué possède des propriétés que les composants seuls ne possèdent pas. Le composite est formé d'une matrice et d'un renfort. [12]

### **I.1.1. Matrice PVA, ses propriétés et domaines d'application**

Le premier élément de notre composite est la matrice PVA qui n'est autre que l'alcool polyvinylique (également appelé PVOH, PVA ou PVal). C'est un polymère synthétique hydrosoluble dont la formule chimique brute générale est (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub> [13]. Il ne faut pas le confondre avec l'acétate de polyvinyle, un autre polymère couramment utilisé, notamment comme agent de protection du bois. L'alcool polyvinylique se présente sous forme de granulés blancs, inodores.

Le PVA est la matière première pour la fabrication de polymères dérivés : PVN, PVB, PVF, fibre vinyon. Il est utilisé aussi dans les adhésifs (colles scolaire et/ou industrielle). Il contribue dans la fabrication de films d'emballage hydrosolubles (détergents, produits chimiques agressifs, agriculture, pigments, parfums, ...). Il participe dans la constitution des revêtements et protections (barrière au gaz pour bouteilles, revêtement de papier, gants de protection chimique, ...). On le retrouve également dans la fabrication de slime (avec borax pour usage ludique ou éducatif). Entre toutes ces multiples utilisations, notons les applications médicales et hygiéniques dans lesquelles le PVA participe telles que les gouttes oculaires, les lentilles, l'enrobage de comprimés, la bio fermentation, les fixateurs biologiques, les films biodégradables, ... [14]

Le tableau ci-contre présente quelques constantes physicochimiques du PVA.

**Tableau I.1 : Propriétés physicochimiques du PVA [15]**

Aspect	Poudre blanche en granulés
Point de fusion (°C)	230-240
Masse volumique à 20°C (Kg/m <sup>3</sup> )	610-670
Solubilité dans l'eau	Soluble dans l'eau

### I.1.2. Oxyde de zinc ZnO, ses propriétés et domaines d'application

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semiconducteur de type n. ses propriétés fondamentales attractives et des avancées récentes dans sa synthèse et son dopage suscitent un regain d'intérêt de nombreux chercheurs. Ses applications potentielles dans l'optoélectronique, l'électronique de spin (ou spintronique) et la détection de gaz en font un matériau prometteur. La modulation des propriétés électroniques du ZnO à l'échelle nanométrique, notamment sous forme de nanoparticules (NP), offre des possibilités de contrôle pour diverses applications, telle que la contribution à de nouveaux dispositifs comme les capteurs [16], les lasers et les photodétecteurs [17], tout en permettant une meilleure compréhension des propriétés électroniques des nanoparticules de ZnO [18].

Le tableau 2 ci-contre présente quelques constantes physicochimiques du ZnO.

**Tableau I.2 : Propriétés physicochimiques de ZnO [19]**

Caractéristiques	Détails
Formule	ZnO
Masse Molaire (g/mol)	81,39
Température de fusion (°C)	1975
Solubilité	Insoluble dans l'eau pure. Soluble dans les acides
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	Forme hexagonal : 5,60. Forme amorphe : 5,47
Energie de Gap à 25°C Eg (eV)	3,37
Structure cristalline	Hexagonale
Groupe d'espace	P6 <sub>3</sub> /mc
Structure type	Wurtzite

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau multifonctionnel largement utilisé dans divers secteurs industriels et médicaux, nous pouvons noter l'industrie du caoutchouc et des pneus dans

laquelle il est utilisé comme activateur de vulcanisation, améliorant la durabilité et la résistance à l'usure des produits en caoutchouc [20]. Dans le domaine des céramiques, ZnO joue le rôle de composant des vernis pour augmenter leur élasticité et abaisser leur point de fusion, ce qui permet une meilleure finition et réduit les risques de fissuration [21]. Dans les peintures, grâce à ses propriétés antifongiques et de protection contre les UV, il est utilisé comme pigment blanc et agent protecteur [22]. Nous pouvons le rencontrer aussi en agriculture où il entre dans la composition des fertilisants et dans la nutrition animale en tant que source de zinc, un oligo-élément essentiel à l'alimentation animale [23]. En outre, on le retrouve aussi dans l'industrie pharmaceutique et médicale pour ses vertus adhésives pour les sparadraps chirurgicaux [24]. La cosmétologie utilise ZnO comme ingrédient clé des crèmes solaires en raison de sa capacité à bloquer les UVA et UVB [25]. Toujours pour les soins de la peau, ZnO, tout en étant hypoallergénique, est présent dans toutes sortes de crèmes et lotions traitant les brûlures, l'eczéma, les dermatites, les pellicules [26].

L'oxyde de zinc dopé est un nanomatériau dans lequel des ions étrangers, métalliques ou non métalliques, sont intentionnellement introduits dans la structure cristalline du ZnO pur. Cette stratégie vise à surmonter certaines limitations intrinsèques du ZnO, notamment sa faible sensibilité à la lumière visible et l'efficacité limitée de séparation des porteurs de charge [27]. Le dopage modifie de manière significative les propriétés optiques, la chimie des défauts, la morphologie et la taille des cristallites, influençant ainsi les performances photocatalytiques du matériau [28]. L'efficacité des nanomatériaux dopés dépend fortement de plusieurs paramètres, tels que la nature et la concentration des dopants, des conditions de synthèse, ainsi que des caractéristiques structurales et morphologiques du ZnO. Ces matériaux dopés suscitent un intérêt croissant pour des applications avancées, notamment dans le domaine de la photocatalyse [29].

### **I.1.3. Phase MAX $Ti_3SnC_2$ , ses propriétés et domaines d'application**

Les phases MAX sont des carbures ou nitrures ternaires de formule générale  $M_{n+1}AX_n$ , où :

- M est un métal de transition (par exemple,  $_{22}Ti$ ,  $_{23}V$ ,  $_{27}Cr$  ...)
- A est un élément du groupe III<sub>A</sub> ou IV<sub>A</sub> (tel que  $_{13}Al$ ,  $_{14}Si$ ,  $_{50}Sn$  ...),
- X est le carbone et nous aurons un carbure, ou l'azote, auquel cas ce sera un nitrure
- n est un entier allant de 1 à 3.

Ces matériaux présentent une structure nano lamellaire unique, combinant des liaisons métalliques et covalentes, ce qui leur confère des propriétés hybrides entre celles des métaux et des céramiques. Généralement, bons conducteurs électrique et thermique, les phases MAX

peuvent être usinées comme des métaux et présentent une résistance aux chocs thermiques, en ce sens qu'elles supportent des variations rapides de température sans se fissurer.

Les phases MAX sont dotées d'une bonne stabilité chimique se manifestant par une excellente résistance à l'oxydation et à la corrosion, même à haute température. Leur module de Young est élevé d'où leur résistance à la compression et à la flexion [30].

**Tableau I.3: Récapitulatif de quelques propriétés des phases MAX [31]**

Caractéristiques	Détails
Coefficient de dilatation thermique ( $K^{-1}$ ) entre 250°C et 1000°C	$[7,5 \cdot 10^{-6} - 10,5 \cdot 10^{-6}]$
Conductivité thermique ( $W m^{-1}K^{-1}$ )	$\cong 30$
Conductivité électrique ( $\Omega^{-1} m^{-1}$ )	$[0,37 \cdot 10^{+6} - 14,3 \cdot 10^{+6}]$
Résistivité ( $\Omega m$ )	$[0,07 \cdot 10^{-6} - 2,7 \cdot 10^{-6}]$
Coefficient de Poisson ( $0 < \nu < 0,5$ )	$\cong 0,2$
Module d'Young (G Pa)	$\cong 300$ , pour les phases / $n > 1$
Structure cristalline	Hexagonale
Groupe d'espace	$P6_3/mmc$

Ces propriétés résultent de leur structure cristalline unique, composée de couches alternées de plans des éléments constitutifs.

La figure ci-dessous montre l'alternance des couches Ti, Sn et C dans la stœchiométrie 312.

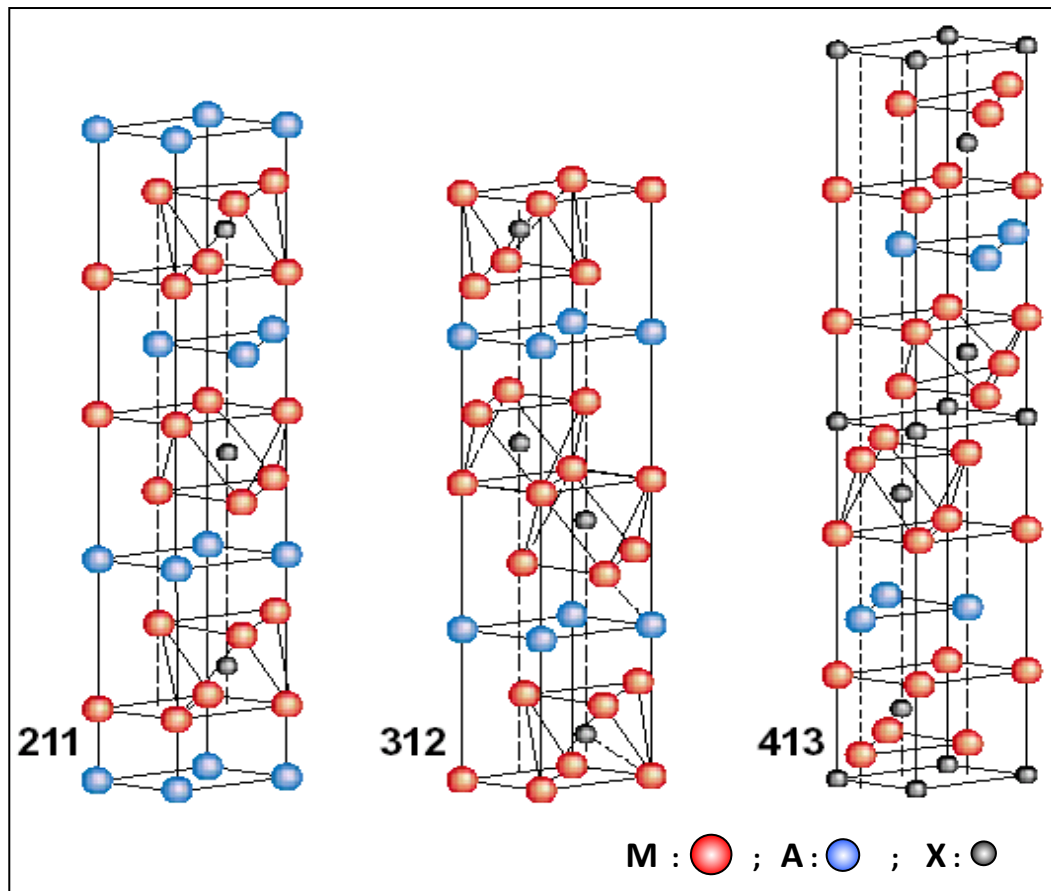


Figure I.1: Géométrie de la phase MAX  $Ti_3SnC_2$  [30]

Grâce à leurs propriétés exceptionnelles, les phases MAX trouvent des applications dans divers domaines, en passant de l'aéronautique, l'aérospatial à l'industrie nucléaire tout comme l'électronique aussi pour des composants nécessitant une conductivité élevée et une stabilité thermique, une résistance à l'usure, la corrosion et les irradiations. Ils sont utilisés comme agents de renfort des composites améliorant ainsi leurs propriétés mécaniques et thermiques.

## I.2. Elaboration du composite utilisé PVA / (ZnO-Fe + $Ti_3SnC_2$ )

Après avoir introduit des généralités sur les constituants du composite de notre étude, en notant leurs propriétés et leurs domaines d'application, une description de l'obtention de chacun d'entre eux s'impose afin de mener à bien notre travail.

### I.2.1. Synthèse de la matrice PVA

Le PVA qui se présente sous forme de granulés est préparée pour former une solution visqueuse de 5% ou 10% massique, selon le besoin. Le solvant étant l'eau [32].

## I.2.2. Synthèse de ZnO-Fe

La synthèse de l'oxyde de zinc dopé au fer, ZnO-Fe, a été réalisée par la méthode sol-gel, dont nous allons présenter les différentes étapes.

Notons tout d'abord que le terme "sol-gel" veut dire solution-gélification. Le procédé sol-gel est une méthode de "chimie douce" pour créer des matériaux inorganiques, comme le verre et la céramique, à partir de solutions [33]. Il permet de travailler à des températures plus basses que les méthodes traditionnelles, ce qui est plus efficace et permet d'inclure des composants organiques fragiles. On peut même encapsuler des biomolécules dans ces matériaux [34]. Cette technique est très prometteuse pour créer de nouveaux matériaux hybrides avec des propriétés uniques pour diverses applications (revêtements, optique...) [35].

Le procédé sol-gel comporte généralement six étapes allant de la formation du "sol" à la calcination [36] et voire même parfois une septième phase "le frittage".

Formation de sols stables : Il s'agit de la première étape du procédé sol-gel, où des particules colloïdales sont dispersées dans un liquide pour former une solution stable, appelée sol. Celle-ci est généralement constituée de précurseurs inorganiques, tels que des alcoxydes métalliques, qui sont soumis à des réactions d'hydrolyse et de condensation pour former des particules solides.

Moulage ou réalisation de la forme : Le sol est ensuite façonné en la forme souhaitée, par exemple en le coulant dans un moule ou en l'appliquant sur une surface. Cette étape peut également impliquer d'autres techniques de mise en forme, telles que l'extrusion ou le filage.

Gélification des sols : Le sol subit ensuite une transition sol-gel, où les particules colloïdales s'assemblent pour former un réseau tridimensionnel solide, appelé gel. Cette transition est généralement induite par des changements de pH, de température ou de concentration du sol.

Vieillessement du gel : Le gel fraîchement formé est ensuite laissé à vieillir, ce qui permet au réseau de se renforcer et de devenir plus stable. Le vieillissement peut également entraîner des changements dans la microstructure du gel, telles que la taille et la distribution des pores.

Séchage du gel : Le gel est ensuite séché pour éliminer le liquide et obtenir un matériau solide poreux, appelé xérogel. Le séchage peut être effectué par différentes méthodes, telles que l'évaporation, la lyophilisation ou le séchage supercritique.

Calcination : Le xérogel est ensuite calciné à haute température pour éliminer les matières organiques et obtenir un matériau inorganique dense. La calcination peut également entraîner des changements dans la cristallinité et la microstructure du matériau.

### **I.2.3. Synthèse de la phase MAX $Ti_3SnC_2$**

La synthèse de la phase MAX  $Ti_3SnC_2$  a été réalisée par la méthode de pressage isostatique à chaud (Hot Isostatic Pressing, HIP), que nous allons définir et dont nous présenterons les différentes étapes. La méthode de pressage isostatique à chaud (Hot Isostatic Pressing, HIP) repose sur la compression d'un mélange de poudres (ici Ti–Sn–C) enfermées dans une capsule scellée sous vide. Cette capsule est soumise à un cycle de température et de pression rigoureusement contrôlées (montée en température, paliers, maintien et refroidissement). Ce procédé permet de mener à la formation de la phase  $Ti_3SnC_2$  par une réaction solide–liquide, favorisée par la présence du fer provenant de la capsule en acier inoxydable.

Pour ce faire, les poudres sont préparées dans les proportions stœchiométriques ( $3Ti+Sn+2C$ ) puis broyées au turbula afin d'obtenir un mélange homogène et une distribution uniforme des particules. Afin de multiplier les points de contact et augmenter les surfaces réactives pour déclencher une éventuelle réaction, le mélange de poudres est soumis à un autre type de broyage, cette fois-ci à haute énergie dans l'enceinte d'un broyeur de type SPEX. Après refroidissement, le mélange est enfermé et scellé dans une capsule étanche en acier inoxydable après quoi, il est introduit dans l'enceinte du four. Un vide poussé est activé afin d'éviter toute oxydation lors du traitement thermique.

Un automate est programmé pour gérer les cycles de pression et température ainsi que les vitesses de montée et descente de la pression et de la température. Il est programmé aussi pour activer les paliers de maintien de ces deux paramètres. Les paramètres de température et de pression utilisés sont explicités au chapitre 2. [30]

## **I.3 Méthodes de dépôt des couches minces**

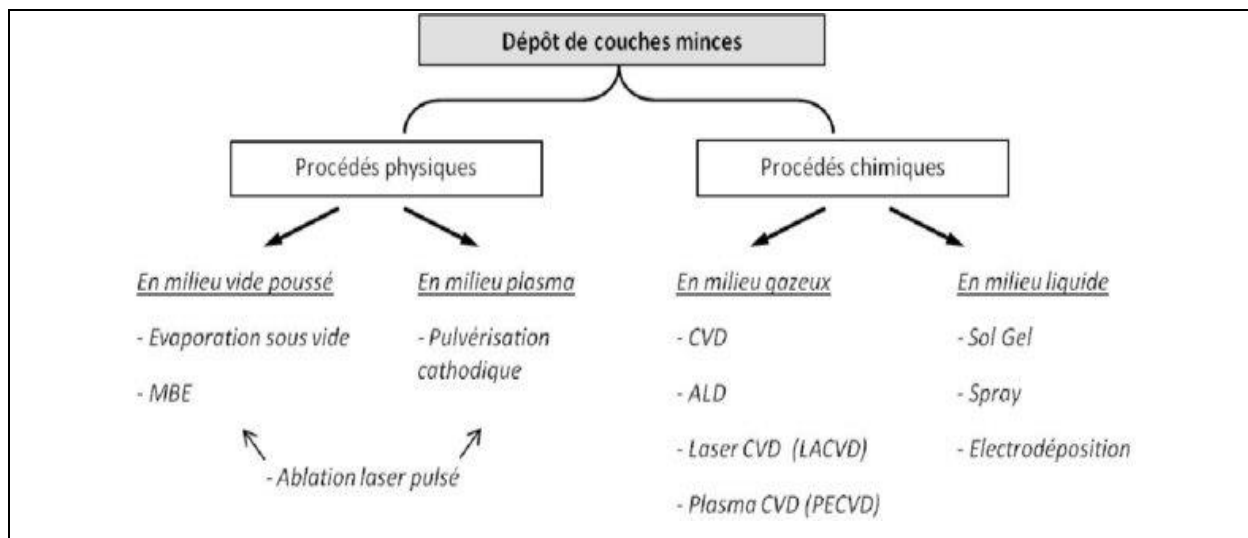
Il existe de nombreuses techniques de dépôt de couches minces, généralement classées en deux grandes catégories, les méthodes chimiques et les méthodes physiques.

Les méthodes chimiques se divisent principalement en deux sous-groupes dont les dépôts en solution et les dépôts en phase vapeur.

Les méthodes physiques regroupent les techniques de dépôt classiques telles que la pulvérisation (sous toutes ses formes), l'évaporation thermique ou par faisceau d'électrons, ainsi que l'ablation laser.

La figure I.3 illustre ces méthodes en mettant en évidence la diversité des approches possibles pour l'élaboration de films minces.

La méthode sol-gel que nous avons choisie fait partie des procédés chimiques en milieu liquide, comme le montre l'organigramme présenté à la figure ci-contre.



**Figure I.2 : Illustration des différentes méthodes de dépôts existantes [37]**

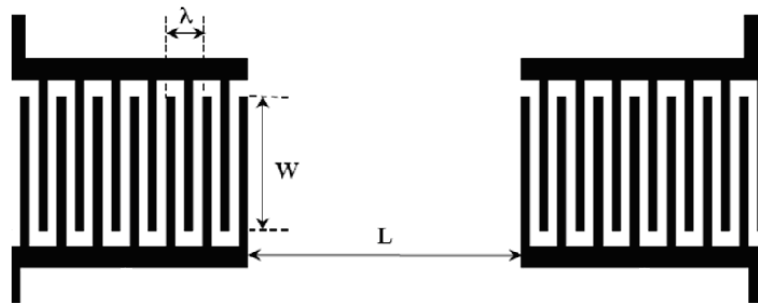
Au-delà de cette diversité technique, l'intérêt porté à ces méthodes de dépôt s'explique par les avantages que présentent les couches minces elles-mêmes. En effet, la réalisation de telles couches permet de modifier ou d'optimiser les propriétés de surface des matériaux sans en altérer la structure globale. Ces couches minces, nommées aussi "films", possèdent souvent des caractéristiques particulières telles qu'une conductivité accrue, une transparence contrôlée, une bonne adhérence ou une grande sensibilité, qui les rendent indispensables dans de nombreux domaines, comme l'électronique, l'optique, les capteurs ou encore les revêtements protecteurs.

Ces films ont besoin d'un support appelé substrat pour se former. Celui-ci peut être retiré une fois le film obtenu ou, maintenu lorsqu'il doit participer à l'application visée.

Dans le cadre de notre travail qui propose la fabrication d'un capteur pouvant être utilisé pour l'humidité ou pour le gaz, le support nécessite une préparation en tant qu'électrodes interdigitées.

### I.3.1. Préparation des supports interdigités

Pour élaborer un capteur, il est plus judicieux de réaliser des électrodes interdigitées (IDE) carrées sous forme de deux séries de "doigts" métalliques étroits, placés côte à côte avec de très petits espacements, généralement de l'ordre du micromètre. Ces doigts, bien qu'étroitement disposés, sont électriquement isolés les uns des autres. Fabriqués à partir de divers métaux, les IDE se distinguent par leur haute résolution, leur faible niveau de bruit et leur capacité à fonctionner à des fréquences élevées. Ces caractéristiques en font des composants clés dans des dispositifs comme les capteurs de pression, les capteurs de déformation ou encore les lecteurs RFID (Radio Frequency Identification). La figure ci-dessous montre quelques modèles d'électrodes.



*Figure I.3 : Représentation de modèles d'électrodes interdigitées [38]*

Parmi les différentes méthodes de dépôt des couches minces sur les supports, certaines se distinguent par leur capacité à générer des structures nanométriques, particulièrement adaptées à des applications de détection. C'est dans cette optique que nous nous intéresserons, dans la suite de ce chapitre, à la technique d'électrospinning, dont nous présenterons la définition et le principe de fonctionnement

### I.3.2. Dépôt de couches minces par électrospinning

Cette technique innovante, appelée aussi électrofilage, permet d'obtenir des structures fibreuses à partir de polymères ou composites. Sous l'effet d'un champ électrique intense, un jet de polymère en solution est émis depuis l'extrémité d'une goutte. Chargé en surface, ce jet est alors accéléré et étiré. Au cours de sa propagation dans l'air, le solvant s'évapore rapidement, conduisant à la formation d'une fibre nanométrique qui est ensuite récoltée sur un support. Ce procédé permet d'obtenir des membranes ou films constituées de fibres dont les diamètres varient de l'échelle nanométrique à micrométrique [39].

Le principe de l'électrospinning repose sur l'application d'une haute tension à une solution polymère. Sous l'effet de cette tension, le liquide est transformé en un jet très fin qui se dirige de la seringue vers un collecteur, formant ainsi des fibres. Deux forces principales interviennent :

- La tension de surface, qui tend à conserver la goutte intacte,
- Et la force électrique, qui s'oppose à cette tension.

Lorsque la force électrique devient suffisamment forte, elle dépasse la tension de surface et entraîne l'étirement du polymère en un jet continu. Ce phénomène est gouverné par la force électrostatique, définie par la formule  $F = qE$ , où  $F$  est la force exercée,  $q$  la charge électrique du polymère, et  $E$  le champ électrique appliqué [40].

Dans ce travail, l'électrospinning est utilisé pour déposer un composite ZnO-Fe/phase MAX dans une matrice de PVA sous forme de couches minces nanostructurées. Ces couches présentent une grande surface spécifique et une bonne perméabilité, ce qui favorise les interactions avec l'environnement, condition essentielle dans le cadre de la détection de l'humidité. Le support sur lequel ces fibres sont déposées joue un rôle déterminant : il influence à la fois l'adhérence, la morphologie finale de la couche mince, et les propriétés fonctionnelles du capteur (par exemple, les réponses électriques ou optiques). Le choix du support doit donc être adapté en fonction des propriétés recherchées et de l'application visée.

Après avoir réalisé le dispositif représentant l'ensemble support et couche mince, nous nous intéresserons à l'application qui lui est dédiée, soit, capteur dont le rôle est de détecter un paramètre (humidité, gaz, ...) d'un espace donné.

## **I.4 Types et domaines d'application des capteurs**

Généralement, les capteurs jouent un rôle clé dans divers secteurs.

*Par exemple, pour le contrôle de l'humidité :*

En agriculture, ils permettent d'optimiser l'irrigation en fournissant des informations précises sur l'humidité du sol, ce qui réduit la consommation d'eau et améliore les rendements des cultures. Dans l'industrie, ces capteurs sont cruciaux pour contrôler l'humidité dans des processus de fabrication sensibles, comme la production de médicaments ou la fabrication de composants électroniques.

Dans le secteur de la construction et de l'habitat, les capteurs d'humidité sont essentiels pour prévenir des problèmes graves en détectant l'humidité excessive avant qu'elle n'endommage les

structures. Ils sont particulièrement utilisés pour surveiller les bâtiments anciens, où il est important de maintenir des conditions d'humidité spécifiques pour préserver les matériaux historiques. De plus, ils sont indispensables pour réguler l'humidité dans des environnements tels que les hôpitaux, où un contrôle strict de l'humidité est nécessaire pour éviter la prolifération de bactéries et de virus. Un excès ou un manque d'humidité peut entraîner divers désagréments et même présenter des risques pour la santé.

*Il est possible de citer aussi l'exemple du contrôle du gaz :*

Les capteurs de gaz sont des dispositifs utilisés pour détecter, mesurer et surveiller la concentration de gaz dans l'air, qu'ils soient toxiques, inflammables ou inertes. Fonctionnant selon différentes technologies (électrochimique, infrarouge, catalytique, semi-conducteur, etc.), ils réagissent à la présence de gaz cibles en générant un signal exploitable. Ces capteurs jouent un rôle essentiel dans la sécurité, la prévention des risques, la protection de l'environnement et l'optimisation des procédés industriels. On les retrouve dans de nombreux domaines tels que l'industrie chimique et pétrochimique (détection de fuites), les bâtiments publics et logements (qualité de l'air), les laboratoires (sécurité des manipulations), le secteur minier (détection de gaz explosifs), l'agriculture (contrôle de l'ammoniac et du CO<sub>2</sub>), le traitement des eaux usées, ainsi que dans l'industrie alimentaire et pharmaceutique pour le contrôle d'atmosphères spécifiques.

Notons par ailleurs que ces capteurs peuvent être capacitifs, résistifs ou les deux en même temps.

#### **I.4.1. Capteurs capacitifs**

Ils exploitent la variation de la constante diélectrique de certains matériaux sensibles à l'humidité relative de l'air, comme l'alumine (oxyde d'aluminium) ou certains polymères. Le cœur du capteur est un condensateur dont la capacité change en fonction du taux d'humidité. Ces capteurs offrent une bonne sensibilité, autour de 3 %, et une large plage de mesure.

#### **I.4.2. Capteurs résistifs**

Ils s'appuient sur la variation de la résistivité de matériaux hydro sensibles, comme le chlorure de lithium. Ce matériau présente une forte résistance lorsqu'il est sec, et une faible résistance lorsqu'il est exposé à l'humidité. Cependant, ces capteurs fonctionnent sur une plage d'humidité plus restreinte, et leur précision peut être affectée par les variations de température, qui influencent également la résistivité.

### I.4.3. Avantages de l'utilisation des capteurs

Il est intéressant, à titre d'information, de connaître les avantages que peut engendrer l'introduction des capteurs dans la vie quotidienne. Pour cela, les points suivants présentent un florilège de l'utilité recensée de la fonction des capteurs d'humidité et de gaz.

#### I.4.3.a. Utilisation des capteurs d'humidité

Comme tout appareillage de détection ou de mesure, les capteurs d'humidité présentent des avantages et des inconvénients.

Le tableau ci-dessous livre les avantages environnementaux et économiques reconnus aux capteurs d'humidité

**Tableau I.4 : Avantages à l'utilisation d'un capteur d'humidité [41]**

Environnementaux	Économiques
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Réduction de la consommation d'énergie en ajustant précisément le taux d'humidité.</li> <li>• Diminution des émissions de gaz à effet de serre grâce à une meilleure efficacité des systèmes.</li> <li>• Meilleure gestion de l'eau en agriculture, limitant le gaspillage.</li> <li>• Prévention de la dégradation des bâtiments (moisissures, corrosion), réduisant l'impact environnemental des rénovations.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Réduction des coûts opérationnels par l'optimisation des processus industriels.</li> <li>• Diminution des dépenses liées aux dommages matériels causés par une humidité mal contrôlée, ....</li> <li>• Allongement de la durée de vie des équipements et des infrastructures.</li> <li>• Amélioration du rendement agricole grâce à un arrosage mieux ciblé.</li> </ul>

#### I.4.3.b. Utilisation des capteurs de gaz

Les capteurs de gaz aussi présentent des avantages et des inconvénients.

Le tableau 4 ci-dessous donne un aperçu des avantages environnementaux et économiques reconnus aux capteurs de gaz

**Tableau I.5 : Avantages à l'utilisation d'un capteur de gaz [42]**

Environnementaux	Économiques
<ul style="list-style-type: none"> <li>•Prévention de la pollution : détection rapide des émissions nocives (NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, COV) avant qu'elles ne se propagent.</li> <li>•Protection de l'air ambiant : surveillance de la qualité de l'air en continu dans les zones urbaines, industrielles ou agricoles.</li> <li>•Réduction des accidents écologiques : alerte en cas de fuite de gaz ou d'explosion potentielle, ce qui évite des dégâts majeurs sur l'environnement.</li> <li>•Suivi réglementaire : aide au respect des normes environnementales européennes et internationales.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Réduction des pertes financières : détection précoce de fuites de gaz évite les arrêts de production coûteux ou les réparations majeures.</li> <li>•Optimisation des procédés industriels : contrôle précis des gaz pour améliorer l'efficacité énergétique et la consommation de matières premières.</li> <li>•Réduction des coûts d'assurance : une meilleure sécurité implique moins de risques et donc des primes d'assurance souvent plus faibles.</li> <li>•Allongement de la durée de vie des équipements : certains capteurs permettent de prévenir la corrosion ou la dégradation due à des gaz agressifs.</li> </ul>

L'étude bibliographique a été l'occasion de faire la synthèse de notions intéressantes telles que la connaissance des éléments entrant dans la composition du composite utilisé dans ce travail. La synthèse par voie sol-gel ou par frittage sous charge pour élaborer le renfort multiple (ZnO-Fe + Ti<sub>3</sub>SnC<sub>2</sub>) et la connaissance de la matrice polymère PVA ont fait l'objet de la première tâche.

Ce chapitre a servi aussi à concevoir la façon d'utiliser notre composite pour en faire un capteur répondant aux exigences visées par chaque domaine d'application. Ce choix a justifié l'utilisation de couches minces réalisées par électrodéposition via la méthode d'électrofilage ou électrospinning. Ces dépôts de fils nanométriques ont eu besoin, dans notre cas, de supports ou substrats, en l'occurrence des électrodes interdigitées afin de mieux réaliser un capteur d'humidité, de gaz, de température, ...

Toutes ces connaissances théoriques étant obtenues grâce aux recherches documentaires réalisées, la suite de notre investigation sera, comme l'indique la chronologie, la réalisation du composite à partir des éléments de base et les techniques utilisées pour y accéder.

Ce chapitre présente l'ensemble des techniques et méthodes expérimentales mises en œuvre pour la synthèse du composite PVA/(ZnO-Fe+Ti<sub>3</sub>SnC<sub>2</sub>) obtenu en utilisant la matrice PVA dans laquelle des nanocharges de ZnO dopé au fer et des particules de phase MAX Ti<sub>3</sub>SnC<sub>2</sub> ont été insérées comme renfort. Il y sera aussi question de l'élaboration des films composites obtenus par la méthode d'électrospinning. Il détaillera également les différentes techniques de caractérisation utilisées pour évaluer les propriétés des matériaux obtenus. Enfin, une attention particulière est portée sur leur potentiel d'application dans le domaine des capteurs.

Les matériaux de base de notre étude sont constitués d'oxyde de zinc dopé au fer, synthétisé par la méthode sol-gel, de la phase MAX aux propriétés structurales spécifiques, synthétisée par frittage sous charge (HIP) et d'un polymère hydrosoluble, le polyalcool de vinyle (PVA), choisi pour sa compatibilité avec la technique d'électrospinning et sa stabilité dans l'environnement.

## **II.1. Matériaux de base**

Les composites de base utilisés pour la fabrication de nos capteurs sont constitués de ZnO-Fe, synthétisé par voie sol-gel, associé à une phase MAX de type Ti<sub>3</sub>SnC<sub>2</sub>, le tout incorporé dans une matrice de PVA.

### **II.1.1 Préparation de l'oxyde de zinc dopé au fer ZnO-Fe**

#### **Pesée des précurseurs**

A partir des réactifs commerciaux, nitrate de zinc hydraté [Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O] et nitrate de fer hydraté [Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O], nous avons préparé un mélange destiné à la synthèse d'un oxyde mixte de composition cible Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O avec x = 0.012

Les caractéristiques physico-chimiques des réactifs utilisés sont récapitulées dans le tableau ci-dessous.

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

<b>Produit chimique</b>	<b>Nitrate de zinc</b>	<b>Nitrate de fer</b>
<b>Masse molaire (g/mol)</b>	297,51	403,95
<b>Point de fusion (°C)</b>	110	47,2
<b>Masse volumique (g/cm<sup>3</sup>)</b>	2,07	1,68
<b>Apparence</b>	Poudre blanche	Poudre blanche
<b>Formule chimique</b>	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,6H <sub>2</sub> O	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ,9H <sub>2</sub> O
<b>Pureté (%)</b>	98	98

Afin de préparer une masse totale de 5 g de ZnO-Fe les quantités de précurseurs nécessaires ont été déterminées en respectant la stœchiométrie de la réaction chimique suivante :



**Les masses molaires des nitrates**

• **Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O:**

$$M = 65.38 + 2(14 + 3 \times 16) + 6(2 + 16) = 65.38 + 124 + 108 = \underline{\underline{297.38 \text{ g/mol}}}$$

• **Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O:**

$$M = 55.85 + 3(14 + 3 \times 16) + 9(2 + 16) = 55.85 + 186 + 162 = \underline{\underline{403.85 \text{ g/mol}}}$$

**Calcul des masses des précurseurs utilisés pour obtenir 5 g de ZnO-Fe**

$$\left. \begin{array}{l} 0.988 \times M_1(\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \longrightarrow M(\text{Zn}_{0,988}\text{Fe}_{0,012}\text{O}) \\ m_1 \longrightarrow m = 5\text{g} \end{array} \right\} m_1 = \frac{5 \times 0.988 \times 297.4}{81.26504}$$

$$m_1 = 18.085 \text{ g}$$

$$\left. \begin{array}{l} 0,012 \times M_2(\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) \longrightarrow M(\text{Zn}_{0,988}\text{Fe}_{0,012}\text{O}) \\ m_2 \longrightarrow m = 5\text{g} \end{array} \right\} m_2 = \frac{5 \times 0.012 \times 403.8}{81.26504}$$

$$m_2 = 0.298 \text{ g}$$

M<sub>1</sub> masse molaire de (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)

M<sub>2</sub> masse molaire de(Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O)

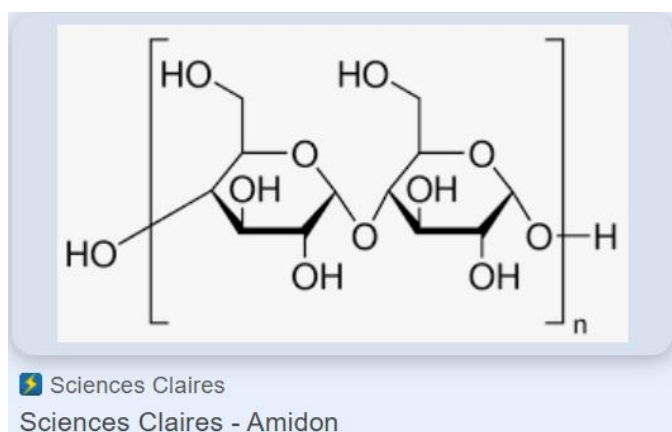
Le tableau ci-contre regroupe les valeurs des différentes masses des précurseurs calculés.

*Tableau II.2 : Masses des différents précurseurs utilisés*

Précurseur	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O
Masse (g)	18,085	0,298

Préparation des solutions et gélification

- Les masses de nitrate de zinc hexahydraté ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) et de nitrate de fer nonahydraté ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) calculées ont été dissoutes dans 50 mL d'eau distillée sous agitation magnétique pendant 30 minutes afin d'assurer une homogénéisation complète.
- En parallèle, 10 g d'amidon (cf. **figure II.1**) ont été solubilisés dans 150 mL d'eau distillée sous agitation constante à une température maintenue à 75°C pendant 30 minutes, afin d'obtenir une solution.
- La solution des nitrates est alors transvasée gouttes à goutte dans la solution d'amidon pour obtenir une solution homogène.
- La solution ci-dessus est laissée sous agitation continue à 80°C. Cette étape, d'une durée de 6 heures, favorise la dispersion homogène des ions métalliques au sein du réseau organique, aboutissant à la formation d'un gel brun clair.



**Figure II. 1 : Représentation de la molécule d'amidon**

Séchage et calcination

- Le gel obtenu a été ensuite soumis à un séchage dans une étuve à 100°C pendant 3 heures afin d'éliminer l'eau résiduelle. Le matériau sec a ensuite été broyé manuellement dans un mortier en agate pour obtenir une poudre homogène de couleur noire.
- La poudre précurseur a été calcinée à 650°C pendant 3 heures dans un four à moufle, afin de décomposer la matrice organique et de cristalliser la phase ZnO dopée au fer. La poudre finale a de nouveau été broyée pour garantir une bonne dispersion granulométrique. Cette poudre calcinée est de couleur jaunâtre.

Le schéma général du procédé de synthèse sol-gel est illustré à la **figure II.2**.

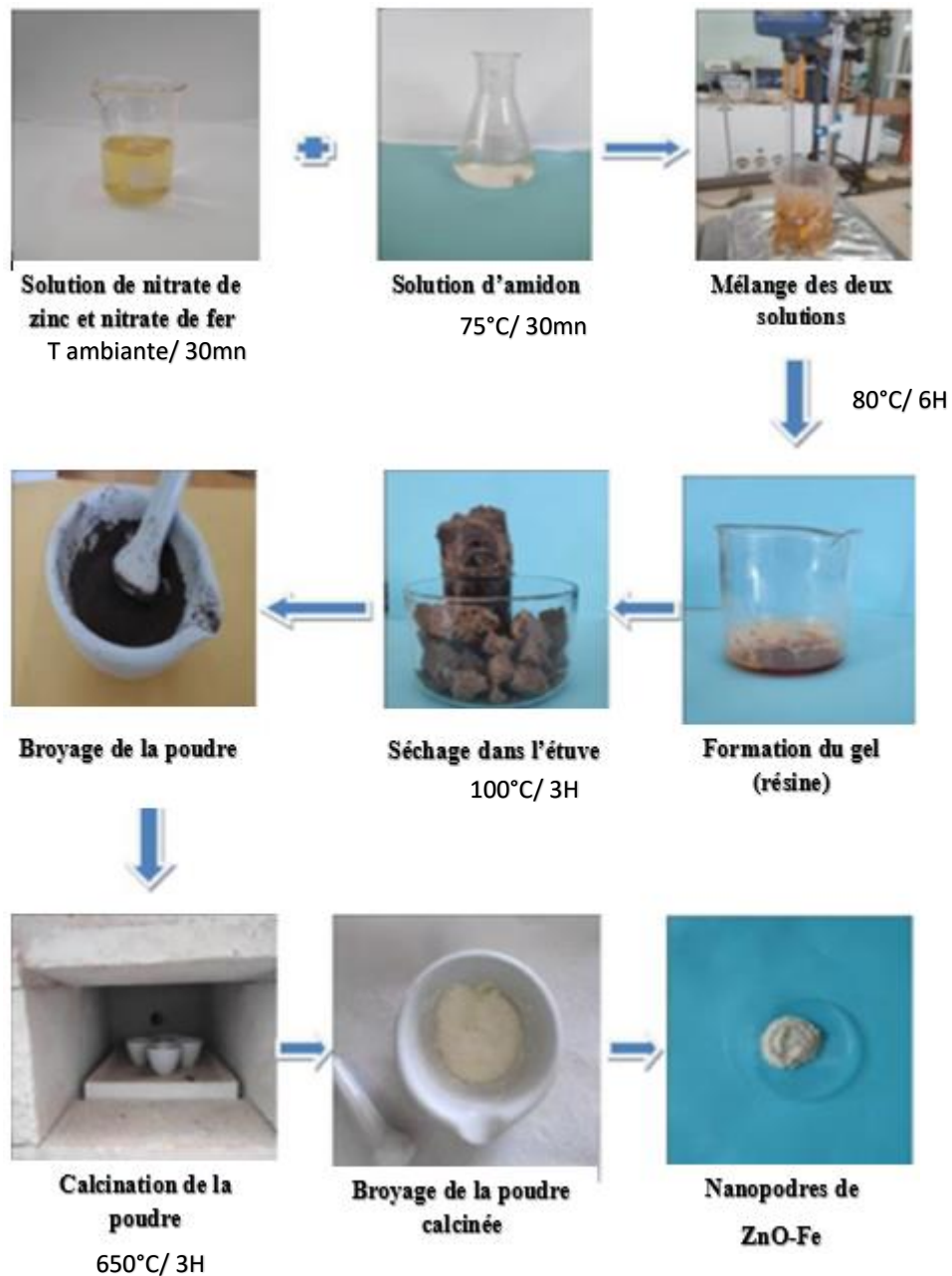


Figure II. 2 : Illustration de la synthèse de ZnO-Fe par la voie sol-gel

### II.1.2 Préparation de la phase MAX $Ti_3SnC_2$

La phase MAX  $Ti_3SnC_2$  qui représente le second composé qui servira de renfort a été élaboré et synthétisée en 2014 [30]. Les poudres de départ utilisées dans le rapport stœchiométrique 312 ont été encapsulées après avoir été intimement mélangées et co-broyées. Le protocole de préparation de la capsule introduite dans le four à HIP est explicitée au chapitre 1.

Les graphes suivants présentent les cycles de température, de pression ainsi que les vitesses de montée et de descente de la température et de la pression. Il indique aussi les temps de maintien en température et en pression.

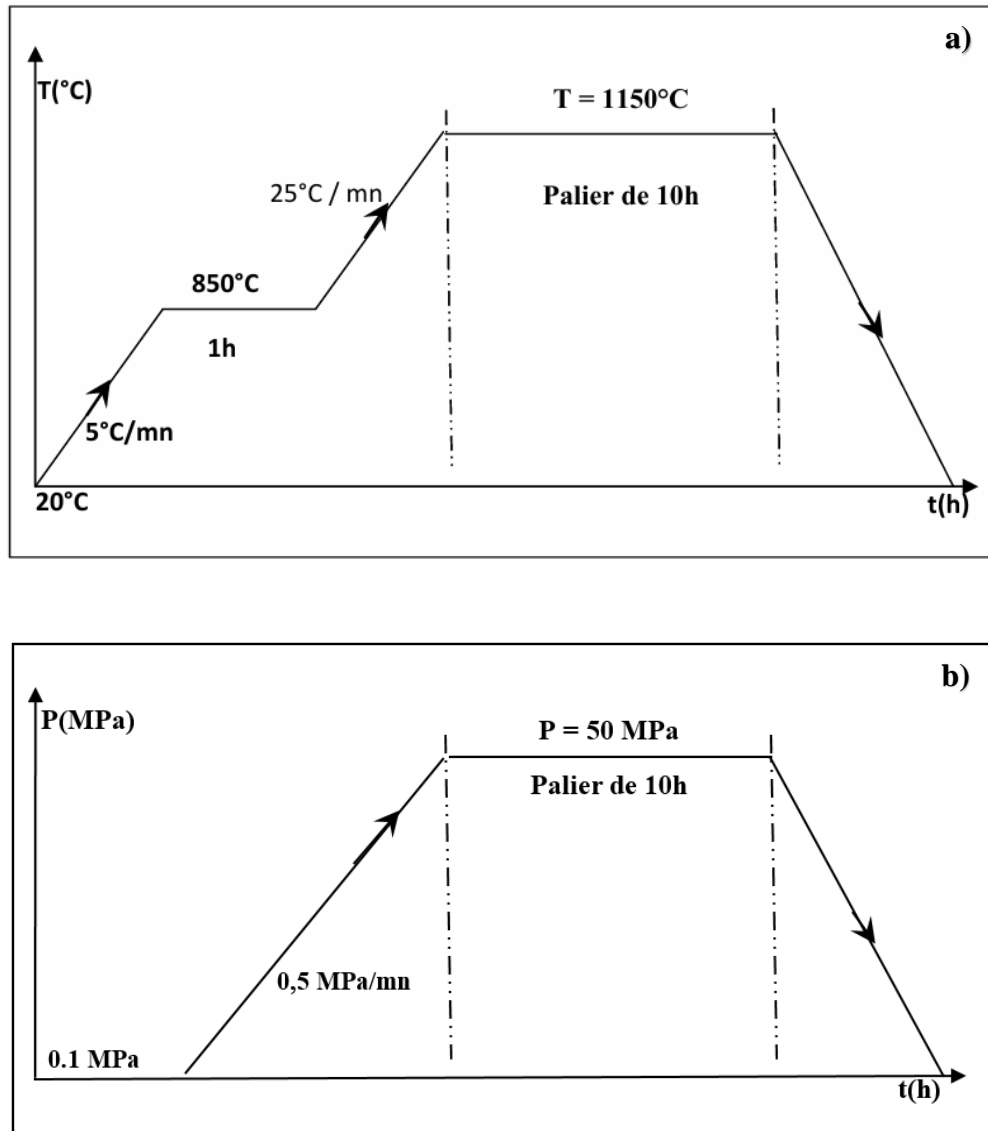


Figure II. 3: Cycles a) de température ( $T^{\circ}\text{C}$ ), b) de pression  $P(\text{MPa})$  de la HIP [30]

### II.1.3 Préparation du polyalcool vinylique PVA 5%

$$\begin{array}{l}
 5\text{g PVA poudre} \longrightarrow (100-5) \text{ mL d'eau distillée} \\
 m_{\text{PVA}} \longrightarrow 30 \text{ mL}
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} 5\text{g PVA poudre} \\ m_{\text{PVA}} \end{array}} \right\}$$

$$m_{\text{PVA}} = \frac{30 \times 5}{100 - 5} = 2,52 \text{ g}$$

Pour préparer la solution PVA à 5% nous avons besoin de 2.52 g de la poudre PVA et 30 mL d'eau distillée.

### II.1.4 Préparation des solutions - composites 0, 3, 5 et 7% $\text{Ti}_3\text{SnC}_2$

La solution PVA préparée est prête à servir de matrice pour nos deux renforts.

Afin d'avoir une solution composite qui puisse circuler dans la seringue lors de l'opération d'électrofilage, l'expérience montre que la bonne pratique suggère :

- Une solution PVA à 5%
- Une poudre du renfort ZnO-Fe
- Une poudre du renfort de phase MAX  $Ti_3SnC_2$  de "x" g qui sera défini à la suite.

Le choix du renfort de phase MAX étant inédit, nous l'insérerons graduellement à 3, 5 et 7% dans le mélange ci-dessus. Le premier composite étant exempt de phase MAX, soit à 0%.

Pour préparer le composite à 10% poudre (ZnO-Fe+Phase MAX) dans la solution PVA on effectue ce calcul :

$$\begin{array}{l}
 10 \text{ g Poudre} \longrightarrow 100 \text{ mL PVA} \\
 m \text{ Poudre} \longrightarrow 3 \text{ mL PVA}
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} 10 \text{ g Poudre} \\ m \text{ Poudre} \end{array}} \right\}$$

$$m_{\text{poudre}} = \frac{3 \times 10}{100} = 0.3 \text{ g}$$

Donc, pour l'élaboration du composite à 0 % de phase MAX, on a besoin de 0,3 g de poudre (ZnO-Fe + Phase MAX) dans 3 mL de solution de PVA à 5 %.

Les résultats des calculs de pesées des différentes compositions sont consignés au tableau II.3.

**Tableau II.3 : Proportions utilisées pour les composites PVA / (ZnO-Fe +  $Ti_3SnC_2$ )**

	<b>0%</b>	<b>3</b>	<b>5</b>	<b>7</b>
<b>Masse de <math>Ti_3SnC_2</math> ( g )</b>	0	0,009	0,015	0,021
<b>Masse de ZnO-Fe ( g )</b>	0.3	0,291	0,285	0,279

## **II.2. Techniques d'élaboration et de caractérisation**

Les matières premières présentées et les composites élaborés, nous devons décrire les dispositifs et les techniques de caractérisation utilisées.

Les poudres de départ ont été observées au microscope électronique à balayage (MEB) puis caractérisées par la transformée de Fourier à infrarouge (FTIR) et / ou par diffraction des rayons-X (DRX). Chaque technique apporte des informations particulières.

## II.2.1. Technique d'élaboration par électrospinning

### Description du dispositif d'électrospinning

Une fois les différentes compositions de solutions composites prêtes à l'emploi, elles sont introduites les unes après les autres dans une seringue afin d'être insérée dans le dispositif d'électrospinning.

L'électrospinning ou électrofilage est une technique bien adaptée à la fabrication de fibres très fines, généralement nanométriques, en utilisant un champ électrique pour étirer une solution ou un polymère fondu. Ce procédé permet de former des fibres continues avec un diamètre contrôlé, souvent entre 50 nm et 1  $\mu\text{m}$ . Grâce à leur grande surface spécifique et leur structure poreuse, ces fibres sont particulièrement intéressantes, entre autres, pour les capteurs [43].



*Figure II. 4: Image du dispositif d'électrospinning utilisé*

### Réalisation des films minces par électrospinning

L'élaboration des nanofibres composites se déroule en plusieurs étapes clés. Tout d'abord, une solution de PVA à 5 % est préparée en dissolvant 5 g de PVA dans 100 mL d'eau distillée, puis placée sur une plaque d'agitation jusqu'à dissolution complète. Ensuite, la masse nécessaire de poudre ZnO-Fe et de Phase MAX, selon les proportions indiquées, est mesurée et ajoutée à 3 mL de la solution de PVA préparée. Ce mélange homogène est ensuite introduit dans une seringue. Le collecteur, souvent une plaque métallique, est fixé en face de la pointe de la seringue, à une distance optimale de 10 cm. Une tension de 15 kV est appliquée à l'aide d'un générateur haute tension, créant ainsi un champ électrique intense entre la seringue et le

collecteur, ce qui permet d'étirer la solution polymère sous forme de nanofils. Enfin, le procédé d'électrofilage est maintenu pendant environ deux heures afin de déposer les nanofibres composites sur le collecteur.

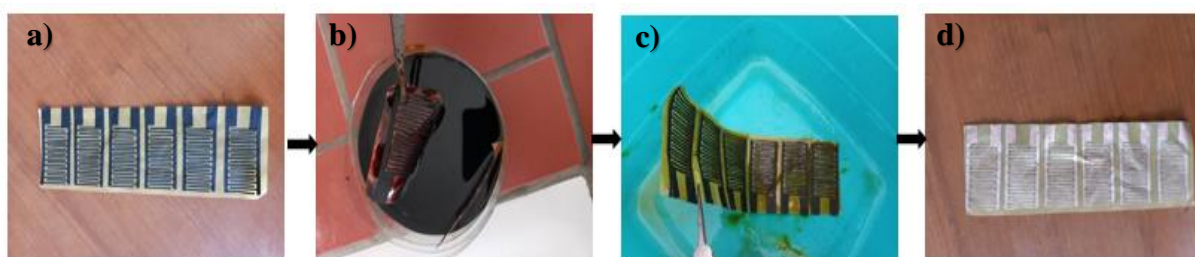
Le dépôt (en couche mince) reçu par le jet de la seringue nécessite parfois un support appelé substrat préalablement préparé selon l'utilisation ultérieure de la structure ou couche mince. Pour l'utilisation en qualité de capteur, le composite sera déposé sur un support en l'occurrence des électrodes interdigitées.

### **Préparation des électrodes interdigitées flexible :**

Les électrodes interdigitées (IDE) sont composées de deux réseaux d'électrodes imbriqués en forme de doigts. Cette configuration permet de réduire la distance entre les électrodes, ce qui améliore la sensibilité des capteurs électrochimiques ou biocapteurs.

Dans le cadre de notre travail, nous avons réalisé manuellement des électrodes interdigitées en suivant les étapes suivantes.

Sur une feuille de polyamide cuivrée flexible, un motif interdigité a été tracé à l'aide d'un crayon fin. Un ruban adhésif de 0,5  $\mu\text{m}$  a ensuite été appliqué pour masquer les zones correspondant à la structure interdigitées. La feuille a ensuite été plongée dans une solution acide pendant 20 minutes, afin d'éliminer la couche de cuivre non protégée. Après cette étape, plusieurs rinçages à l'eau ont été effectués pour éliminer toute trace d'acide. Une fois le film bien séché, le ruban adhésif a été retiré, révélant le motif interdigité. La figure suivante illustre les différentes étapes du procédé.



***Figure II. 5: Les étapes de la préparation des électrodes interdigitées flexibles***

## II.2.2. Techniques de caractérisation

### Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique analytique puissante utilisée pour l'identification et la caractérisation des composés chimiques. Elle permet d'obtenir une empreinte moléculaire propre à chaque substance, grâce à l'interaction des rayonnements infrarouges avec la matière. Cette méthode est particulièrement adaptée à l'analyse des composés organiques, des polymères, ainsi qu'à l'étude des matériaux dans divers domaines scientifiques.

Le principe repose sur l'absorption des rayons infrarouges par les liaisons chimiques au sein d'un échantillon. Chaque type de liaison vibre à une fréquence spécifique lorsqu'il est exposé à un rayonnement IR. L'intensité de l'absorption est mesurée, puis le signal obtenu est traité mathématiquement par transformée de Fourier pour générer un spectre interprétable. Ce spectre se compose de pics caractéristiques correspondant aux différentes vibrations moléculaires [44].

Dans le cadre de notre mémoire, nous avons utilisé l'appareil FTIR -Affinity-1S pour réaliser les analyses FTIR sur nos échantillons.



*Figure II. 6: Spectroscopie FTIR -Affinity-1S*

### Diffraction des rayons-X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse structurale utilisée pour identifier les phases cristallines présentes dans un matériau et déterminer leur degré de cristallinité. Elle repose sur l'interaction des rayons X avec les plans atomiques d'un cristal, provoquant une diffraction selon la loi de Bragg. Chaque phase cristalline produit un motif de diffraction caractéristique, représenté par des pics à des angles spécifiques. En comparant le diffractogramme obtenu avec des bases de données nommée **JCPDS** (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), il est possible d'identifier les composés présents, d'évaluer la taille des cristallites et de détecter d'éventuelles déformations du réseau cristallin [45].

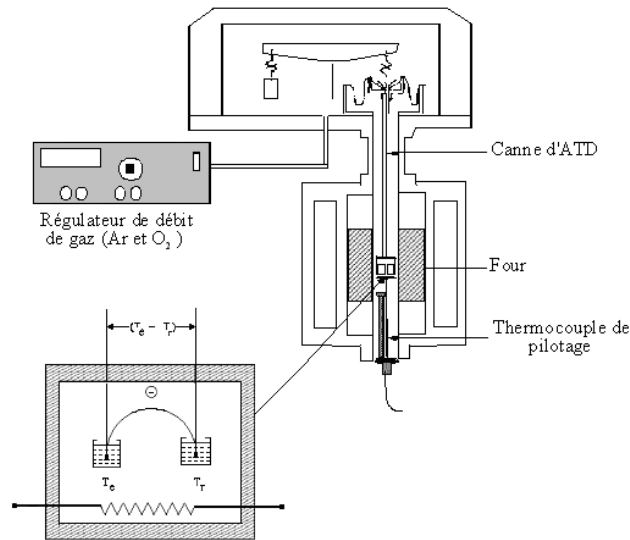


*Figure II. 7: Diffractomètre des rayons-X (DRX)*

### Analyse thermique différentielle (ATD)

L'analyse thermique différentielle (ATD) est une technique qui permet d'étudier les transformations physiques ou chimiques d'un matériau en fonction de la température. Elle consiste à chauffer simultanément un échantillon et une référence inerte tout en enregistrant la différence de température entre les deux. Lorsqu'une réaction endothermique (absorption de chaleur) ou exothermique (dégagement de chaleur) se produit dans l'échantillon, une variation

de cette différence est observée. L'ATD permet ainsi d'identifier des phénomènes comme la fusion, la cristallisation, la décomposition ou les transitions de phase, fournissant des informations précieuses sur la stabilité thermique et la nature des matériaux analysés.



**Figure II. 8: Principe de la technique d'Analyse Thermique Différentielle (ATD) [46]**

**Microscopie électronique à balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'observation utilisée pour examiner la surface des matériaux avec une très haute résolution. Elle fonctionne en balayant la surface de l'échantillon à l'aide d'un faisceau d'électrons, ce qui génère différents signaux (comme les électrons secondaires) permettant de former une image détaillée de la topographie. Le MEB permet d'observer la morphologie, la taille, la forme des particules et les défauts de surface à l'échelle microscopique. C'est un outil essentiel en sciences des matériaux pour mieux comprendre la structure et les propriétés des échantillons solides.

**Détermination de surface spécifique par la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET)**

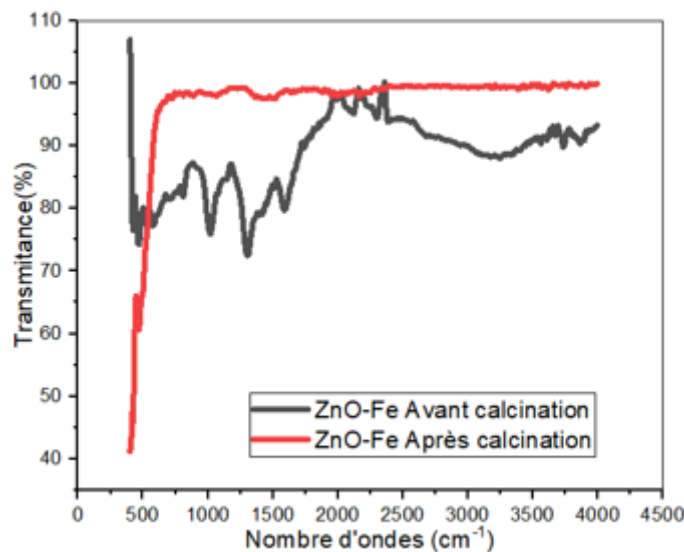
La méthode de Brunauer-Emmett-Teller (BET) est une technique couramment utilisée pour déterminer la surface spécifique des matériaux solides, en particulier des poudres. Elle repose sur l'adsorption physique d'un gaz, généralement l'azote, à la surface du matériau à basse température. En mesurant la quantité de gaz adsorbé à différentes pressions relatives, il est possible d'établir une isotherme d'adsorption, à partir de laquelle on calcule la surface spécifique en appliquant l'équation BET. Cette méthode permet ainsi d'évaluer la surface

accessible des matériaux poreux ou divisés finement, ce qui est essentiel pour des applications comme la catalyse, l'adsorption ou les matériaux d'électrode.

Ce chapitre est consacré aux résultats obtenus et à leur discussion. Les poudres de départ ont été analysées par spectroscopie à transformée de Fourier ou FTIR. Nous avons procédé aussi à la détermination des phénomènes physico-chimiques par analyse thermique différentielle (ATD) pour avoir des informations sur la température de calcination adéquate de ZnO-Fe et/ou sur tout autre phénomène thermique pouvant apparaître sous l'influence de la température. Des images de microstructures et d'analyses chimiques sont obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons-X (EDSX) sur les poudres de départ. Les poudres de départ ont été soumises à la diffraction par les rayons-X (DRX) afin de vérifier les phases présentes. Enfin, la technique de Brunauer - Emmett - Teller (BET) a donné des informations sur la réactivité potentielle des renforts de notre composite.

Toutes ces techniques, non destructrices ont été corrélées entre elles pour explorer et comprendre le comportement du composite de notre étude dont la matrice est le PVA.

### III.1. Caractérisation par spectroscopie à transformée de Fourier (FTIR)



*Figure III. 1: FTIR de ZnO-Fe avant et après calcination*

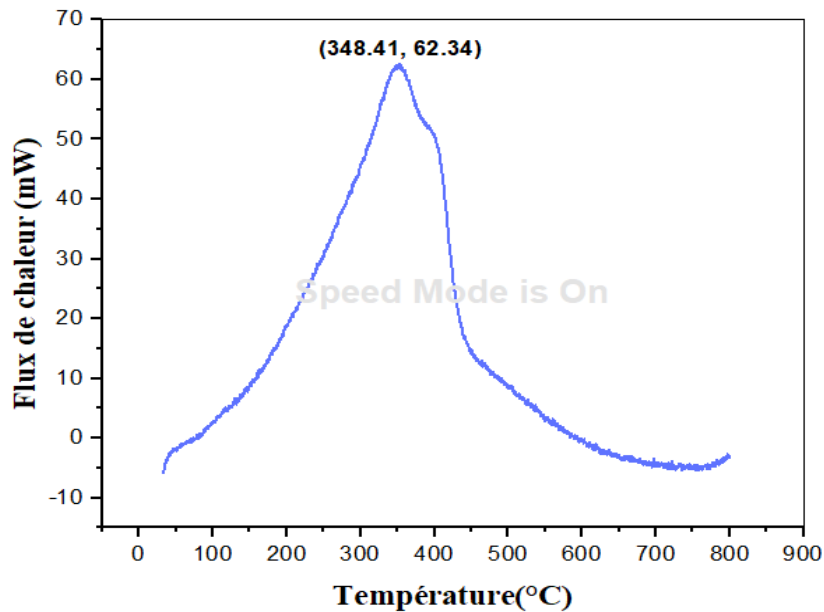
Le graphique présenté à la figure III.1 correspond à une analyse FTIR (spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier) comparant les spectres de l'échantillon ZnO-Fe avant et après calcination. On observe que l'échantillon avant calcination (courbe noir) présente plusieurs bandes d'absorption notables dans la région comprise entre 400 et 1600  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui témoigne de la présence de différentes liaisons chimiques, probablement des groupements organiques ou des résidus de précurseurs (tels que des nitrates ou hydroxyles). Après calcination (courbe rouge), ces bandes disparaissent presque complètement, indiquant que la calcination a permis

l'élimination des impuretés organiques et la formation d'un matériau plus pur. Le spectre devient beaucoup plus plat, avec une transmittance élevée sur toute la gamme de longueurs d'onde analysées, ce qui confirme la stabilisation de la structure cristalline du ZnO dopé au fer après traitement thermique [36]. Ce résultat montre donc l'efficacité du processus de calcination dans la purification et la structuration du matériau synthétisé.

### III.2. Caractérisation par analyse thermique différentielle (ATD)

L'analyse thermique différentielle ATD donne des informations sur les températures lors desquelles un phénomène physico chimique telle que la fusion, l'évaporation, la formation de nouvelles phases, ..., a lieu dans un matériau.

Le graphe présentera des pics endothermique ou exothermique selon le phénomène observé.



*Figure III.2: Analyse Thermique Différentielle de ZnO-Fe*

Cette technique de caractérisation permet de mieux évaluer les phénomènes physico chimiques qui ont lieu lors de l'élévation de la température. Pendant une telle analyse, le matériau peut subir une fusion, une sublimation, ..., situations où il absorbe de l'énergie pour passer de l'état solide à l'état liquide lors d'une fusion par exemple. Le pic qui sera observé pointera vers le bas, ce sera un pic endothermique.

En revanche, et comme pour notre cas, la littérature [47] confirme que le pic exothermique, orienté vers le haut sur la figure ci-dessus, correspond à la réaction d'évaporation des précurseurs organiques et des résidus aqueux, provenant des nitrates hydratés utilisés, la poudre ZnO-Fe libère de l'énergie lors de cette combustion.

La courbe issue de l'analyse thermique différentielle (ATD), met en évidence le flux de chaleur (en mW) en fonction de la température (en °C). On observe ce pic exothermique unique, centré

à environ 348,41°C, avec une intensité maximale de 62,34 mW puis ce flux de chaleur diminue progressivement, ce qui suggère une stabilisation thermique au-delà de 500°C.

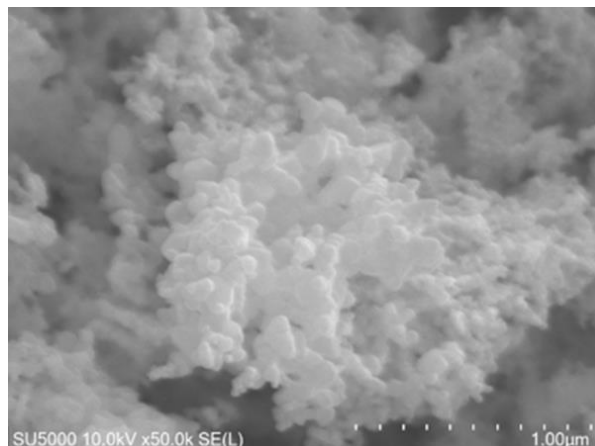
Ces résultats montrent que le matériau subit une modification maximale autour de 350°C qui persiste puis s'amenuise jusqu'à 500°C, température à partir de laquelle la calcination peut être conduite auquel cas nous pourrions affirmer que cette température est une valeur optimale de calcination de notre poudre.

### III.3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage donne un aperçu de la topographie et du relief de la microstructure des matériaux. Les figures III. 3 et III. 4 représentent les poudres renforts ZnO-Fe et  $Ti_3SnC_2$  avant leur insertion dans la matrice PVA.

La plage de ZnO-Fe observée réalisée avec un grossissement de 50 000 et une tension d'accélération de 10 kV, montre clairement la morphologie de la poudre étudiée. On y observe des particules fortement agglomérées formant des amas compacts, avec une taille moyenne de l'ordre de quelques centaines de nanomètres, comme l'indique l'échelle de 1  $\mu m$ . Les particules présentent une forme irrégulière et une surface très rugueuse, ce qui pourrait indiquer une grande surface spécifique, favorable à certaines applications comme l'adsorption, la catalyse ou encore les dispositifs de stockage d'énergie.

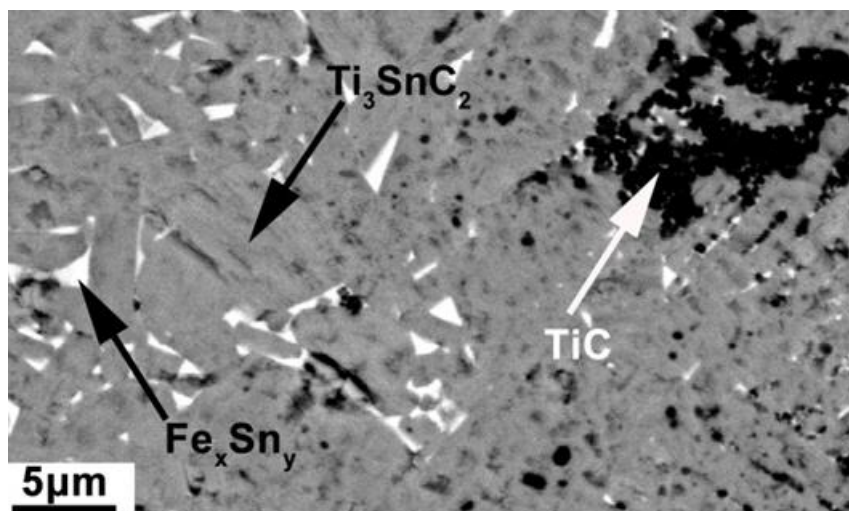
Cette agglomération peut être due à des forces d'attraction inter particulaires, telles que les forces de Van der Waals ou des interactions électrostatiques, souvent présentes dans les poudres de taille nanométrique. L'uniformité relative des structures et l'absence d'impuretés visibles suggèrent une bonne maîtrise des conditions de synthèse, ce qui est un point positif pour garantir la reproductibilité et la performance du matériau dans des applications ciblées.



**Figure III.3: Microscopie électronique à balayage de ZnO-Fe**

La poudre de phase MAX, second renfort de notre composite, montre une microstructure en forme de feuillets, spécificité des phases MAX, qui alternent les plans constitutifs. Cette image est obtenue en mode d'électrons rétrodiffusés. Ce mode d'observation, au-delà du fait qu'il permet d'avoir une idée des plages observées (Plus une plage est foncée, plus elle indique un numéro atomique et donc une somme des Z d'éléments chimiques petite), peut aussi quantifier ces zones analysées et ce, par un pointé d'analyse EDSX (Spectroscopie par Dispersion d'Energie des rayons-X).

A juste titre, les pointés d'analyse ont montré que les plages grises sont attribuables à la phase MAX alors que les zones les plus sombres correspondent au carbure de titane TiC. Enfin, et comme le confirme la diffraction des rayons-X, la phase  $Ti_3SnC_2$  ne peut pas apparaître sans la présence du fer. En effet, les plages blanches correspondent à l'existence de phases intermédiaires  $Fe_xSn_y$ .

**Figure III.4 : Microscopie électronique à balayage de  $Ti_3SnC_2$** 

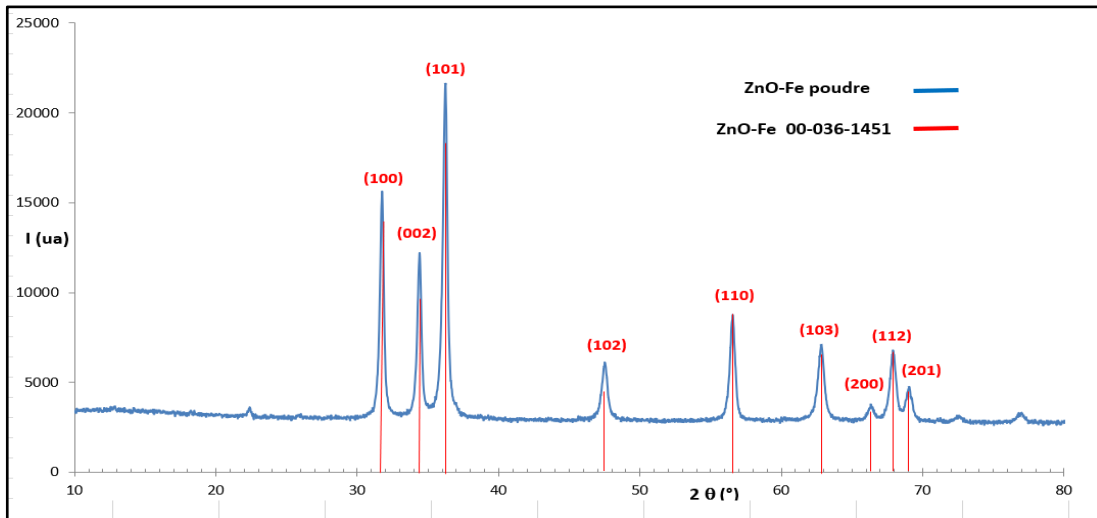
### III.4. Caractérisation par diffraction des rayons-X (DRX)

La diffraction des rayons-X est réalisée pour les poudres de départ de ZnO-Fe, après calcination et  $Ti_3SnC_2$ , les deux renforts de notre composite.

La figure III.5 ci-dessous montre les pics de diffraction des rayons-X obtenus sur la poudre d'oxyde de zinc dopé par le fer et calcinée à 650°C.

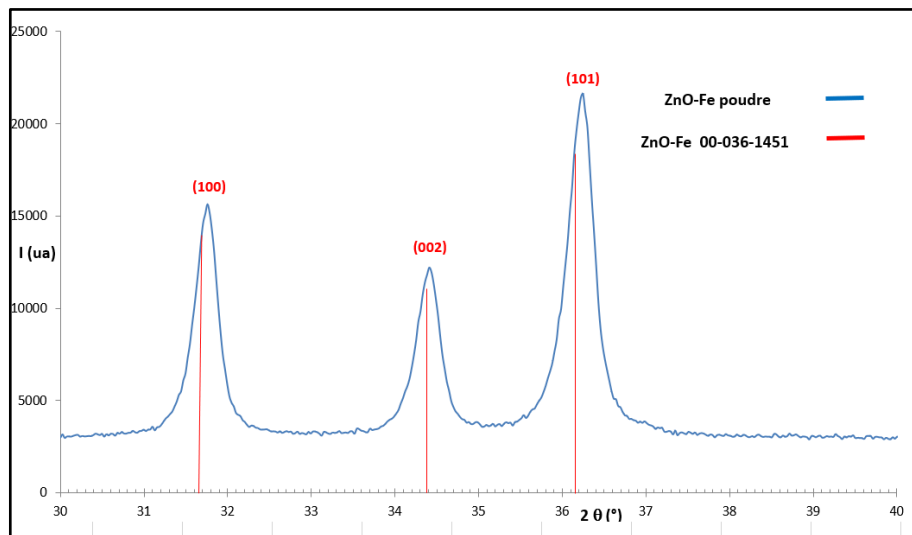
Les pics représentés en bleu, montrent une bonne corrélation avec ceux de la phase zincite 00-036-1451 (en rouge), répertoriée dans les bases de données des fiches JCPDS les plus récentes que nous ayons. Nous pouvons constater que les pics principaux de notre poudre ZnO dopée au

fer coïncident bien avec ceux de la base de données (100), (002), le pic 100, le plus intense étant celui qui correspond au plan réticulaire (101).



**Figure III.5: DRX de la poudre ZnO-Fe après calcination 2θ: (30 - 80)°**

Par ailleurs, bien que le fer représente une proportion très insignifiante, nous pouvons constater qu'en intégrant la maille de ZnO sa présence ne peut être reflétée que par un décalage discret des pics de diffraction vers les grands angles [48], signe de la création d'une solution solide, comme le montre la figure III.6 ci-contre, représentant un agrandissement de la zone 2θ comprise entre 30 et 40°.



**Figure III. 6: DRX de la poudre ZnO-Fe après calcination 2θ: (30 - 40)°**

Par ailleurs, pour le second renfort, le mélange de poudres réactives, pris en pourcentage atomique,  $3\text{Ti}+\text{Sn}+2\text{C}+0.6\text{Fe}$  est fritté sous HIP à 1150°C sous 50 MPa et maintenu à ces température et pression pendant 10 heures. La présence de fer dans le mélange de départ est suggérée par une découverte fortuite. En effet, il a été constaté [30] que sans fer, seule la phase

MAX  $Ti_2SnC$  apparaît et en rajoutant le fer, la phase 211 ( $Ti_2SnC$ ) disparaît et laisse place à la phase 312 ( $Ti_3SnC_2$ ). Le matériau, une fois synthétisé donnant naissance à la phase MAX  $Ti_3SnC_2$ , est broyé intimement.

La figure III. 7 montre les pics de diffraction des rayons-X relatifs de cette nouvelle phase.

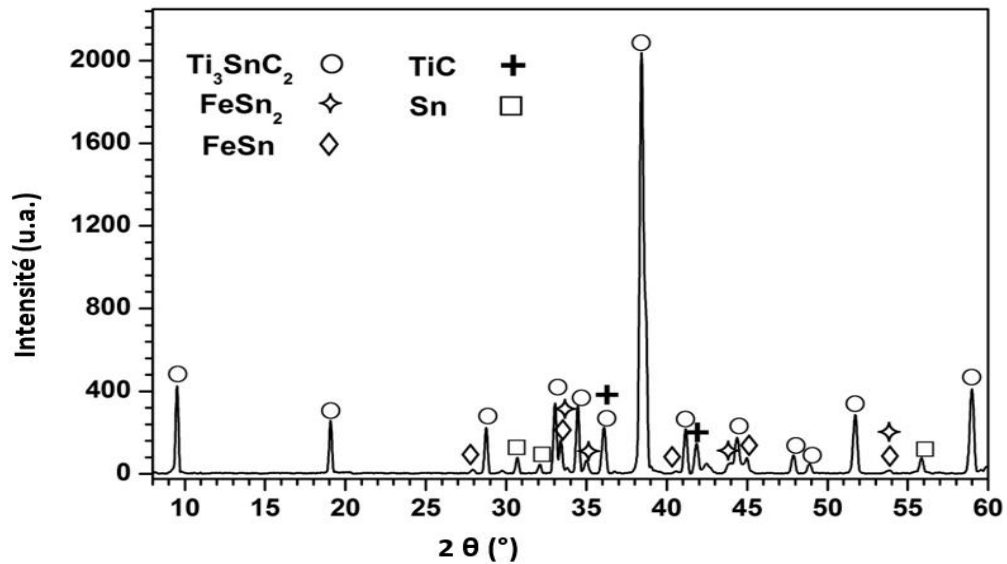


Figure III.7: DRX de la poudre  $Ti_3SnC_2$  après frittage sous charge

On peut remarquer que les principaux pics appartiennent à la phase  $Ti_3SnC_2$ . De faibles quantités de phases TiC, de l'élément Sn, FeSn et FeSn<sub>2</sub> sont également détectées. Ces résultats confortent les observations menées par la microscopie électronique à balayage et l'analyse chimique par pointé EDSX, précédemment réalisées.

### III.5. Caractérisation par Brunauer - Emmett - Teller (BET)

La technique Brunauer - Emmett - Teller est une technique reposant sur l'adsorption et la désorption d'un gaz sur la surface d'un matériau et donne des renseignements sur la présence de pores, de rugosité (creux). Plus les molécules de gaz se propagent dans la structure, plus la porosité est importante. On l'utilise pour la détermination de la surface spécifique ou réactive d'une poudre. Elle informe aussi sur le taux des pores ainsi que leur diamètre.

Les figures suivantes présentent l'évolution de la surface spécifique, en  $m^2/g$ , le volume des pores en  $cm^3/g$  ainsi que leurs diamètres en  $\text{Å}$ . Ces variations sont étudiées en fonction de l'ajout de 3, 5 et 7% de phase MAX dans ZnO-Fe.

Nous pouvons noter qu'avant l'insertion du second renfort, soit à 0% de phase MAX, la surface spécifique de ZnO-Fe est la plus élevée, ce qui est remarqué par les auteurs [49] qui parlent de

méso et macro porosité de ZnO-Fe. La valeur de la surface spécifique est la plus élevée et correspond à plus de 35 m<sup>2</sup> par gramme de poudre, le volume des pores pour ZnO-Fe seul atteint plus de 1.6 cm<sup>3</sup>/g tandis que le diamètre de ces pores atteint près de 930 Å.

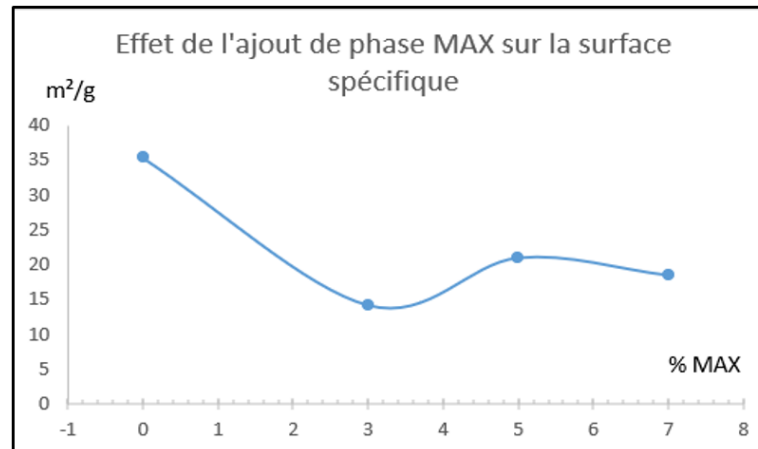


Figure III.8: Surface spécifique de ZnO-Fe en fonction de l'ajout de Ti<sub>3</sub>SnC<sub>2</sub>

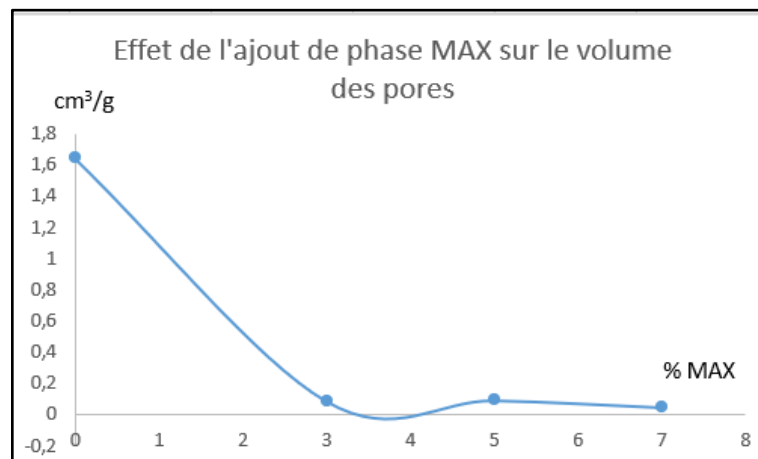
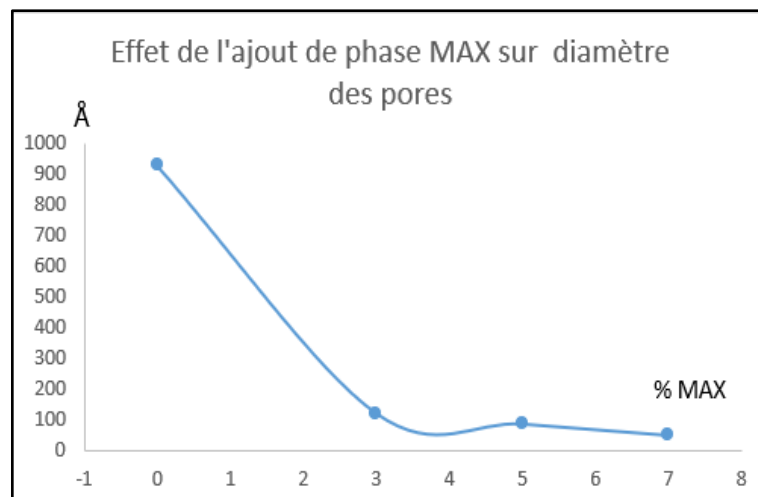


Figure III.9: Volume des pores de ZnO-Fe en fonction de l'ajout de Ti<sub>3</sub>SnC<sub>2</sub>



*Figure III. 20: Diamètre des pores de ZnO-Fe en fonction de l'ajout de  $Ti_3SnC_2$* 

L'ajout d'à peine 3% de phase MAX fait chuter toutes les valeurs, tant en surface spécifique qu'en volume poreux et en diamètre de pores comme le montre les courbes des figures III. 8, 9 et 10 ci-dessus. Ceci suggère soit une densification du matériau, soit une diminution de la porosité si la poudre de  $Ti_3SnC_2$  s'est insérée dans les pores.

En fait, tout porte à croire que l'effet de l'ajout de phase MAX module la texture poreuse du matériau et agit aussi sur la réactivité de ZnO-Fe à la vapeur d'eau.

En somme, et suite aux résultats apportés par la BET sur l'ajout des phases MAX réputées pour être bonnes conductrices d'électricité et possédant de bonnes propriétés mécaniques vue qu'elles chevauchent entre céramique et métal [30], nous pouvons avancer instinctivement voire même intuitivement, que la phase  $Ti_3SnC_2$  améliore doublement les propriétés de ZnO-Fe. En effet,

- Elle modifie la texture, la surface spécifique et la porosité, influençant l'adsorption d'humidité, comme le stipule les résultats la BET,
- Elle améliore les propriétés électriques et mécaniques du matériau, octroyant des propriétés aux matériaux et notamment aux capteurs, les rendant plus réactifs, immuables et durables dans le temps.

Nous avons défini la notion de composite d'une façon générale en nous attachant sur les matériaux qui constituent celui de notre étude soit PVA/(ZnO-Fe+Ti<sub>3</sub>SnC<sub>2</sub>).

L'originalité de ce travail réside dans le choix de l'un des renforts en l'occurrence une phase MAX pour les propriétés exceptionnelles qu'elle présente notamment en alliant les bonnes propriétés des métaux et des céramiques. En effet, nous avons pressenti, à juste titre, qu'elle pourrait améliorer les propriétés électriques et mécaniques du composite étudié.

Nous avons procédé aux méthodes de synthèse, notamment celle du composé ZnO-Fe par la méthode sol-gel et celle de la phase MAX Ti<sub>3</sub>SnC<sub>2</sub> par frittage sous charge. La matrice polymère hydrosoluble, le polyalcool de vinyle (PVA) est choisi pour sa compatibilité avec la technique d'électrodéposition, sa flexibilité et sa stabilité dans l'environnement.

Nous avons aussi étudié les méthodes de dépôt, en mettant l'accent sur l'intérêt des couches minces et en présentant plus particulièrement le procédé d'electrospinning, que nous avons exploité dans ce travail. Nous avons conçu des électrodes interdigitées pour recevoir notre composite sous forme de couches minces nano filées. Ces structures étant préparées afin de réaliser des capteurs flexibles répondant aux exigences visées par chaque domaine d'application, en passant de capteur d'humidité à capteur de gaz, de température, .....

Selon la spectroscopie à transformée de Fourier, FTIR, sur ZnO-Fe, il en ressort qu'avant calcination, les groupements organiques sont présents sous forme de bandes aussi larges les unes que les autres. Ces bandes disparaissent et seule le ZnO-Fe pure persiste.

Le résultat de l'analyse thermique différentielle ATD montre un pic exothermique vers 350°C, et le phénomène se stabilise vers 500°C, température où la calcination peut être réalisée.

Les observations au microscope électronique à balayage (MEB) montrent que pour la phase MAX, la morphologie est une succession de feuillets orientés dans la même direction de l'espace. En revanche, pour la poudre ZnO-Fe, la microstructure montre des agrégats de particules irrégulières d'aspect rugueux.

Les mêmes poudres ont été soumises à la diffraction par les rayons-X (DRX) afin de vérifier les phases présentes. Pour la phase MAX, hormis les phases intermédiaires Fe<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub> jouant un rôle de catalyseur, nous observons la présence de pics de TiC et de Sn. La majorité des pics reviennent à la phase MAX Ti<sub>3</sub>SnC<sub>2</sub>, majoritaire à 80% en volume d'après les calculs réalisés.

En ce qui concerne ZnO-Fe, l'insertion de la quantité de fer étant infime (1.2%), nous n'avons noté qu'un décalage des pics de ZnO vers les grands angles, ce qui suggère l'apparition d'une solution solide de ZnO dopé au fer.

Il est clair que la composition des renforts du composite revêt une importance cruciale dans les propriétés extrinsèques. En effet, l'ajout de 0, 3, 5 et 7% de phase MAX dans ZnO-Fe améliore sensiblement ses propriétés, telles que la texture, la modulation de la porosité, ..., selon la quantité ajoutée.

Cependant, bien que nous ayons testé ces composites comme capteurs d'humidité, nous n'avons pas eu toute la latitude d'obtenir des résultats probants. La méthode d'électrodéposition utilisée n'a pas donné de bons résultats du fait qu'entre autres, l'épaisseur du dépôt sur les électrodes semblait être insuffisante.

La maîtrise de l'électrodéposition, l'impact d'autres méthodes de dépôt différentes sont autant de dispositions pour maximiser les performances.

A cet effet, des travaux complémentaires seront nécessaires afin d'optimiser les paramètres de synthèse, d'améliorer la stabilité à long terme du composite et de valider ses performances dans des conditions réelles d'utilisation.

- [1] J. Wen *et al.*, « Recent progress in polyaniline-based chemiresistive flexible gas sensors: design, nanostructures, and composite materials », *J. Mater. Chem. A*, vol. 12, n° 11, p. 6190-6210, 2024, doi: 10.1039/D3TA07687C.
- [2] H. Lachheb, F. Ajala, A. Hamrouni, A. Houas, F. Parrino, et L. Palmisano, « Electron transfer in ZnO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aqueous slurry systems and its effects on visible light photocatalytic activity », *Catal. Sci. Technol.*, vol. 7, n° 18, p. 4041-4047, 2017, doi: 10.1039/C7CY01085K.
- [3] K. Ahmad, W. Raza, et R. A. Khan, « Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX Phase Modified Screen-Printed Electrode for the Fabrication of Hydrazine Sensor », *Micromachines*, vol. 15, n° 5, p. 633, mai 2024, doi: 10.3390/mi15050633.
- [4] C. Srikanth, B. C. Sridhar, M. V. N. A. Prasad, et R. D. Mathad, « Characterization and DC Conductivity of Novel ZnO Doped Polyvinyl Alcohol (PVA) Nano-Composite Films », *J. Adv. Phys.*, vol. 5, n° 2, p. 105-109, juin 2016, doi: 10.1166/jap.2016.1235.
- [5] H. Murad, M. Abdulrahman, Y. Saleh, et A. M. Nahhas, « Review of ZnO Nano Devices », *AJN*, vol. 10, n° 1, p. 9-18, nov. 2022, doi: 10.12691/ajn-10-1-2.
- [6] Q. Qi *et al.*, « Properties of humidity sensing ZnO nanorods-base sensor fabricated by screen-printing », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 133, n° 2, p. 638-643, août 2008, doi: 10.1016/j.snb.2008.03.035.
- [7] M. A. Ciciliati, M. F. Silva, D. M. Fernandes, M. A. C. De Melo, A. A. W. Hechenleitner, et E. A. G. Pineda, « Fe-doped ZnO nanoparticles: Synthesis by a modified sol–gel method and characterization », *Materials Letters*, vol. 159, p. 84-86, nov. 2015, doi: 10.1016/j.matlet.2015.06.023.
- [8] X. He, Y. Bai, Y. Chen, C. Zhu, M. Li, et M. W. Barsoum, « Phase Stability, Electronic Structure, Compressibility, Elastic and Optical Properties of a Newly Discovered Ti<sub>3</sub>SNC<sub>2</sub> : A First-Principle Study », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, n° 11, p. 3907-3914, nov. 2011, doi: 10.1111/j.1551-2916.2011.04593.x.
- [9] F. Yan, P. Zhang, F. Xu, et W. Tan, « Effect of EVA Polymer and PVA Fiber on the Mechanical Properties of Ultra-High Performance Engineered Cementitious Composites », *Materials*, vol. 16, n° 6, p. 2414, mars 2023, doi: 10.3390/ma16062414.
- [10] S. Rabehi *et al.*, « Developing and characterizing a flexible piezoelectric nanogenerator based on PVA/ZnO-Fe using the electrospinning method », *Polymer-Plastics Technology and Materials*, p. 1-16, juin 2025, doi: 10.1080/25740881.2025.2520322.
- [11] M. Chen *et al.*, « Flexible Tactile Sensor Based on Patterned Ag-Nanofiber Electrodes through Electrospinning », *Sensors*, vol. 21, n° 7, p. 2413, mars 2021, doi: 10.3390/s21072413.
- [12] J. P. Watt, G. F. Davies, et R. J. O'Connell, « The elastic properties of composite materials », *Reviews of Geophysics*, vol. 14, n° 4, p. 541-563, nov. 1976, doi: 10.1029/RG014i004p00541.
- [13] E. M. Amin, N. C. Karmakar, et B. Winther-Jensen, « POLYVINYL-ALCOHOL (PVA)-BASED RF HUMIDITY SENSOR IN MICROWAVE FREQUENCY », *PIER B*, vol. 54, p. 149-166, 2013, doi: 10.2528/PIERB13061716.
- [14] J. Jiang *et al.*, « Recent progress in properties and application of antibacterial food packaging materials based on polyvinyl alcohol », *e-Polymers*, vol. 24, n° 1, p. 20230097, août 2024, doi: 10.1515/epoly-2023-0097.
- [15] B. Van Der Schueren *et al.*, « Polyvinyl Alcohol-Few Layer Graphene Composite Films Prepared from Aqueous Colloids. Investigations of Mechanical, Conductive and Gas Barrier Properties », *Nanomaterials*, vol. 10, n° 5, p. 858, avr. 2020, doi: 10.3390/nano10050858.
- [16] M. Won, J. Sim, G. Oh, M. Jung, S. P. Mantry, et D. Kim, « Fabrication of a Fully Printed Ammonia Gas Sensor Based on ZnO/rGO Using Ultraviolet–Ozone Treatment », *Sensors*, vol. 24, n° 5, p. 1691, mars 2024, doi: 10.3390/s24051691.
- [17] M. Mohsin *et al.*, « Fe/ZnO@ceramic fabrication for the enhanced photocatalytic performance under solar light irradiation for dye degradation », *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 9, n° 3, p. 4218-4229, mai 2020, doi: 10.1016/j.jmrt.2020.02.048.
- [18] W. J. Fan, J. B. Xia, P. A. Agus, S. T. Tan, S. F. Yu, et X. W. Sun, « Band parameters and electronic structures of wurtzite ZnO and ZnO/MgZnO quantum wells », *Journal of Applied Physics*, vol. 99, n° 1, p. 013702, janv. 2006, doi: 10.1063/1.2150266.

- [19] B. K. Meyer *et al.*, « Bound exciton and donor–acceptor pair recombinations in ZnO », *Physica Status Solidi (b)*, vol. 241, n° 2, p. 231-260, févr. 2004, doi: 10.1002/pssb.200301962.
- [20] S. Mostoni, P. Milana, B. Di Credico, M. D’Arienzo, et R. Scotti, « Zinc-Based Curing Activators: New Trends for Reducing Zinc Content in Rubber Vulcanization Process », *Catalysts*, vol. 9, n° 8, p. 664, août 2019, doi: 10.3390/catal9080664.
- [21] K. Pasiut, J. Partyka, D. Kozieñ, et P. Pañtak, « Impact of Zinc Oxide on the Structure and Surface Properties of Magnesium–Potassium Glass–Crystalline Glazes », *Crystals*, vol. 14, n° 5, p. 456, mai 2024, doi: 10.3390/cryst14050456.
- [22] J. J. Fiori *et al.*, « Zinc Oxide Nanoparticles as Antimicrobial Additive for Acrylic Paint », *MSF*, vol. 899, p. 248-253, juill. 2017, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.899.248.
- [23] T. M. McBeath et M. J. McLaughlin, « Efficacy of zinc oxides as fertilisers », *Plant Soil*, vol. 374, n° 1-2, p. 843-855, janv. 2014, doi: 10.1007/s11104-013-1919-2.
- [24] L. Wetter, M. S. Ågren, G. Hallmans, I. Tengrup, et F. Rank, « Effects of Zinc Oxide in an Occlusive, Adhesive Dressing on Granulation Tissue Formation », *Scandinavian Journal of Plastic and Reconstructive Surgery*, vol. 20, n° 2, p. 165-172, janv. 1986, doi: 10.3109/02844318609006315.
- [25] M. A. Mitchnick, D. Fairhurst, et S. R. Pinnell, « Microfine zinc oxide (Z-Cote) as a photostable UVA/UVB sunblock agent », *Journal of the American Academy of Dermatology*, vol. 40, n° 1, p. 85-90, janv. 1999, doi: 10.1016/S0190-9622(99)70532-3.
- [26] M. Gupta, V. K. Mahajan, K. S. Mehta, et P. S. Chauhan, « Zinc Therapy in Dermatology: A Review », *Dermatology Research and Practice*, vol. 2014, p. 1-11, 2014, doi: 10.1155/2014/709152.
- [27] S. N. Nguyen, T. K. Truong, S.-J. You, Y.-F. Wang, T. M. Cao, et V. V. Pham, « Investigation on Photocatalytic Removal of NO under Visible Light over Cr-Doped ZnO Nanoparticles », *ACS Omega*, vol. 4, n° 7, p. 12853-12859, juill. 2019, doi: 10.1021/acsomega.9b01628.
- [28] W. Li, G. Wang, C. Chen, J. Liao, et Z. Li, « Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity of ZnO Nanowires Doped with Mn<sup>2+</sup> and Co<sup>2+</sup> Ions », *Nanomaterials*, vol. 7, n° 1, p. 20, janv. 2017, doi: 10.3390/nano7010020.
- [29] S. Aftab *et al.*, « Highly Efficient Visible Light Active Doped ZnO Photocatalysts for the Treatment of Wastewater Contaminated with Dyes and Pathogens of Emerging Concern », *Nanomaterials*, vol. 12, n° 3, p. 486, janv. 2022, doi: 10.3390/nano12030486.
- [30] Nadia SERKHANE ép. OUABADI, « Synthèse, caractérisation microstructurale et propriétés mécaniques de composés nanolamellaires de type MAX », Thèse, UMMTO, 2014.
- [31] M. Radovic *et al.*, « On the elastic properties and mechanical damping of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, Ti<sub>3</sub>GeC<sub>2</sub>, Ti<sub>3</sub>Si<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>C<sub>2</sub> and Ti<sub>2</sub>AlC in the 300–1573K temperature range », *Acta Materialia*, vol. 54, n° 10, p. 2757-2767, juin 2006, doi: 10.1016/j.actamat.2006.02.019.
- [32] Z. Al-Sahaf, B. Raimi-Abraham, M. Licciardi, et L. M. De Mohac, « Influence of Polyvinyl Alcohol (PVA) on PVA-Poly-N-hydroxyethyl-aspartamide (PVA-PHEA) Microcrystalline Solid Dispersion Films », *AAPS PharmSciTech*, vol. 21, n° 7, p. 267, oct. 2020, doi: 10.1208/s12249-020-01811-z.
- [33] S. Esposito, « “Traditional” Sol-Gel Chemistry as a Powerful Tool for the Preparation of Supported Metal and Metal Oxide Catalysts », *Materials*, vol. 12, n° 4, p. 668, févr. 2019, doi: 10.3390/ma12040668.
- [34] X. Wang *et al.*, « Sol-gel Encapsulation of Biomolecules and Cells for Medicinal Applications », *CTMC*, vol. 15, n° 3, p. 223-244, févr. 2015, doi: 10.2174/1568026614666141229112734.
- [35] G. C. Righini *et al.*, « Sol–Gel Photonic Glasses: From Material to Application », *Materials*, vol. 16, n° 7, p. 2724, mars 2023, doi: 10.3390/ma16072724.
- [36] Y. Cherifi, A. Chaouchi, Y. Lorgoilloux, M. Rguiti, A. Kadri, et C. Courtois, « Electrical, dielectric and photocatalytic properties of Fe-doped ZnO nanomaterials synthesized by sol gel method », *PAC*, vol. 10, n° 3, p. 125-135, 2016, doi: 10.2298/PAC1603125C.
- [37] Arnaud Le Febvrier, « Couches minces et multicouches d’oxydes ferroélectrique (KTN) et diélectrique (BZN) pour applications en hyperfréquences », Thèse, RENNES 1, 2012.
- [38] Ismail Ben Youssef, *Synthèse et caractérisation de nouveaux polymères comportant un nombre contrôlé de sites basiques : application à la détection du dioxyde de soufre par des*

- microcapteurs à onde acoustique de surface*. INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, 2010.
- [39] H. M. Ibrahim et A. Klingner, « A review on electrospun polymeric nanofibers: Production parameters and potential applications », *Polymer Testing*, vol. 90, p. 106647, oct. 2020, doi: 10.1016/j.polymertesting.2020.106647.
- [40] K. D. Patel, A. R. Padalhin, R. A. G. Franco, F. Verisqa, H. W. Kim, et L. Nguyen, « Basic concepts and fundamental insights into electrospinning », in *Biomedical Applications of Electrospinning and Electrospraying*, Elsevier, 2021, p. 3-43. doi: 10.1016/B978-0-12-822476-2.00010-8.
- [41] M. U. S. Akhtar, S. O. Fadlallah, M. I. Khan, F. Asfand, S. G. Al-Ghamdi, et R. Mishra, « Sustainable humidity control in the built environment: Recent research and technological advancements in thermal driven dehumidification systems », *Energy and Buildings*, vol. 304, p. 113846, févr. 2024, doi: 10.1016/j.enbuild.2023.113846.
- [42] M. Shamsuzzaman, A. Shamsuzzoha, A. Maged, S. Haridy, H. Bashir, et A. Karim, « Effective monitoring of carbon emissions from industrial sector using statistical process control », *Applied Energy*, vol. 300, p. 117352, oct. 2021, doi: 10.1016/j.apenergy.2021.117352.
- [43] R. Ambrosio *et al.*, « Polymeric Nanocomposites Membranes with High Permittivity Based on PVA-ZnO Nanoparticles for Potential Applications in Flexible Electronics », *Polymers*, vol. 10, n° 12, p. 1370, déc. 2018, doi: 10.3390/polym10121370.
- [44] Y. Gong, X. Chen, et W. Wu, « Application of fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy in sample preparation: Material characterization and mechanism investigation », *Advances in Sample Preparation*, vol. 11, p. 100122, août 2024, doi: 10.1016/j.sampre.2024.100122.
- [45] C. Marcos, « Methods and Applications of X-ray Diffraction in Crystallography and Mineralogy », in *Crystallography*, in Springer Textbooks in Earth Sciences, Geography and Environment. , Cham: Springer Nature Switzerland, 2022, p. 383-436. doi: 10.1007/978-3-030-96783-3\_17.
- [46] Khalid Ouzaout, « Matériaux bi-fonctionnels pour applications catalytiques et piezoelectriques, a base doxydes de cerium, de lanthane et de langasite », Thèse, Sud Toulon Var, 2007. [En ligne]. Disponible sur: [file:///D:/DOCTORAT/Caract%C3%A9risations/ATG%20DTG/Khalid%20Ouzaout%20\(th%C3%A8se\).pdf](file:///D:/DOCTORAT/Caract%C3%A9risations/ATG%20DTG/Khalid%20Ouzaout%20(th%C3%A8se).pdf)Khalid
- [47] Thomas DEMES, « Croissance, assemblage et intégration collective de nanofils de ZnO : Application à la biodétection », Thèse, GRENOBLE ALPES, 2017. [En ligne]. Disponible sur: [file:///D:/DOCTORAT/Caract%C3%A9risations/ATG%20DTG/Thomas%20DEMES\\_2017\\_archivage%20\(th%C3%A8se\).pdf](file:///D:/DOCTORAT/Caract%C3%A9risations/ATG%20DTG/Thomas%20DEMES_2017_archivage%20(th%C3%A8se).pdf)
- [48] A. Ferin Fathima, R. Jothi Mani, K. Sakthipandi, K. Manimala, et A. Hossain, « Enhanced Antifungal Activity of Pure and Iron-Doped ZnO Nanoparticles Prepared in the Absence of Reducing Agents », *J Inorg Organomet Polym*, vol. 30, n° 7, p. 2397-2405, juill. 2020, doi: 10.1007/s10904-019-01400-z.
- [49] S. Huang, T. Wang, et Q. Xiao, « Effect of Fe doping on the structural and gas sensing properties of ZnO porous microspheres », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 76, p. 51-58, janv. 2015, doi: 10.1016/j.jpics.2014.08.001.

<b>Introduction générale</b> .....	<b>1</b>
<b>I. Chapitre I: Etude bibliographique</b> .....	<b>3</b>
I.1. Généralités sur les composites .....	3
I.1.1. Matrice PVA, ses propriétés et domaines d'application .....	3
I.1.2. Oxyde de zinc ZnO, ses propriétés et domaines d'application .....	4
I.1.3. Phase MAX $Ti_3SnC_2$ , ses propriétés et domaines d'application.....	5
I.2. Elaboration du composite utilisé PVA / (ZnO-Fe + $Ti_3SnC_2$ ) .....	7
I.2.1. Synthèse de la matrice PVA .....	7
I.2.2. Synthèse de ZnO-Fe.....	8
I.2.3. Synthèse de la phase MAX $Ti_3SnC_2$ .....	9
I.3 Méthodes de dépôt des couches minces .....	9
I.3.1. Préparation des supports interdigitées.....	11
I.3.2. Dépôt de couches minces par électrospinning .....	11
I.4 Types et domaines d'application des capteurs .....	12
I.4.1. Capteurs capacitifs .....	13
I.4.2. Capteurs résistifs.....	13
I.4.3. Avantages de l'utilisation des capteurs.....	14
I.4.3.a. Utilisation des capteurs d'humidité.....	14
I.4.3.b. Utilisation des capteurs de gaz.....	14
<b>II. Chapitre II : Procédés d'élaboration et techniques de caractérisation</b> .....	<b>16</b>
II.1. Matériaux de base .....	16
II.1.1 Préparation de l'oxyde de zinc dopé au fer ZnO-Fe.....	16
II.2. Techniques d'élaboration et de caractérisation.....	21
II.2.1. Technique d'élaboration par électrospinning .....	22
II.2.2. Techniques de caractérisation.....	24
<b>III. Chapitre III : Résultats et discussion</b> .....	<b>27</b>
III.1. Caractérisation par spectroscopie à transformée de Fourier (FTIR) .....	28
III.2. Caractérisation par analyse thermique différentielle (ATD) .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
III.3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) .....	30
III.4. Caractérisation par diffraction des rayons-X (DRX).....	31
III.5. Caractérisation par Brunauer - Emmett - Teller (BET).....	33
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>34</b>
<b>Références bibliographiques</b> .....	<b>36</b>

---

<i>Figure I.1: Géométrie de la phase MAX <math>Ti_3SnC_2</math></i> .....	7
<i>Figure I.2: Illustration des différentes méthodes de dépôts existantes</i> .....	10
<i>Figure I.3: Représentation de modèles d'électrodes interdigitées</i> .....	11
<i>Figure II. 1 : Représentation de la molécule d'amidon</i> .....	18
<i>Figure II. 2 : Illustration de la synthèse de ZnO-Fe par la voie sol-gel</i> .....	19
<i>Figure II. 3: Cycles a) de température (<math>T^{\circ}C</math>), b) de pression <math>P(MPa)</math> de la HIP</i> .....	20
<i>Figure II. 4: Image du dispositif d'electrospinning utilisé</i> .....	22
<i>Figure II. 5: Les étapes de la préparation des électrodes interdigitées flexibles</i> .....	23
<i>Figure II. 6: Spectroscopie FTIR -Affinity-1S</i> .....	24
<i>Figure II. 7: Diffractomètre des rayons-X (DRX).</i> .....	25
<i>Figure II.8: Principe de la technique d'Analyse Thermique Différentielle (ATD)</i> .....	26
<i>Figure III.1: FTIR de ZnO-Fe avant et après calcination</i> .....	28
<i>Figure III.2: Analyse Thermique Différentielle de ZnO-Fe</i> .....	29
<i>Figure III.3: Microscopie électronique à balayage de ZnO-Fe</i> .....	31
<i>Figure III.4: Microscopie électronique à balayage de <math>Ti_3SnC_2</math></i> .....	31
<i>Figure III.5: DRX de la poudre ZnO-Fe après calcination <math>2\theta : (30-80)^{\circ}</math></i> .....	32
<i>Figure III.6: DRX de la poudre ZnO-Fe après calcination <math>2\theta : (30-40)^{\circ}</math></i> .....	33
<i>Figure III.7: DRX de la poudre <math>Ti_3SnC_2</math> après frittage sous charge</i> .....	33
<i>Figure III.8: Surface spécifique de ZnO-Fe en fonction de l'ajout de <math>Ti_3SnC_2</math></i> .....	34
<i>Figure III.9: Volume des pores de ZnO-Fe en fonction de l'ajout de <math>Ti_3SnC_2</math></i> .....	35
<i>Figure III.10: Diamètre des pores de ZnO-Fe en fonction de l'ajout de <math>Ti_3SnC_2</math></i> .....	35

---

<i>Tableau I.1: Propriétés physicochimiques de PVA</i> .....	4
<i>Tableau I.2: Propriétés physicochimiques de ZnO</i> .....	4
<i>Tableau I.3: Récapitulatif de quelques propriétés des phases MAX</i> .....	6
<i>Tableau I.4: Avantages à l'utilisation d'un capteur d'humidité</i> .....	14
<i>Tableau I.5: Avantages à l'utilisation d'un capteur de gaz</i> .....	15
<i>Tableau II.1: Caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés</i> .....	16
<i>Tableau II.2: Masses des différents précurseurs utilisés</i> .....	17
<i>Tableau II.3: Proportions utilisées pour les composites PVA/(ZnO-Fe + Ti<sub>3</sub>SnC<sub>2</sub>)</i> . ....	21

## Résumé

Ce travail a porté sur l'élaboration d'un composite innovant à base de PVA renforcé par une combinaison d'oxyde de zinc dopé au fer (ZnO-Fe) et de la phase MAX  $Ti_3SnC_2$ , en vue d'applications dans les capteurs flexibles, notamment d'humidité. Le choix des matériaux repose sur leurs propriétés complémentaires : sensibilité et conductivité du ZnO-Fe, stabilité et résistance mécanique de la phase MAX, et flexibilité du PVA. Après synthèse des poudres des renforts par les méthodes sol-gel et frittage sous charge, le composite a été déposé via l'électrofilage, sur des électrodes interdigitées. L'introduction progressive de la phase MAX a montré une amélioration de certaines propriétés texturales et structurales du composite. Toutefois, et afin d'obtenir des performances optimales, des pistes d'amélioration sont proposées, notamment en optimisant les méthodes de dépôt et les paramètres de synthèse pour renforcer la stabilité et l'efficacité du capteur.

**Mots-clés :** Composite – ZnO-Fe – Phase MAX – Electrofilage

## Abstract

This work focused on the development of an innovative PVA-based composite reinforced with a combination of iron-doped zinc oxide (ZnO-Fe) and the MAX phase  $Ti_3SnC_2$ , with a view to applications in flexible sensors, particularly humidity sensors. The choice of materials was based on their complementary properties: sensitivity and conductivity of ZnO-Fe, stability and mechanical strength of the MAX phase, and flexibility of PVA. After synthesizing the reinforcement powders by sol-gel and charge sintering methods, the composite was deposited on interdigitated electrodes by electrospinning. The gradual introduction of the MAX phase improved certain textural and structural properties of the composite. However, in order to achieve optimum performance, further improvements are proposed, in particular by optimizing deposition methods and synthesis parameters to enhance sensor stability and efficiency.

**Key words :** Composite - ZnO-Fe - MAX phase - Electrospinning