

N° d'ordre :
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



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

THEME

**Élaboration de capteurs d'humidité à base de composites
Hydroxyapatite synthétique /fibres de carbone et
Hydroxyapatite synthétique /ZnO.**

Présenté par :

M^{lle} AIT TAOUIT Kheloudja et M^{lle} SI FODIL Cylia

Soutenu, le 01/10/2022, devant le Jury composé de :

M^f CHAOUCHI	Ahcène	Professeur	UMMTO	PRESIDENT
M^{me} AMAOUZ	Nouara	Professeur	UMMTO	ENCADREURE
M^{me} KHETAOUI	Lamia	Doctorante	UMMTO	CO-ENCADREUR
M^{me} DOUANI	Rachida	MCA	UMMTO	EXAMINATRICE
M^{me} SAIDI	Malika	MCB	UMMTO	EXAMINATRICE

Remerciements

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

Nous remercions M^r CHAOUCHI Ahcène, Directeur du Laboratoire LCAGC, de nous avoir offert l'opportunité de réaliser ce travail de mémoire de fin d'étude au sein de laboratoire de recherche. Nous le remercions aussi pour nous avoir honoré de sa présence en acceptant de présider le jury de notre soutenance avec le professionnalisme et la gentillesse qui le caractérisent.

Nous tenons à témoigner toute notre reconnaissance à M^{me} LAMRANI AMAOUZ Nouara, professeur à la faculté des sciences de l'Université de MOULOUD Mammeri de Tizi-Ouzou et M^{me} KHETAOUI Lamia Doctorante, au laboratoire de chimie appliquée et génie chimique de l'UMMTO, pour leur encadrement et leur accompagnement durant notre travail. Leurs conseils et leurs critiques objectives nous ont permis de nous remettre continuellement en question pour aller de l'avant.

Nous remercions chaleureusement M^{me} Douani Rachida, Maître de conférences à la faculté des Sciences à l'UMMTO, de nous avoir honoré par sa présence et d'avoir accepté de juger notre travail.

Nous remercions vivement M^{me} SAIDI Malika, Maître de conférences à la faculté des sciences à l'UMMTO, d'avoir accepté de juger notre travail.

*Mes remerciements vont également à toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail au niveau du Laboratoire **LCAGC**.*

Merci à tous nos enseignants pour les connaissances qu'ils nous ont transmises.

A tous ceux qui ont contribué à notre formation de près ou de loin.

Dédicaces

Je dédie humblement ce travail

A la mémoire de mes grands-parents maternels et paternels

A mes chers parents,

Aucune dédicace ne saurait exprimer à sa juste valeur, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon éducation, mon instruction et mon bien être.

Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices, bien que je ne vous en acquitterai jamais assez. Puisse Dieu, le très haut, vous accorde santé, bonheur et longue vie et faire en sorte que jamais je ne vous déçoive

A mes chères sœurs Houda et Fatima, A mon cher oncle El Khouas et sa femme Rosa, A mon cher oncle Arezki et sa femme Noura, A mon cher oncle Tahar, A mon cher cousin Zouhir et sa femme Mélissa

A ma chère tante Malika

Pour leur dévouement, leur compréhension, leurs encouragements, leur soutien et leurs conseils durant tout le long de mes études

A une personne exceptionnelle dans ma vie pour son encouragement, son soutien et sa patience sans limite, ainsi que toute sa famille.

A mon cher ami et frère Aghiles et toute sa famille

A mes chers petits cousins, HARRY, IZAC, ENZO. Puisse Dieu vous garder, éclairer votre route et vous aider à réaliser à votre tour vos vœux les plus chers

A ma chère amie et binôme Nounoudj

A tous ceux qui, de loin et de près, ont contribué à la réalisation de ce travail.

Merci

CYLIA

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à

*A mes chers parents, à ma chère tante Hamama, qui ont toujours souhaité
ma réussite.*

*Je les remercie de tout cœur pour leurs soutiens et leurs sincères prières,
qui ont toujours été la source de joie et de bonheur.*

*A mes Grands-parents qui sont pour moi une fierté et une source
d'inspiration*

*A mes frères Lyes, Yanis, Amokrane et mes sœurs Titem, Holly et Melissa
mes exemples,*

Qui n'ont jamais cessé de m'encourager et de me prodiguer des conseils.

*A la mémoire de mon oncle El Khouas disparu trop tôt, que son âme
repose en paix.*

A mes petites nièces Tiziri, Léane, Kenza

A mes chers cousins, cousines et à toute ma famille.

*A une personne très chère dans ma vie qui m'a toujours soutenu tout au
long de mon chemin je la remercie pour sa patience aussi*

A Cylia, chère amie avant d'être binôme.

A tous mes amis

Merci

NOUNOUDJ

INTRODUCTION GENERALE	01
CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	
I-GENERALITES SUR LES CAPTEURS D'HUMIDITE.....	03
I-1-Définition et principe de fonctionnement d'un capteur.....	03
I-2-Caractéristiques d'un capteur d'humidité.....	03
I-3-Constituants d'un capteur d'humidité	04
I-4-Différents types de capteurs d'humidité.....	06
II-MATERIAUX.....	06
II-1-Définition.....	06
II-2-Matériaux composites.....	07
II-3-Fibres de Carbone.....	09
II-4-Oxyde de Zinc (ZnO).....	10
II-5-Hydroxyapatite	11
II-6-Propriétés de l'hydroxyapatite (HAp).....	11
III-METHODE DE SYNTHÈSE DE L'HAp.....	14
IV-DOMAINES D'APPLICATION DE L'HYDROXYAPATITE.....	14
 CHAPITRE II : SHYNTHESE DES POUDRES ET TECHNIQUES DE CARACTERISTION	
I-SYNTÈSE DES POUDRES COMPOSITES.....	16
I-1-Synthèse de l'hydroxyapatite par le procédé sol-gel.....	16
I-2-Préparation des charges.....	16
I-3-Elaboration des composites.....	18
II-TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION.....	19
II-1-Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	19
II-2-Microscopie électronique à balayage MEB.....	20
II-3-Mesure de la surface spécifique par la méthode de BET.....	20
II-4- Spectroscopie d'impédance.....	21
III-PRÉPARATION DES CAPTEURS D'HUMIDITÉ.....	22
III-1- Réalisation des structures électroniques.....	22
III-2-Dépôt de la couche sensible	24

III-3- Solutions salines.....	26
-------------------------------	----

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

I-CARACTERISATIONS TEXTURALES.....	27
I-1-Analyse de la morphologie des poudres par MEB.....	27
I-2-Analyse de la texture des poudres par la technique BET.....	28
II-CARACTERISATION STRUCTURALE PAR FTIR.....	29
III-ETUDE DES PROPRIETES DE DETECTION DE L'HUMIDITE.....	30
III-1-Variation de la capacité C_p en fonction de RH% à différentes fréquences.....	30
III-2-Variation de l'impédance Z en fonction de RH% à différentes fréquences.....	32
III-3-La variation de la capacité C_p en fonction de RH% à 100Hz.....	33
III-4-L'hystérésis.....	34
III-5-La sensibilité	36

CONCLUSION GENERALE	39
----------------------------	----

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

INTRODUCTION GENERALE

L'humidité est une grandeur physique aussi importante que la pression et la température. Elle peut influencer considérablement les propriétés physiques, chimiques et mécaniques des matériaux naturels ou artificiels. En effet, la détection et le contrôle du taux d'humidité sont importants dans de nombreux domaines. Pour ces raisons, au cours de la dernière décennie, le capteur d'humidité, en tant que capteur chimique important, a attiré une attention considérable en raison de ses applications pratiques dans les domaines industriel, agricole, météorologique, médical et aéronautique [1-2].

La conception et la fabrication des capteurs d'humidité sont l'un des domaines de recherche les plus actifs [3]. Pour cela, de nombreux efforts scientifiques et technologiques ont été consacrés à l'amélioration des propriétés de détection d'humidité telles que : la sensibilité élevée, la réponse linéaire et rapide et la stabilité à long terme [4-6]. L'évolution de ces propriétés, d'une façon globale, s'appuie sur les performances des matériaux qui constituent le capteur d'humidité. Ce dernier est destiné à fonctionner dans des plages d'humidité et /ou de température relativement étroites. Plusieurs matériaux étudiés, présentent de bonnes caractéristiques dans certaines conditions mais également des limitations extérieures.

Avec le développement de la nanotechnologie, un impact majeur sur la science des matériaux a été remarqué. La production de nanomatériaux a suscité une attention considérable pour l'adsorption, la catalyse et les applications capteurs, en particulier lorsqu'il s'agit de biomatériaux, des composites et des biocomposites [7].

Récemment, la combinaison d'hydroxyapatite biocéramique [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HAp] a fait l'objet d'une attention considérable en tant que capteur de gaz en raison de ses propriétés [8-9]. En outre l'hydroxyapatite possède de nombreux groupes fonctionnels hydroxyle, qui constituent un bon site actif d'adsorption. Elle présente aussi une bonne stabilité thermique, d'excellentes propriétés mécaniques et une résistance chimique exceptionnelle [10]. Ces propriétés font de ce matériau un candidat potentiel en tant que biomatériau, pour des applications comme capteur d'humidité. Cependant, le problème majeur des capteurs d'humidité à base de HAp est la faible sensibilité et le temps de réponse élevé [11]. Ces problèmes peuvent être remédiés en incorporant des charges comme des fibres de carbone ou des oxydes métalliques pour augmenter les surfaces d'échanges et la réactivité des HAp.

L'objectif de cette étude, est l'amélioration des performances de détection d'humidité de l'hydroxyapatite synthétique « SHAp » par l'ajout des particules d'oxyde de zinc et des fibres de carbone.

Pour ce faire, ce manuscrit est scindé en trois chapitres :

- ❖ Le premier chapitre sera une synthèse bibliographique, qui décrit les capteurs plus exactement, les capteurs d'humidité, les matériaux et les matériaux composites, suivie une description des renforts utilisés dans ce travail, à savoir l'oxyde de zinc et les fibres de carbone. On finit le chapitre par une description de la matrice d'hydroxyapatite HAp, ses propriétés, ses applications et les différentes méthodes de synthèse des HAp.
- ❖ Dans le deuxième chapitre, on présentera le protocole de synthèse de la poudre ZnO ainsi que l'élaboration des composites SHAp –ZnO et SHAp-Fibre de Carbone. Ensuite on décrira en détail la conception des capteurs d'humidité, la réalisation des structures électroniques spirales aux dépôts de la couche sensible. On terminera le chapitre, par donner un rappel sur les techniques de caractérisations utilisées dans cette étude.
- ❖ Le troisième chapitre sera consacré par la présentation et l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus.

On clôturera cette étude par une conclusion générale.

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

Dans ce chapitre nous présenterons un aperçu sur les capteurs, plus précisément les capteurs d'humidités, les matériaux et les composites en se basant sur les fibres de carbone et l'oxyde de zinc. Nous le clôturerons par la présentation de la matière d'hydroxyapatite.

I- GENERALITES SUR LES CAPTEURS D'HUMIDITE

Le taux d'humidité et la température comptent parmi les grandeurs physiques les plus fréquemment mesurées. Ces deux paramètres influencent fortement sur le fonctionnement des systèmes [12]. La miniaturisation des dispositifs a généralisé l'utilisation des capteurs dans divers domaines. Les champs d'application comprennent l'industrie gazière, le domaine pharmaceutique et médical, l'agroalimentaire, l'agriculture, la biotechnologie et le confort domestique, ect.... [13-15].

I-1-Définition et principe de fonctionnement d'un capteur

Un capteur est un organe ou dispositif de prélèvement d'informations qui élabore, à partir d'une grandeur physique, chimique ou biologique (information entrante) une autre grandeur électrique (tension ou courant) représentative de la grandeur prélevée et utilisable à des fins de mesure [16-17]. Ils sont largement utilisés dans la vie quotidienne ; on cite les capteurs sonores, les capteurs de gaz, les capteurs d'humidité...etc.

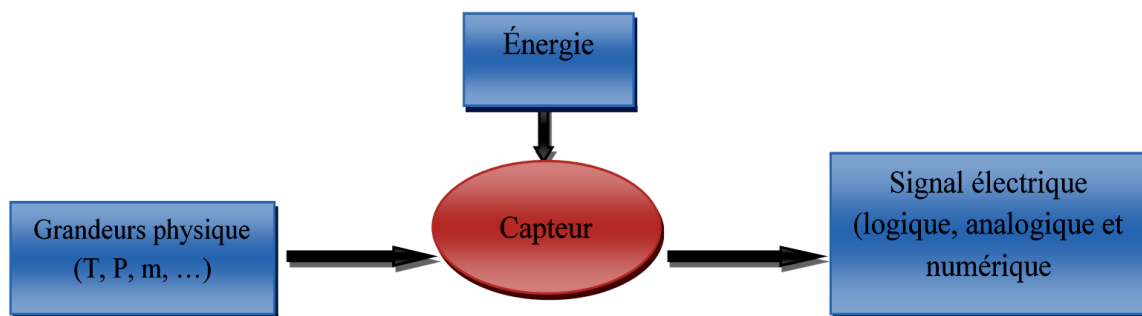


Figure I-1 : Schéma représentatif d'un capteur.

Le principe de fonctionnement d'un capteur d'humidité repose, sur la variation de l'impédance électrique, la résistance ou la capacité due à l'adsorption des molécules d'eau à la surface de la couche sensible.

I-2-Caractéristiques d'un capteur d'humidité

Les caractéristiques essentielles pour évaluer la performance d'un capteur d'humidité sont :

- **La sensibilité** : Elle traduit l'évolution de la réponse du capteur en fonction de la variation du mesurande.

- **L'hystérésis** : C'est une caractéristique importante qui est utilisée pour déterminer la stabilité et la fiabilité d'un capteur. Le phénomène d'hystérésis est lié généralement au type d'adsorption (physisorption ou chimisorption) des molécules d'eau à la surface de la couche sensible et aussi à leur condensation capillaire dans les pores présents dans le film.
- **Le temps de réponse** : Il exprime le temps nécessaire que met la valeur de sortie du capteur pour se stabiliser lorsque les conditions de mesure varient brutalement d'un état à un autre. Le temps de réponse est pris entre 10 et 90% de la valeur stabilisée.
- **Le temps de recouvrement** : C'est l'opposé du temps de réponse, il correspond à la durée mise par le capteur pour revenir à son état d'origine.
- **La réponse d'humidité** : C'est la variation de la capacité (impédance) par rapport aux valeurs d'humidité relative, à la température ambiante.
- **Précision**: Aptitude du capteur à donner une mesure proche de la valeur vraie.
- **Étendue de mesure**: Valeurs extrêmes (limite supérieure et limite inférieure) pouvant être mesurée par le capteur [18].

I-3- Constituants d'un capteur d'humidité

Les capteurs d'humidité sont généralement constitués d'un transducteur et d'une couche sensible dite corps d'épreuve sur laquelle sont déposées des électrodes de différentes structures géométriques.

a- Electrode

L'électrode est la partie d'une chaîne de mesure qui transforme une variation physique mesurée en un signal électrique.

b- La couche sensible (le corps d'épreuve)

C'est un élément qui réagit sélectivement aux variations de la grandeur à mesurer. La morphologie de la couche sensible joue un rôle très important sur la réponse et la sensibilité des capteurs d'humidité. La surface d'interaction entre l'humidité relative et le matériau hôte est caractérisée par sa surface spécifique. En effet, plus cette surface est importante, plus le signal résultant de l'interaction sera intense. Comme par exemple dans le cas des matériaux

poreux, les molécules peuvent pénétrer dans le volume grâce à la présence des pores. Ce comportement conduit à une capacité d'adsorption meilleure [19].

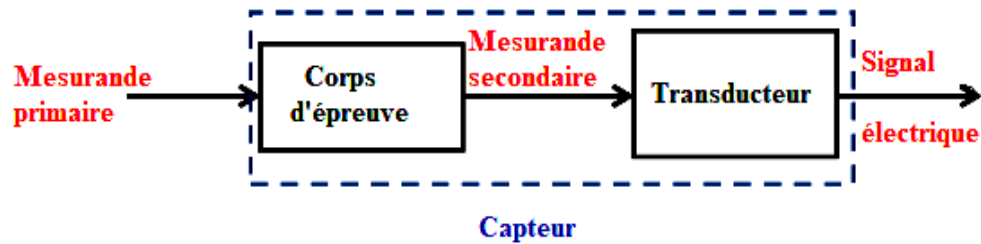


Figure I-2 : Constituants d'un capteur

c- La géométrie des électrodes

Les électrodes permettent d'établir un contact électrique avec la couche sensible afin de mesurer sa conductivité (ou sa résistivité). Elles permettent la conduction des charges du matériau vers le circuit qui récupère le signal. La géométrie des électrodes détermine les lignes de courant (les chemins possibles pour les porteurs) dans le matériau.

La géométrie des électrodes a une influence importante sur la sensibilité et la sélectivité du capteur. On distingue des électrodes coplanaires à forme interdigitées et des électrodes à forme spirales.

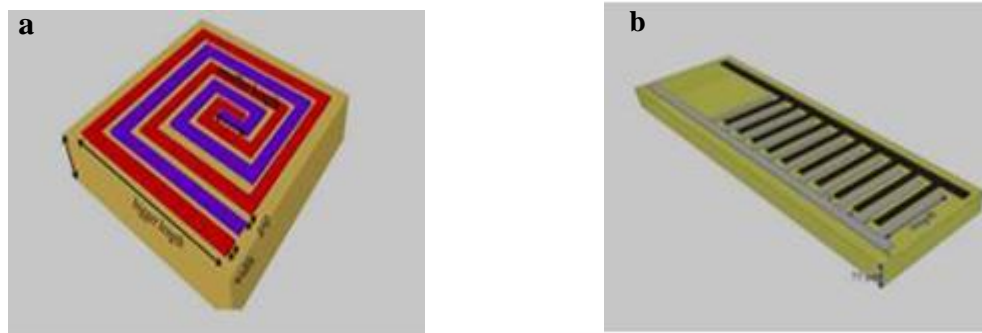


Figure I-3 : Photos des électrodes a)spirale- b) interdigitée.

Les électrodes coplanaires sont largement utilisées en raison de leur simplicité de fabrication et de leur facilité d'intégration avec d'autres circuits. Elles permettent également de maximiser la surface de détection en contact direct avec l'environnement à caractériser [20].

I-4- Différents types de capteurs d'humidité

Le capteur d'humidité en tant que capteur chimique, permet comme son nom l'indique, de mesurer l'humidité relative à la température ambiante. Il est souvent nécessaire dans de nombreux domaines industriels, agricole, météorologique et médical, de connaître et de réguler le taux d'humidité de l'air [21].

Parmi les différents types de capteurs d'humidité, on cite les capteurs d'humidité capacitifs et résistifs qui sont largement utilisés.

a) Capteurs d'humidité capacitifs

Le principe de détection d'un capteur d'humidité capacitif est basé sur la mesure des constants diélectriques de la couche sensible, qui varie avec l'adsorption des molécules d'eau à sa surface. Cette variation induit une variation de la capacité qui est directement mesurable.

b) Capteurs d'humidité résistifs

Les capteurs résistifs (ou humidistance) sont parmi les types de capteurs d'humidité les plus développés. Leurs structures sont souvent comparables aux sondes capacitives Ils ont reçu beaucoup d'attention grâce à leurs nombreux avantages tels que ; la grande sensibilité, la réponse rapide, la préparation facile et le faible coût. Ils sont basés sur le changement d'impédance d'une couche sensible après adsorption des molécules de vapeur d'eau à sa surface. La plus grande part des capteurs résistifs sont constitués d'une céramique comme couche sensible [22].

Avec le développement de la nanotechnologie, un impact majeur sur la science des matériaux a été remarqué. La production de nanomatériaux a suscité une attention considérable pour l'adsorption, la catalyse et les applications microélectroniques, en particulier lorsqu'il s'agit de biomatériaux les composites .Récemment des capteurs d'humidité à base de nanofibres composites ZnO/TiO₂ avec une sensibilité élevée et une vitesse de réponse / récupération rapide ont été développés [23]

II- MATERIAUX

II-1-Définition

Un matériau est une matière ou produit d'origine naturelle ou artificielle que l'homme utilise pour fabriquer des objets. Les matériaux d'origine naturelles peuvent être des minéraux (roche) ou matières organiques (végétale, animale). Les matériaux d'origine artificielle sont

synthétisés par l'homme pour créer de nouveaux matériaux en utilisant des matières premières naturelles ou asymétrique [24]. Ces matériaux se regroupent en quatre grandes familles comme le montre la **figure I-4**.

Dans cette étude, nous nous intéressons aux matériaux composites comme couche sensible dans la conception des capteurs d'humidité. La couche sensible est l'hydroxyapatite /fibres de carbones et hydroxyapatite /oxyde de zinc.

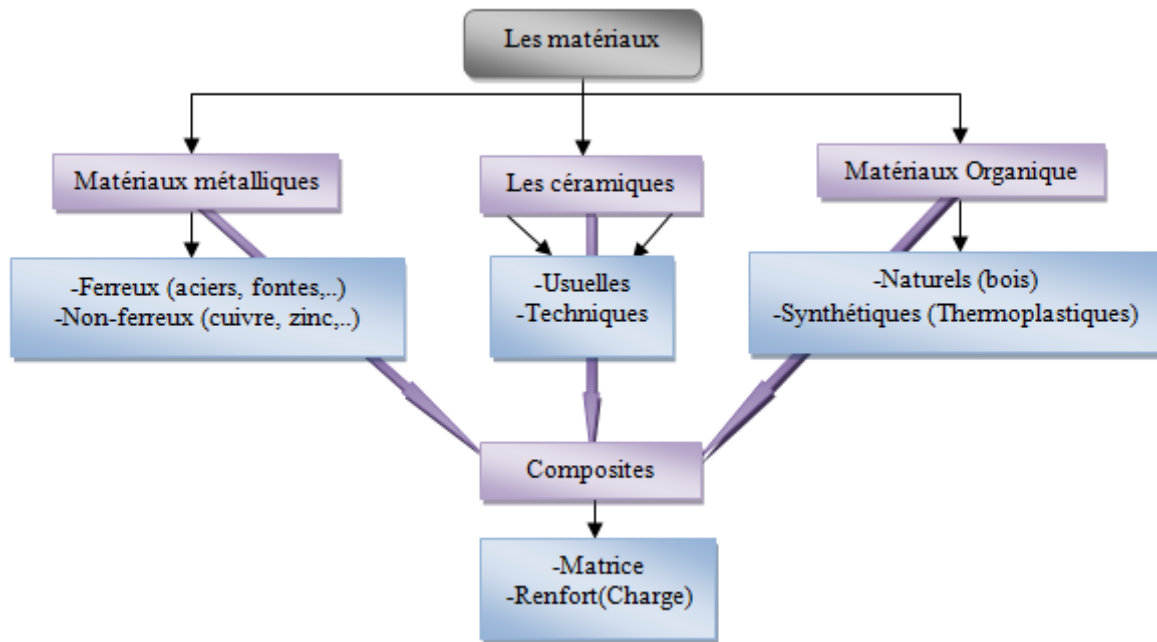


Figure I-4 : Les principales familles des matériaux.

II-2-Matériaux composites

a) Définition

Un matériau est dit composite lorsqu'il est constitué d'au moins deux phases, dont l'une est généralement, une phase continue qui représente la matrice ; et l'autre qui constitue les charges dispersées à l'intérieur de cette matrice .Le matériau composite combine les avantages en termes de propriétés de chacun de ses constituants, pris indépendamment tout en minimisant leurs inconvénients [25].

Une autre catégorie de matériaux composites entre en compétition avec les matériaux composites classiques ; il s'agit des matériaux biocomposites dont l'un de ses constituants au moins, renfort ou matrice, est issue de ressources renouvelables (naturelle) [26].

b- Constituants d'un composite

- ✚ **Matrice :** C'est la phase majoritaire dans un composite. Elle est indispensable à la liaison des divers éléments constitutifs. Le choix de la matrice dépend de l'utilisation à laquelle est destinée le composite [27].
- ✚ **Charge :** Les charges sont généralement des substances solides, organiques ou inorganiques, dispersées dans une matrice sous forme de poudres ou de fibres ; destinées à modifier de manière sensible les propriétés mécaniques, électriques ou thermiques [28].
- ✚ **Renfort :** C'est l'élément noyé dans la matrice. Les renforts assurent les propriétés mécaniques du composite. Ils peuvent avoir plusieurs géométries comme les fibres longues, les fibres courtes et les particules.

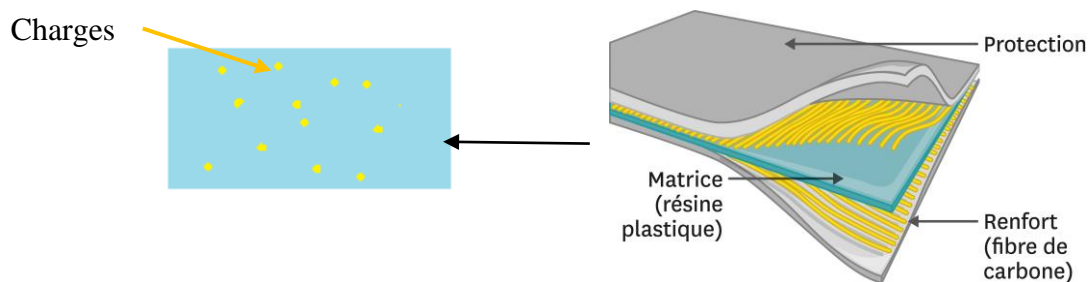


Figure I-5 : Matériau composite

- ✚ **Interface charge /matrice :** Pour assurer une bonne cohésion dans le composite, la création d'une interface entre la matrice et la charge (le renfort) est donc nécessaire par une dispersion uniforme de nanoparticules dans la matrice. Les propriétés finales de ces matériaux dépendent des propriétés propres des composants et de l'interface créée.

Pour des matériaux comme les polymères un traitement de surface peut être effectué pour augmenter l'adhérence et pallier le manque d'affinité des charges chimiquement inertes [28].

II-3-Fibres de Carbone

La fibre de carbone est un matériau dont la teneur en carbone est très élevée (supérieure à 90 % en masse). Au niveau atomique, une fibre est composée de feuillets de carbone polyaromatique empilés selon une structure qui peut être très proche de celle du graphite

Figure I.6. les liaisons carbone – carbone d’une couche peuvent être covalentes, métalliques ou encore de type π - π . Les liaisons entre les couches sont de type Van Der Waals [29].

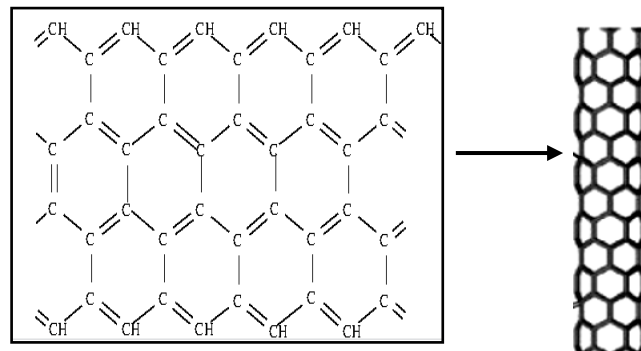


Figure I-6 : Structure chimique de fibre de carbone.

Les fibres de carbone sont caractérisées par de fortes propriétés mécaniques; une résistance pouvant atteindre entre 200 et 300 GPa ; une faible densité (1.7 à 1.9), une bonne stabilité thermique et chimique et une bonne conductivité thermique et électrique.

Grâce à ces caractéristiques, les fibres de carbonées sont utilisées dans de nombreux composites dans différents domaines tel que l’industrie aéronautique et spatiale, les sports mécaniques, domaine médicale, etc..... [30].

Les fibres de carbone sont constituées de molécules non polaires, autrement dit la surface des fibres de carbone est hydrophobe et ce caractère provient du processus de fabrication qui consiste l’étape de carbonisation à haute température [31]. La figure ci- dessus représente micrographies MEB de fibres de carbone.

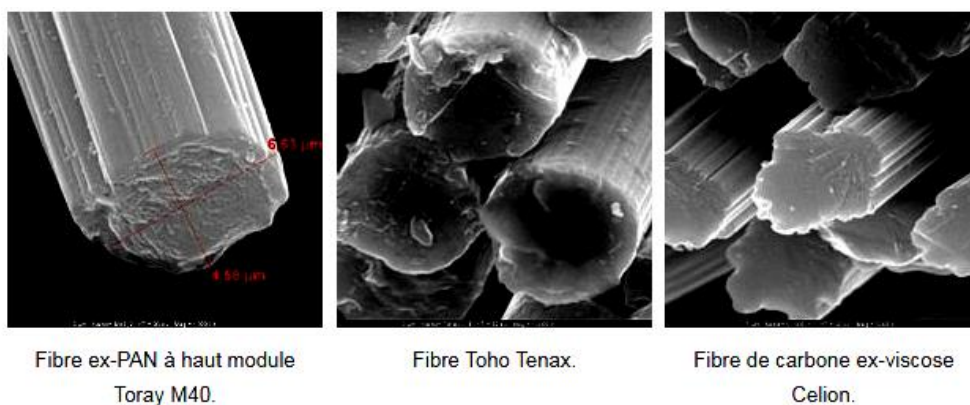


Figure I-7 : Micrographie MEB de fibres de carbone.

II-4-Oxyde de Zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc est un composé chimique de formule « ZnO ». Il se présente généralement sous forme de poudre inodore, de couleur blanche, appelée « zinc blanc » ou « blanc de zinc » non soluble dans l'eau. Ce solide est utilisé dans de nombreuses applications. Telles que la fabrication de verres, de céramiques, et il rentre dans la composition d'aliments et des crèmes solaires. Il est présent dans la nature sous forme de zincite minéral comportant souvent du manganèse et ayant une coloration jaune à rouge de ce fait.

a) Structure cristallographique de ZnO

Oxyde de zinc existe sous trois formes cristallographiques : la forme cubique, la forme blende et la forme hexagonale dont la densité est de 5.6g/cm^3 [32]. Dans les conditions standards, la structure hexagonale **Fig. I-8**, est la plus stable thermodynamiquement. Elle appartient au groupe d'espace P63mc dont les paramètres de maille **a** et **c** sont respectivement 0,325 nm et 0,521 nm.

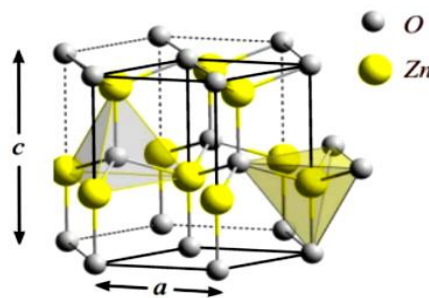


Figure I-8 : Structure cristalline Wurtzite.

b) Propriétés physiques

Le ZnO est un semi-conducteur à gap direct. Les états **2p** de l'oxygène forment la bande de valence et les états **4s** du zinc constituent la bande de conduction du semi-conducteur ZnO. Sa conductivité électrique naturelle est de type **n** qui est due à la présence des défauts intrinsèques [33]. Oxyde de Zinc est un matériau transparent dans le domaine du visible grâce à son large gap (3.37eV à température ambiante), ce qui lui permet d'être classé parmi les oxydes transparents conducteurs « TCO ». Le ZnO est un excellent catalyseur de réactions d'oxydation, de déshydrogénation et de désulfuration.

II-5-HYDROXYAPATITE

L'hydroxyapatite (notée HAp, ou Ca-HAp) est un composant inorganique qui est important en biologie et en chimie [34]. Premier constituant minéral de l'os (50 % de la masse osseuse), l'email dentaire, les tissus et la peau. Ces derniers présentent une relation biocompatible avec l'hydroxyapatite.

L'hydroxyapatite naturelle conduit à des recherches pour l'utilisation et l'application biomédicale. La source de l'apatite peut être biologique comme l'œuf, coquillages, coquilles et minéraux comme les roches de phosphates.



Figure I-9 : Poudre d'hydroxyapatite.

II-6-PROPRIETES DE L'HYDROXYAPATITE (HAp)

a-Propriétés structurelles de HAp

De manière générale, les hydroxyapatites constituent une famille de composés ioniques décrite par la formule chimique $M_{10}(XO_4)_6(Y)_2$ dans laquelle M est un métal bivalent (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} ...), XO_4 un anion trivalent (PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} ...) et Y un anion monovalent (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- ...). La figure I. 10 représente la maille élémentaire.

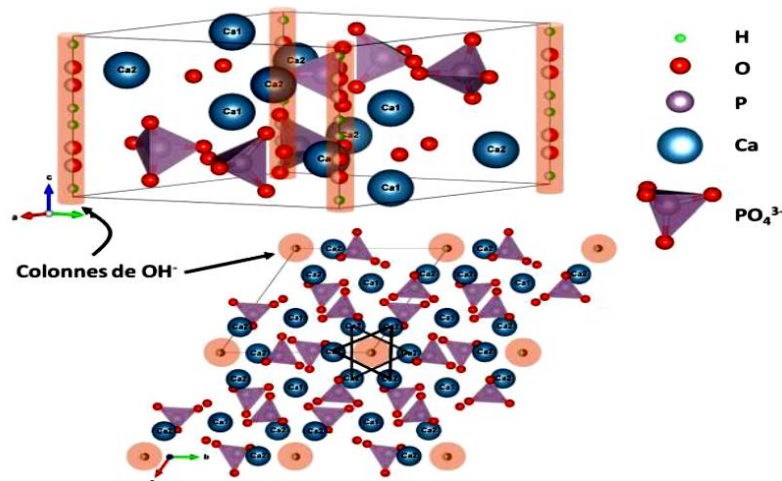


Figure I-10: Maille élémentaire de $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$.

Une particularité de cette structure réside dans sa capacité à former des solutions solides et à accepter un grand nombre de substituants anioniques et cationiques[35]. Ainsi, les cations bivalents M^{2+} peuvent être remplacés par d'autres cations bivalents, mais également par des cations monovalents (Na^+ , K^+) ou trivalents (La^{3+} , Eu^{3+} , Ga^{3+} ...). Les anions XO_4^{3-} peuvent également, être substitués par des anions bivalents (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} ...) ou tétravalents (SiO_4^{4-}). Enfin, les groupements Y^- , peuvent aussi être substitués par des ions bivalents (CO_3^{2-} , O^{2-} , S^{2-} ...) et / ou par des lacunes.

Les mécanismes de compensation de charges mis en jeu lorsque des ions de valences différentes coexistent sur un même site cristallographique, impliquent des modifications structurales et création de lacunes cationiques (sites **M**) et/ou anioniques (sites **Y**). Aucune apatite possédant des lacunes sur les sites XO_4^{3-} n'a cependant été observée.

Le composant hydroxyapatite dont le site **M** est le **Ca**, est de formule générale $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. La stœchiométrie des solides HAp est définie par le rapport « **Ca/P** » qui peut varier de 1,50 à 1,67. L'hydroxyapatite stœchiométrique est caractérisée par le rapport molaire ($Ca/P=1.67$), dont le « **Ca** » représente 40.3% et le « **P** » 18.4% (en masse) [36].

L'HAp cristallise dans deux structures cristallographiques différentes ; la structure hexagonale avec un groupe d'espace P63/m très stable et la structure monoclinique de groupe spatial P21/b [37].

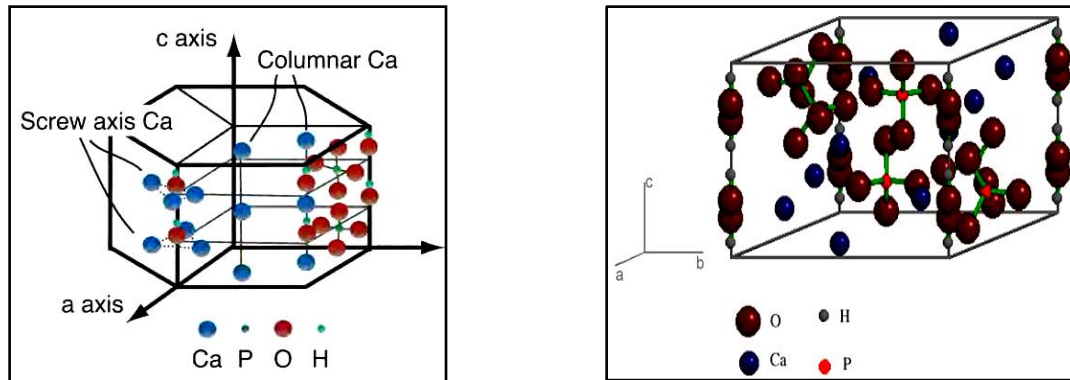


Figure I-11: Structure d'une hydroxyapatite a) hexagonal b) monoclinique.

b-Propriétés physicochimiques des hydroxyapatites

➤ Solubilité

L'hydroxyapatite est pratiquement insoluble dans l'eau. D'après la bibliographie, le produit de solubilité de l'hydroxyapatite est compris entre 10^{-117} et 10^{-115} . Les hydroxyapatites sont totalement solubles à $\text{pH} < 3$, cependant, les teneurs en phosphore et calcium relâchés en solution sont non négligeables [38].

L'équilibre de solubilité de l'hydroxyapatite se généralise sous la forme :



Cet équilibre est régi par une constante de **dissolution-précipitation** K_{dp} , appelée produit de solubilité, défini comme suit:

$$K_{dp} = K_s = [\text{Ca}^{+2}]^{10} [\text{PO}_4^{-3}]^6 [\text{OH}]^2$$

La solubilité de l'HAp dépend de la composition chimique initiale et de l'environnement des ions constitutifs (pH, température, ions en solutions, cristallinité...). Notons par exemple que la présence de carbonates dans l'HAp augmente sa solubilité tandis que la présence de fluorures la diminue.

➤ Stabilité thermique

L'hydroxyapatite possède une structure très stable. Elle ne se décompose qu'à hautes températures. Les phosphates de calcium apatitiques se comportent différemment à selon leur composition chimique de départ (c.à.d. selon le rapport atomique Ca/P) [39]. Un traitement thermique de l'HAp à 900°C et 1100°C a montré qu'aucune nouvelle phase n'a été observée

lors du chauffage et que les paramètres de maille diminuent légèrement. Cet abaissement est attribué à une perte partielle d'ions OH^- et à une formation de sites vacants. Ce matériau commence à se transformer à une température supérieure à 1000°C en oxy-hydroxyapatite en perdant de l'eau. Au-delà de 1300°C , elle se décompose de façon plus complexe.

III-METHODE DE SYNTHÈSE DE L'HAP

L'hydroxyapatite peut être préparée par différentes méthodes telles que le procédé sol-gel, la précipitation chimique et hydrothermale. Comme elle peut être également préparée par la voie solide.

En 2008, S.C.J. Loo, et al. ont réussi à synthétiser des nanoparticules d'hydroxyapatite SHAp par précipitation chimique et l'hydrothermale. Ces techniques seraient effectuées comme traitement de post-synthèse pour obtenir des particules de taille et de morphologie bien définies [40].

Une autre voie de préparation de l'hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) biocéramique a été décrite par Pierre Layrolle en 2005 [41]. Une poudre de phosphate de calcium amorphe, détaille nanométrique et contenant du carbonate qui avait un rapport Ca:P de 1,67 a été synthétisée à partir de diméthoxyde de calcium et d'acide phosphorique dans l'éthanol par une méthode sol-gel. Ce procédé permet d'obtenir un mélange homogène au niveau moléculaire du calcium et du phosphore et un contrôle strict de paramètre. L'application de la technique sol-gel est limitée par la possibilité d'hydrolyse des phosphates et le cout élevé des matières premières.

L'hydroxyapatite a été synthétisé également par la voie sèche. La synthèse à l'état solide met en jeu des poudres de réactifs tels que $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ avec $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ dont le mélange est ensuite chauffé à très haute température, de 300 à 1200°C [42].

IV-DOMAINES D'APPLICATION DE L'HYDROXYAPATITE

L'hydroxyapatite est un matériau avec une excellente biocompatibilité et d'importantes applications biomédicales. L'analogie cristallographique de HAp aux tissus calcifiés de l'os et des dents a permis sa large utilisation comme matériau d'implant dans les dispositifs prothétiques. HAp est aussi utilisée de façon plus large comme support biologique (phase stationnaire) dans la chromatographie pour la séparation et la purification des protéines et l'isolation de l'ADN.

Ces dernières années, de nouvelles applications dans le domaine de l'environnement sont apparues. l'HAp a été utilisée comme matrice de conditionnement pour la stabilisation des déchets radioactifs et de dépollution de l'eau ou des sols contaminés par des métaux lourds. Des filtres à air composites nanostructurés expérimentaux contenant de l'hydroxyapatite se sont révélés efficaces pour absorber et décomposer le CO, ce qui pourrait éventuellement conduire à son utilisation dans la réduction des polluants d'échappement automobiles. D'autre part, elle a été utilisée comme catalyseurs pour la déshydratation ou la déshydrogénation de certains alcools et comme électrolyte pour les piles à combustible à oxyde solide [43].

Récemment, des capteurs de gaz et d'humidité ont été développés et testés avec succès à l'aide de phosphates de calcium nanostructurés HAp, ce qui suggère que de nombreuses applications innovantes pour ces matériaux sont encore à venir.

Ces applications diverses peuvent être liées à la mobilité des charges dans le réseau d'hydroxyapatite qui génère souvent des propriétés physicochimiques plus intéressantes.

CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons présenté une étude théorique sur les capteurs en particulier les capteurs d'humidité et les matériaux composites constituant la couche sensible, en se focalisant sur l'hydroxyapatite.

Chapitre II:

Synthèse des poudres et techniques de caractérisation

Dans ce chapitre nous allons présenter les précurseurs et les procédés d'élaboration de la poudre ZnO et des composites SHAp-ZnO et SHAp-FC. Par la suite nous rappelons brièvement les techniques physico-chimiques de caractérisation mises en œuvre pour explorer les différentes propriétés des matériaux.

I- SYNTHÈSE DES POUDRES COMPOSITES

L'élaboration des poudres et le dépôt des couches minces sont des techniques très importantes dans le domaine des matériaux inorganiques. En effet, les propriétés finales du composé élaboré dépendent fortement de la pureté, de l'homogénéité et de la distribution granulométrique de la poudre et sa répartition sur le support.

I-1- Synthèse de l'hydroxyapatite par le procédé sol-gel

La poudre d'hydroxyapatite synthétique (notée SHAp) a été gracieusement fournie par le laboratoire LERISM (IUT Paul Sabatier, Toulouse, France). Elle a été synthétisée selon la méthode standard décrite par E. Hayek et ses collaborateurs [44].

I-2- Préparation des charges

a) Broyage des fibres de carbone

Les fibres de carbone commerciales ont été coupées et broyées en poudre manuellement à l'aide d'un mortier en agate.

b) Synthèse de l'oxyde de Zinc

Les propriétés des précurseurs utilisés dans la synthèse des poudres de ZnO sont listées dans le tableau ci-dessous.

Tableau II-1 : Caractéristiques physico-chimiques des précurseurs utilisés :

Produit chimique	Acétate de zinc	Acide citrique	Acide acétique
Masse Molaire (g/mol)	219.5	192.124	60.052
Point de fusion (°C)	237	153	16.6
Densité (g/cm ³)	1.74	1.665	1.05
Etat physique	Solide	Solide	Liquide
Formule chimique	Zn(CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O	C ₆ H ₈ O ₇	CH ₃ COOH
Pureté (%)	98	99	99.5

Les poudres d'oxyde de zinc ont été préparées via la méthode sol-gel à partir de l'acétate de zinc comme précurseur métallique, l'acide citrique comme agent de gélification et l'acide acétique. Les différentes étapes sont schématisées dans l'organigramme illustré par **Figure II.1** et détaillé ci-dessous.

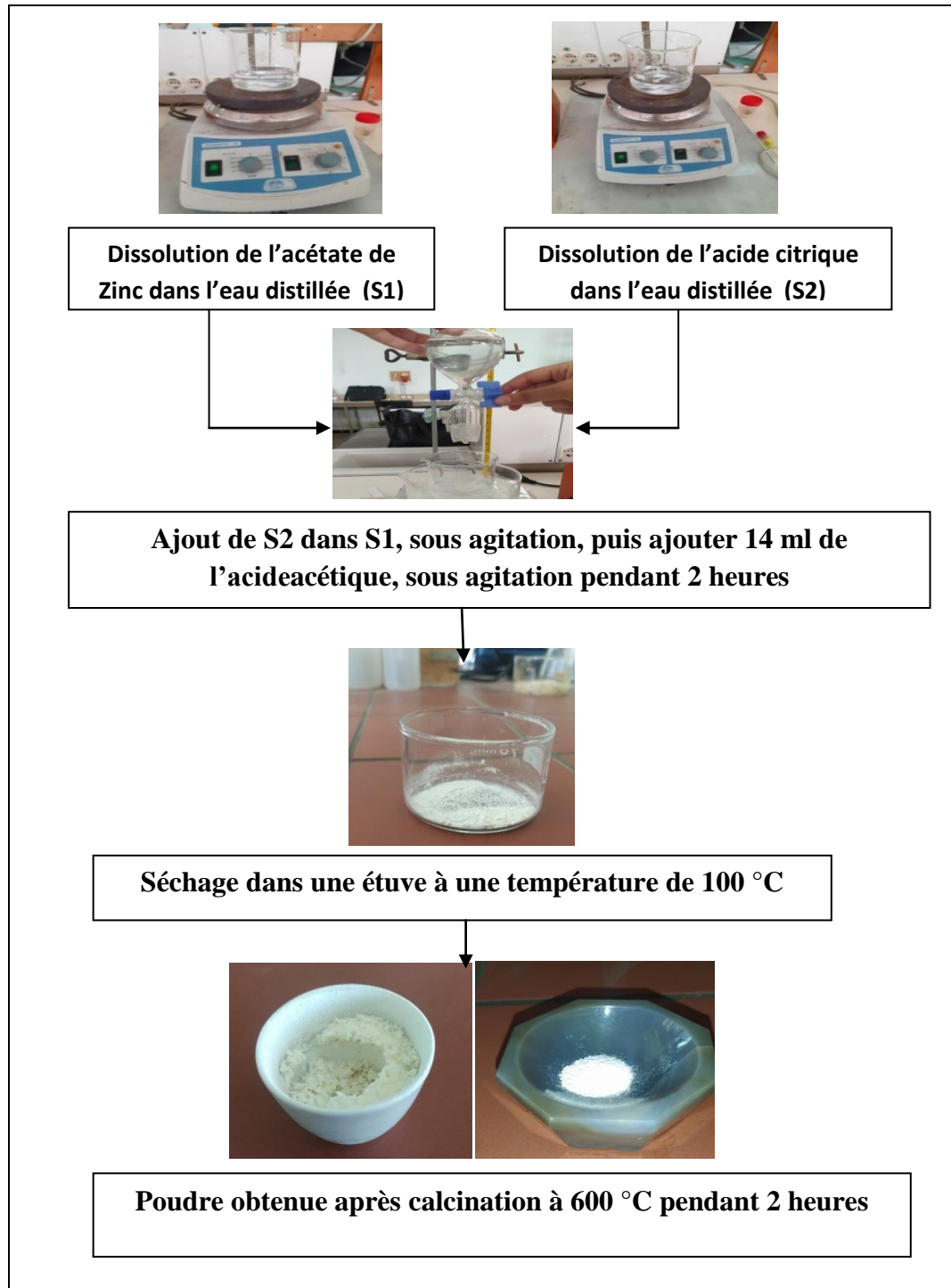


Figure II.1 : Organigramme de synthèse des poudres de l'oxyde de zinc

Étape 1: consiste en la préparation de la solution d'ion métallique Zn^{2+} par dissolution de 1.0975g d'acétate de zinc dans 50 ml d'eau distillée, sous agitation magnétique à 40°C, jusqu'à dissolution du sel : on obtient la solution S1, de concentration $[C1] = 0.1M$.

Étape2 : consiste en la préparation de la solution chélatante par dissolution de 0.96 g d'acide citrique dans 50 ml d'eau distillée, sous une agitation magnétique à température ambiante formant la solution S2, de concentration 0.1M ».

Étape 3 : On verse la solution S2 dans la solution S1 goutte à goutte sous agitation magnétique constante puis on augmente la température à 70°C - 80°C. On maintient le mélange sous agitation pendant une heure.

Étape 4 : afin d'activer la réaction de condensation on a ajouté 14 ml d'acide acétique, au mélange et on maintient l'agitation pendant deux heures de temps. Une solution pâteuse est obtenue puis séchée à 100°C dans l'étuve pendant 12h.

La poudre séchée a été broyée à l'aide d'un mortier et calcinée à 600°C pendant deux heures, puis broyé à nouveau.

I-3-Elaboration des composites

Les composites à réaliser sont à base d'hydroxyapatite synthétique (SHAp), à 0.1% en masse de charge en ZnO et en fibres de carbone. Soit 0,2g en matrice de SHAp et 0.002g en charge selon le protocole expérimental suivant :

a) La pesée des masses des produits de départ (SHAp, ZnO, FC) à l'aide d'une balance électronique avec précision.

b) Mélange de 2g de SHAp et 0.002 g charge.

c) Chaque mélange (matrice-charge) est broyé manuellement dans un mortier en agate pendant 45 minutes. Afin d'assurer une bonne cohésion entre les particules et augmenter la surface de contact, on a ajouté de l'éthanol goutte à goutte.

Les poudres composites ainsi préparées sont conservées dans un dessiccateur pour éviter toute contamination telle que l'humidité ou d'autres impuretés présentes dans l'air.

II-TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

L'utilisation de nombreuses méthodes physico-chimiques dans la caractérisation des matériaux synthétisés est nécessaire dans cette étude. Toutes ces méthodes sont largement développées dans la littérature. Nous donnerons un bref rappel pour chaque technique.

II-1- Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

C'est une technique d'analyse qualitative non destructive, elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé.

Les molécules absorbent des radiations sous forme de paquets discrets d'énergie. L'énergie absorbée provoque des mouvements électroniques ou mécaniques dans la molécule ; ce processus est appelé excitation. Quand on soumet une molécule à une radiation infrarouge, la structure moléculaire se met à vibrer ceci a pour effet de modifier les distances interatomique (vibrations d'élongation) et les angles (vibrations de déformation). En spectroscopie infrarouge, on soumet un échantillon du composé à étudier à une radiation comprise entre 4000 et 400 cm^{-1} . Lorsque la fréquence de cette radiation est égale à la fréquence de résonance de l'oscillateur harmonique de la liaison, il y a absorption de l'énergie lumineuse et amplification des vibrations. [45]. L'appareil utilisé est un Spectromètre *FTIR IRAffinity-1S*.



Figure II.2 : Spectromètre FT- IR -IRAffinity-1S.

II-2-Microscopie électronique à balayage MEB

La microscopie électronique à balayage est principalement utilisée pour observer la morphologie des particules et estimer leurs tailles. Son principe est basé sur l'interaction électrons-matière. Dans une enceinte maintenue sous vide, un faisceau d'électrons produit par un canon à électrons (cathode) est dirigé puis focalisé sur la surface de l'échantillon. Ce dernier provoque lors de son impact un ensemble de phénomènes dans l'échantillon, tels que l'émission des électrons secondaires, Auger, l'émission de rayons X, ...etc.

Le microscope utilisé est l'appareille de type **Philips ESEM XL 30**(Figure. II-3).



Figure II-3 : Microscope électronique à balayage

II-3-Mesure de la surface spécifique par la méthode de BET

La surface spécifique appelée aussi aire massique, est d'une grande importance dans la caractérisation d'une poudre ou d'un solide quels que soient les domaines d'application : catalyseurs, produits pharmaceutiques, les argiles, noir de carbone, charbons actifs. Elle représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules.

La surface spécifique d'une poudre est estimée, après dégazage, à partir de la quantité d'azote adsorbée autour de chaque particule et dans chaque pore ouvert de l'échantillon. Les résultats obtenus sont exploités selon l'équation établie par Brunauer, Emmet et Teller (méthode BET).

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{VmC} + \frac{C - 1}{VmC} * \frac{P}{P_0}$$

Avec :

- P et P_0 : pression d'équilibre et la pression de vapeur saturante de l'adsorbat, respectivement,
- V : volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression P ,
- V_M : volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface solide d'une couche mono moléculaire d'adsorbat,
- C : Constante caractéristique du système gaz-solide.

La surface spécifique est obtenue par l'équation :

$$S = \frac{\delta V_m N}{V_r}$$

- δ : Surface occupée par la molécule d'adsorbat : 1.62 nm^2 à 77 K pour l'azote
- N : Nombre d'Avogadro
- V_m : Volume de la monocouche
- V_r : Volume occupé par une mole de gaz $22414 \text{ cm}^3 / \text{mol}$ dans les CNTP.

L'appareil utilisé pour la mesure de la surface spécifique de nos échantillons est Quantachrome instrument piloté par logiciel Nova Win donné par la **figure II-4**.



Figure II-4 : Photographie de l'appareil BET

II-4- Spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance apparaît comme une méthode de choix dans différents secteurs de recherches tel que l'étude des propriétés des réactions chimiques, corrosion et caractérisation des diélectriques. Cette technique permet de déterminer entre autres la capacité C et l'impédance Z en fonction de la fréquence du signal d'entrée.

Son principe est basé sur l'application d'une perturbation sinusoïdale de potentiel ou de courant à l'échantillon et sur l'analyse de l'amplitude et du déphasage de courant de réponse. Ainsi il est possible de relier les résultats des mesures aux propriétés physique et chimique du matériau à travers une modélisation de la réponse en fréquence de l'échantillon, par des circuits linéaires composés de résistances, condensateurs et d'inductances qui traduisent le caractère résistant ou capacitif du matériau. Les mesures diélectriques sont effectuées à l'aide d'un impédance- mètre HP 4284A (20Hz-1MHz) présenté dans la **figure II-5**.



Figure II-5 : Photographie d'impédance-mètre HP 4284A

III- PRÉPARATION DES CAPTEURS D'HUMIDITÉ

III-1- Réalisation des structures électroniques

Dans cette étude, nous avons élaboré des structures électroniques coplanaires de configurations spirales rectangulaires. La réalisation des électrodes a été faite dans le laboratoire maquette, en utilisant des plaques photosensibles.

a) Réalisation du dessin (masque)

La première étape pour la réalisation des électrodes nécessite le dessin de masque. Ces dessins ont été réalisés par logiciel Protèle ensuite, imprimés sur un papier calque avec une imprimante laser.

b) Exposition aux rayons UV : Insolation

Une fois les masques fabriqués, l'échantillon (masque/circuit imprimé) est placé dans une insoleuse UV en suivant ces étapes :

Étape 1: On découpe, à l'aide d'une cisaille, la plaque Epoxy (photosensible).

Étape 2 : On retire l'adhésif opaque qui protège la couche photosensible des rayons ultra-violets de la lumière ambiante pour que l'insolation puisse s'effectuer. Une fois la colle est retirée on place le masque coté de cuivre dans l'insoleuse.

Étape 3: On ferme l'insoleuse et on règle la minuterie sur 2 min 30 sec. Les ultra-violets émis par les tubes de l'insoleuse vont détruire la couche photosensible aux endroits non protégés par le tracé du masque. Lorsque la minuterie s'arrête, on ouvre le capot protecteur de l'insoleuse, on sort la plaque pré-sensibilisée et le tracé des pistes est imprimé sur la résine.

c) Développement de la résine

Les rayons UV brisent des liens chimiques aux endroits où ils touchent la résine photosensible. Cette résine altérée sera facile à éliminer par un traitement chimique suivant ces étapes :

Étape 1 : On place la plaque pré-sensibilisée dans le perchlorure de fer afin d'éliminer le cuivre qui n'est pas protégé par la couche photosensible : le cuivre sera donc éliminé sur toute la plaque sauf sur les pistes tracées du masque (la forme spirale).

Étape 2 : C'est l'étape rinçage. On rince abondamment le circuit imprimé à l'eau.

Étape 3: C'est l'étape nettoyage du circuit imprimé à l'aide d'un chiffon imbibé d'alcool jusqu'à faire disparaître la couche photosensible encore présente sur les piste.

d) Implantation de files de connexion

- *Perçage des trous*

Une fois que la gravure est terminée, on perce les trous nécessaires à la fixation des fils de connexion.

- *Test des pistes du circuit imprimé*

Avant de commencer à souder les composants sur le circuit imprimé, il faut tester la continuité des différentes pistes, à la recherche d'éventuelles microcoupures. Pour tester la continuité des pistes, on utilisera un ohmmètre

- *Soudure des files de connexion*

On réalise la soudure des files de connexion sur circuit imprimé à l'aide d'un fer à souder en utilisant l'étain.

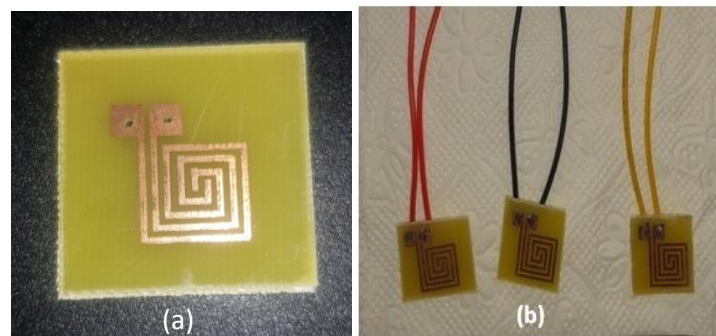


Figure II-6 : Dessin électronique forme spirale :(a) avant soudure, (b) après soudure

III-2-Dépôt de la couche sensible

Les principales étapes pour déposer les couches sensibles à base des poudres de SHAp pure SHAp-0.1%FC et SHAp-0.1%ZnO sur les électrodes sont les suivantes :

➤ *Nettoyage des structures*

Le nettoyage est nécessaire pour assurer l'adhérence et pour éliminer les impuretés. Pour ce fait, nous avons lavé les structures électroniques avec de l'eau distillée ensuite avec de l'éthanol puis séchées dans une étuve à 50°C pendant 30 mn

➤ *Préparation de la solution de la couche sensible*

Une masse de 0.2g de chaque poudre préparée précédemment est mélangée avec un volume de 5mL d'éthanol sous une agitation magnétique à 70°C pendant 45 minutes pour former une solution homogène, puis à chaque mélange, on ajoute une goutte d'alcool polyvinylique (PVA). Le polymère PVA a été utilisé pour améliorer l'adhérence du film des composites sur les structures spirales. **La figure II-7** résume les différentes étapes de formation des solutions.

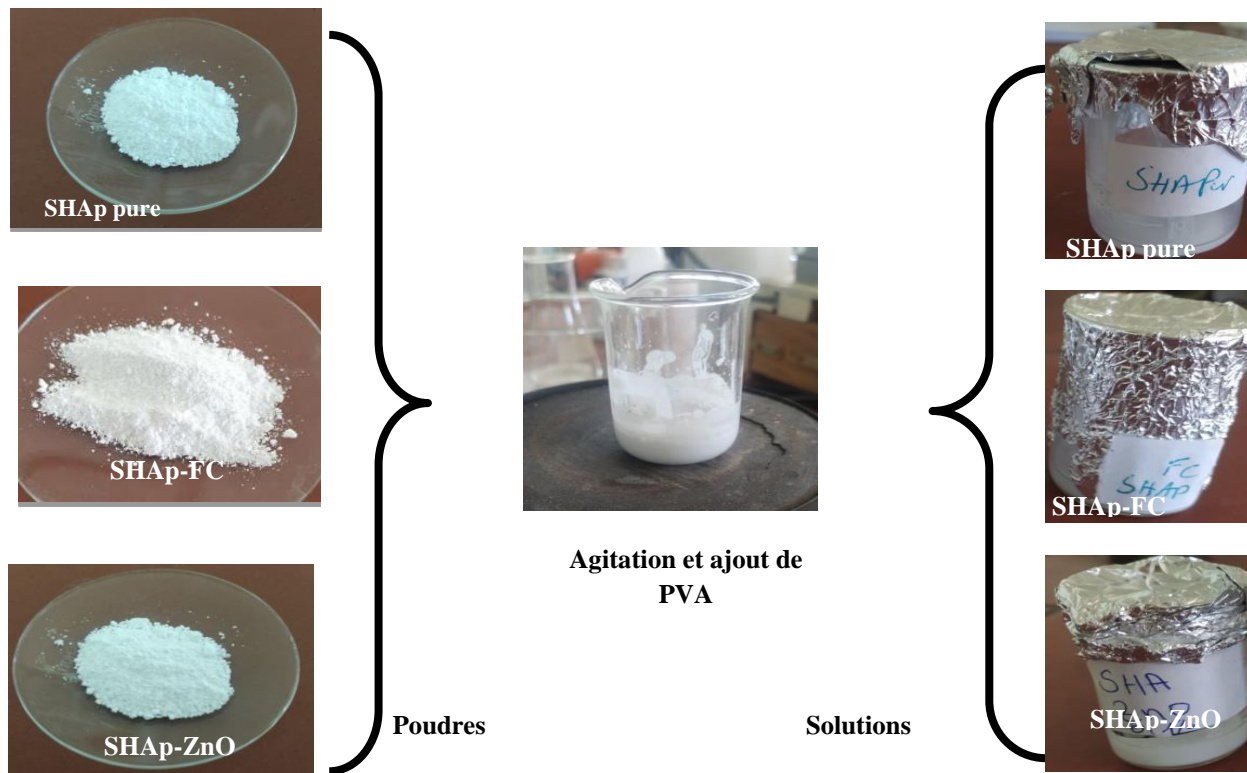
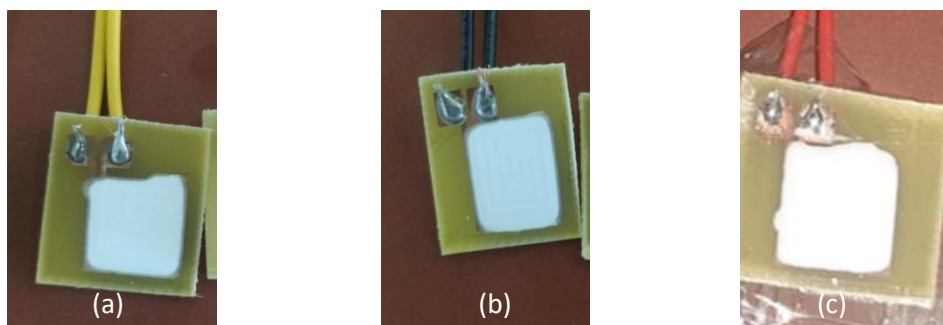


Figure II-7 : Préparation des différentes solutions

Chaque solution a été déposée sur une structure spirale rectangulaire avec la méthode drop-casting. Cette dernière consiste à déposer des gouttes de la solution sur un substrat et sécher le dépôt à une température convenable. Dans notre étude nous avons séché les différents dépôts à 150 °C pendant 1 heure afin d'éliminer l'ion de PVA et former un film uniforme.

Les **figures II-8** ci-dessus, montrent respectivement les photographies des capteurs après le dépôt des différents films.



*Figure II-8 : Photographies des capteurs après le dépôt des films
a : SHAp b : SHAp/FC c : SHAp/ZnO*

III-3- Solutions salines

Les différents niveaux d'humidité relative ont été générés dans des flacons en verres fermées. Les huit solutions salines aqueuses saturées standards de KOH, CH₃COOK, MgCl₂, Mg(NO₃)₂, NH₄NO₃, NaCl, KCl, KNO₃ ont été utilisés pour agir comme source d'humidité. Les solutions de sel saturées ont été placées dans les flacons hermétiques pendant 12h pour s'assurer que l'air dans le flacon atteint l'état d'équilibre. Les différents taux d'humidité sont donnés dans le **tableau II-2**.

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

Nature de la solution	Gel de silice	KOH	CH ₃ COOK	MgCl ₂	Mg(NO ₃) ₂	NH ₄ NO ₃	NaCl	KCl	KNO ₃
Taux d'humidité(%)	10	20	30	40	50	60	70	80	90

CONCLUSION

Dans cette partie nous avons décrit les procédés de synthèse de l'oxyde de zinc, et celui d'élaboration des différents composites SHAp-0.1% FC et SHAp-0.1%ZnO, les principales techniques de caractérisation utilisées dans notre étude et les différentes étapes de fabrication des capteurs d'humidité.

Chapitre III : Résultats et Discussions

Ce dernier chapitre est consacré à la présentation et l'interprétation des différents résultats expérimentaux obtenus lors des différentes caractérisations structurales, texturales et électriques par MEB et BET, FTIR.

I-CARACTERISATIONS TEXTURALES

I-1 Analyse de la morphologie des poudres par microscope électronique à balayage

Nous avons visualisé nos poudres par le microscope électronique à balayage (MEB). Les clichés sont illustrés sur la **figure III-1**.

L'observation MEB de la poudre SHAp pure permet de mettre en évidence une poudre fortement agglomérée **figure. III-1a**. Ces agglomérats sont formés de très petits grains de taille nanométrique reliés entre eux et forment des amas de particules sous forme d'agrégats ou roche poreux.

La micrographie **b** de la **figure III-1** présente la morphologie du composite SHAp-FC. Elle révèle la présence de petit morceau de fibre de carbone, résultant du broyage des fibres noyées dans une poudre fine de SHAp.

Le cliché **c** de la **figure III-1** montre que le composite SHAp-ZnO est sous forme d'une poudre très fine non agglomérée plus au moins homogène. La résolution, du microscope utilisé ne nous permet pas de distinguer la poudre SHAp de la poudre de ZnO et aussi d'estimer avec plus de précision la taille exacte des particules.

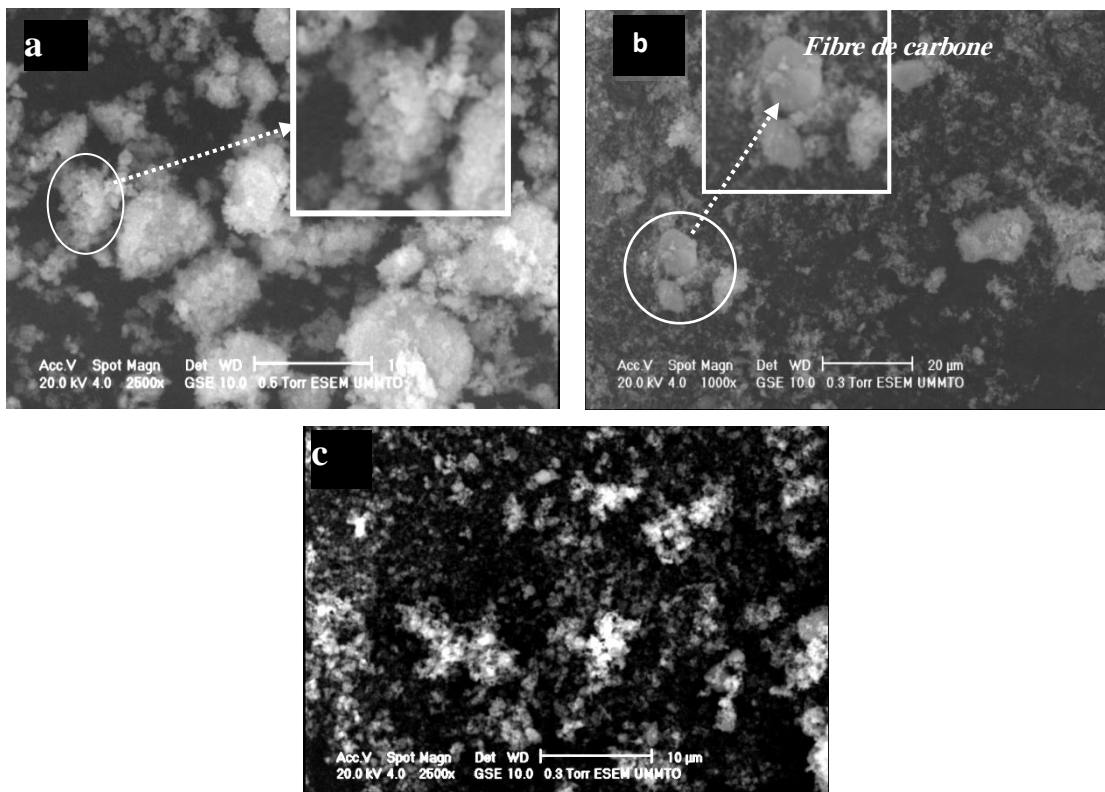


Figure III-1: Micrographies des poudres
a) SHAp pure, b) SHAp-0.1%FC, c) SHAp-0.1%ZnO

I-2-Analyse de la texture des poudres par la technique BET

Les propriétés texturales telles que la surface spécifique, le volume poreux et la distribution en taille de pores ont été déterminées par la mesure d'isotherme d'adsorption-désorption de l'azote à 77 K. L'allure des courbes isothermes obtenues **Figure.III-2**, sont de type V caractéristique d'un remplissage des mésopores et condensation capillaire dans les pores avec absence de palier en fin d'adsorption [45] selon la classification IUPAC. Les trois courbes montrent des boucles d'hystérésis dans les régions moyennes et les régions à haute pression avec une désorption retardée. Elles sont de type H3. Ce type d'hystérésis est généralement obtenu pour des agrégats. On remarque que l'ajout des fibres de carbone entraîne une hystérésis plus étroite

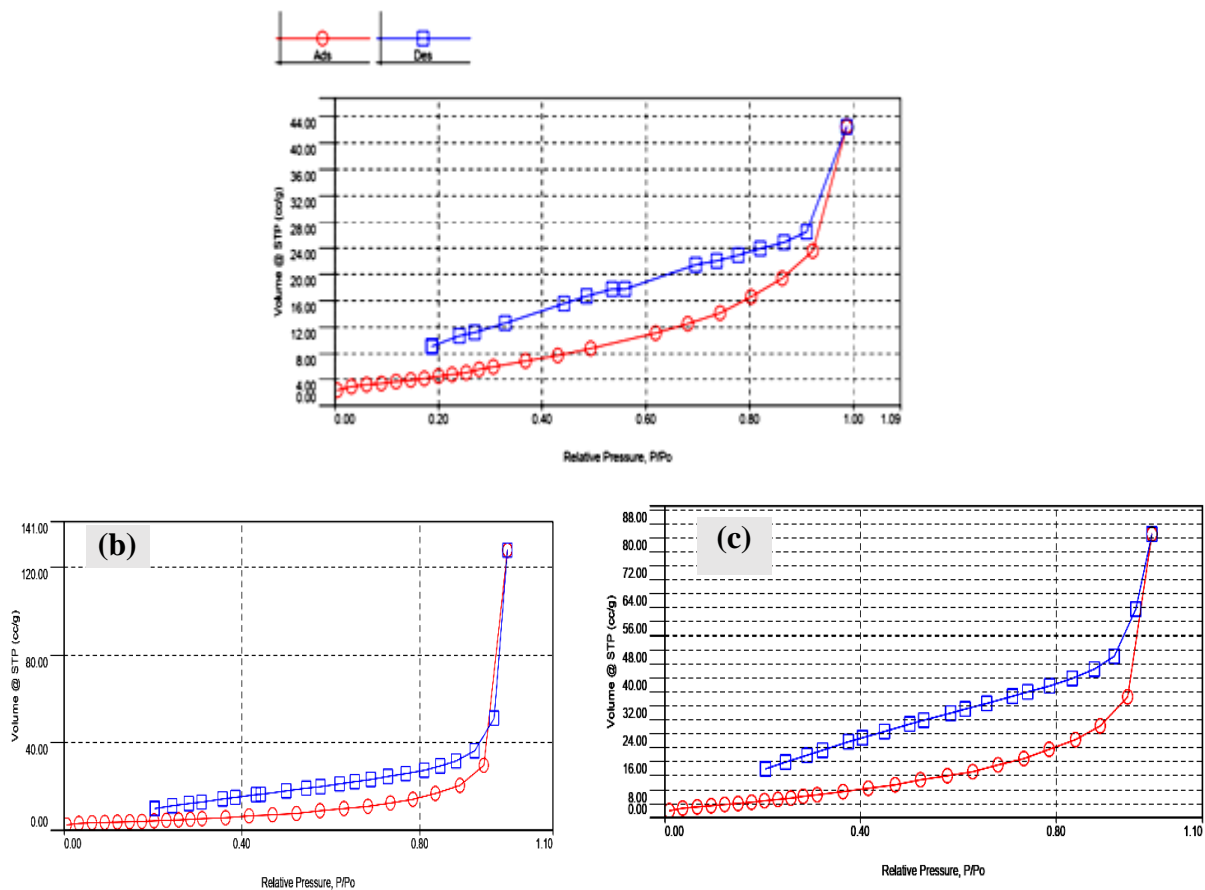


Figure III-2 : Les isothermes d'adsorption
a) SHAp pure, b) SHAp-0.1%FC, c)SHAp-0.1%ZnO

Les résultats des mesures BET-BJH sont regroupés dans le tableau III-1. D'après ces résultats, on remarque que 'l'incorporation de 0.1% de fibres de carbone ou de l'oxyde zinc entraîne une augmentation notable du volume poreux et du rayon moyen des pores. Contrairement à la surface spécifique qui augmente légèrement.

Tableau III-1: Surface spécifique, volume et rayon des pores.

Echantillons	Surface spécifique (m ² /g)	Volume des pores (cm ³ /g)	Rayon des pores (Å°)
SHAP pure	13.30	0.05	20.80
SHAP-0.1% FC	15.90	0.20	26.03
SHAP-0.1%ZnO	16.90	0.10	26.10

II-CARACTERISATION STRUCTURALE PAR FTIR

La **figure III-3** présente les spectres FTIR enregistrés en transmittance des poudres étudiées dans ce travail. Le spectre FTIR de ZnO montre des pics à 532,501, 462,439 et 408cm⁻¹ identifiés comme bandes d'absorption ZnO lié à la vibration d'élongation de la liaison Zn-O. L'apparition de ces bandes d'absorption confirme la formation de la phase wurtzite de ZnO[46].

Le spectre de transmittance de la poudre SHAp pure montre des bandes caractéristiques de groupement de phosphate PO₄³⁻: Les modes d'étirement asymétrique ont été détectés au voisinage de 1090et 1028cm⁻¹ par contre les modes d'étirement de flexion ou de déformation sont enregistrés à600et560 cm⁻¹. Quant aux modes d'étirement symétrique ont été observés aux environ 962 et 470 cm⁻¹[47,13].Les modes d'étirement des ions OH contenus dans le réseau de l'apatite HAp, ont été détectés à environ et 633 cm⁻¹.Les vibrations du groupe fonctionnel carbonate CO₃²⁻se produisent aux bandes881, 1344à 1560cm⁻¹. Ces résultats sont en accord avec les travaux de recherches antérieurs qui présentent la vibration du groupe fonctionnel carbonate aux longueurs d'onde de 877 cm⁻¹ et 1300 - 1650 cm⁻¹[48].

Les pics enregistrés aux environs 2013 et 2052 cm⁻¹ observés dans tous les spectres IR correspondent vibrations de CO₂ adsorbé à la surface due probablement aux conditions de préparation des poudres ou de mesure. [49].

Les spectres des composites SHAp-0.1%ZnO et SHAp-0.1 %FC, montrent les mêmes bandes de vibration que celles observées sur le spectre de la poudre SHAp pure. Aucun pic évident de vibration de la liaison C-C ou Zn-O n'a été observé dans les spectres FTIR des. En revanche, on peut constater que l'intensité des bandes des spectres des composites a considérablement augmenté. Cette augmentation peut s'expliquer par les interactions qui ont eu lieu entre les

groupes des charges et les groupes phosphate de SHAp. On conclut que l'incorporation des fibres de carbone ou de ZnO à 0.1% en masse ne modifie pas la structure de SHAp.

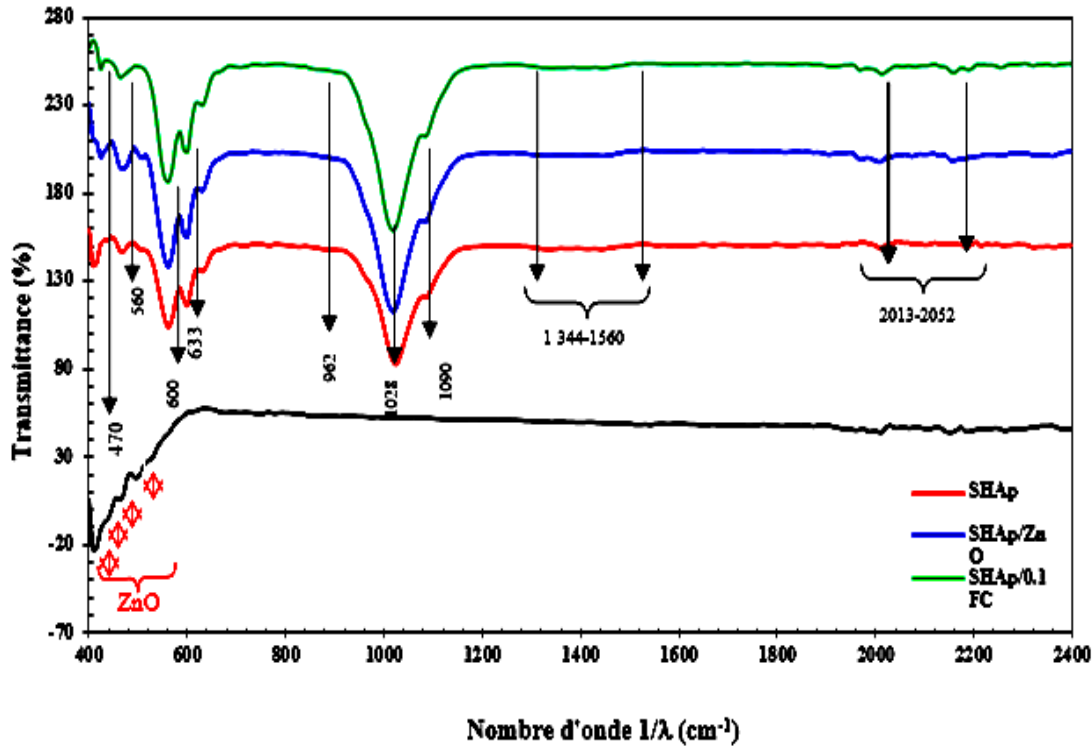


Figure III-3 : Spectres de transmittance FTIR des poudres

III-ETUDE DES PROPRIETES DE DETECTION DE L'HUMIDITE

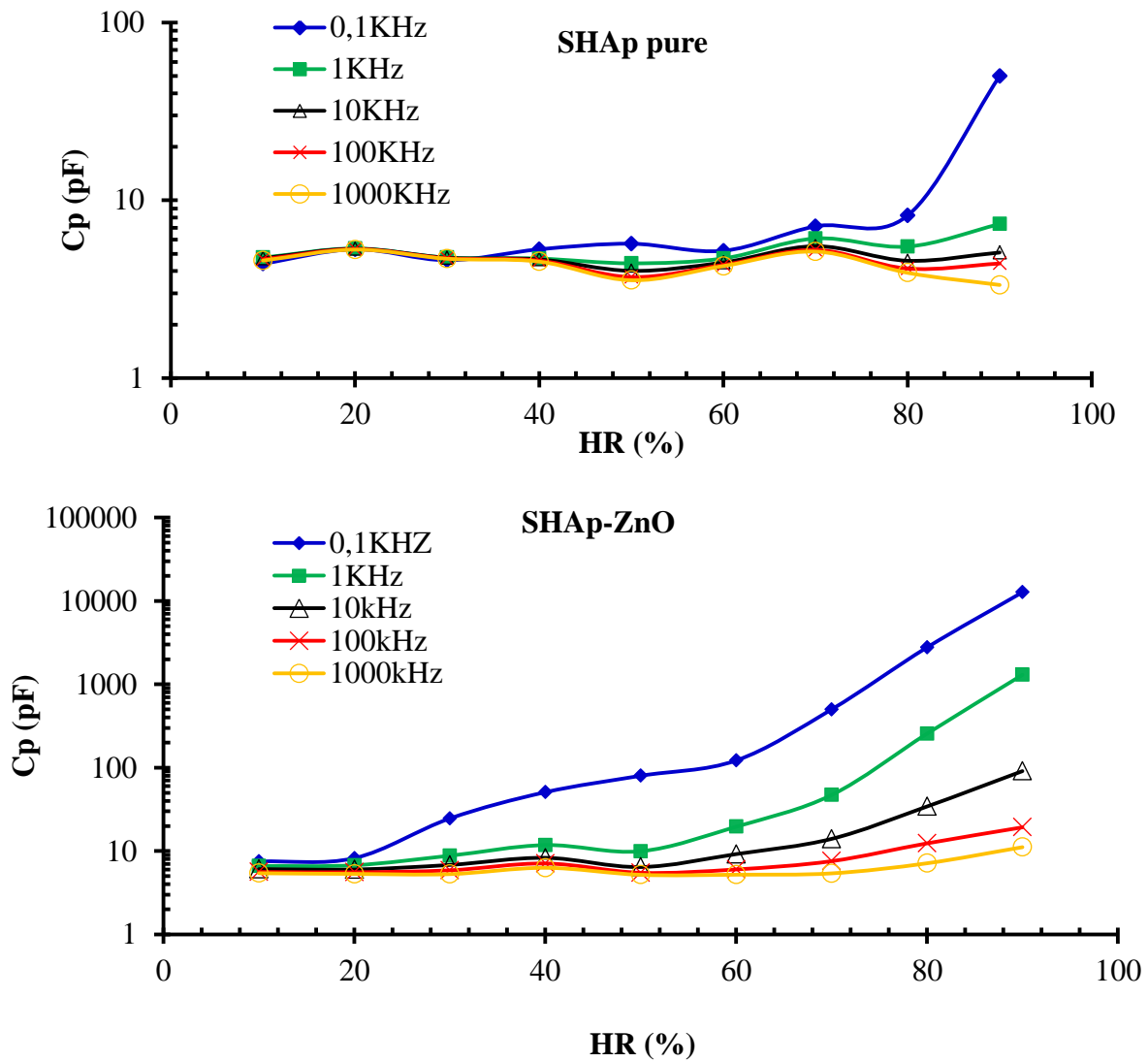
III-1-Variation de la capacité Cp en fonction de RH% à différentes fréquences

Pour mettre en évidence l'effet de la fréquence sur le comportement électrique des capteurs conçus nous avons tracé la variation de la capacité et de l'impédance en fonction du taux d'humidité (RH%) à température ambiante pour différentes fréquences allant de 0.1 KHz à 1 MHz. Pour une meilleure lecture comparative, les valeurs sont tracées avec l'échelle logarithmique.

Les courbes de la capacité et de l'impédance en fonction de l'humidité relative à différentes fréquences pour les trois capteurs d'humidité (SHAp pure, SHAp-0.1% FC et SHAp -0.1% ZnO), sont présentées dans les **figures III-4** et **III-5** respectivement.

D'après ces **figures III-4**, on constate qu'une forte variation de la capacité est observée à des faibles fréquences, en particulier à 0.1KHz. Par contre dans la gamme fréquence (1KHz-

1MHz), les variations de C_p sont très faibles. Ce phénomène est dû à la polarisation des molécules d'eau adsorbées par les couches sensibles (SHAp pure, SHAp-0.1%ZnO et SHAp-0.1%FC) [50]. Les molécules d'eau polarisées suivent le changement du champ électrique à basse fréquence mais pour les fréquences élevées, la direction du champ électrique change rapidement. De ce fait, ces molécules ne peuvent plus suivre cette variation, ce qui conduit à la diminution de la constante diélectrique et par conséquent celle de la capacité des capteurs. En conclusion la capacité des capteurs est indépendante de l'humidité aux fréquences élevées.



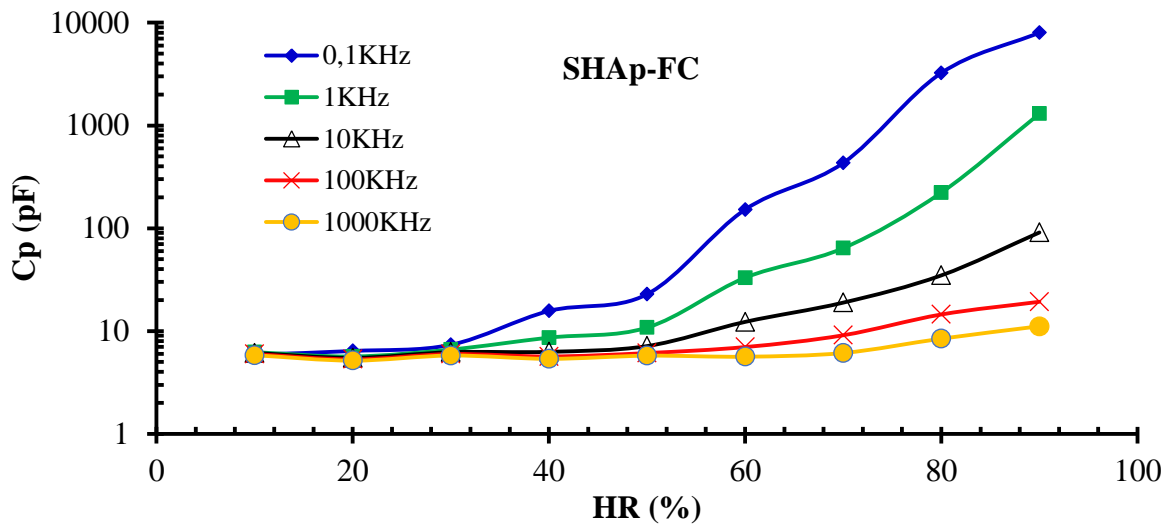
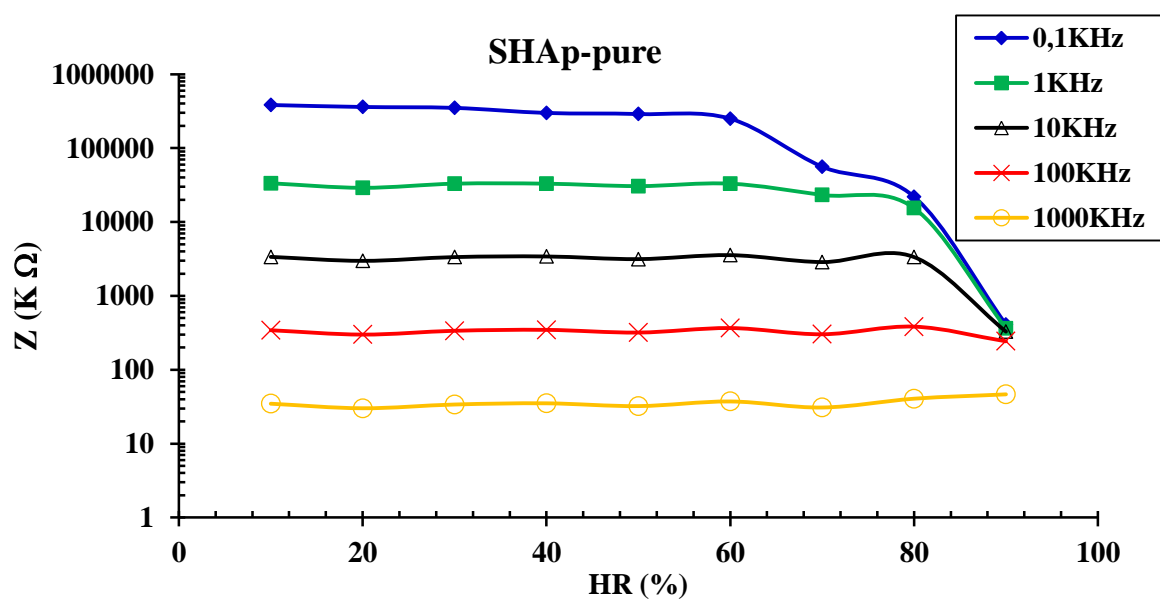


Figure III-4 : Variation de la capacité en fonction de la fréquence et de HR%/

III-2-Variation de l'impédance Z en fonction de HR% à différentes fréquences

Les courbes de la **figure III- 5** montrent les variations de l'impédance électrique en fonction de RH% à différentes fréquences. Contrairement à la capacité, l'impédance électrique diminue fortement quand la fréquence augmente. A faible fréquence (0.1kHz), les couches sensibles perdent progressivement leur caractère isolant quand l'humidité relative augmente ceci est dû aux molécules d'eau adsorbées à la surface ; les capteurs deviennent conducteurs. A hautes fréquences, les courbes de $Z = f(\text{RH}\%)$ deviennent plates. Les variations de l'impédance sont indépendantes de l'humidité car les molécules d'eau ne peuvent plus suivre les variations du champ électrique élevé.



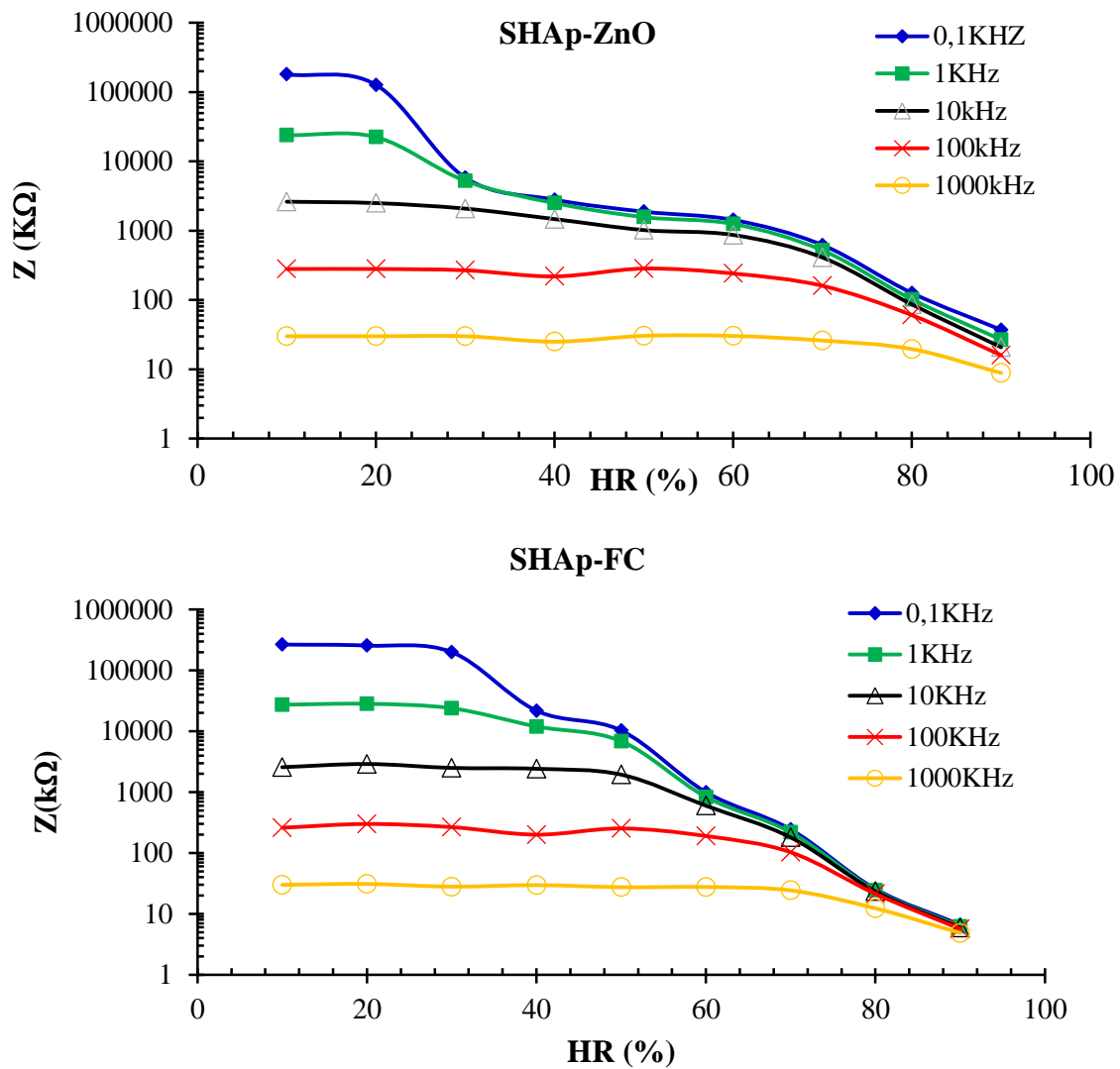
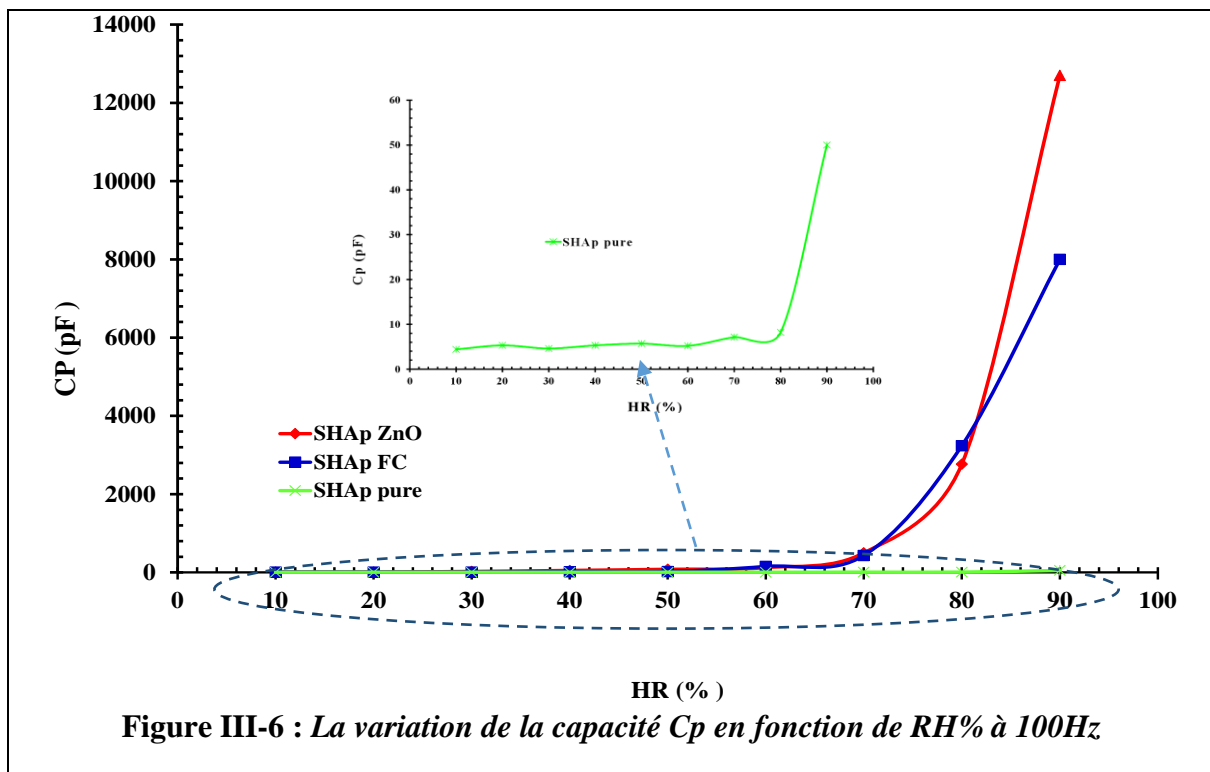


Figure III-5 : Variation de l'impédance en fonction de la fréquence et de HR%

III-3-Variation de la capacité Cp en fonction de RH% à 100Hz

À partir de ces résultats, la fréquence de travail est fixée à 100Hz. La variation de la capacité en fonction de l'humidité relative des capteurs à base de SHAp pure et composites sont représentées dans la **figure III-6**.



Comme on peut le voir, la courbe de la capacité de SHAp pure est quasiment plate jusqu'à 60% de RH au-delà de cette valeur la capacité augmente avec l'augmentation de l'humidité relative du milieu. L'augmentation de la capacité des couches sensibles à base des composites SHAp-FC et SHAp-ZnO est précoce. Elle se manifeste à partir de 30% pour le premier composite et de 40% pour le second. Au-delà de ces valeurs d'humidité, le nombre de couche des molécules d'eau adsorbées à la surface des capteurs augmente ce qui se traduit par une augmentation spectaculaire de la capacité. Les résultats pertinents obtenus dans cette étude sont résumés dans le **tableau III-2**.

Tableau III-2 : Capacités limites des capteurs d'humidité.

	Cp (pF)		
	SHAp pure	SHAp-0.1%ZnO	SHAp-0.1%FC
Début de variation	60%	40%	30%
10%	4.4	7.5	6.4
90%	50	12700	8000

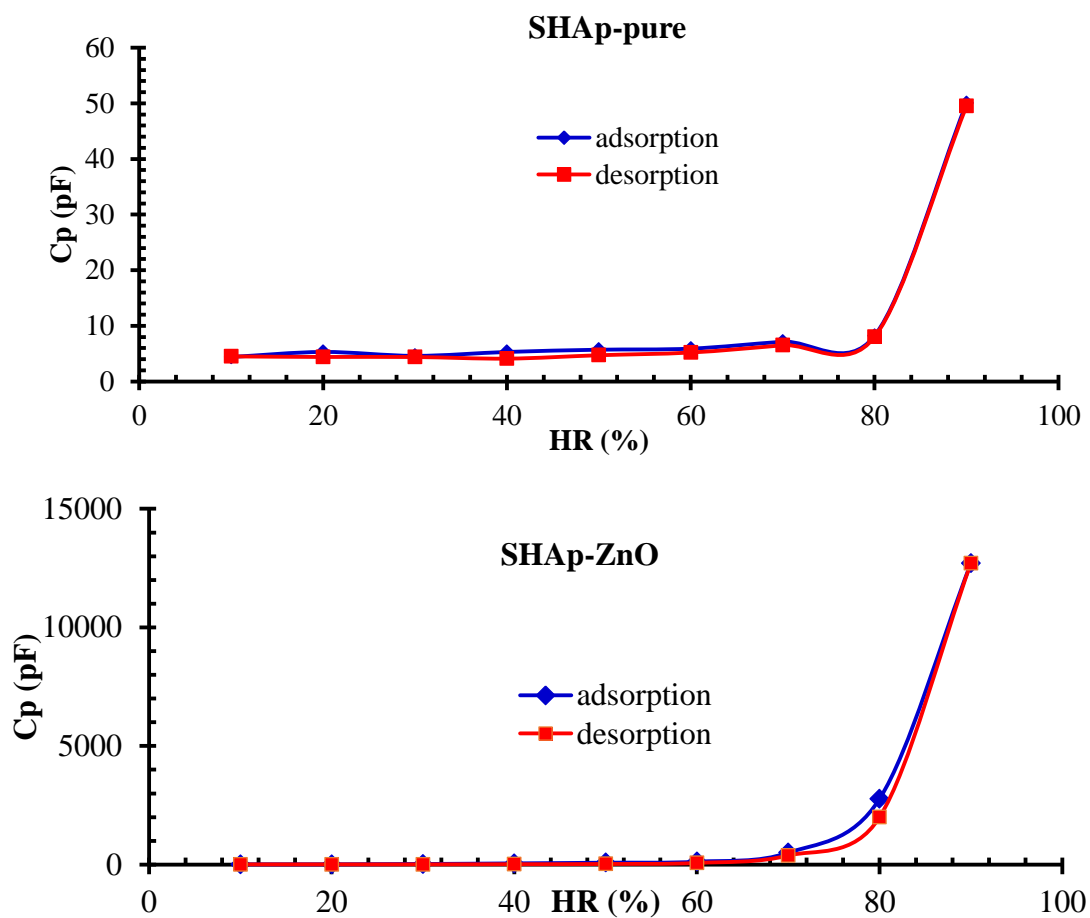
III-4-L'hystérésis

L'hystérésis, en tant que caractéristique importante pour évaluer la fiabilité des capteurs d'humidité, est généralement définie comme la différence maximale de la sortie du capteur entre le processus d'adsorption et de désorption [51]. Le cycle d'hystérésis est tracé à partir

des courbes d'adsorption et de désorption des capteurs. L'hystérésis maximale de l'humidité a été calculée en utilisant l'équation suivante [52] :

$$H = \frac{C_D - C_A}{S} * 100$$

Où C_D et C_A sont, respectivement, les sorties de détection dans les processus d'adsorption et de désorption, et S est la sensibilité. Les courbes d'hystérésis sont rapportées dans **figure III-7**.



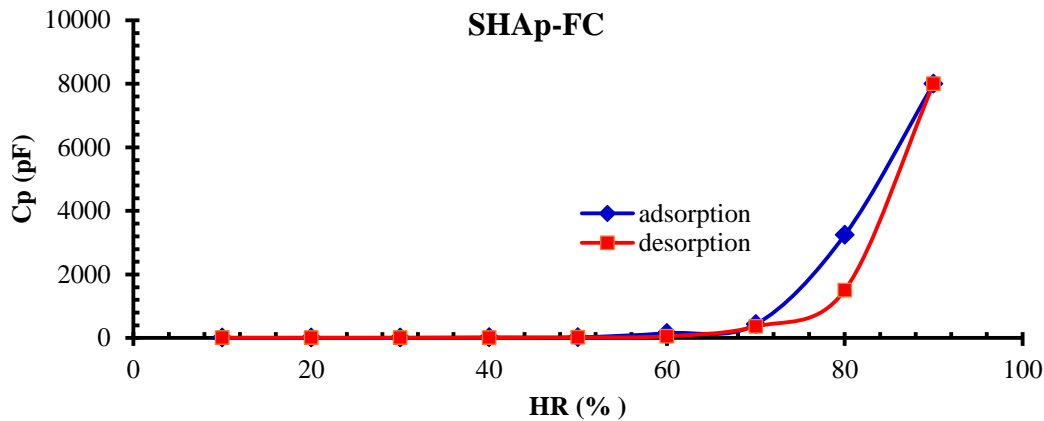


Figure III-7 : Courbes d'hystérésis des couches sensibles

Le cycle d'hystérésis obtenu pour le capteur à base de SHAp pure montre que la désorption suit l'adsorption jusqu'à 70% d'humidité relative. Au-delà de cette valeur, la désorption est plus rapide que l'adsorption. L'hystérésis est obtenue à 40% de RH est de 5.85 %.

Le processus de désorption est plus accéléré pour le capteur à base du composite SHAp-fibres de carbone comparé à celui du composite SHAp-oxyde de zinc dans la plage d'humidité allant de 90% à 70%. Dans la plage de faible humidité, le processus d'adsorption –désorption est réversible. L'hystérésis calculée à 80% de RH est de l'ordre de 3% et de 2% pour les capteurs à base de SHAp-FC et SHAp-ZnO, respectivement.

Les l'hystérésis calculées sont données dans le **tableau III-3**.

Tableau III-3 : Hystérésis calculées des capteurs.

Capteur	SHAp pure	SHAp-0.1%ZnO	SHAp-0.1%FC
HR(%)	40 %	80%	80%
Hystérésis (%)	5.85 %	2.14%	3.17%

III-5- La sensibilité

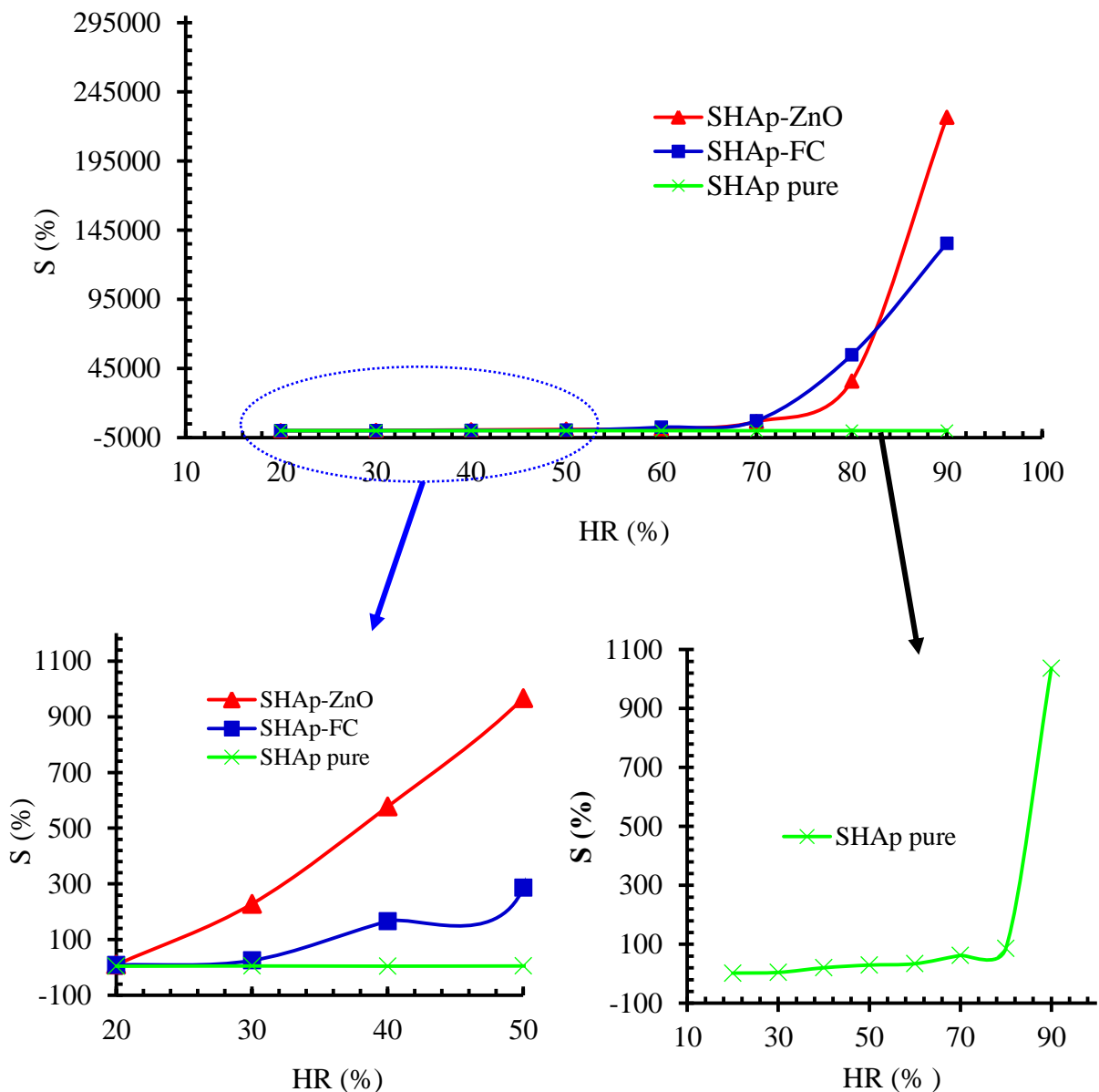
La sensibilité du capteur d'humidité dépend de la couche sensible et de sa morphologie. Elle peut être exprimée par la variation de la capacité en fonction de l'humidité. Elle est donnée par l'équation suivante [53,] :

$$S = \frac{C_x - C_{10}}{C_{10}} * 100$$

Où :

- C_x : la capacité au niveau x d'humidité relative
- C_{10} : la capacité à 10% d'humidité relative.

La figure III- 9 montre l'évolution de la sensibilité avec l'humidité des capteurs (SHAp, SHAp-0.1%FC , SHAp-0.1%ZnO) à température ambiante.



FigureIII-4 : Courbes de sensibilités des capteurs à base de SHAp- et ses composites

D'après ces courbes, la sensibilité des capteurs augmente avec l'augmentation de l'humidité relative pour l'ensemble des capteurs. Cette augmentation est plus marquée dans les capteurs à base des composites où la sensibilité commence à taux d'humidité plus bas. La sensibilité des couches de SHAp-ZnO et SHAp-FC sont d'environ 228% et 25% respectivement à 30%

de RH tandis qu'elle n'est que 4,5% pour le capteur à base de SHAp pure. On peut noter qu'à 92 % d'humidité relative, les valeurs de sensibilité des composites SHAp-ZnO et SHAp-FC et des particules de SHAp pure sont respectivement de 226567% ; 135493%% et 1036 %. Ces résultats sont regroupés dans **tableau III-4**.

Nous constatons que la sensibilité du composite SHAp-0.1%ZnO est considérablement plus élevée que celle du composite SHAp-0.1%FC et celle de la matrice SHAp pure. Ces résultats peuvent être expliqués par le caractère semi-conducteur de l'oxyde de zinc plus important que celui des fibres de carbone.

Tableau III-4 : La sensibilité à 30% et 90%

	S (pF)		
HR%	SHAp pure	SHAp-0.1%FC	SHAp-0.1%ZnO
30%	4.54	24.9	228
90%	1036.36	135493.2	226566.6

CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons présenté les résultats obtenus lors des diverses caractérisations réalisées dans cette étude par MEB, FTIR, analyse BET et les analyses électriques. Les résultats pertinents de cette étude ont montré que l'incorporation de 0.1% uniquement de charge en ZnO et Fibre de Carbone améliorent considérablement la sensibilité des capteurs à base d'hydroxyapatite. Une sensibilité de l'ordre de 226566 % et une hystérésis de 2.14% sont obtenus pour les capteurs à base de SHAp-0.1% ZnO, S=135493% et 3.17% d'hystérésis pour les capteurs à base de SHAp-0.1%FC.

CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail, nous avons comme objectif l'amélioration des performances de détection d'humidité des capteurs à base de l'hydroxyapatite synthétique noté « SHAp » par l'ajout des particules d'oxyde de zinc (ZnO) et des fibres de carbone (FC).

Les matériaux élaborés, ont été caractérisés par la microscopie électronique à balayage (MEB) et par adsorption de gaz par la méthode (BET), spectroscopie FTIR, et par spectroscopie d'impédance électrique.

L'analyse de la morphologie par MEB a révélé une texture fortement agglomérée des poudres SHAp pure et composite SHAp-0.1%FC contrairement aux poudres du composite SHAp-0.1%ZnO. Les clichés MEB ont mis en évidence la présence de petits morceaux de fibre de carbone.

L'adsorption-désorption de l'azote a montré que les isothermes obtenues pour les différentes poudres sont de type V caractéristiques d'un remplissage mésoporeux. Le processus de désorption n'est pas réversible, il présente des boucles d'hystérésis de type H₃. Les résultats des mesures de la surface spécifique, le volume poreux et la distribution en taille de pores ont été déterminées par BET-BJH. On remarque que l'incorporation de 0.1% de fibres de carbone ou de l'oxyde zinc entraîne une légère augmentation de la surface spécifique des poudres composites comparées aux poudres SHAp pure. Tandis que le volume poreux et le diamètre des pores, la variation est notable.

La caractérisation structurale obtenue pour la poudre ZnO pur a montré des pics entre 408 et 532 cm⁻¹ correspondant à la vibration d'élongation de la liaison Zn-O. D'après les résultats FTIR, des groupes fonctionnelle (PO₄ et OH) caractéristiques de HAp stœchiométriques ont été identifiés pour les différents poudres (SHAp, SHAp-0.1%ZnO et SHAp-0.1%FC). Aucun pic évident de vibration de la liaison C-C ou ZnO n'a été observé dans les spectres FTIR des composites, en revanche, l'intensité des bandes des spectres des composites a considérablement augmenté. Cette augmentation peut s'expliquer par les interactions qui ont eu lieu entre les groupes des charges et les groupes phosphate de SHAp. On peut conclure que l'ajout des charges ZnO et FC à 0.1% en masse, ne modifie pas la structure de la matrice SHAp.

Par spectroscopie d'impédance, nous avons déterminé la fréquence de fonctionnement des capteurs qui est de 100Hz. Les résultats pertinents de cette étude ont montré que l'incorporation de 0.1% uniquement de charge en ZnO et Fibres de carbone améliorent considérablement la sensibilité et l'hystérésis des capteurs à base d'hydroxyapatite. Une sensibilité de l'ordre de 226566 % et une hystérésis de 2.14% sont obtenues pour les capteurs à base de SHAp-0.1% ZnO et 135493% et 3.17% pour les capteurs à base de SHAp-0.1%FC contre 1036.36% et 5.85% pour le capteur à base de l'hydroxyapatite pure.

L'ensemble des résultats obtenus font des composites SHAp-0.1%ZnO et SHAp-0.1%FC des matériaux prometteurs pour application comme capteur d'humidité ayant une excellence sensibilité à l'humidité relative et une faible hystérésis.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A.E. Dessler, S.C. Sherwood « A matter of humidity » *Science* 323 (2009) 1020–1021.
- [2] E. Traversa « Ceramic sensors for humidity detection: the state-of-the-art and future developments » *Sens. Actuators B: Chem.* 23 (1995) 135–156.
- [3] S. Cha, M.G. Choi, H.R. Jeon, S.K. Chang « Negative solvatochromism of merocyanine dyes: Application as water content probes for organic solvents » *Sens. Actuators B: Chem* (2011) 14–18.
- [4] Q. Qi, Y.L. Feng, T. Zhang, X.J. Zheng, G.Y. Lu « Influence of crystallographic structure on the humidity sensing properties of KCl-doped TiO₂ nanofibers » *Sens. Actuators B: Chem.* 139 (2009) 611–617.
- [5] X.F. Wang, B. Ding, J.Y. Yu, M. Wang, F.K. Pan « A highly sensitive humidity sensor based on a nanofibrous membrane coated quartz crystal microbalance » *National Library Of Medecin, Nanotechnology* 21 (2010) 055502.
- [6] H. Hamouche, S. Makhlof, M. Laghrouche « Etude et caractérisation des fibres kératiniques obtenues par hydrolyse alcaline de la laine du mouton » *Journal of Materials . Processes and Environment* 4 [1] (2016) 16-20.
- [7] N. Kantharia, S. Naik, S. Apte, M. Kheur, S. Kheur, B. Kale, « Nano-hydroxyapatite and its contemporary applications » *Journal of Dental Research and Scientific Development* 1 [1] (2014) 20-23. DOI:[10.4103/2348-3407.126135](https://doi.org/10.4103/2348-3407.126135) .
- [8] M.P. Mahabole, R.C. Aiyer, C.V. Ramakrishna, B. Sreedhar, R.S. Khairnar, « Synthesis, characterization and gas sensing property of hydroxyapatite ceramic » *Bulletin of Materials Science* 28 [6] (2005) 535–545.
- [9] R.U. Mene, M.P. Mahabole, R.S. Khairnar, Radiat. « Surface modified hydroxyapatite thick films for CO₂ gas sensing application: Effect of swift heavy ion irradiation » *Radiation Physics and Chemistry* 80 [6] (2011) 682–687.
- [10] Y.Gu, Z.Li, M.Sun, Sh.Wu, X.Wang. « A rapid response/recovery ribbon-like Hydroxyapatite humidity sensor with loose spatial structure » *Journal Chemistry select* 4 [43] (2019) 12643– 12648.

- [11] L. Khtaoui, M. Laghrouche, F. Fernane, A. Chaouchi. «High-sensitivity humidity sensor based on natural hydroxyapatite» *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 32 (2021) 8668–8686.
- [12] Xin. Lv, Yang, Lijie Hong, Dan Luo , Mujie Yang « A highly water resistive humidity sensor based on silicon – containing polyelectrolytes prepared by one pot – method» , *Sens.Actuators B: Chem* 124 [2] (2007) 347-351.
- [13] E.Traversa « Ceramic sensors for humidity detection: The state –of-the-art and future developments» *Sens Actuators B: Chem* 23 [2-3] (1995) 135-156.
- [14] A-E. Cubillo, J-M. Tulliani, C. Pecharroman . J-S. Moya « Iron-Oxide nanoparticles supported on sepiolite as a novel humidity sensor» *Journal of the European ceramic society* 27 [4] (2007) 1983 – 1989.
- [15] S. Lasmi « Effets des taux de l'agent traitant et de l'agent comptabilisant sur les propriétés des nanocomposites Polypropylène /Silice» Thèse de doctorat.Université Ferhat Abbas - Sétif. Génie des Polymères (2014).
- [16] E. Laurent « Matériaux mésomorphes à empreinte moléculaire pour le développement d'un capteur » Thèse de doctorat. Université de Toulouse III , Paul Sabatier (2008).
- [17] S. Nado , M. Duquennoy, C.Courtois , M.Ouafrouh , M.Rguiti, N.Smagin , F.Rivarti , M.Gonon , G.Matric , C.Pelgris , F.Jenot « Development of ultrasonic surface acoustic wave humidity sensors » *Journal Instrumentation Measurement Metrology* 19 (2020) 205-210.
- [18] N . Guermat « Élaboration des couches minces sensibles à la présence de vapeur d'eau par polymérisation plasma » Thèse de Doctorat en Science.Université de Constantine (2011).
- [19] A. Rivadeneyra, J. Fernández-Salmerón, M. Agudo-Acemel, J.A. López-Villanueva, L.F. Capitan-Vallvey, A. J. Palma « Printed electrodes structures as capacitive humidity sensors: A comparison» *Sensors Actuators A: Phys* 244 (2016) 56-65.
- [20] C. César « Élaboration et caractérisation de capteurs de gaz à base de nanofils de ZnO» Thèse de doctorat. Université Paris-Est (2013).

- [21] N. M. White, J. D. Turne «Thick-film sensors: past, present and future » *Measurement Science and Technology* 8 [1] (1997) 1-20.
- [22] Th.Th .Ha. Nguyen, D.A. Khac, Ph.V. Phong, Ph.Th. M. Hoa, M. Hoang «Study and performance of humidity sensor based on the mechanical–optoelectronic principle for the measurement and control of humidity in storehouses» *Sensors Actuators B*, 66 (2000) 200-202.
- [23] Y.X. Liang, Y.J. Chen, T.H. Wang «Low-resistance gas sensors fabricated from multiwalled carbon nanotubes coated with a thin tin oxide layer» *Applied Physics Letter* 85 (2004) 666–668.
- [24] H. Omar « Etude de l’influence de la charge d’espace sur le dynamique des particules neutres» Mémoire de magister, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen (2012).
- [25] F. Dalmas «Composites à matrice polymère et nano-renforts flexibles: propriétés mécaniques et électriques» Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Grenoble (2005).
- [26] H.L. Boudjema «Elaboration de matériaux composites biodégradables issus de ressources renouvelables» Thèse de doctorat. Université d'Oran 2 Mohamed Ben Ahmed (2016).
- [27] S.Tadjedit «Optimisation par un algorithme génétique de l’endommagement de l’interface fibre » Thèse de doctorat. Université Mohamed Boudiaf des sciences et de la technologie (2014).
- [28] F. Pourjavaheri, S .O. Pour, O.A. Jones, P.M. Smooker, R. Brkljaca, F. Sherkat, R.A. Shanks «Extraction of keratin from waste chicken feathers using sodium sulfide and l-cysteine» *Process Biochemistry* 82 (2019) 205-214.
- [29] I. Giraud « Elaboration d'ensimages thermoplastiques thermostables: influence sur le comportement mécanique des composites PEEK/fibres de carbone» Thèse de doctorat. Université de Toulouse III-Paul Sabatier (2011).
- [30] X. Huang «Fabrication and properties of carbon fibers» *Materials (Basel)* 2 [4] (2009) 2369-2403.

- [31] S. Bhasha, M. Parul , J. Purnima «Biopolymer reinforced nanocomposites: A comprehensive review » *Materials Today Communications* 16 (2018) 353-363.
- [32] Z.L. Wang «Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications » *Journal of Physics : Condensed Matter* 16 (2004). R829–R858 .
- [33] C. Salim « Propriétés des fenêtres optiques ZnO: Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS » Thèse de magister. Université Ferhat Abass-Setif (2012).
- [34] M. Ezzat, M.B. Salah. Soliman, S.A. Ahmed « Alumina modified by dimethyl sulfoxide as a new selective solid phase extractor for separation and preconcentrating of inorganic mercury (II) » *Talanta*, 69 [1] (2006) 55-60.
- [35] N. Passuti, G. Daculsi, J.M. Rogez , S. Martin , J.V. Bainvel « Macroporous calcium phosphate ceramic performance in human spine fusion » *Clinical Orthopaedics and related research* 248 (1989) 169-176 .
- [36] A. AlrhilassiL, M. Mourabet, H. El Boujaaday, A. Taital « Adsorption of some essential aminoacids and their mixto onto poorly cristalline hydroxyapatite » *Journal of Materials and Environmental Science* 5 [5] (2014) 1442-1453.
- [37] Q. Picard «Biomatériaux hybrides : tissu de fibres de carbone / phosphate de calcium synthèse, caractérisation et biocompatibilité» Thèse de doctorat.Chimie des matériaux. Université d'ORLEANS (2015).
- [38] M. Duc « Contribution à l'étude des mécanismes de sorption aux interfaces solide-liquide. Application aux cas des apatites et des oxy-hydroxydes» Thèse de Doctorat. Ecole Centrale de Paris (2002).
- [39] C .J. Liao , F.H. Lin, K.S. Chen, J.S. Sun «Thermal decomposition and reconstitution of hydroxyapatite in air atmosphere » *Biomaterials* 20 (1999) 1807-1813.
- [40] S.C.J. Loo, Y.E. Siew, S. Ho, F.Y.C. Boey, J. Ma « Synthesis and Hydrothermal treatment of nanostructured hydroxyapatite of controllable sizes» *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 19 (2008) 1389-1397.

- [41] P. Layrolle, A. Ito, T. Tateishi «Sol-Gel synthesis of amorphous calcium phosphate and sintering into microporous hydroxyapatite bioceramics» *Journal of the American Ceramic Society* 81 (1998) 1421-1428.
- [42] M. Omori, T. Onoki, T. Rashida, A. Okubo, Y. Murakami «Low temperature synthesis of hydroxyapatite from $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ based on effect of the spark plasma system (SPS) » *Ceramics International* 32 (2006) 617-62.
- [43] E.A. Kamoun, M.E. Youssef, M.A. Abu-Saied, A. Fahmy, H.F. Khalil, F. Abdelhai « Ion conducting nanocomposite membranes based on PVA-HA-HAP for fuel cell application: II. Effect of modifier agent of PVA on membrane properties» *International Journal of Electrochemical Science* 10 (2015) 6627 – 6644.
- [44] E. Hayek, H. Newesely, M.L. Rumpel « Penta calcium hydroxyl orthophosphate » *Inorganic Syntheses* 7 (1963) 63 – 65 .
- [45] M.S. Samuel , J. Koshy , A. Chandran, K.C. George «Dielectric behavior and transport properties of ZnO nanorods » *Physica B condensed matter* 406 [15] (2011) 3023-3029.
- [46] Th.S. Phan « Élaboration, caractérisation et mise en œuvre d'un catalyseur dans le reformage du biogaz en vue de la production d'hydrogène vert» Thèse de doctorat. Université de Toulouse (2022).
- [47] M.N. Muhammad Syazwan, B.I. Yanny Marlina « The influence of simultaneous divalent cations (Mg^{2+} , Co^{2+} and Sr^{2+}) substitution on the physico-chemical properties of carbonated hydroxyapatite » *Journal of ceramics International* 45[12] (2019) 14783–14788.
- [48] M. Markovic, B.O. Fowler, S.M. Tung « Preparation and comprehensive characterization of a calcium hydroxyapatite reference material » *Journal of research of the National Institute of Standards and Technology* 109 [6] (2004) 553–568.
- [49] I. Rehman, W. Bonfield «Characterization of hydroxyapatite and carbonated apatite by photo acoustic FTIR spectroscopy» *Journal of Materials Science .Materials in Medicine* 8[1] (1997) 1–4.
- [50] S. N. Naranga, N.D. Patela, V.B. Kartha, «Infrared and Raman spectral studies and normal modes of $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ » *Journal of Molecular Structure* 327 [2-3] (1994) 221-235.

- [51] M.A. Najeeb, Z. Ahmad, R.A. Shakoor «Organic thin-film capacitive and resistive humidity sensors: A focus review» *Advanced materials interfaces* 5 (2018) 1-19. <https://doi.org/10.1002/admi.201800969>.
- [52] V.S. Marques, L.S. Cavalcante, J.C. Sczancoski, M.R.M.C. Santos, E. Longo, F.S. De Vicente, J.M.C. Teixeira «Synthesis of (Ca,Nd)TiO₃ powders by complex polymerization, rietveld refinement and optical properties » *Spectrochimica Acta . Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 74 [5] (2009) 1050–1059.
- [53] N. Li, Y. Jiang, Y. Xiao, B. Meng, C. Xing, H. Zhang, Z. Peng «A fully inkjet-printed transparent humidity sensor based on a Ti₃C₂/Ag hybrid for touch less sensing of finger motion» *Journal of Nanoscale* 11 [44] (2019) 21522.
- [54] 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 (basel)* 20 [6] (2020) 1736.

Résumé

L'objectif de ce travail est l'élaboration de capteurs d'humidité à base de composites hydroxyapatite synthétique /fibres de carbone et hydroxyapatite synthétique /ZnO. Les poudres SHAp, ZnO et composites SHAp/ZnO et SHAp/FC ont été caractérisées du point de structure et texture par les FTIR, MEB et BET. Les couches sensibles des matériaux élaborés ont été déposées sur des structures spiralées. Les capteurs ainsi formés ont été exposés à différents taux d'humidités relatives. Les propriétés de détection de l'humidité ont été déterminées par mesure de la capacité et de l'impédance à des fréquences différentes (1KHz à 1MHz). Les résultats obtenus de cette étude ont montré que l'incorporation de 0.1% uniquement de charge en ZnO ou Fibre de Carbone améliore considérablement la sensibilité des capteurs à base d'hydroxyapatite. Une meilleure sensibilité de l'ordre de 226566 % et une hystérésis de 2.14% sont obtenus pour les capteurs à base de SHAp-0.1% ZnO, 135493% de sensibilité et 3.17% d'hystérésis pour les capteurs à base de SHAp-0.1%FC.

Mots clés :

Hydroxyapatite, composites SHAp/ZnO et SHAp/FC, oxyde de zinc, capteur d'humidité, spectroscopie d'impédance, sensibilité.

Abstract

The present work focuses on the development of humidity sensors based on synthetic hydroxyapatite/carbon fiber and synthetic hydroxyapatite/ZnO composites. SHAp, ZnO and SHAp/ZnO and SHAp/FC powders have been characterized structurally and texturally by FTIR, SEM and BET. The sensitive layers of the developed materials were deposited on spiral structures. The sensors thus formed were exposed to different relative humidity levels. The humidity sensing properties were determined by measuring the capacitance and impedance at various frequencies (1KHz to 1MHz). The obtained results showed that the incorporation of only 0.1% of ZnO or Carbon Fiber charge considerably improves the sensitivity of the hydroxyapatite-based sensors. A better sensitivity of about 226566% and a hysteresis of 2.14% are obtained for the sensors based on SHAp-0.1% ZnO and 133493% of sensitivity with 3.17% hysteresis for the sensors based on SHAp-0.1% CF.

Key words

Hydroxylapatite, SHAp/ZnO and SHAp/FC composite, zinc oxide, humidity sensor, impedance spectroscopy, sensitivity.