

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE
MEMOIRE DE MASTER
SPECIALITE : CHIMIE PHYSIQUE

THEME

Elaboration d'un capteur d'humidité à base d'un composite céramique
d'oxyde métallique.

Présenté par : **M^r YOUS Fatah**

Soutenu publiquement, le 30 / 06 /2024, devant le Jury composé de :

M^r CHAOUCHI	Ahcène	professeur	UMMTO	PRESIDENT
M^{me} AIDROUS	Hakima	MCB	UMMTO	ENCADRANTE
M^{me} AMAOUZ	Nouara	professeure	UMMTO	CO-ENCADRANTE
M^{me} SAIDI	Malika	MCB	UMMTO	EXAMINATRICE
M^{lle} CHIKHAOUI	Imane	Doctorante	UMMTO	INVITEE

Année universitaire 2023-2024



Dédicace

Je dédie ce travail à :

Mes très chers parents, pour leur bienveillance, leur affection inébranlable et leur soutien constant tout au long de mon parcours scolaire et universitaire.

Ma chère sœur et ma chère tante maternelle, mes chers frères en particulier Kamal.

A mon ami Moh Malki qui m'a beaucoup aidé à la réalisation de ce travail.

A tous mes amis notamment Houcine, Lyes et Massy.

A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire.

YOUS FATAH

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique (LCAGC) de l'Université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Madame AMAOUZ Nouara, Directrice du laboratoire LCAGC, pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser ce mémoire de fin d'études. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour ses grandes compétences, ses remarques pertinentes et ses discussions constructives.

Je souhaite exprimer toute ma reconnaissance à M^{me} AIDROUS Hakima, Maître de conférences à l'UMMTO et M^{me} AMAOUZ Nouara, Professeure à l'UMMTO, pour leur encadrement et leur soutien tout au long de mon travail. Leur aide et la confiance qu'elles m'ont accordé a grandement contribué à l'avancement de mon travail.

Je remercie également Monsieur CHAOUCHI Ahcène, Professeur à l'UMMTO, d'avoir honoré ma soutenance par sa présence en acceptant de présider le jury.

Mes vifs remerciements à Madame SAIDI Malika, Maître de conférences à l'UMMTO, pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant d'examiner le travail.

Je remercie chaleureusement Mlle CHIKHAOUI Imane, doctorante au laboratoire de chimie appliquée et de génie chimique de l'UMMTO, pour son accompagnement tout au long de mon travail. Ses conseils et ses critiques objectives m'ont permis de me remettre en question continuellement et de progresser.

Je tiens à exprimer le plaisir que j'ai eu à travailler au laboratoire « LCAGC ». Merci à toutes les personnes qui m'ont aidé à réaliser ce travail dans de bonnes conditions en m'accueillant dans une ambiance très sympathique , **Moh, Moh-Said, Saliha, Houcine, Islam, Rabah, Hamza, Malika, Karima,....**

Introduction générale	1
Chapitre I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	
I-GENERALITES SUR LES NANOMATERIAUX	3
I-1. Définition	3
I-2. Classification des nanomatériaux	3
I-3. Méthodes de synthèse des nanomatériaux	3
I-3-1. Synthèse par voie chimique	3
I-3-2. Synthèse par voie physique	4
II-OXYDE DE CERIUM	4
II-1. Généralités sur l'élément cérium	4
II-2. L'oxyde de cérium	4
II-3. Propriétés de CeO₂	5
a. Propriétés structurales	5
b. Propriétés physiques	6
c. Propriétés optiques	6
d. Propriétés électriques	6
e. Propriétés catalytiques	7
II-4. Applications	7
III-FLUORURE DE LITHIUM	8
IV-GENERALITES SUR LES CAPTEURS	8
IV-1. Définition	8
IV-2. Éléments essentiels d'un capteur	9
V. CAPTEURS D'HUMIDITÉ	9
V-1. Définition	9
V-2. Principe de fonctionnement d'un capteur d'humidité	9
V-3. Les différents types de capteurs d'humidité	10
V-4. Performances des capteurs	11
V-5. Le choix des matériaux d'un capteur d'humidité	11
V-6. Les capteurs d'humidité à base de céramique	12

Chapitre II : SYNTHÈSE DES NANOPOUDRES DE CeO₂- X%LiF ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION	
I-PROCÉDÉ DE SYNTHÈSE DES POUDRES	13
I-1. Synthèse des poudres CeO₂	13
I-1-a. Précurseurs utilisés et réactions	13
I-1-b. Mode opératoire	14
I-1-c. Organigramme	15
I-2. Synthèse des nano-composite CeO₂ –X% LiF	16
I-2-a. Mode opératoire	16
II-ELABORATION DES MATÉRIAUX PAR FRITTAGE	16
II-1. Mise en forme	17
II-2. Frittage des pastilles	18
II.3. Mesures de densité	18
III. TECHNIQUES DE CARACTERISATION	19
III-1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	19
III-2. Diffraction des rayons X (DRX)	20
III-3. Caractéristiques électrique	21
III-3.1. Spectroscopie d'impédance électrique	21
III-3.2. Préparation des capteurs de l'humidité	22
III-3.3. Mesure des propriétés de détection de l'humidité	22
Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSIONS	
I.CARACTERISATIONS PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (FTIR)	24
II. Caractérisation par diffraction des rayons x (DRX)	25
III. Mesures de densité	27
VI.CARACTERISATIONS ELECTRIQUES PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE	28
VI.1.La variation de la capacité en fonction de RH% à différentes fréquences	28
VI.2.Variations de la capacité en fonction d'Humidité Relative à 100 Hz	29
VI.3. Sensibilité des capteurs	30
CONCLUSION GENERALE	32

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

37

Liste des figures

CHAPITRE I	
Figure I-1 : Poudre de CeO ₂ pur.	5
Figure I-2 : Schéma de la structure type fluorine de CeO ₂ .	5
Figure I-3 : Structure CFC du LiF.	8
Figure I-4 : Schéma synoptique d'un capteur.	9
Figure I-5 : Constitution d'un capteur.	9
Figure I-6 : Principe de fonctionnement d'un capteur d'humidité.	10
CHAPITRE II	
Figure II-1 : Four de calcination.	14
Figure II-2 : Cycle de calcination.	14
Figure II-3 : Organigramme de préparation de la poudre CeO ₂ par voie Sol-Gel	15
Figure II-4 : Organigramme du broyage des poudres de nano-composite CeO ₂ -X% LiF.	17
Figure II-5 : Procédure de pressage des nano-poudres de CeO ₂ et nano-composite CeO ₂ -X% LiF.	18
Figure II-6 : Four utilisé.	19
Figure II-7 : Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR).	20
Figure II-8 : Schéma de diffraction de Bragg.	21
Figure II-9 : Représentation schématique d'une raie de diffraction (Loi de Scherrer).	22
Figure II-10 : Impédance-mètre HP 4284A (20 Hz à 1 MHz).	22
Figure II-11 : Dispositif de mesure de la capacité et de l'impédance.	24
CHAPITRE III	
Figure III-1 : Spectre FTIR de poudre CeO ₂ .	25
Figure III-2 : Diagrammes de diffraction des CeO ₂ -X% LiF.	26
Figure III-3 : Représentation des déplacements des raies.	27
Figure III-4 : Variations de la capacité en fonction d'Humidité Relative à différentes fréquences.	29

Liste des figures

Figure III-5 : Variations de la capacité en fonction d'Humidité Relative à la fréquence 100 Hz.	30
Figure III-6 : Variations de la sensibilité en fonction d'Humidité Relative à différents capteurs à 100 Hz.	31

Liste des tableaux

Tableau I-1: Propriétés physiques de CeO ₂ .	6
Tableau II-1: Tableau récapitulatif des caractéristiques des précurseurs utilisés.	13
Tableau II-2: Taux d'humidité relative des solutions salines.	23
Tableau III-1: Paramètres de maille et tailles de grains.	27
Tableau III-2: Evolution de la densité en fonction du taux de LiF.	28

Introduction générale

L'humidité est une grandeur physique aussi cruciale que la pression et la température. Elle peut avoir un impact significatif sur les propriétés physiques, chimiques et mécaniques des matériaux, qu'ils soient naturels ou artificiels. Par conséquent, la détection et le contrôle du taux d'humidité sont essentiels dans de nombreux domaines. Pour ces raisons, au cours de la dernière décennie, le capteur d'humidité, en tant que capteur chimique important, est devenu un dispositif analytique miniaturisé capable de fournir automatiquement des informations en temps réel sur les traces d'humidité [1]. Il suscite un grand intérêt en raison de ses applications pratiques dans les domaines industriels, médicaux, aéronautiques et agricoles [2].

De nombreux efforts scientifiques et technologiques sont déployés pour améliorer les capacités de détection de l'humidité, notamment en augmentant la sensibilité, en assurant une réponse rapide et linéaire, ainsi qu'en garantissant une stabilité à long terme. L'évolution de ces caractéristiques repose principalement sur les performances des matériaux utilisés dans la fabrication des capteurs d'humidité [3,4]. Récemment, divers matériaux ont été développés pour constituer la partie sensible des capteurs d'humidité, parmi lesquels on trouve des polymères organiques, des céramiques, ainsi que des oxydes métalliques [5].

Parmi les matériaux utilisés dans les capteurs d'humidité, l'oxyde de cérium (CeO_2), un semi-conducteur de type N, offre de nouvelles opportunités pour améliorer les propriétés et les performances de ces capteurs. L'oxyde de cérium CeO_2 possède encore aujourd'hui une forte attractivité pour des applications industrielles, du fait de nombreuses propriétés intéressantes : propriétés structurales, optiques, électriques, magnétiques et tenue mécanique à relativement haute température, résistance à l'oxydation, faible coût d'élaboration.

L'objectif de ce travail est la synthèse et la caractérisation des nanocomposites $\text{CeO}_2\text{-X\%LiF}$ ($X= 0, 5$ et 10%) et améliorer les performances de détection d'humidité des nanoparticules de CeO_2 par l'ajout de LiF. Nos poudres ont été synthétisées par voie solide, les céramiques ont été frittées à 1100°C pendant 4 heures.

Pour ce faire, ce mémoire scindé en trois chapitres :

- ✚ Le premier chapitre sera consacré à une synthèse bibliographique. Il commencera par présenter les généralités et les diverses méthodes de synthèse des nanomatériaux.

Introduction générale

Ensuite, il décrira les matériaux étudiés. Enfin, il offre une revue des propriétés de l'humidité et des différents types de capteurs utilisés pour la détection de l'humidité

✚ Le deuxième chapitre, sera scindé en deux parties, dans la première nous détaillerons les procédés de synthèse des nanoparticules $\text{CeO}_2\text{-X\%LiF}$. Dans la seconde partie nous décrirons les différentes techniques physico-chimiques utilisées dans la caractérisation de nos poudres à savoir ; la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Infra-rouge, la spectroscopie d'impédance

✚ Le dernier chapitre sera consacré à la présentation et l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus.

On clôturera notre travail par une conclusion générale.

I-GENERALITES SUR LES NANOMATERIAUX

I-1. Définition

Les nanomatériaux constitués de nano-objets [6], dont la taille varie entre 1 et 100 nano mètres, nous parlons ici de matériaux infiniment petits, à l'échelle du nanomètre. Bien que les nanotechnologies exigent la maîtrise des échelles extrêmement petites, leur dimension réduite leur accorde des propriétés très intéressantes. Mais Pour les réaliser, il est important d'utiliser des outils et des techniques de manipulation de la matière au niveau atomique, moléculaire, voire supramoléculaire.

I-2. Classification des nanomatériaux

Les nanomatériaux peuvent être classés selon leurs formes d'utilisation : Lorsque les trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique, on parle de nanoparticules. Si deux dimensions externes sont à l'échelle nanométrique, on utilise les termes "nano-fibres", "nano-tubes", "nano-filaments" ou "nano-bâtonnets", et enfin pour une dimension, on utilise les termes de nano-feuillets, nano-plats et nano-plaquettes [7].

I-3. Méthodes de synthèse des nanomatériaux

Les méthodes de synthèse des nanomatériaux sont divisées en deux catégories : la synthèse par voie chimique et la synthèse par voie physique.

I-3-1. Synthèse par voie chimique

❖ Synthèse par voie Sol-Gel

La méthode sol-gel est une approche de chimie douce qui permet la fabrication d'une variété d'oxydes sous diverses formes, notamment des couches minces, de la poudre ou des fibres. Ce processus implique la transition d'un état liquide (sol) à un état solide (gel), où l'état liquide peut être composé d'entités moléculaires ou de particules colloïdales [8] obtenues à partir de sels métalliques ou de composés organométalliques.

La transition de l'état liquide à l'état solide s'opère par des réactions chimiques d'hydrolyse, de condensation et de polymérisation. Le produit solide obtenu forme un réseau tridimensionnel à viscosité infinie, communément appelé gel. Ce gel humide est habituellement soumis à un processus de séchage et parfois à un traitement thermique.

❖ Synthèse par voie Hydrothermale

La synthèse hydrothermale est un procédé qui consiste à traiter thermiquement sous pression une solution aqueuse contenant des précurseurs, souvent des oxydes ou des hydroxydes, à l'intérieur d'un autoclave.

Généralement, la réaction se produit à haute température et sous une pression pouvant atteindre 15 MPa (à l'intérieur de l'autoclave). La synthèse hydrothermale des poudres offre plusieurs avantages, notamment l'utilisation de précurseurs relativement moins coûteux.

❖ Synthèse par Co-précipitation

La méthode de Co-précipitation est une technique de synthèse en phase liquide qui implique le mélange de deux solutions afin de produire un composé insoluble via la réaction de précipitation.

Elle est également connue comme une méthode de chimie douce, utilisant des conditions de température et de pression relativement basses pour minimiser les risques de contamination et de dégradation des matériaux.

I-3-2. Synthèse par voie physique

❖ Synthèse par voie solide

Ce procédé est simple à mettre en œuvre et largement utilisé dans l'industrie. Il implique de faire réagir un mélange d'oxydes et/ou de carbonates des différentes espèces à introduire. Le processus de mélange des composants se déroule dans un environnement alcoolique, utilisant des bols en téflon et un broyeur avec des billes de zircon pour produire une poudre plus uniforme [9,10]. Cette poudre est ensuite soumise à des températures élevées, suivies d'une étape de broyage.

II-OXYDE DE CERIUM

II-1. Généralités sur l'élément cérium

Avec un numéro atomique $Z = 58$ et un symbole Ce, le cérium est l'élément le plus abondant des éléments de la famille des terres rares, peut être obtenu par une séparation partielle des autres terres rares.

Le cérium est un métal qui appartient au groupe des lanthanides (terres rares). Parmi les quelle on distingue deux groupes : le groupe des terres rares cériques (du lanthane au gadolinium) dont fait partie le cérium, et le groupe des terres rares yttriques, allant jusqu'au lutétium [11]. Le Cérium est un métal gris-fer facilement inflammable et brûle une fois chauffé [12].

II-2. L'oxyde de cérium

L'oxyde de cérium d'une couleur beige également appelé dioxyde de cérium (CeO_2), se distingue par sa grande réactivité. Il présente une masse molaire de 172,12 g/mol et une masse volumique de 7,22 g/cm³.



Figure I-1 : Poudre de CeO₂ pur.

II-3. Propriétés de CeO₂

a. Propriétés structurales

Le dioxyde de cérium, également connu sous le nom de cériine, de configuration électronique [Xe] 4f¹⁴5s², cristallise dans une structure cubique à faces centrées de type fluorine (CaF₂) où chaque sommet et chaque face de la maille cubique sont occupés par un cation Ce⁴⁺. Et tous les sites tétraédriques sont occupés par des anions O²⁻, cependant, chaque anion O²⁻ est lié à 4 cations Ce⁴⁺ et Chaque cation Ce⁴⁺ est lié à 8 anions O²⁻. Le paramètre de maille du CeO₂ est de 0,541 nm [13].

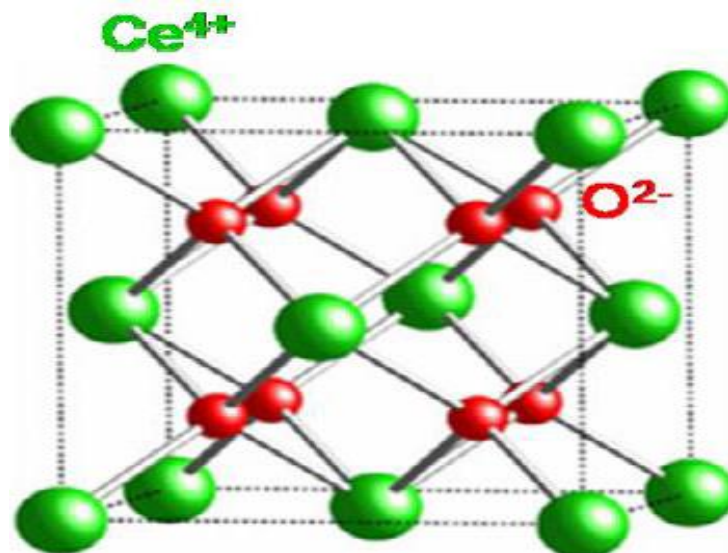


Figure I-2 : Schéma de la structure de type fluorine de CeO₂.

b. Propriétés physiques

Les propriétés physiques de CeO₂ sont illustrées dans le tableau suivant :

Tableau I-1 : Propriétés physiques de CeO₂ [14,15].

Point de fusion du CeO ₂	≈ 2750 K
Chaleur spécifique	≈ 460 J.kg ⁻¹ .K
Conductivité thermique	≈ 12 W.m ⁻¹ .K ⁻¹
Expansion thermique	≈ 11.10 ⁻¹ K ⁻¹
Indice de réfraction	≈ 2,1 visible/ ≈2,2 infrarouge
Module de Young	≈ 165.109 N.m ⁻²
Dureté	≈ 5 – 6 Mohs
Solubilité dans l'eau et l'acide dilué	Insoluble dans l'eau et insoluble aussi dans l'acide dilué

c. Propriétés optiques

L'oxyde de cérium est un semi-conducteur à bande interdite directe caractérisé par une couleur beige [16]. La bande de valence de ce matériau est composée d'orbitales moléculaires 2p provenant des atomes d'oxygène, tandis que sa bande de conduction présente un caractère 5d appartenant aux atomes de cérium. La différence énergétique entre ces deux niveaux est d'environ 5,75eV [17]. Le niveau 4f (Ce) vide du cation Ce⁴⁺ est situé entre ces deux niveaux. Cela explique la bande interdite plus étroite mesurée expérimentalement, qui est de 3,19 eV (à 389 nm). Les propriétés d'absorption de l'oxyde de cérium(IV) (CeO₂) dans l'ultraviolet (UV) sont attribuées à un transfert de charge entre les orbitales 4f vide du cérium(IV) (Ce⁴⁺) et les orbitales moléculaires 2p de l'oxygène. Le spectre d'absorption UV visible de CeO₂ comporte généralement une grande bande centrale entrée dans l'ultraviolet bleu (UVB), souvent située autour de 380–400 nm [18]. La position spécifique de cette bande dépend principalement de la taille et de la forme des particules [19].

d. Propriétés électriques

La cériine est un semi-conducteur de type n à basse température (T < 600 °C) et haute pression partielle d'oxygène, avec les électrons comme principaux porteurs de charge.

À faible pression d'oxygène et à des températures plus élevées ($600\text{ °C} < T < 800\text{ °C}$), la conductivité globale est similaire à la conduction électronique cela est due à la réduction des ions de cérium. À des températures supérieures à 800 °C , On prend en considération la conductivité totale induite par les lacunes de l'oxygène et aussi la conduction électronique provenant de la réduction de l'ion cérium. La conductivité de la cérine pure peut également être influencée par la taille des cristallites, qui modifie la conduction au niveau des joints de grains, ainsi que par l'énergie d'activation (E_a) qui modifie aussi la couleur de la cérine qui devient blanc à jaune pâle [20].

e. Propriétés catalytiques

La mobilité des atomes d'oxygène dans l'oxyde de cérium est importante et permet le passage de l'état réduit CeO_{2-x} à l'état stœchiométrique CeO_2 dans un milieu oxygéné [21]. Le CeO_2 a la capacité de stocker l'oxygène et de le libérer facilement [22], ce qui peut jouer un rôle important dans les réactions oxydo-réductrices ou dans les milieux pauvres en oxygène. Cette propriété est utilisée dans les pots catalytiques pour l'oxydation catalytique, où la cérine est utilisée comme support.

II-4. Applications

* Le CeO_2 possède la capacité d'absorber les rayons UV grâce à une bande d'absorption autour de 400 nm, Cette absorption ainsi que son pouvoir abrasif sont deux propriétés très intéressantes dans le domaine des vernis protecteurs pour bois notamment dans la fabrication de manchons incandescents [23].

* Son indice de réfraction élevé de l'ordre de 2,1 associé à sa densité importante ($7,22\text{ g.cm}^{-3}$) et sa polarisabilité électronique conséquente résultant de son réseau de cubes partageant des arrêtes sont les raisons pour lesquelles il est utilisé comme opacifiant dans l'industrie des pigments et des émaux [24].

*Grâce à ses propriétés optiques, catalytiques et mécaniques [25,26], il est utilisé dans l'industrie du verre. Il intervient aussi dans la décoration du verre et cela revient à sa faible absorption dans le visible et à ses propriétés oxydantes.

*Le cérium possède deux états de valence stables : Ce(IV) (cérique) et Ce(III) (céreux), ce qui a permis son utilisation dans les pots catalytiques des automobiles et comme additif dans le carburant diesel. Grâce à cette propriété il est aussi utilisé dans de nombreux domaines comme (éclairage, revêtements, industrie automobile, industrie des céramiques, etc.).

III-FLUORURE DE LITHIUM

Le fluorure de lithium, de formule LiF, est un composé inorganique qui appartient à la famille des halogénures de métaux alcalins. Il est non toxique et soluble dans l'eau, mais insoluble dans l'alcool. Ce composé est hygroscopique et doit être conservé dans un endroit sec et bien ventilé, en évitant les acides forts et les agents oxydants.

Le LiF possède une structure cristalline caractéristique d'un composé ionique. Il se cristallise dans une structure cubique à faces centrées, également connue sous le nom de structure cristalline de type halite, avec un paramètre de maille de 4,027 Å (**figure I-3**). Dans cette structure, les ions lithium (Li^+) et fluorure (F^-) sont régulièrement arrangés pour former un réseau cristallin tridimensionnel [27].

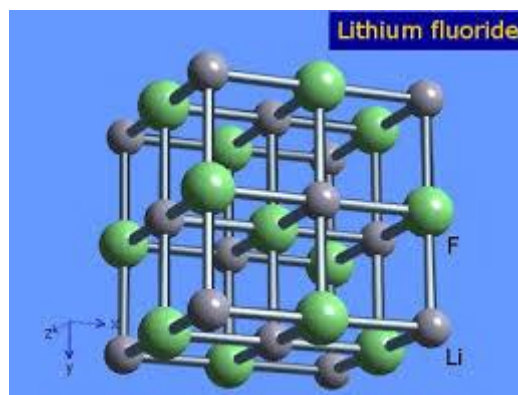


Figure I-3 : Structure CFC du LiF.

IV-GENERALITES SUR LES CAPTEURS

IV-1. Définition

Un capteur est un dispositif capable de convertir une grandeur physique, chimique ou biologique en une grandeur physique exploitable (un signal électrique tel qu'un courant, une tension, une charge, une impédance, etc.) [28].

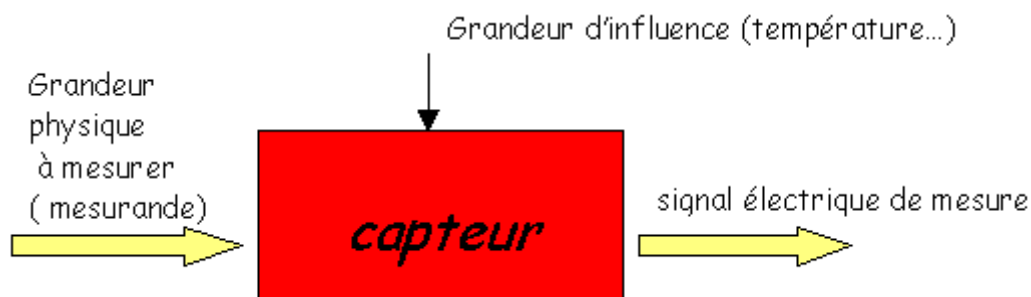


Figure I-4 : Schéma synoptique d'un capteur.

IV-2. Éléments essentiels d'un capteur

La plupart des capteurs sont constitués de trois parties distinctes, chacune jouant un rôle bien défini [29] (figure I-5) :

1. **Corps d'épreuve** : Cet objet répond aux changements de la grandeur à évaluer. Son but est de convertir cette grandeur en une autre grandeur physique pouvant être mesurée.
2. **Transducteur** : C'est un élément associé au corps d'épreuve qui convertit ses réactions en une grandeur électrique utilisable.
3. **Système de conditionnement** : Il amplifie et traite le signal électrique.

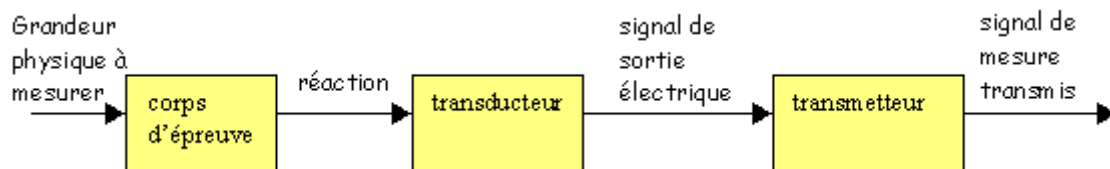


Figure I-5 : Constitution d'un capteur.

V. CAPTEURS D'HUMIDITÉ

V-1. Définition

Le besoin de protection de l'environnement a stimulé l'expansion du développement de capteurs, notamment les capteurs d'humidité qui ont suscité un intérêt croissant dans divers domaines industriels et médicaux [30]. Différentes méthodes sont employées pour mesurer l'humidité, notamment en observant les changements des propriétés mécaniques, optiques et électriques des mélanges de vapeur d'eau et de gaz [31], mais la méthode la plus couramment utilisée est : la méthode basée sur la variation de la capacité et de l'impédance d'un matériau sensible.

V-2. Principe de fonctionnement d'un capteur d'humidité

Le fonctionnement d'un capteur d'humidité repose sur la variation d'impédance électrique, de résistance ou de capacité causés par l'adsorption des molécules d'eau à l'état de vapeur à la surface du matériau sensible.

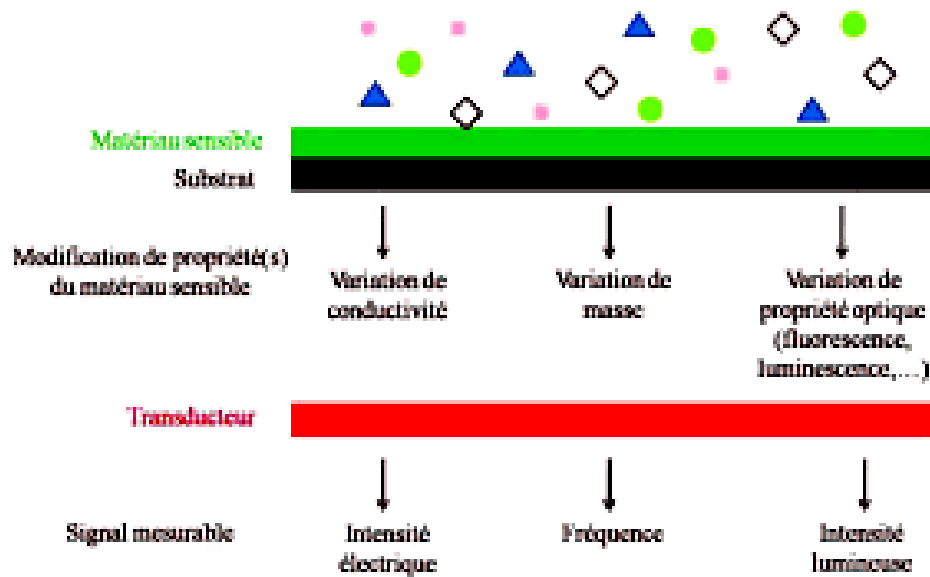


Figure I-6 : Principe de fonctionnement d'un capteur d'humidité

V-3. Différents types de capteurs d'humidité

➤ Capteurs hygrométriques

Historiquement, ce principe a été le premier utilisé pour évaluer le taux d'humidité ambiant. La transduction repose sur la déformation d'un solide tel qu'un cheveu ou une membrane après absorption de l'humidité. Lorsque le cheveu absorbe de l'humidité, il se gonfle, ce qui se traduit principalement par un changement de longueur. Ce changement est ensuite transmis à une aiguille ou une pointe d'enregistrement via un mécanisme de transmission spécial [32].

➤ Capteurs capacitifs

Ce type de capteur détecte l'humidité en mesurant la constante diélectrique de la couche sensible, qui varie en fonction de l'absorption des molécules d'eau par cette couche. Cette variation de la constante diélectrique, ou permittivité (ϵ_r), entraîne une modification de la capacité, qui peut être directement mesurée. En tenant compte du fait que l'eau possède une constante diélectrique élevée (80.1), une fois qu'elle est absorbée par le matériau, elle induit de fortes variations de capacité [33].

➤ Capteurs résistifs

Les capteurs résistifs exploitent le changement d'impédance d'un matériau sensible située entre deux électrodes suite à l'absorption d'humidité. Le circuit électrique est simple et peu coûteux à fabriquer [35]. La résistivité est donnée par la formule suivante :

$$\rho = (R_s \times S)/L$$

Où

R : est la résistance de l'échantillon

S : est la surface des électrodes

L : est la distance entre deux électrodes métalliques.

V-4. Performances des capteurs

Le capteur est caractérisé par :

1. **La réponse d'humidité (La sensibilité) :** Il s'agit de la variation de la capacité (Cp) ou l'impédance en fonction des pourcentages de l'humidité relative (RH%).
2. **La limite de la sensibilité :** C'est la concentration maximale détectée en humidité.
3. **La réversibilité :** Caractérise la capacité du capteur à retrouver son état initial après la suppression de l'excitation gazeuse.
4. **La répétabilité :** Également connue sous le nom de sensibilité à long terme, elle exprime la mesure de l'impédance (Z) du matériau lorsqu'il est exposé à une gamme d'humidité relative, allant de la plus basse à la plus élevée.
5. **Le temps de recouvrement :** Il s'agit du temps qu'il faut au film pour accomplir 90% de sa variation totale de capacité ou d'impédance.
6. **Le temps de récupération :** Il s'agit du temps nécessaire pour que le signal revienne à sa valeur de départ.
7. **L'hystérésis :** C'est une propriété d'un matériau sensible où le cycle d'adsorption peut ou non suivre celui de désorption.

V-5. Choix des matériaux d'un capteur d'humidité

Les capteurs d'humidité ont connu une évolution significative depuis 1938, avec des améliorations constantes dans leur conception et leur fonctionnalité. Ces améliorations ont permis d'étendre leur application à de nombreux domaines, tels que le physique, le chimique, industriel, médical et agricole. Cependant les matériaux des capteurs d'humidité doivent présenter des caractéristiques spécifiques pour assurer leur efficacité. Ils doivent être à la fois hydrophiles et hydrophobes, insolubles dans l'eau, capables d'adsorber rapidement les molécules d'eau sous forme de vapeur et de les désorber de manière efficace. De plus, ces matériaux doivent maintenir une stabilité chimique et thermique pour garantir un comportement

constant. Ces propriétés combinées permettent aux capteurs d'humidité de présenter une faible hystérésis, une grande sélectivité et une sensibilité élevée [35,36].

Ces avancées ont permis aux capteurs d'humidité de devenir des outils essentiels dans de nombreux secteurs, en offrant des avantages tels que la surveillance de l'environnement, la gestion de la qualité de l'air, la sécurité des bâtiments, l'optimisation de l'irrigation et la productivité agricole.

V-6. Capteurs d'humidité à base de céramique

La majorité des études sur la détection d'humidité ont porté sur l'utilisation de la céramique comme matériau de base en raison de ses nombreux avantages, notamment son faible coût, sa résistance élevée à la corrosion chimique et mécanique, sa stabilité thermique et sa réponse rapide [35,36].

Dans ce chapitre nous détaillerons la méthode sol-gel, qui est la méthode adoptée dans notre étude pour l'élaboration des nanoparticules de CeO₂ pures et les nanocomposites CeO₂/LiF. Ensuite nous présenterons les techniques de caractérisation physico-chimiques que nous avons utilisées.

I-PROCÉDÉ DE SYNTHÈSE DES POUDRES

I-1. Synthèse des poudres CeO₂

I-1-a. Précurseurs utilisés et réactions

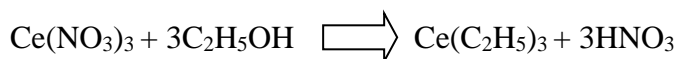
Les caractéristiques des réactifs employés pour la synthèse de CeO₂ pure par la voie chimique sol-gel sont présentées sur le tableau suivant :

Tableau II-1 : Tableau récapitulatif des caractéristiques des précurseurs utilisés.

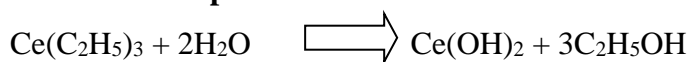
Nom commercial	Nitrate de cérium hexahydraté	Ethanol	Eau distillée	Acide nitrique
Formule chimique	Ce(NO ₃) ₃ , 6 H ₂ O	C ₂ H ₅ OH	H ₂ O	HNO ₃
Masse molaire (g/mol)	434.22	46.068	18,015	63.01
Etat physique	Solide	Liquide	Liquide	Liquide
Pureté (%)	99.5	99.5	99	69

Le dioxyde de cérium CeO₂, a été préparé par voie Sol-Gel au laboratoire selon les étapes Suivantes :

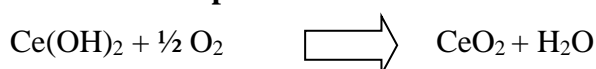
***Première étape : hydrolyse**



***Deuxième étape : condensation**



***Troisième étape : calcination**



I-1-b. Mode opératoire

La cérine pure a été synthétisée par la méthode sol-gel à partir de nitrates de cérium hexahydratés $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$. Les nitrates sont utilisés en raison de leur grande solubilité dans les milieux aqueux. L'eau distillée et l'éthanol ont été utilisées comme solvants.

- ❖ En premier lieu dans un bécher, on dissout une masse de 3,78g de nitrate de cérium dans 15 ml d'éthanol (solvant organique permettant la formation du sol) avec agitation. Ensuite, le mélange est laissé jusqu'à ce que la température atteigne 50°C .
- ❖ Après 30 minutes d'agitation à 50°C , on ajoute 2 ml d'acide nitrique à la solution comme catalyseur et cela pour activer la réaction d'hydrolyse.
- ❖ Et après 30 minutes d'agitation à 70°C , 6 ml d'eau distillée sont ajoutés pour le but d'activer la réaction de condensation.
- ❖ Pour que le gel puisse former, il est conseillé de chauffer à 75°C pendant environ une heure tout en surveillant pour obtenir une couleur jaune pâle.
- ❖ Le gel formé, on le laisse pendant 15 minutes pour qu'il refroidisse et ensuite on le place dans une étuve pendant 24 heures à une température qui ne dépasse pas les 100°C pour éliminer l'eau jusqu'à la formation d'un xérogel (matériau solide à structure poreuse, dérivé d'un gel en éliminant le liquide du réseau tridimensionnel de la matrice gel).

Le xérogel résultant est ensuite broyé dans un mortier en agate pour obtenir une poudre désagglomérée. Et enfin la poudre obtenue est calcinée dans un four de calcination (**Figure II-1**).

Le cycle thermique est composé de deux paliers (**Figure II-2**) :

Le premier à 250°C pendant 1 heure et le deuxième palier à 500°C pendant 2 heures avec une vitesse de montée $5^\circ\text{C}/\text{min}$



Figure II-1 : Four de calcination

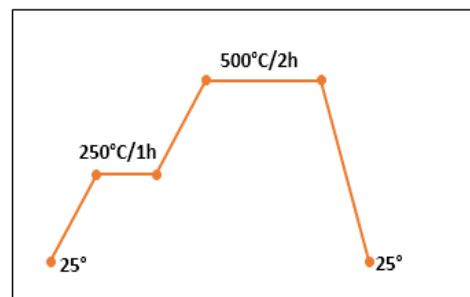


Figure II-2 : Cycle de calcination

I-1-c. Organigramme

Les différentes étapes de synthèse de la poudre de CeO_2 pur sont illustrées dans l'organigramme ci-dessous (**Figure II-3**).

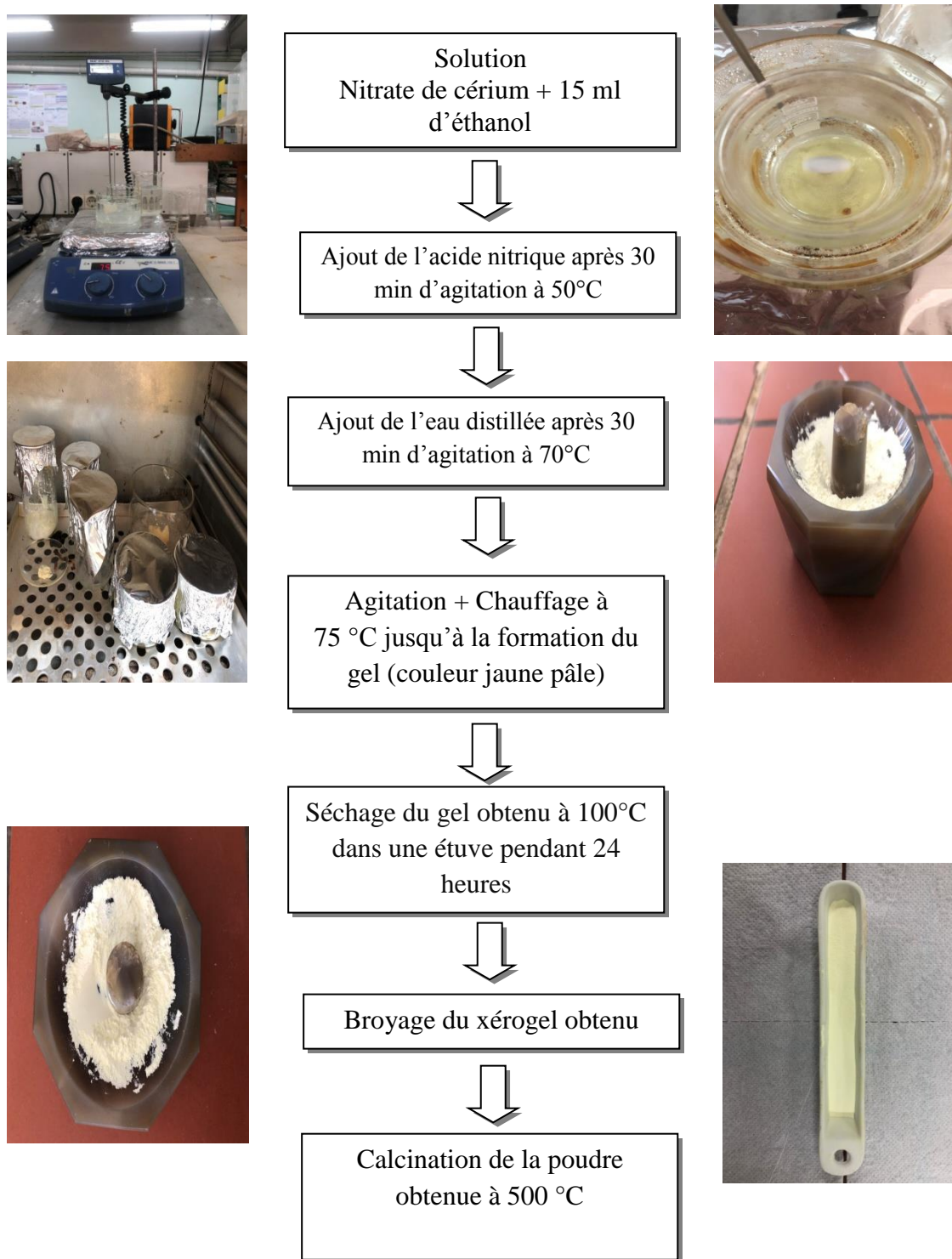


Figure II-3 : Organigramme de préparation de la poudre CeO_2 par voie Sol-Gel.

I-2. Synthèse des nano-composite CeO₂ –X% LiF

I-2-a. Mode opératoire

Le protocole de synthèse du nano-composite CeO₂ – 5% LiF comporte les étapes suivantes :

- ❖ Dans un flacon, une masse de 5g de CeO₂ (oxyde de cérium) pur et 0.25g de LiF sont mélangés avec 7 ml d'éthanol et 30g des billes de zirconium [37].
- ❖ Ensuite le flacon est placé dans l'agitateur pendant 35 minutes à une vitesse de 400 tr/min.
- ❖ Puis nous récupérons la solution dans un cristallisateur, afin de la placée dans l'étuve pendant environ 30 minutes à une température qui ne dépasse pas les 100 °C
- ❖ Enfin le produit obtenu est broyé dans un mortier en agate afin d'obtenir une poudre fine du nano-composite CeO₂ – 5% LiF homogène.

Le même protocole a été adopter pour réaliser le nanocomposite CeO₂ – 10% LiF.

Les différentes étapes de synthèse de nano-composite CeO₂ – 5% LiF sont ordonnées dans l'organigramme ci-dessous (**Figure II-4**).

II-ELABORATION DES MATÉRIAUX PAR FRITTAGE

Le frittage est la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou de plusieurs de ses constituants [38]. Le frittage résulte de la minimisation de l'énergie libre de surface d'un solide et fait intervenir plusieurs mécanismes de transfert de matière comme la cristallisation, diffusion en surface, diffusion en volume à partir du joint de grain, diffusion inter-granulaire...etc.

Au cours du frittage, on distingue trois étapes principales qui se produisent pendant la montée en température et le palier de frittage. À basse température, dans un premier temps il se produit un réarrangement des particules, quelques fois favorisées par la présence d'une phase liquide. Les particules se collent entre elles en développant des zones de liaison. Ensuite, il y a densification et élimination des porosités inter-granulaires. Enfin, les grains grossissent et les porosités fermées sont progressivement éliminées. Dans les deux dernières phases du frittage, il y a une prédominance des phénomènes de diffusion en volume et aux joints de grain. Le frittage des échantillons est une opération délicate, elle dépend essentiellement du profil de température (cinétique et palier) et de l'atmosphère de frittage. Ces deux paramètres influent directement sur la densité, la taille des grains et l'homogénéité en composition du matériau [39].

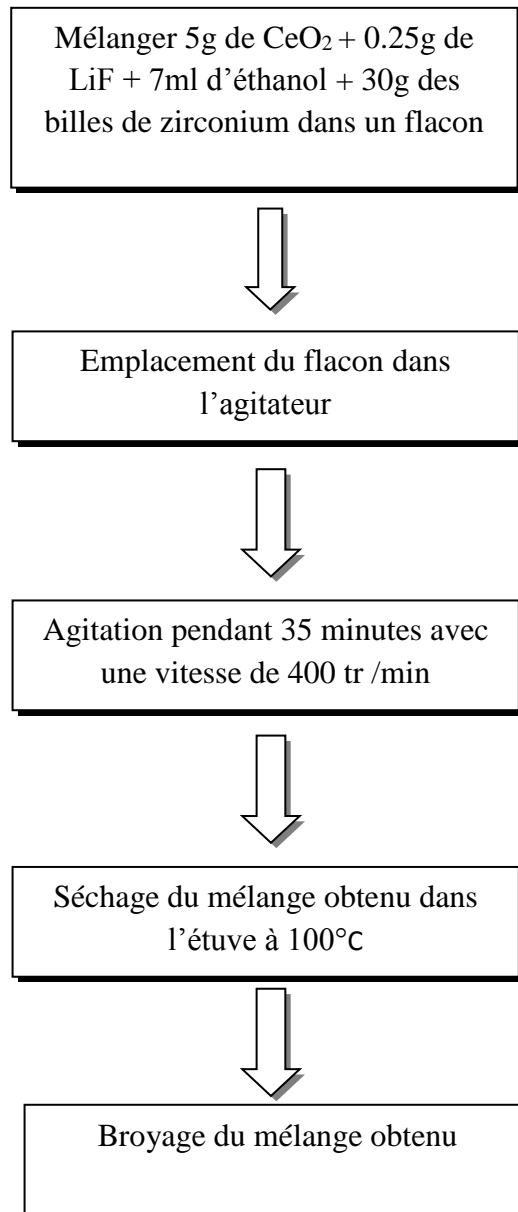


Figure II-4 : Organigramme du broyage des poudres de nano-composite $\text{CeO}_2 - 5\% \text{LiF}$.

II-1. Mise en forme

Cette étape consiste l'élaboration des pastilles de CeO_2 pur et nanocomposite $\text{CeO}_2 - \text{X}\% \text{LiF}$ ($\text{X} = 5$ et 10%). La composition désirée est réalisée par pesage au moyen d'une balance Denver instrument SI-2002 (max 2000g-d=0.01g). Après pesée, la poudre est mélangée avec un liant organique l'alcools polyvinyliques ((PVA 10%) commercialisé sous le nom de rodoviol, Cette dernière est séchée à l'étuve à 100°C pendant 10min. Ensuite désagglomérée manuellement dans un mortier en agate pour obtenir une poudre fine. La poudre ainsi obtenue est ensuite

pressée sous forme de pastille de 13mm de diamètre à l'aide d'une presse uniaxiale. La pression exercée correspond à l'application d'une charge de 50Kn (**figure II.5**).



Mortier en agate

Presse mécanique

Echantillon pressée

Figure II-5 : Procédure de pressage des nanopoudres de CeO_2 et nanocomposite $\text{CeO}_2\text{-X\% LiF}$

II-2. Frittage des pastilles

Nos échantillons ont été frittés dans un four a frittage à la température de 1100°C pendant 4 heures (**Figure II-6**). Après frittage on constate que la céramique obtenue apparaît dense et massive.



Figure II-6 : Four utilisé.

II.3. Mesures de densité

La détermination de la densité des échantillons frittés est obtenue par l'intermédiaire de la poussée d'Archimède exercée sur le volume d'échantillon immergé dans l'eau distillée.

- L'échantillon est pesé à l'air (ms). Ensuite, on le pèse dans l'eau distillée (mi).

L'échantillon ainsi imprégné d'eau distillée est essuyée avec un papier humide (mh).

La densité d est ensuite calculée à partir des différentes masses mesurées précédemment selon l'équation suivante [40] :

$$d = \frac{m_s}{m_h - m_i} d_{\text{eau}}$$

m_s : masse de l'échantillon sec.

m_i : masse de l'échantillon immergé.

m_h : masse de l'échantillon humide.

d_{eau} : densité de l'eau distillée=1g/cm³

III. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Nous présenterons dans cette partie, les diverses techniques d'investigation que nous avons utilisées pour caractériser les échantillons que nous avons élaboré.

III-1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier repose sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge, compris entre 400 et 4000 cm⁻¹ (2,5 μm–25 μm) par le matériau analysé. Cette technique permet de détecter les liaisons chimiques présentes entre les différents éléments du film et d'identifier les nouvelles entités qui peuvent apparaître. Le dispositif avec lequel les spectres d'adsorption infrarouge ont été obtenus est un spectromètre à transformée de fourier de type IR Affinity-1S (**figure II.7**).

Le spectre IR représente l'empreinte digital d'un échantillon avec des pics d'absorption correspondant aux fréquences de vibration entre les liaisons des atomes. En règle générale, chaque matériau a une combinaison unique d'atomes et ainsi même un spectre IR qui lui est propre [41].



Figure II-7 : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

III-2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique employée pour identifier la nature et la structure des matériaux cristallins. Cette méthode ne fonctionne qu'avec des matériaux qui présentent les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement ordonné et périodique des atomes qui composent le matériau. Les rayons X, qui ont des longueurs d'onde inférieures à 1 nm, permettent d'observer ces phénomènes de diffraction cristalline. La technique consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X et à regarder l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interagissent les uns avec les autres, et donc leur intensité a des extrêmes dans certaines directions ; C'est pourquoi on parle du phénomène de "diffraction". L'intensité est enregistrée en fonction de l'angle de déviation détecte θ du faisceau Ceci est démontré dans la (Figure II-8) [42].

On voit sur (Figure II-8), une famille de plans réticulaires équidistants (hkl) divisés par d_{hkl} . Ces plans agissent comme des surfaces réfléchissantes, lorsqu'ils sont exposés à un faisceau monochromatique de rayons X.

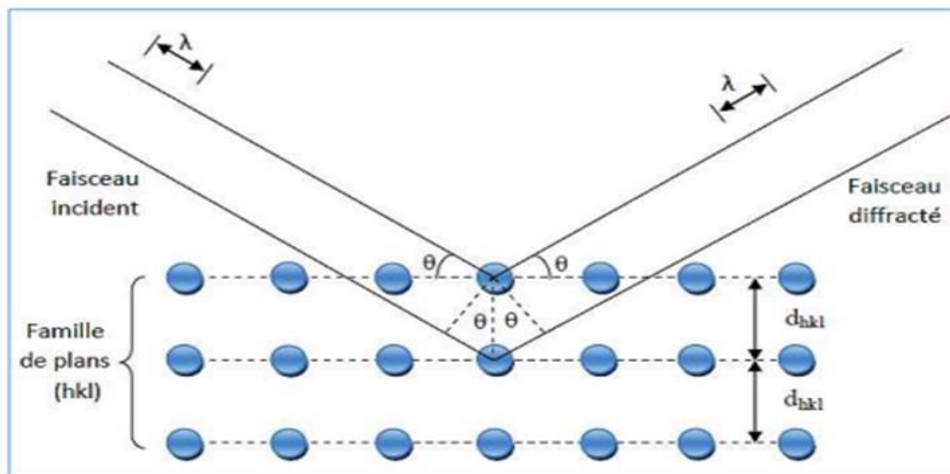


Figure II-8 : Schéma de diffraction de Bragg [43].

Si la différence de chemin optique (marche) des rayons réfléchis par les différents plans est un multiple entier de la longueur d'onde λ des rayons X. alors il y aura une interférence constructive. Pour une constante λ , ce cas est lié à la distance d_{hkl} et à l'angle de diffraction θ selon l'équation [43] :

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$$

d_{hkl} : la distance inter-réticulaire (distance entre deux plans successifs de la même famille d'indices (hkl)).

θ : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : Ordre de la réflexion (nombre entier).

λ c'est la longueur d'onde du rayonnement (de l'ordre des distances interatomiques).

L'analyse du diagramme de diffraction en fonction de l'angle est utilisée pour identifier la phase cristallographique d'un matériau et estimer la taille moyenne des cristallites en calculant la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction à l'aide de la formule de Debye-Scherrer [44].

$$D = 0.89\lambda / \beta \cos\theta$$

D : Taille moyenne des cristallites

λ : Longueur d'onde des RX (1.54 Å)

θ : angle de diffraction au sommet du pic (pic à 2θ)

β : Largeur à mi-hauteur en radians (**Figure II-9**).

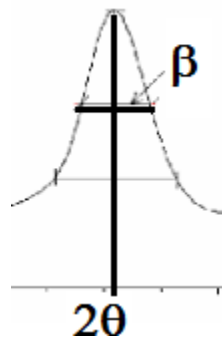


Figure II-9 : Représentation schématique d'une raie de diffraction (loi de Scherrer).

III-3. Caractéristiques électriques

III-3.1. Spectroscopie d'impédance électrique

La spectroscopie d'impédance complexe (SIC) est une technique de caractérisation puissante non destructive, largement utilisée pour analyser les matériaux [45, 46]. Elle permet de déterminer les propriétés de conduction (électronique et ionique), en séparant la contribution des différents éléments constituant le matériau (grains, joints de grains, électrodes et défauts...) [47]. La spectroscopie d'impédance consiste à mesurer l'impédance électrique Z et la capacité C_p en fonction des fréquences d'entrée. Dans cette étude la gamme des fréquences étudiée est de 100Hz à 900KHz. L'appareil utilisé est de type Impédance-mètre HP 4284A (20Hz-1MHz) (**figure II-10**).



Figure II-10 : Impédance-mètre HP 4284A (20 Hz à 1 MHz).

III-3.2. Préparation des capteurs de l'humidité

La métallisation des capteurs d'humidité à base de CeO_2 a été effectuée par le dépôt d'une couche de lac d'argent (AgNO_3) au centre des surfaces circulaires des pastilles (en parallèle).

❖ Implantation des fils de connexion

Après le séchage de la couche d'argent des pastilles dans l'étuve pendant 10 minutes, on vérifie la continuité des différentes pistes dans la couche d'argent, à la recherche d'éventuelles microcoupures. Cette vérification est effectuée à l'aide d'un multimètre.

Les pastilles sont ensuite placées dans le four pendant une heure afin d'assurer la bonne adhésion de la couche d'argent sur la surface des pastilles.

❖ Soudure des fils de connexion

La soudure des fils de connexion sur la surface de la couche d'argent a été effectuée à l'aide d'un fer à souder et de l'étain.

Nous vérifions toujours le contact électrique entre la soudure et les fils à l'aide d'un multimètre.

III-3.3. Mesure des propriétés de détection de l'humidité

Nous avons utilisé les solutions salines pour produire des milieux avec un taux d'humidité contrôlé et le gel de silice ($\text{RH}=10\%$). La valeur de l'humidité relative est déterminée en utilisant un thermo-hygromètre.

Le **tableau (II-2)** regroupe les différentes solutions salines utilisées avec le taux d'humidité correspondant.

Tableau II-2 : Taux d'humidité relative des solutions salines

Nature de la solution	Gel de silice	CH ₃ OOK	MgCl ₂	Mg(NO ₃) ₂	NH ₄ NO ₃	NaCl	KCl	KNO ₃
RH%	10	30	40	50	60	70	80	95

Les capteurs ont été fixés à l'intérieur de la cellule, puis connectés à un impédance-mètre qui permet de suivre l'évolution des propriétés électriques et diélectriques en fonction du taux d'humidité mesuré à l'aide d'un thermo-hygromètre

Les mesures de l'impédance ont été réalisées avec sous une tension de 1 V dans la gamme de fréquences de 100 Hz - 900KHz à température ambiante. Le schéma représentatif du système de détection est représenté sur la **figure II-11**.



Enceinte

Impédance-mètre

Figure II-11 : Dispositif de mesure de la capacité et de l'impédance.

Ce chapitre est consacré à la présentation et l'interprétation des résultats des caractérisations structurale, texturale et électriques des matériaux frittés

I. CARACTERISATIONS PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (FTIR)

La figure III.1 représente le spectre Infra-Rouge enregistré pour la poudre CeO₂ calcinée et non calcinée entre 400 et 4000 cm⁻¹

Le spectre de la poudre CeO₂ non calcinée présente une série de bandes d'adsorption :

-les bandes enregistrées au voisinage de 3560 et 3224 cm⁻¹ sont attribuées à la vibration d'élongation du groupement OH des molécules d'eau adsorbées à la surface des particules [48].

-Les bandes situées à 2152 cm⁻¹ et 2357 cm⁻¹ correspondent aux vibrations CO₂ gazeux de l'atmosphère [49].

-Deux bandes vers 1303 cm⁻¹ et 1427 cm⁻¹ caractéristiques des ions NO₃⁻ [50] .

-Une bande localisé à 1033 cm⁻¹ , correspond à la liaison chimique C-C.

- Les bandes observées à 740 et 806 cm⁻¹ caractérisent l'élongation symétrique et asymétrique des liaisons CH₂.

- Les pics enregistrés dans la région 466 cm⁻¹ -505cm⁻¹ correspondant au mode de vibration (d'élongation) de la liaison Ce-O, les vibrations de Ce-O dans CeO₂ apparaissent généralement dans cette région [51,52].

Après calcination, on remarque la disparition presque totale des bandes d'absorption des éléments précurseurs et solvants. La bande enregistrée à 574 cm⁻¹ correspond au groupement Ce-O [53]. Les bandes d'étirement métal-oxygène-métal sont observées aux environs de 466 et 532cm⁻¹. Elles correspondent aux groupements Ce-O-Ce formés à la suite de la réaction de condensation, ce qui confirme la formation de la structure fluorine de CeO₂[54].

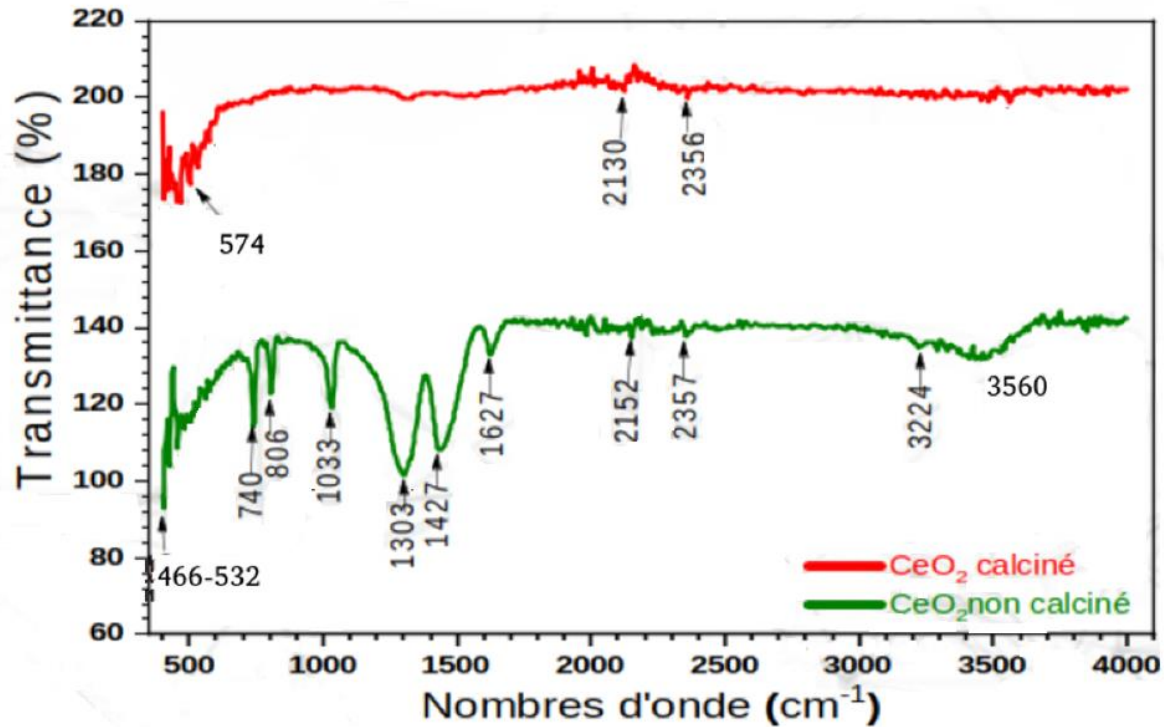


Figure III-1 : Spectres FTIR de poudre CeO₂.

II. CARACTERISATION PAR DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)

Les résultats de la DRX des trois échantillons CeO₂ pure et CeO₂-x%LiF (x= 5 et 10%) en masse, frittées pendant 4 heure à 1100°C sont rassemblés dans la **figure III-2**.

L'identification de ces échantillons se fait en comparant les diagrammes expérimentaux aux données de référence du fichier standard **JCPDS** (Joint Committee for Powder Diffraction Standards) [55]. Cette étude montre que les raies de diffraction des trois échantillons étudiés sont celles caractéristiques de la cériine pure conformément au fichier (98-062-1718) qui possède une structure cubique de type fluorine et appartenant au groupe d'espace $F_{m\bar{3}m}$ (N° 225 dans les tables internationales de cristallographie). Aucune phase secondaire n'a été la limite de détection de la méthode DRX, ce qui implique une bonne diffusion de l'ajout LiF dans le matériau sans formation de nouvelle solution solide (**figure III-2**).

L'incorporation de LiF dans la maille cristalline de CeO₂ ne modifie pas la symétrie du cristal.

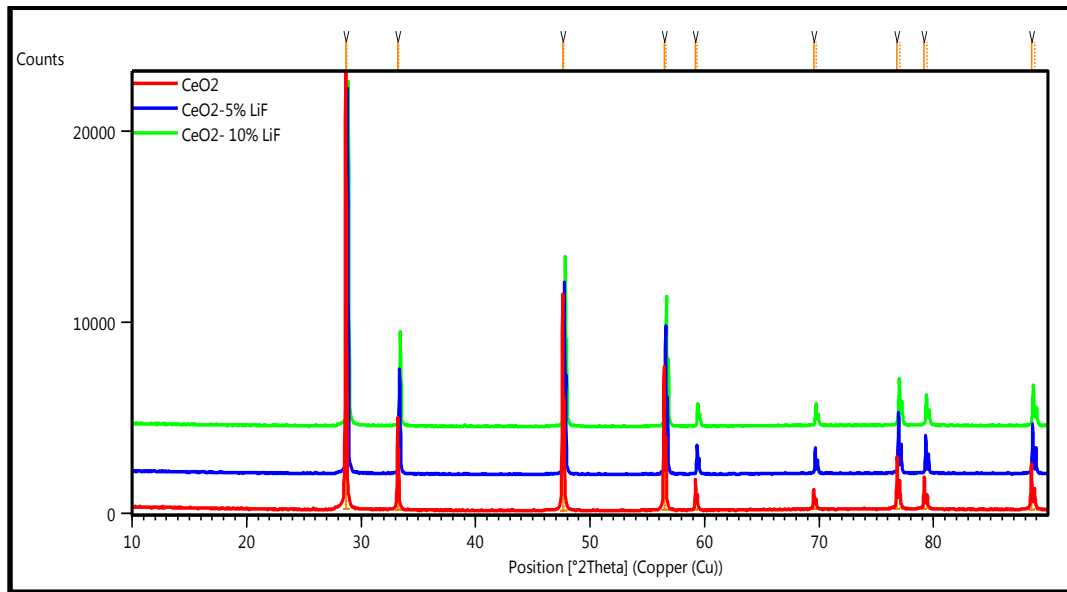


Figure III-2 : Diagrammes de diffraction des $CeO_2-x\%LiF$.

On note néanmoins un décalage systématique des pics vers les grands angles de diffraction (un déplacement de l'angle de Bragg vers la droite.) Ce décalage est d'autant plus marqué quand l'ajout de LiF augmente de 5 à 10% **figure III-3**.

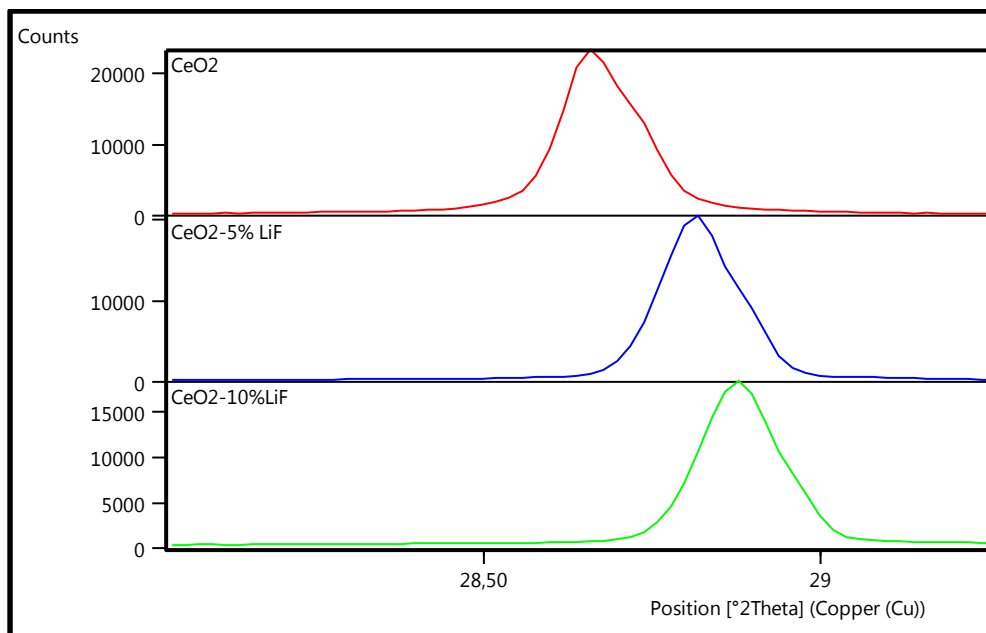


Figure III-3 : Représentation des déplacements des raies.

Les variations des paramètres cristallins et la taille des grains en fonction de la composition x pour les trois systèmes sont données dans le **Tableau III-1**.

Tableau III-1. Paramètres de maille et tailles des grains.

CeO₂-x%LiF	Paramètre de maille (Å)	La taille des grains (µm)
0	5,3346	0,44
5	5,109593	0,011
10	4,865479	0,013

D'après les valeurs obtenues, on note que la taille des grains et le paramètre de maille de CeO₂ diminue avec l'ajout de LiF dans la structure. Cela est dû à la présence de lithium qui engendre une distorsion de la maille à cause de rayon Li⁺ ($r_{Li^+}=0,74 \text{ \AA}$) qui est un peu plus faible que le rayon de cérium ($r_{Ce^{+4}}=0,8 \text{ \AA}$). Cette insertion conduit à une compression de la maille, ce qui mène à une diminution des paramètres de la maille.

Ceci permet de conclure que la taille moyenne des cristallites et le paramètre de maille dépendent de la composition de la solution solide et que la substitution du cérium par le lithium conduit à la formation de cristallites plus petites.

III. MESURES DE DENSITE

L'évolution de la densité des échantillons frittés à 1100°C pendant 4 heures, en fonction de la composition est représentée dans le **tableau III-2**.

Tableau III-2 : Evolution de la densité en fonction du taux de LiF.

CeO₂-x%LiF	Taux de densification (%)
0	76
5	71
10	78

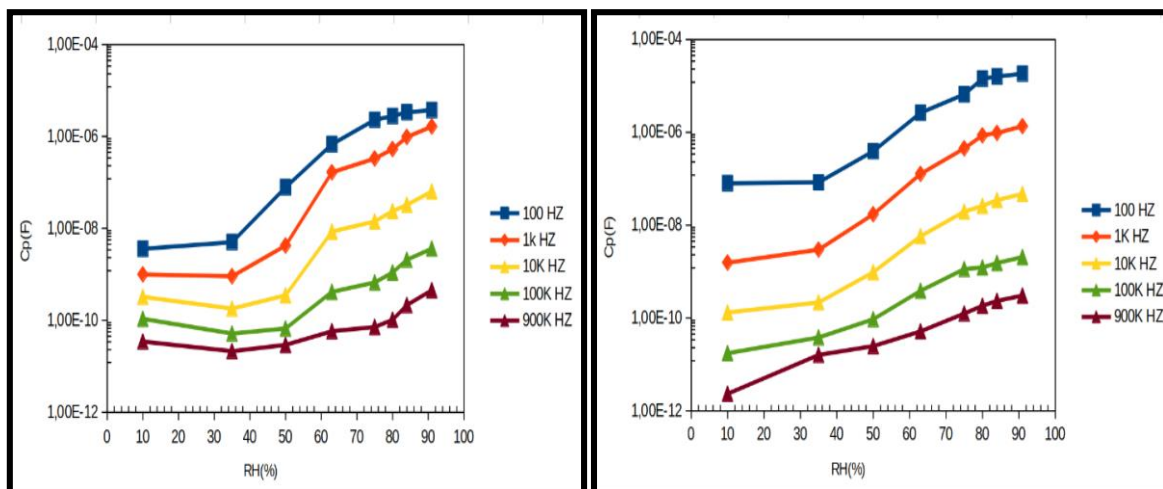
D'après le tableau ci-dessus, on peut conclure que l'échantillon CeO₂-10%LiF obtenue après frittage est le plus densifié.

VI. CARACTERISATIONS ELECTRIQUES PAR SPECTROSCOPIED'IMPEDANCE

VI.1. Variations de la capacité en fonction de RH% à différentes fréquences

Les variations de la capacité des capteurs réalisés ont été étudiées en fonction des différents taux d'humidité relative à différentes fréquences. Les résultats obtenus sont présentés dans les **figures III-4**. D'après ces courbes, on remarque que la capacité augmente avec l'augmentation de l'humidité relative à basse fréquence, tandis qu'à des hautes fréquences, les valeurs de la capacité sont faibles.

Ce comportement est dû à la polarisation des molécules d'eaux adsorbées par les capteurs qui suivent la variation du champ électrique aux basses fréquences [56,57]. Cependant, pour les hautes fréquences la direction du champ électrique change rapidement. Les molécules ne peuvent plus suivre les variations du champ électrique [57,58]. Les valeurs maximales de la capacité sont obtenues pour une fréquence de 100Hz comparativement aux autres fréquences. À partir de ces résultats, la fréquence de travail pour la suite de cette étude est fixée à 100 Hz.



CeO_2

$\text{CeO}_2\text{-5\%LiF}$

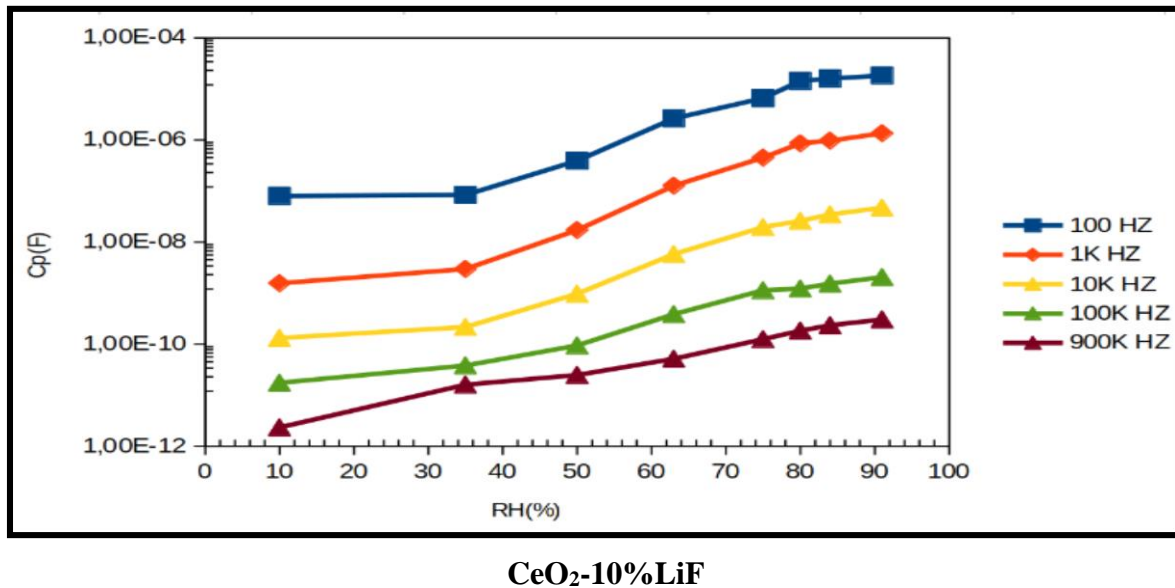


Figure III-4 : Variations de la capacité en fonction d'Humidité Relative à différentes fréquences.

VI.2. Variations de la capacité en fonction d'Humidité Relative à 100 Hz

Les variations de la capacité en fonction de l'humidité relative à 100Hz des capteurs réalisés sont représentées dans la **figure III-5**. Les résultats montrent clairement que les valeurs de la capacité du capteur d'humidité à base de CeO₂-5 % LiF sont plus grande que celles enregistrées pour les deux capteurs à base de CeO₂pur et CeO₂-10 % LiF dans toute la gamme d'humidité de (10% à 95%).

A faible valeurs RH% (<35%), les valeurs de la capacité des deux capteurs CeO₂ et CeO₂-5 % LiF sont quasiment stables ce qui indique absence de conduction, mais à partir de 40% de RH, les valeurs de la capacité augmentent avec le taux d'humidité relative.

Les valeurs de la capacité du capteur à base de CeO₂-10%LiF augmente avec le taux d'humidité relative, en raison de l'adsorption des molécules d'eau à la surface.

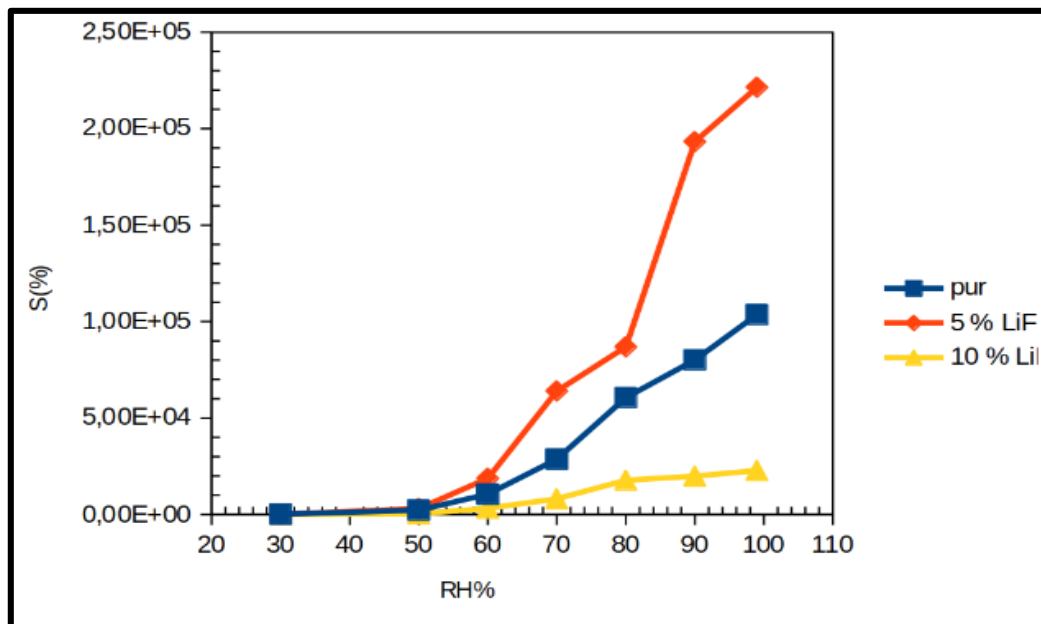


Figure II-5 : variations de la capacité en fonction d'Humidité Relative à la fréquence 100 Hz.

VI.3. Sensibilité des capteurs

La figure III.6 montre la variation de la sensibilité des capteurs en fonction de l'humidité (RH%) à 100Hz, lors du processus d'adsorption. La sensibilité est calculée à partir de la relation suivante [59,60] :

$$S = \left(\frac{C_{RH} - C_{10}}{C_{10}} \right) \times 100$$

Avec

C_{RH} : la capacité au taux d'humidité étudié

C_{RH10} : la capacité au taux d'humidité RH=10%.

Comme on peut constater sur la **figure III-6**, les capteurs montrent une augmentation de la sensibilité dans toute la plage d'humidité étudiée. Ce phénomène est dû à l'adsorption des molécules d'eau avec l'augmentation de RH% ce qui provoque une augmentation de la capacité des capteurs.

On remarque que le capteur à base de CeO_2 -5 % LiF présente une meilleure valeur de la sensibilité comparable à celle des autres échantillons (0% et 10 %), Ceci peut s'expliquer par l'augmentation de nombre de sites d'adsorption actifs. Par contre l'ajout de 10% LiF n'a aucune amélioration sur la variation de la sensibilité, et cela peut être attribué d'une part, au fait que les ions Li^+ sont insérés aux sites interstitiels et aux joints de grains [61]. D'autre part, à l'augmentation de la concentration des ions Li^+ dans la structure (l'excès de lithium) donc des changements dans la structure interne du matériau et de la surface active du matériau.

Ces résultats sont attendus d'après la diffraction des rayons X (compression de la maille) et les mesures de densité.

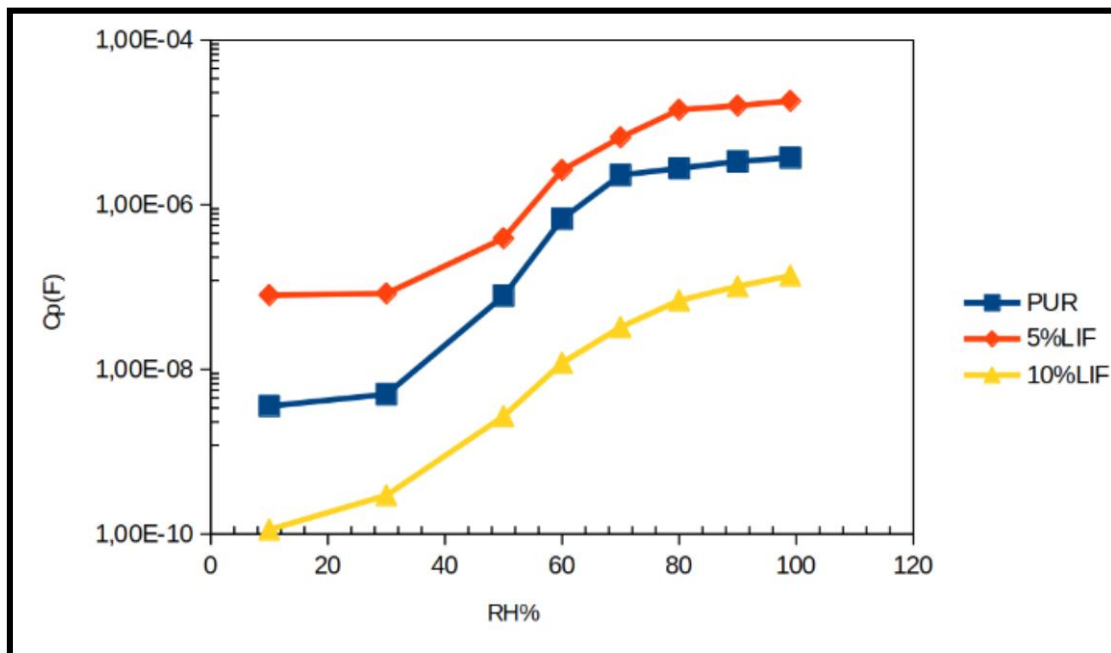


Figure III-6 : Variations de la sensibilité en fonction d'Humidité Relative à différents capteurs à 100 Hz.

Conclusion générale

Au cours de ce travail nous avons étudié l'influence des ajouts de LiF dans le CeO₂ en proportions massiques de 5 et 10% sur les propriétés structurales et électriques.

Les nanoparticules de compositions CeO₂-X% LiF avec X= 0-5 et 10% ont été synthétisées par voie solide, les céramiques ont été frittées à 1100°C pendant 4 heures.

La caractérisation par la spectroscopie TFIR a montré la présence de pic caractéristique de la liaison Ce-O aux environs de 574 cm⁻¹ et l'apparition de deux bandes aux environs de 466 et 532 cm⁻¹ qui sont attribuées aux groupements Ce-O-Ce formés à la suite de la réaction de condensation, ce qui permet de confirmer la formation de la structure fluorine de CeO₂.

L'analyse par diffraction des rayons X a montré la formation de phases pures et bien cristallisées de structure cubique de type fluorine, ce qui confirme l'incorporation des ions Li⁺ dans le réseau de CeO₂ pour former une solution solide, le déplacement des pics vers les angles élevés confirme ce résultat.

L'ajout de LiF dans la structure diminue la taille des grains.

Les mesures de densités par poussée d'Archimède, ont montrées une augmentation de la densité relative uniquement pour l'échantillon CeO₂ – 10 % LiF.

Les mesures de la capacité ont été effectuées à des taux d'humidité relative (RH) allant de 10 à 95%, à température ambiante. La variation de la capacité dans la gamme d'humidité considérée est plus importante à la fréquence de 100 Hz comparativement aux autres fréquences. Par conséquent, la fréquence de travail est fixée à 100 Hz.

En terme de sensibilité, les capteurs montrent une augmentation de la sensibilité dans toute la plage d'humidité étudiée. Il a été également noté, que l'ajout de 5% de LiF dans le CeO₂ pur améliore considérablement la réponse des capteurs, Par contre l'ajout de 10% LiF n'améliore pas les propriétés de détection d'humidité.

L'ensemble de résultats obtenus dans cette étude montre que la céramique CeO₂ – 5% LiF est la plus prometteuse en terme de matériau sensible à l'humidité.

Références Bibliographiques

- [1]. O. S. Wolfbeis, Fiber-optic chemical sensors and biosensors. *Analytical chemistry*, 78(12), 3859-3874(2006).
- [2]. BM. Kulwicki, Capteurs d'humidité. *Journal de l'American Ceramic Society*, 74 (4), 697-708 (1991).
- [3]. Q. Qi, Y. Feng, T. Zhang, X. Zheng, et G. Lu, Influence de la structure cristallographique sur les propriétés de détection d'humidité des nanofibres de TiO₂ dopées au KCl. *Capteurs et actionneurs B : Chimique*, 139 (2), 611-617 (2009).
- [4]. H. Hamouche, S. Makhlouf et M. Laghrouche, Étude et caractérisation des fibres kératinique obtenues par hydrolyse alcaline de la laine du mouton. *Matériaux Procédés et Environnement.*, 4, 16-20 (2016).
- [5]. J. Liu, M. Agarwal, K. Varahramyan, , Berney IV, ES et Hodo, WD. Microcapteur à base de polymère pour la mesure de l'humidité du sol. *Capteurs et actionneurs B : Chimique*, 129 (2), 599-604 (2008).
- [6]. F. Thema, E. Manikandan, M. Dhlamini and M. Maaza, "Green synthesis of ZnO nanoparticles via *Agathosma betulina* natural extract," *Materials Letters*, vol. 161, no. 1, pp. 124-127, (2015).
- [7]. Z. Chalane, « Mélange d'extrait d'ortie et sulfate d'argent : vers la synthèse des nanomatériaux à base d'argent et leurs activités biologiques ». Mémoire de master. Université de Tizi-Ouzou. (2017).
- [8]. S. Saitzek, « Système multifonctionnels à base de dioxyde de cérium nanostructuré : nanocomposites catalytiques CeO₂-CuO_x et bicouches CeO₂-VO₂ pour commutation en optoélectronique IR ». Thèse de doctorat. Université de Sud Toulon Var. (2005).
- [9]. Y. Cao, H. Luo, et D. Jia, « Synthèse à l'état solide à faible chauffage et excellentes propriétés de détection de gaz des nanoparticules α -Fe₂O₃ ». *Capteurs et actionneurs B : Chimique*, 176, 618-624. (2013).
- [10]. KJ. Sreeram, R. Indumathy, A. Rajaram, BU. Nair, et T. Ramasami, T, «Template synthesis of highly crystalline and monodisperse iron oxide pigments of nanosize », *Materials Research Bulletin*, 41(10): 1875-1881. (2006).
- [11]. M. David Nicolas, « Étude d'agrégats d'oxydes de terres rares ». Thèse de doctorat. Université Claude Bernard. (2007).
- [12]. Z. CHOUR, « Valorisation de terres rares à partir de plantes hyper accumulatrices ». Thèse de doctorat. Université de Lorraine. (2018).

Références Bibliographiques

- [13]. S. Deshpande, S. Patil, S.V.N.T. Kuchibhatla, S. Seal, *Applied Physics Letters*. 87, 133113. (2005).
- [14]. M. Mogensen, N. M. Sammes, G. A. Tompsett, «Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria». *Solid State Ionics*, vol. 129, no. 1–4, pp.63 – 94, (2000).
- [15]. U.S. Environmental Protection Agency, *Toxicological review of Cerium Oxide and Cerium Compounds*, vol.118, 35-55. (2009).
- [16]. F. Zhang, Q. Jin, S –W Chan. Nanoparticules de céria: taille, distribution de taille et forme. *Journal de physique appliquée*, 95 (8), 4319-4326. (2004).
- [17]. F. Chevire, F. Munoz, C. F. Baker, F. Tessier, O. Larcher, S. Boujday, C. ColbeauJustin, R. Marchand, UV absorption properties of ceria-modified compositions within the fluorite-type solid solution $\text{CeO}_2\text{-Y}_6\text{WO}_{12}$. *Journal of Solid State Chemistry*, 179 ,3184- 3190. (2006).
- [18]. H. -I. Chen, H. -Y Chang, Synthesis of nanocrystalline cerium oxide particles by the Precipitation method. *Ceramics International*, 31, 795-802. (2005).
- [19]. X. Lu, X. Li, F. Chen, C. Ni, Z. Chen. Synthèse hydrothermale du mésocristal prismatique CeO_2 . *Journal of Alloys and Compounds* 476, 958-962. (2009).
- [20]. M.MAACHE, « Elaboration de films minces d'oxydes semi-conducteurs par voie Sol-Gel. En vue d'application aux Optoélectroniques, capteurs et biomédicaux », Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider Biskra. (2014).
- [21]. H.P. Zhou, R. Si, W.G. Song, C.H. Yan. Synthèse générale et facile de nanocristaux en solution solide à base d'oxyde de cérium et leurs propriétés catalytiques. *Journal of Solid State Chemistry* 182,2475-2485. (2009).
- [22]. Y. Zhang, S. Anderson, M. Muhammed, *Applied Catalysis B* 6, p325-337. (1995).
- [23]. B. George, E. Suttie, A. Merlin and X. Deglise, *Polymer Degradation and Stability* 88 (2), 268-274. (2005).
- [24]. S. Yabe, T. Sato Oxyde de cérium pour les cosmétiques solaires. *Journal of Solid State Chemistry* 171 (1-2), 7-11. (2003).
- [25]. M. Flytzani-Stephanopoulos, T. Zhu, Y. Li. *Adv. Synth. Catal. Today* 62, 62, 145-158. (2000).
- [26]. RD. Robinson, JE. Spanier, F. Zhang, SW. Chan, et IP. Herman, Visible thermal emission from sub-band-gap laser excited cerium dioxide particles. *J Appl Phys*, 92 (4), 1936-1941. (2002).
- [27]. C. Hubert. *Le Journal de Physique* Vol (24), P. 543. (1963).

Références Bibliographiques

- [28]. F. Sella, X. Moghrabi. La fabrication des écrans à cristaux liquides à matrice active : l'amélioration visent à diminuer les couts pour prendre les grands formats accessibles un public plus large, Ecole des mines d'Alibi. (2002).
- [29]. T. Cherifa, « Etude, simulation électrothermique d'un micro capteur de gaz à base d'oxyde semi-conducteur ». Mémoire de Magister. Université M'hamed Bougara- Boumerdes. (2010).
- [30]. N. M. White and J. D. Turner. Thick film sensors: past, present and future Measur. Sci. Technol, 8 : pp.1-20 (1997).
- [31]. S. Kouda, « Conception D'un Capteur D'Humidité Intelligent » Mémoire de Magister., Université de Batna. (2008).
- [32]. I. Bord, « Etude d'un capteur capacitif différentiel pour la détection de pluie ». Thèse de doctorat. Université de Bordeaux 1. (2006).
- [33]. E. Laurent, « Matériaux mésomorphoses à empreinte moléculaire pour le développement d'un capteur de pesticides ». Thèse de doctorat, Université Toulouse III. (2008).
- [34]. W. Ludurczak. « Capteur d'humidité en Si poreux pour la fiabilité des systèmes en colis ». Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1, (2008).
- [35]. Z. Chen and C. Lu, Humidity Sensors : A Review of Materials and Mechanisms, Sens. Letts. 3 (4) 274-295. (2005).
- [36]. Y. Sakai, Y. Sadaoka, M. Matsuguchi. Humidity sensors based on polymer thin films. Sensors and Actuators B: Chemical, 35(1-3), 85-90. (1996).
- [37]. A. Chaouchi, Recherche de formulations diélectriques compatibles avec un cofrittage argent (Doctoral dissertation, Caen). (2007).
- [38]. G. Cizeron, "Le frittage sous son aspect physico-chimique" paru dans : Extrait de l'industrie céramique. (1968-1971-1972-1973).
- [39]. D. Bernache Assolant (coordonnateur) « Chimie physique du frittage », Edition Hermès, collection London, ISBN2-86601-343-3. (1993).
- [40]. L.A. Chick, L.R. Pederson, G.D. Maupin, J.L.Bates, L.E.Thomas et G.J. Exarhos, Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders, Mater.Lett. vol. 10, p.6-12. (1990).
- [41]. S. El Messki, Etude des mécanismes d'oxydation des alliages FeCrAl et de l'acier AISI 316L à haute température (700-1300° C). Influence du mode d'introduction du lanthane et du Cerium. Protection par des couches d'oxydes thermiques contre la corrosion aqueuse. Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II. (2007).

Références Bibliographiques

- [42]. N. Kouidri, « Contribution à l'étude de couches minces d'oxydes transparents conducteurs à base de zinc et cobalt par spray pneumatique », Thèse de Doctorat, université Mohamed khider-biskra, (2019).
- [43]. S. Makhloufi, « Elaboration et propriétés physicochimiques des oxydes $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ». Thèse de Doctorat, université Mohamed khider-biskra, (2016).
- [44]. D. Mitoraj, A. Jańczyk, M. Strus, H. Kisch, G. Stochel, P.B. Heczko, W. Macyk, Visible light inactivation of bacteria and fungi by modified titanium dioxide, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 642-648, 6 (2007).
- [45]. J. E. Bauerle, Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 30(12) 2657-2670, (1969).
- [46]. J. Ross. Mac Donald-(John Wiley&sons) "Impedance spectroscopy", New York (1987).
- [47]. J. Ross Macdonald, Impedance spectroscopy, *Annals of Biomedical Engineering*, Vol. 20 ,289-305, (1992).
- [48]. A. M. El-Sayed and S. M. Yakout, Highly Sensing Properties Sensors Based On Ce-Doped ZnO and SnO₂ Nanoparticles to Ethanol Gas, Vol. 2016, Article ID 690025, 14 pages (2016).
- [49]. SN. Narang, , ND. Patel, et VB. Kartha, "Etudes spectrales infrarouge et Raman et modes normaux de l' α -Bi₂O₃". *Journal de structure moléculaire*, 327 (2-3), 221-235. (1994).
- [50]. M.A. Lephoto, O.M. Ntwaeaborwa, S. S. Pitale, H.C. Swart, J.R. Botha, B.M. Mothudi Synthesis and characterization of BaAl₂O₄: Eu²⁺ co-doped with different rare earth ions, *Physica B* 407 (2012) 1603–1606.
- [51]. M. L. Dos Santos, R. C. Lima, C. S. Riccardi, R. L. Tranquilin, P. R. Bueno, J. A. Varela, E. Longo, "Preparation and characterization of ceria nanospheres by microwave-hydrothermal method", *Journal of Materials Letters* (62) 4509-4511, (2008).
- [52]. B. Matovic, Z. Dohcevic-Mitrovic, M. Radovic, Z. Brankovic, G. Brankovic, S. Boskovic, Z.V. Popovic, "Synthesis and characterization of ceria based nanometric powders", *Journal of Power Sources* (**193**) 146–149, (2009).
- [53]. Ahmad Umar, Tubia Almasa, Ahmed A. Ibrahima, Rajesh Kumar, M.S. AlAssiri,,S. Baskoutas, M. Shaheer Akhtar. *Journal Electroanalytica Chemistry* 19 March (2020).
- [54]. Junqiang Wang, Zhijie Li a, Sa Zhanga, Shengnan Yana, Baobao Caob, Zhiguo Wang, Yongqing Fuc « Enhanced NH₃ gas-sensing performance of silica modified CeO₂ nanostructure based sensors » *Sensors and Actuators B* 255 ,862–870(2018).
- [55]. Joint Committee for Powder Diffraction File, JCPDS-ICDD, Swarthmore, P. A, U.S.A. (1994).

Références Bibliographiques

- [56]. K. Youngdeuk, J. Bongbu, L. Hunkee, K. Hyejin, L. Kunhong, P. Hyunchul, “Capacitive humidity sensor design based on anodic aluminum oxide”, *Sensors and Actuators B*, vol. 141, p. 441–446(2009).
- [57]. Pi-Guey Su, Wen-Yuan Tsai, “Humidity sensing and electrical properties of a composite material of nano-sized SiO₂ and poly (2-acrylamido-2-methylpropane sulfonate)”, *Sensors and Actuators B*, vol. 100, p. 417–422(2004).
- [58]. Jing Wang, Kaihe Shi, Lihua Chen, Xiaojun Zhang, “Study of polymer humidity sensor array on silicon wafer”, *Journal of Materials Science*, vol. 39, p. 3155 – 3157(2004).
- [59]. M. Pan, J. Sheng, J. Liu, Z. Shi, L. Jiu, Design and verification of humidity sensors based on magnesium oxide microarc oxidation film layers. *Sensors* 20(6), p. 1736, (2020).
- [60]. F. Tudorache, I. Petrila, K. Popa, A.M. Catargiu, Electrical properties and humidity sensor characteristics of lead hydroxyapatite material. *Appl. Surf. Sci*, vol. 303, p.175–179, (2014).
- [61]. A. Boutas et N. Bousbia, « Synthèse et caractérisation de nanoparticules de CeO₂ dopé à l'yttrium ». Mémoire de master. Université de Jijel. (2022).

Résumé :

Notre travail est consacré à la synthèse par voie solide des nanoparticules de compositions $\text{CeO}_2\text{-X\% LiF}$ avec $X= 0\text{-}5$ et 10% , ainsi que sur l'analyse de leurs propriétés structurales et électriques. Les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge ont confirmé la formation de la structure fluorine de CeO_2 . L'analyse par diffraction x a montré que l'ajout de LiF dans la structure entraîne une diminution de la taille des grains. Les résultats obtenus par la caractérisation électrique par spectroscopie d'impédance des capteurs à base de CeO_2 et de $\text{CeO}_2\text{-X\%LiF}$ ont montré que l'incorporation de 5% de LiF dans le CeO_2 pur améliore significativement la réponse des capteurs. En conséquence, la céramique $\text{CeO}_2\text{-}5\%\text{LiF}$ apparaît comme le matériau le plus prometteur en termes de sensibilité.

Mots clés : $\text{CeO}_2\text{-X\%LiF}$, Synthèse sol-gel, capteur d'humidité, spectroscopie d'impédance.

Abstract:

Our work is devoted to the synthesis of nanoparticles with compositions of $\text{CeO}_2\text{-X\% LiF}$ with $X= 0\text{-}5$ and 10% , and to the analysis of their structural and electrical properties. The results obtained by infrared spectroscopy confirmed the formation of the CeO_2 fluorine structure. The results obtained from the electrical characterisation by impedance spectroscopy of CeO_2 and $\text{CeO}_2\text{-X\%LiF}$ based sensors showed that the incorporation of 5% LiF in pure CeO_2 significantly improves the response of the sensors. As a result, $\text{CeO}_2\text{-}5\%\text{LiF}$ ceramic appears to be the most promising material in terms of sensitivity.

Key words: CeO_2 , fluorine structure, $\text{CeO}_2\text{-X\%LiF}$ composite, sol-gel synthesis, humidity sensor, impedance spectroscopy.