

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ MOULOU D MAMMERI, TIZI-OUZOU

FACULTÉ DES SCIENCES

DÉPARTEMENT D'ELECTRONIQUE



THÈSE DE DOCTORAT

Filière : Electronique

Spécialité: Micro-électronique

Présentée par :

Melle KHTAOUI Lamia

Sujet :

***Elaboration de capteurs à base de biomatériaux
« Apatitique »***

Devant le jury d'examen composé de :

Mr. BENNAMANE Kamal	Professeur	UMMTO	Président(e)
Mr. LAGHROUCHE Mourad	Professeur	UMMTO	Rapporteur
Mr. FERNANE Farida	Professeur	UMMTO	Co- Rapporteur
Mme. NADJI Becharia	Professeur	UMBB	Examinatrice
Mr. HADJERSI Toufik	Professeur	Directeur de recherche	Examineur
Mme. NAAMA Sabrina	Professeur	Maitre de recherche A	Examinatrice
Mr. CHAOUCHI Ahcène	Professeur	UMMTO	Invité

Année universitaire : 2023/2024

Remerciements

Ce travail de recherche a été effectué au niveau du laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimiques (LCAGC) de l'Université de Tizi-Ouzou.

Je remercie le bon DIEU tout puissant pour la patience, la volonté et la santé qu'il m'a offert durant toutes ces longues années d'étude. Il m'a éclairé de son savoir et il m'a guidé le long de ce travail afin que je puisse terminer cette étape.

*Je tiens à remercier infiniment mon directeur de thèse, **Mr LAGHROUCHE Mourad**, Professeur à l'université Mouloud MAMMERI de Tizi Ouzou, de m'avoir accordé toute sa confiance et de m'avoir guidé tout au long de l'accomplissement du travail de cette thèse. Les mots ne suffiraient pas pour exprimer toute ma reconnaissance envers lui, pour sa disponibilité, ses hautes compétences scientifiques, ses judicieux conseils, sa patience, ses qualités humaines et ses encouragements en toute circonstance. Malgré ses lourdes responsabilités, il a su répondre à toutes mes sollicitations, l'aide et la confiance qu'il a su m'accorder ont largement contribué à l'avancement de mes travaux.*

*Aussi, je remercie vivement ma Co-directrice de thèse **Mme FERNANE Farida**, Professeur à l'université Mouloud MAMMERI de Tizi Ouzou, pour m'avoir offert l'opportunité d'effectuer cette thèse, pour ses précieux conseils, ses orientations fructueuses et pour son suivi scientifique. Qu'elle trouve ici ma profonde gratitude. Je la remercie vivement pour le temps qu'elle a consacré à la relecture de mon manuscrit de thèse en apportant ses corrections et suggestions pertinentes.*

Merci à eux deux pour leur encadrement, leur suivi et tout ce qu'ils ont pu faire pour m'aider.

*Je désire également remercier vivement **Mr CHAOUCHI Ahcène**, Professeur à l'université Mouloud MAMMERI de Tizi Ouzou, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire (LCAGC). Je lui exprime toute ma reconnaissance pour la confiance qu'il m'a accordée et tout ce qu'il a fait pour m'aider dans la réalisation de ce travail. Je le remercie pour ses grandes compétences, ses remarques pertinentes et ses discussions constructives.*

*J'exprime ma profonde reconnaissance à **Mr BENNAMANE Kamal**, Professeur à l'université Mouloud MAMMERI de Tizi Ouzou pour l'honneur qu'il a bien voulu me faire en acceptant de présider le jury.*

*Je tiens à remercier chaleureusement **Mme NADJI Becharia** Professeur à l'université M'hamed Bougara de Boumerdes pour avoir accepté de faire partie du Jury d'examen de mon travail.*

*Mes vifs remerciements à **Mr. HADJARSIE Toufik**, directeur de Recherche à CRISE d'Alger d'avoir bien voulu accepter de participer au Jury chargé d'examiner ce présent travail.*

*J'adresse toute ma gratitude à, **Mme NAAMA Sabrina** maitre de recherche « A » au niveau du centre de recherche CRTSE d'avoir accepté de juger ce travail*

*Mes remerciements vont également à **Mme AMAOUZ Nouara**, Professeur à l'université Mouloud MAMMERI de Tizi Ouzou qui n'a pas manqué de m'apporter son aide tant appréciable et bénéfique. Je tiens à la remercier pour ses remarques pertinentes et discussions constructives.*

*Je suis très sensible au soutien que j'ai pu avoir près de toute l'équipe du laboratoire « **LCAGC** ». Un énorme merci est destiné à toutes les personnes qui m'ont aidé à réaliser ce travail dans de bonnes conditions en m'accueillant dans une ambiance très sympathique, **Kennour Sadia, Oghaneme Mhand, Zakia, Khadidja, Jaouida, Mme DOUANI Rachida et Mme SAIDANI Malika.***

*Un grand merci à **BOUARABA Fayza** et **Mm NEMMAR Farida** à qui j'exprime ma reconnaissance pour leur support, amitié, encouragements dans les moments difficiles et l'aide qu'elles m'ont apporté.*

*Je tiens vivement à remercier mon mari **Ahmad** pour m'avoir encouragé lors de la préparation de cette thèse et pour sa patience et compréhension.*

*Je remercie de tout mon cœur mes trois anges **Idris, Ferial et Rahil** se sont trois lumières qui éclairent ma vie.*

Je tiens à remercier ma belle-famille et ma famille, qui ont toujours été présents. Je pense tout particulièrement à mes parents qui m'ont appris tant de choses essentielles. Mes parents sont à l'origine de tout ce que je suis, leur confiance et leur amour a toujours éclairé et guidé mes pas. Un grand merci à ma grand-mère, mes oncles et tantes maternelles, mes frères et ma sœur.

Dédicaces

Je dédie ce travail :

A mes parents et ma grand-mère

*Aucun mot ne serait témoin de l'entendu des sentiments que j'éprouve à leur
égard.*

Je souhaite que Dieu leur préserve une longue vie.

A mon époux et à ma belle famille

A mes trois enfants Idris, Feryel et Rahil

A mes oncles Ahmed, Louanes, Youssef et Ismail

A mes tantes Fatma, Malika et djamila

A mes frères

A ma sœur

A Samira et Mahdi

A tous mes collègues et ami(e)s

Abstract

In this present work, we focused on the evaluation of the capacity of hydroxyapatite-based materials in order to develop them for the detection of relative humidity and ethanol vapors. In a first step, humidity sensors based on hydroxyapatitic bioceramics (natural hydroxyapatite, NHAp and synthetic one SHAp)) were prepared and their detection properties evaluated. The results showed that the humidity sensor based on natural hydroxyapatite (NHAp) has good humidity detection characteristics: high sensitivity (21660%) and better linearity at an operating frequency of 100 Hz. Recovery response times are approximately 6 and 9 seconds respectively and the maximum hysteresis is 3.26%.

The second step was devoted to improving the humidity detection performance of sensors based on synthetic hydroxyapatite (SHAp) by adding zinc oxide or carbon fibers. The results of this step showed that a sensitivity of the order of 833233.33% and a hysteresis of 0.93% were recorded with the sensors composed of SHAp and 01% ZnO at 20Hz. On the other hand, for sensors based on SHAp and 0.1% FC, the values recorded, at a frequency of 20Hz, for sensitivity and hysteresis are respectively 708929.35% and 2.55%.

For the case of alcohol vapor detection, natural hydroxyapatite (NHAp) was used as a sensitive layer in the manufacture of the sensor. The impedance and capacitance of the alcohol sensor are measured at frequencies ranging from 0.1 kHz to 1 MHz for alcohol concentrations of 5 to 200ppm and an operating temperature of 20°C. The results showed that NHAp has a good performance; high sensitivity to ethanol vapors (854.14% for 100ppm) and short response and recovery time (14s/8s for 100ppm). This proves that natural hydroxyapatite would be a good candidate for application as an alcohol vapor detector.

Keywords: *natural hydroxyapatite, synthetic hydroxyapatite, dip-coating, moisture sensor, alcohol sensor.*

Résumé

Dans ce présent travail, nous nous sommes focalisé sur l'évaluation de la capacité des matériaux à base d'hydroxyapatite en vue de les développer pour la détection de l'humidité relative et des vapeurs d'éthanol. Dans une première étape, des capteurs d'humidité à base de biocéramique hydroxyapatitique (hydroxyapatite naturelle NHAp et une autre synthétique SHAp) ont été préparés et leurs propriétés de détection évaluées. Les résultats ont montré que le capteur d'humidité à base d'hydroxyapatite naturelle (NHAp) présente de bonnes caractéristiques de détection d'humidité : une sensibilité élevée (21660%) et une meilleure linéarité à une fréquence de fonctionnement de 100 Hz. Les temps de réponse et de recouvrement sont respectivement d'environ 6 et 9 secondes et l'hystérésis maximale est de 3,26 %.

La seconde étape, a été consacrée à l'amélioration des performances de détection de l'humidité des capteurs à base d'hydroxyapatite synthétique (SHAp) par ajout d'oxyde de zinc ou des fibres de carbone. Les résultats de cette étape ont montré qu'une sensibilité de l'ordre de 833233,33% et une hystérésis de 0,93% ont été enregistrés avec les capteurs composés de SHAp et 01% de ZnO à 20Hz. En revanche pour les capteurs à base de SHAp et 0,1%FC les valeurs enregistrées, à la fréquence de 20Hz, pour la sensibilité et l'hystérésis sont respectivement de 708929,35% et 2,55%.

Pour le cas de la détection des vapeurs d'alcool, l'hydroxyapatite naturelle (NHAp) a été utilisée comme couche sensible dans la confection du capteur. L'impédance et la capacité du capteur d'alcool sont mesurées à des fréquences allant de 0,1 kHz à 1MHz pour des

concentrations en alcool de 5 à 200ppm et une température de fonctionnement de 20°C. Les résultats ont montré que la NHAp possède une bonne performance ; une grande sensibilité vis-à-vis des vapeurs d'éthanol (854,14% pour 100ppm) et un temps de réponse et de recouvrement court (14s/8s pour 100ppm). Ceci prouve que l'hydroxyapatite naturelle serait un bon candidat pour l'application comme détecteur de vapeurs d'alcool.

Mots clés : *hydroxyapatite naturelle, hydroxyapatite synthétique, dip-coating, capteur d'humidité, capteur d'alcool.*

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE D'ABRIVIATION

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I

Synthèse Bibliographique

Introduction.....	5
I-1- Les capteurs de gaz.....	5
I-1-1- Technologies de détection des gaz.....	6
I-1-2- Caractéristiques d'un capteur de gaz	8
I-1-3- Conception d'un capteur	10
I-1-4- Capteur d'humidité	11
I-1-5- Principe de l'adsorption moléculaire	13
I-2- L'hydroxyapatite phosphocalcique.....	15
I-2-1- Structure cristalline de l'hydroxyapatite stœchiométrique.....	16
I-2- 2 Propriétés spectroscopiques de l'HAp	19
I-2-3- Propriétés thermiques de l'hydroxyapatite.....	20
I-2-4- Propriétés de substitution	21
I-2-5-L'hydroxyapatite osseuse	22
I-2-7- Techniques de synthèse de l'hydroxyapatite	23
I-2-8- Méthodes d'obtention de l'HAp à partir d'une source naturelle (Os)	24
I-2-9- La détection dans l'hydroxyapatite.....	26
I-2-10- Matériaux composites à base d'hydroxyapatite.....	27
I-3-Fibres de Carbone.....	30
I-4-Oxyde de Zinc	31
I-5- Spectroscopie d'impédance.....	32
Conclusion	36

CHAPITRE II

Elaboration et caractérisation de capteurs d'humidité à base d'hydroxyapatite

Introduction.....	37
II-1- Préparation des poudres d'hydroxyapatite.....	37
II-1-1-Synthèse de l'hydroxyapatite par le procédé sol-gel.....	37
II-1-2 Extraction de l'hydroxyapatite de l'os de bovin.....	38
II-2- Caractérisations des poudres d'hydroxyapatite naturelle et synthétique.....	40
II-2-1-Caractérisations texturales.....	40
a) Caractérisation morphologique par MEB	40
b) Analyse de la texture des poudres par la technique BET	41
II-2-2-Caractérisation structurale.....	43
a) Composition chimique des poudres NHAp et SHAp par EDX.....	43
b) Spectre FTIR des poudres NHAp et SHAp.....	44

SOMMAIRE

c) Diffraction des rayons X pour les poudres NHAp et SHAp	45
II-3-Elaboration des capteurs d'humidite	46
II-3-1- Le choix du substrat.....	46
II-3-2-Réalisation des électrodes	47
II-3-3-Nettoyage de substrat.....	48
II-3-4-Dépôt de la couche sensible par drop-casting	48
II-3-5-Préparation des solutions d'hydroxyapatite pure (NHAp, SHAp) à déposer	49
II-3-6-Dépôt de la couche sensible à base d'hydroxyapatite pure (SHAp et NHAp).....	50
II-3-7-Les solutions salines saturées	51
II-3-8-Circuit de mesure.....	51
II-4-Etude des proprietes de detection d'humidite	52
III-4-1- Variation de la réponse des capteurs en fonction de la fréquence et de l'humidité .52	
a) <i>Variation de la capacité Cp en fonction de RH% à différentes fréquences</i>	52
b) <i>Variation de l'impédance Z en fonction de RH% à différentes fréquences</i>	56
c) <i>Courbe d'ajustement linéaire de la réponse (capacitive et impédance)</i>	57
II-4-2- Paramètres de détection des capteurs d'humidité à base d'hydroxyapatite naturelle (NHAp) et synthétique (SHAp)	61
a) <i>La Sensibilité</i>	61
b) <i>L'hystérésis</i>	62
c) <i>Le temps de réponse et de recouvrement</i>	62
d) <i>Reproductibilité et stabilité des capteurs</i>	66
e) <i>Mécanisme de détection de l'humidité</i>	68
f) <i>Diagramme d'impédance complexe (diagramme de nyquist) et circuit équivalent</i>	70
Conclusion	74

CHAPITRE III

Amélioration des caractéristiques du capteur d'humidité à base d'hydroxyapatite synthétique

Introduction.....	76
III-1- Preparation des poudres a base d'hydroxyapatite/zno et d'hydroxyapatite /fibre de carbone.....	76
III-1-1- Synthèse de ZnO par la méthode sol-gel	76
III-1-2- Broyage des fibres de carbone (FC)	79
III-1-3-Préparation des composites.....	79
III-2-Caracterisations des poudres synthetique pure et composites	79
III-2-1-Caractérisations Texturale	79
a) <i>Analyse de la morphologie des poudres par microscope électronique à balayage</i>	79
b) <i>Analyse de la texture des poudres par la technique BET</i>	80
III-2-2-Caractérisation Structurale FTIR	81
III-2-3 Caractérisation par spectrophotométrie UV-Visible	83
III-3-Elaboration des capteurs d'humidite a base de biocomposites.....	84
a)Préparation des solutions de bio composites à déposer	84
b)Dépôt de la couche sensible	85
c)Les solutions salines saturées	86

SOMMAIRE

III-4-Caracterisation par spectroscopie d'impedancemetre	86
III-4-1-Variation de la réponse des capteurs en fonction de la fréquence et de l'humidité ..	86
III-4-2- Courbe d'ajustement linéaire de la réponse (capacitive et impédance)	89
III-4-3-Paramètres de détection des capteurs d'humidité (SHAp pure, SHAp/0.1%ZnO et SHAp/0.1%FC).....	90
a) La Sensibilité.....	90
b) L'hystérésis.....	92
c) Le temps de réponse et de recouvrement	93
d) Mécanisme de détection des capteurs de l'humidité	95
e) Diagramme d'impédance complexe et circuit équivalent.....	99
Conclusion	102

CHAPITRE IV

Elaboration et caracterisation d'un capteur d'alcool à base d'hydrxyapatite naturelle

Introduction.....	103
IV-1-Elaboration du capteur d'alcool.....	103
IV-1-1- Le choix de substrat.....	103
IV-1-2-Nettoyage du substrat	104
IV-1-3-Réalisation des électrodes.....	104
IV-1-4 Dépôt d'hydroxyapatite naturelle par la méthode dip-coating.....	105
IV-1-5-Développement des capteurs	105
IV-1-6-Conception de la chambre de mesure.....	106
IV-1-7-Installation et enceintes de mesure.....	106
IV-1-8-Méthode de mesure	107
IV-1-9-Mode opératoire	108
IV-1-10-L'éthanol.....	110
IV-2- Détection des vapeurs d'alcool.....	110
IV-3- Paramètres de détection de l'éthanol	111
IV-3-1-Température de fonctionnement	111
IV-3-2- Influence de la concentration des vapeurs d'alcool sur la réponse du capteur	112
IV-3-3-Temps de réponse et temps de recouvrement de capteur à base NHAp	113
IV-3-4-Mécanisme de détection	115
IV-4- Les propriétés électriques et diélectriques de capteur d'éthanol	115
IV-4-1-Variation de la capacité en fonction de la fréquence à différentes concentration d'éthanol.....	117
IV-4-2-Variation d'impédance en fonction de la fréquence à différentes concentration d'éthanol.....	119
IV-4-3-Diagramme de Nyquist et circuit équivalent	122
Conclusion.....	120
CONCLUSION GENERALE	123
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE	123

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I Synthèse Bibliographique

Figure I-1- Principe de capteur de gaz.....	5
Figure I-2- Capteur de gaz MOX à base des nanofils d' In_2O_3	6
Figure I-3- Capteur de gaz catalytique.....	7
Figure I-4- Schéma d'un dispositif expérimental de détection de gaz à absorption infrarouge.....	7
Figure I-5- Capteur de gaz électrochimique : (a) Schéma de la structure, (b) photo réelle.....	8
Figure I-6 - Schéma de différentes parties composantes un capteur de gaz.....	10
Figure I-7 - Exemples de géométries d'électrode : parallèles (a) et (b), ou inter-digitées (c).11	11
Figure I-8 - Structure d'un capteur d'humidité résistif.....	12
Figure I-9 - Structure d'un capteur d'humidité capacitif.....	13
Figure I-10 - Mécanismes d'incorporation d'un gaz dans un solide.....	13
Figure I-11 - Projection de la structure de l'HAp sur le plan (001).....	17
Figure I-12- Projection de la structure de l'HAp sur le plan (010).....	17
Figure I-13 - Liaisons entre les groupements PO_4^{3-} et les ions Ca^{2+} dans la structure de l'hydroxyapatite	18
Figure I-14- Liaisons les groupements (OH) et les ions Ca^{2+} dans la structure de l'hydroxyapatite.....	18
Figure I-15- Spectre infrarouge d'une hydroxyapatite cristalline et stœchiométrique.....	19
Figure I-16- Le diagramme de diffraction des rayons X pour une hydroxyapatite.....	20
Figure I-17- Sites d'adsorptions possibles dans l'HAp.....	26
Figure I-18- Micrographie MEB de fibres de carbone.....	30
Figure I-19- Structure cristalline Wurtzite.....	32
Figure I-20- présentation de l'impédance en coordonnées cartésiennes et polaires.....	33
Figure I-21- Présentation de diagramme de Nyquist est son circuit équivalent dans le cas idéal..	34
Figure I-22- Modélisation du diagramme de Nyquist par un élément à phase constante CPE	35
Figure I-23- Modélisation du diagramme de Nyquist par l'impédance de Warburg Z_w	36

CHAPITRE II Elaboration et caractérisation de capteur d'humidité à base d'hydroxyapatite

Figure II-1- Etapes de nettoyage des os de bovin (a) Avant nettoyage (b) Après nettoyage.	38
Figure II-2- Cycle de calcination de l'hydroxyapatite naturelle.....	39
Figure II-3- a) Photo de l'attritor; b) Schéma du bol d'attritor.....	39
Figure II-4- (a) poudre d'hydroxyapatite naturelle, (b) poudre d'hydroxyapatite synthétique.....	40
Figure II-5- l'image MEB de la poudre d'hydroxyapatite naturelle.....	41
Figure II-6- L'image MEB de la poudre de l'hydroxyapatite synthétique.....	41
Figure II-7- Isotherme d'adsorption des poudres d'hydroxyapatite :a) NHAp, b) SHAp.....	42
Figure II-8- EDS des poudres d'hydroxyapatite : a) NHAp, b) SHAp.....	44
Figure II-9- spectre FTIR des poudres hydroxyapatite naturelle (rouge) et synthétique (bleu)	
Figure II-10 comparaison les diffractogrammes (spectres DRX) des poudres d'hydroxyapatite.....	46
Figure II-11- Présentation d'une plaque photosensible.....	46
Figure II-12- Les différentes étapes de réalisation des électrodes interdigitée et spirale rectangulaire.....	48
Figure II-13- La méthode drop-casting.....	49
Figure II-14- Les essais de dépôts d'hydroxyapatite sur substrats en verre.....	49
Figure II-15- Préparation des solutions de NHAp et SHAp.....	50
Figure II-16- Photos des capteurs d'humidité SHAp pure: A) avant dépôt; B) après dépôt.....	51

Figure II-17- Photos des capteurs d'humidité NHAp pure: A) avant dépôt; B) après dépôt.....	51
Figure II-18- Montage expérimental pour les études de détection de l'humidité.....	52
Figure II-19 - Evolution de la capacité des capteurs en fonction de l'humidité pour différentes fréquences.....	53
Figure II-20 - Cliché MEB de la couche :a) SHAp, b) NHAp.....	55
Figure II-21- Courbes d'impédance en fonction de l'humidité relative pour les capteurs d'humidité à différentes fréquences.....	56
Figure II-22- Courbe d'ajustement linéaire de la réponse de la capacité des deux capteurs NHApi et NHAp à 100Hz.....	58
Figure II-23- Courbe d'ajustement linéaire de la réponse de la capacité des deux capteurs SHApi et SHAp à 100Hz.....	59
Figure II-24- Courbe d'ajustement linéaire de la réponse d'impédance pour les deux capteurs NHApi et NHAp à 100 Hz.....	59
Figure II-25- Courbe d'ajustement linéaire de la réponse d'impédance pour les deux capteurs SHApi et SHAp à 100Hz.....	60
Figure II-26 – Evolution de la sensibilité des capteurs en fonction de HR.....	61
Figure II-27- Caractéristique d'hystérésis pour les capteurs d'humidité NHAp.....	63
Figure II-28- Caractéristique d'hystérésis pour les capteurs d'humidité SHAp.....	63
Figure II-29- La caractéristique de temps réponse et de recouvrement des capteurs d'humidité NHAp à 100Hz.....	64
Figure II-30- La caractéristique de temps réponse et de recouvrement des capteurs d'humidité SHAp à 100Hz.....	65
Figure II-31- La reproductibilité de la réponse en impédance des capteurs NHAp à 100Hz.....	67
Figure II-32- La reproductibilité de la réponse en impédance des capteurs SHAp à 100Hz.....	67
Figure II-33- Représentation schématique du mécanisme de détection de l'humidité sur les couches NHAp et SHAp.....	70
Figure II-34- Diagramme de Nyquist du capteur NHApi entre 16% - 74% HR.....	71
Figure II- 35- Diagramme de Nyquist du capteur NHAp entre 16% - 74% HR.....	71
Figure II-36- Circuit équivalent des capteurs NHAp à 16%-74% HR.....	72
Figure II-37- Diagramme de Nyquist des capteurs d'humidité basé sur le NHApi et NHAp à 87% HR.....	72
Figure II-38- circuit équivalent des capteurs NHApi et NHAp à 87%.....	73
Figure II-39- Diagramme de Nyquist du capteur SHApi de 16% - 87% HR.....	73
Figure II-40- Diagramme de Nyquist du capteur SHAp à 16% - 87% HR.....	73
Figure II-41- Circuit équivalent des capteurs SHApi et SHAp à 16% - 87% HR.....	74

CHAPITRE III : Amélioration des caractéristiques du capteur d'humidité à base d'hydroxyapatite synthétique

Figure III-1 - Organigramme des différentes étapes de synthèse de ZnO.....	78
Figure III-2- Cycle de calcination de la poudre ZnO.....	78
Figure III-3- Les fibres de carbone avant et après broyage.....	79
Figure III-4- Micrographies des poudres :a) SHAp/0.1%FC, b) SHAp/0.1%ZnO.....	80
Figure III-5- Les isotherms d'adsorption a) SHAp-0.1%FC, b) SHAp-0.1%ZnO.....	81
Figure III-6- Spectre FTIR de ZnO.....	82
Figure III-7- Spectre FTIR des trois poudres.....	83
Figure III-8- les spectres d'absorption UV-Visible des poudres.....	83
Figure III-9- Préparation des différentes solutions bio composites.....	85
Figure III-10- Photographie des capteurs d'humidité: A) SHAp pure B) SHAp/0.1%ZnO; C) SHAp/0.1%FC.....	85
Figure III-11 : Les courbes de la capacité des capteurs en fonction de l'humidité à différentes fréquences.....	87

Figure III-12- Courbes d'impédance en fonction de l'humidité relative pour les capteurs d'humidité à différentes fréquences.....	88
Figure III-13- Courbe d'ajustement linéaire de la réponse de la capacité des capteurs SHAp/0.1%ZnO et SHAp/0.1FC à 100Hz.....	89
Figure III-14- Courbe d'ajustement linéaire de la réponse de la capacité des capteurs SHAp pure SHAp/0.1%ZnO et SHAp/0.1FC à 20Hz.....	90
Figure III-15- Variation de la sensibilité des différents capteurs en fonction du taux d'humidité pour les fréquences 100 et 20 Hz.....	91
Figure III-16- L'hystérésis de capteur SHAp/0.1%ZnO.....	92
Figure III-17- L'hystérésis de capteur SHAp/0.1%FC.....	93
Figure III-18- Temps de réponse et de recouvrement des capteurs à 20Hz.....	94
Figure III -19- Temps de réponse et recouvrement des capteurs à 100Hz.....	94
Figure III-20- Mécanisme de détection dans la couche sensible SHAp/0.1%ZnO.....	96
Figure III-21- Cliché MEB de la couche de composite SHAp/0,1%FC déposée.....	98
Figure III-22- Mécanisme de détection dans la couche sensible SHAp/0.1%FC.....	99
Figure III-23- Diagramme de Nyquist pour SHAp/0.1%ZnO.....	100
Figure III-24- Circuit équivalent pour SHAp/0,1%FC.....	100

CHAPITRE IV Elaboration et caractérisation du capteur d'alcool à base d'hydroxyapatite naturelle

Figure IV-1- Image représentative d'un capteur d'alcool à base d'hydroxyapatite réalisé à partir d'un tube d'alumine.....	103
Figure IV-2- La structure des électrodes du capteur d'alcool.....	104
Figure IV-3- dépôt de l'hydroxyapatite par la méthode dip-coating.....	105
Figure IV-4 - Capteur d'alcool à base d'hydroxyapatite naturelle.....	106
Figure IV-5- Montage expérimental pour la fixation de la température de fonctionnement.....	107
Figure IV-6 - Montage expérimental pour la détection de l'éthanol à faible concentration.....	109
Figure IV-7- Montage expérimental pour la détection de l'éthanol à haute concentration.....	109
Figure IV-8- Présentation de l'éthanol.....	110
Figure IV-9 - Influence de la température sur la sensibilité de capteur NHAp.....	112
Figure IV- 10- variation de la sensibilité du capteur à base de NHAp pour différentes concentration de l'éthanol.....	113
Figure IV- 11- a) Le temps de réponse et de recouvrement de capteur NHAp à 100ppm d'éthanol. b) La reproductibilité de temps de réponse/recouvrement.....	114
Figure IV-12 - Mécanisme de détection de NHAp.....	117
Figure IV-13- Les différentes interactions dans l'hydroxyapatite NHAp.....	118
Figure IV-14- Variation de la capacité en fonction de la fréquence pour différentes concentration de l'éthanol.....	118
Figure IV-15- a) variation de la capacité à la fréquence 100Hz pour différentes concentrations en éthanol, b) ajustement linéaire de la capacité.....	119
Figure IV-16- Variation de l'impédance à différente concentration de l'éthanol à 100Hz.....	120
Figure IV-17- Angle de phase (θ) en fonction de la fréquence et de la concentration de l'éthanol.....	120
Figure IV-18- Présentation de l'impédance réelle en fonction de la fréquence et de la concentration de l'éthanol.....	121
Figure IV-19- Evolution de la partie imaginaire (Z'') en fonction de la fréquence et de la concentration de l'éthanol.....	122
Figure IV-20- Diagramme de nyquist pour de capteur NHAp en fonction de la concentration de l'éthanol.....	123
Figure IV-21- Circuit équivalent de capteur à base de NHAp.....	123

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I Synthèse Bibliographique

Tableau I-1- Les distances inter réticulaires et intensités des principales raies de diffraction des rayons X pour une HAp stœchiométrique.....	20
Tableau I-2 - Les substitutions possibles à l'intérieur du réseau d'hydroxyapatite.....	21
Tableau I-3- Composition chimique de l'hydroxyapatite l'os à différents rapports Ca/P.....	23

CHAPITRE II Elaboration et caractérisation de capteurs d'humidité à base d'hydroxyapatite

Tableau II-1- Pourcentage atomique des éléments chimiques détectés par l'analyse EDS des poudres NHAp et SHAp.....	43
Tableau II-2- Les taux d'humidité des solutions salines.....	51
Tableau II-3- Résultats de l'ajustement des capteurs NHAp et SHAp.....	60
Tableau II-4- Représentation des résultats de la sensibilité des capteurs.....	62
Tableau II-5- Comparaison de la sensibilité des capteurs d'humidité à base d'hydroxyapatite et d'autre capteurs.....	62
Tableau II-6- Valeurs d'hystérésis calculées pour les capteurs NHAp et SHAp.....	64
Tableau II-7- Résultats de temps de réponse et de recouvrement des différents capteurs d'humidité.....	65
Tableau II-8- Comparaison de temps de repense et de recouvrement des capteurs à base d'hydroxyapatite et d'autre capteurs.....	65
Tableau II-9 - RSD pour les capteurs NHAp et SHAp.....	67
Tableau II-10- Valeurs des R^2 pour les capteurs NHAp et SHAp.....	68

CAPITRE III Amélioration des caractéristiques du capteur d'humidité à base d'hydroxyapatite synthétique

Tableau III-1- Caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés.....	77
Tableau III-2- Surface spécifique, volume et rayon des pores.....	81
Tableau III-3- Les taux d'humidité des solutions salines.....	86
Tableau III-4 - Les valeurs de la capacité et des capteurs entre 10% et 90%	88
Tableau III-5- Résultats de l'ajustement des capteurs NHAp et SHAp.....	90
Tableau III-6- Les résultats de sensibilité pour les différents capteurs.....	92
Tableau III-7- Les valeurs d'hystérésis des capteurs d'humidité.....	93
Tableau III-8- Les temps de réponse/recouvrement pour les capteurs d'humidité.....	94

CAHPITRE IV Elaboration et caractérisation du capteur d'alcool à base d'hydroxyapatite naturelle

Tableau IV-1- Caractéristiques de tube d'alumine avec électrodes à vide.....	104
Tableau IV-2- Propriétés physiques de l'éthanol.....	110
Tableau IV-3- Sensibilité du capteur à base de NHAp pour différentes concentration en éthanol.....	113
Tableau IV-4- Comparaison des caractéristiques de notre capteur d'éthanol avec d'autres capteurs de la littérature.....	114

LISTE D'ABREVIATION

HAp: Hydroxyapatite

SHAp : poudre d'Hydroxyapatite synthétique.

SHApi : Capteur d'humidité à base d'hydroxyapatite synthétique à configuration interdigitée.

SHAps : Capteur d'humidité à base d'hydroxyapatite synthétique à configuration spirale.

NHAp : Hydroxyapatite naturelle.

NHApi : Capteur d'humidité à base d'hydroxyapatite naturelle à configuration interdigitée.

NHAps : Capteur d'humidité à base d'hydroxyapatite naturelle à configuration spirale.

DRX : Diffraction des Rayons X

MEB: Microscope Electrique à Balayage

EDX : Energie de Dispersion des rayons X

FTIR: Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

BET : Brunauer-Emmett-Teller

ppm : partie par million

MOS : Oxyde métallique

CHC : Hydrocarbures Combustibles

IDE : Electrode Interdigitée

TCP : Phosphate Tricalcique

PANI : Polyaniline

PPy : polypyrrole

PAN : polyacrylonitrile

LED : diodes électroluminescentes

SIE : Spectroscopie d'Impédance Electrique

UV : Ultra-violet

HR : Humidité Relative

RSD : Déviation Standard Relative

PVA : Polyvinyle Acétate

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

VOC : Composant organique volatil

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La technologie des capteurs chimiques est de plus en plus demandée ces dernières années, car elle joue un rôle important dans divers domaines tels que le contrôle des émissions, la protection de l'environnement, la sécurité publique et la santé humaine [1, 2]. Cela a incité les chercheurs à s'intéresser de près à la mise au point de capteurs chimiques simples et rentables [3]. De nombreux efforts scientifiques et technologiques ont été consentis aussi pour l'amélioration des propriétés de détection de ces capteurs telles que : la sensibilité élevée, la réponse linéaire, la stabilité à long terme et le temps de réponse [4]. L'évolution de ces propriétés, d'une façon globale, s'appuie sur les performances des matériaux qui constituent le capteur.

À ce jour, les semi-conducteurs à base d'oxyde métallique tels que SnO_2 , le WO_3 , le TiO_2 le ZnO , etc. sont les matériaux de détection de gaz, d'humidité et de VOCs (éthanol, méthanol,...ect) les plus étudiés [5,6]. Cependant, le principal inconvénient de ces capteurs est leur température de fonctionnement élevée et qui exige une forte consommation d'énergie, réduisant à long terme leurs performances [7]. 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 les applications capteurs, en particulier lorsqu'il s'agit de biomatériaux, et des biocomposites [8].

En effet, l'hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HAp), un matériau biocéramique avec une structure très flexible, a été largement utilisé comme électrolyte pour les piles à combustible à oxyde solide [9], comme matrice de conditionnement pour la stabilisation des déchets radioactifs [10] et pour la dépollution des eaux ou des sols contaminés par des métaux lourds [11–14]. En raison de son excellente biocompatibilité, de sa bioactivité, de ses sites d'adsorption multiples, de sa capacité supérieure d'échange d'ions et de sa stabilité chimique et thermique [15, 16]. Il a également fait l'objet d'une plus grande attention en tant que capteur chimique pour la détection de gaz (CO , CO_2), COVs et de l'humidité [17–21]. Cependant, l'application comme capteur d'humidité n'a pas eu considérablement d'impact comparativement à d'autres applications. En effet, l'inconvénient majeur des capteurs d'humidité à base d'hydroxyapatite (HAp) est leur faible sensibilité et leur temps de réponse très élevé [21]. Ces inconvénients peuvent être, sans doute, minimisés en incorporant des charges comme des fibres de carbone ou des oxydes métalliques pour augmenter les surfaces d'échanges et la réactivité de ces hydroxyapatites (HAps) [3].

INTRODUCTION GENERALE

Notons que L'HAp peut être synthétisée chimiquement par plusieurs méthodes. Cependant, la plupart de ces méthodes sont soit biologiquement dangereuses, soit quelque peu compliquées et chronophages. Cela a souvent conduit à des problèmes de sécurité dus aux solvants chimiques impliqués, qui entraînent également parfois un coût élevé de l'HAp obtenu par ces méthodes [22, 23]. Une alternative appropriée est l'extraction de l'HAp à partir de sources naturelles (os, dents...) en vue de son usage à des fins écologiques. Cette alternative suscite actuellement un intérêt croissant de la part des scientifiques, en raison de son abondance dans la nature, de sa légèreté, de son faible coût de revient et de ses diverses propriétés intéressantes (mécaniques, électriques, chimiques et thermiques). Au lieu de la considérer comme un déchet sans valeur ajoutée, sa valorisation comme biocapteur constitue un vrai défi. En effet, notre présent travail s'inscrit dans cette démarche à la fois scientifique et environnementale.

- ***Objectifs du présent travail***

Plusieurs études ont été menées sur les matériaux et les techniques de fabrication des capteurs d'humidité. Cependant, très peu d'entre elles sont consacrées au capteur d'humidité à base d'hydroxyapatite. L'objectif principal de notre présente étude est de développer des capteurs d'humidité capacitifs à base d'hydroxyapatite naturelle extraite d'os bovin et une autre à base d'hydroxyapatite synthétique par la technique sol-gel. Ainsi que la confection d'un capteur d'alcool à base de cette même hydroxyapatite naturelle. D'autres objectifs de ce travail de recherche sont les suivants:

1. Les sources d'hydroxyapatite naturelle (os, dents,...) au lieu de les considérer comme un déchet sans valeur ajoutée, leur valorisation en exploitant leurs propriétés et leur réutilisation constitue à l'heure actuelle une démarche scientifique pour la préservation de l'environnement.
2. Approfondir nos connaissances sur l'hydroxyapatite synthétique et donner un aperçu des principales technologies développées pour son usage en détection de gaz afin de l'extrapoler pour l'hydroxyapatite naturelle (NHAp).
3. Extraction du matériau d'HAp nanocristalline depuis une source naturelle avec une méthode simple.

INTRODUCTION GENERALE

4. Etude de l'influence des différentes structures des électrodes (interdigitée et spiral pour capteur d'humidité et parallèle pour capteur d'alcool) sur les performances des capteurs de gaz
5. Dépôt de la matière sensible avec des méthodes simples.
6. Caractériser l'hydroxyapatite synthétique et naturelle en utilisant les techniques DRX, MEB, EDS, FTIR, UV-Visible et BET.
7. Caractériser les matériaux de détection et étudier leur performance pour le développement d'un matériau de détection de gaz plus efficace.
8. Créer un capteur d'humidité qui présente une haute performance et caractéristique de détection.
9. Concevoir un capteur d'alcool qui fonctionne à une basse température ainsi que sa détection à faible concentration (de l'ordre du ppm).
10. Comprendre les mécanismes impliqués lors du processus de capture de gaz par les matériaux testés.

- ***Organisation du manuscrit***

Afin d'élucider clairement notre objectif, la rédaction de ce présent manuscrit a été scindée en cinq chapitres:

Le premier chapitre présente une étude bibliographique comportant deux parties. Dans la première partie, nous exposons les notions générales concernant la détection des gaz et de l'humidité. Nous présenterons les différents types de capteurs de gaz et leurs principales caractéristiques. Dans la seconde partie, nous aborderons les données essentielles sur les hydroxyapatite naturelles et synthétiques et leurs principales caractéristiques physico-chimiques et thermiques. Les procédures de synthèse des hydroxyapatites seront également présentées ainsi que leurs éventuelles techniques d'extraction à partir de sources naturelles. Les propriétés de détection et d'application des hydroxyapatites en capteur de gaz, d'alcool et d'humidité seront également abordées.

Dans le second chapitre, nous présenterons les différentes techniques suivies pour l'élaboration et la caractérisation de nos poudres d'hydroxyapatite et de nos capteurs d'humidité. Nous exposerons, en premier lieu l'extraction de l'hydroxyapatite naturelle

INTRODUCTION GENERALE

depuis l'os de bovin puis les étapes d'élaboration des capteurs d'humidité à base de l'hydroxyapatite naturelle et de l'hydroxyapatite synthétique. Ces étapes engloberont la préparation des substrats et des solutions et la réalisation des électrodes. La procédure de dépôt avec la méthode "drop-casting" et les étapes du montage de manipulations seront également exposées. Ensuite nous donnerons les principaux résultats de mesure des impédances des différents capteurs élaborés en fonction du taux d'humidité relative générée par les solutions salines. Une évaluation comparative entre les deux poudres d'hydroxyapatite synthétique et naturelle déposées sur les deux types d'électrode coplanaire spirale et interdigitée sera présentée.

Dans le troisième chapitre nous présenterons également les différentes techniques suivies pour l'élaboration et la caractérisation des composites à base d'hydroxyapatite synthétique/ fibre de carbone et d'hydroxyapatite /ZnO et de nos capteurs d'humidité. Nous exposerons les résultats de l'effet de l'ajout du ZnO et de la fibre de carbone à l'hydroxyapatite sur les propriétés de détection du capteur d'humidité confectionné. Les résultats des tests effectués sur ces capteurs d'humidité concerneront l'effet de l'humidité sur la capacité et l'impédance des capteurs, la linéarité, l'hystérésis, la sensibilité et les temps de réponse et de recouvrement

Le contenu du quatrième chapitre sera focalisé sur la technique d'élaboration du capteur d'alcool à base d'hydroxyapatite naturelle, la méthode de dépôt utilisée (dip-coating) et les différentes étapes de montage des manipulations. Les résultats de mesure de l'impédance pour le cas de la rétention des vapeurs d'éthanol par le capteur à base d'hydroxyapatite naturelle seront exposés. L'exploration des meilleures conditions d'emploi de cette couche en température et en concentration d'alcool pour une meilleure détection de la vapeur d'éthanol sera présentée.

En fin, nous terminerons le contenu de ce manuscrit par une conclusion générale et les éventuelles perspectives de ce modeste travail.

CHAPITRE I

Synthèse Bibliographique

Introduction

Ce chapitre comporte deux parties essentielles. La première partie regroupe les données de base sur les capteurs de gaz et d'humidité ainsi que les différentes techniques utilisées pour la détection des gaz et la capture d'humidité. La seconde partie du chapitre comprend la structure et les propriétés des hydroxyapatites ainsi que leurs techniques d'extraction depuis les produits naturels (roches, os, dents) ou de synthèse au laboratoire

Ce chapitre couvre également une brève discussion concernant le mécanisme de détection et le rôle de l'hydroxyapatite comme couche sensible et son application comme capteur de gaz.

I-1- LES CAPTEURS DE GAZ

Le principe de fonctionnement d'un capteur de gaz est basé sur l'interaction et la réaction du gaz avec le matériau sensible composant le capteur. L'information résultante de l'interaction sera ensuite détectée et analysée. L'analyse de ces informations sera effectuée à l'aide d'un appareil de mesure spécifique qui dépend du type de réactions mises en jeu [24] (figure I-1).

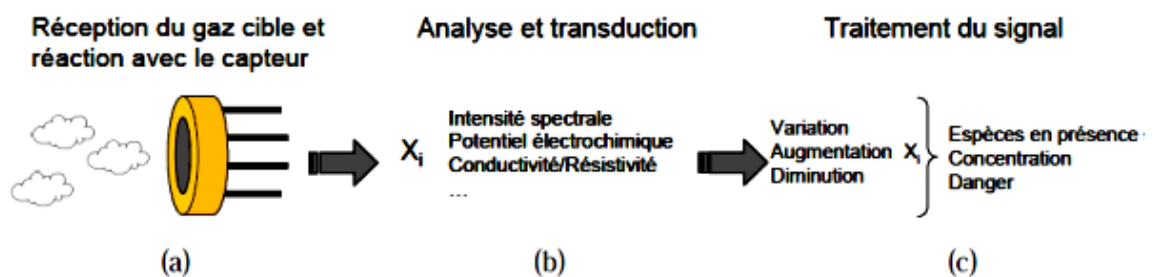


Figure I-1- Principe de capteur de gaz [25]

Pour être efficace, un capteur de gaz doit posséder les caractéristiques suivantes [26]:

- Une sensibilité et une sélectivité élevées,
- Une température de fonctionnement basse,
- Temps de réponse et de recouvrement rapides,
- Faible limite de détection et stabilité thermique élevée.

I-1-1- Technologies de détection des gaz

En premier lieu nous définirons d'abord les capteurs de gaz et énumérons leurs domaines d'utilisation ainsi que les différents matériaux utilisés à cet effet.

a) Capteurs de gaz à base d'oxyde métallique (MOS)

La détection de gaz à l'aide d'un capteur à oxyde métallique est la plus économique des techniques utilisées pour la détection de tous les gaz réactifs. Les matériaux les plus utilisés pour le développement de capteurs à semi-conducteurs sont SnO_2 , ZnO , WO_3 et In_2O_3 (la figure I-2- présente un Capteur de gaz MOX à base des nanofils d' In_2O_3).

Elle consiste à utiliser la surface d'un matériau semi-conducteur poreux pour détecter les gaz cibles. Cette détection se traduit par la variation de la résistance électrique de la couche sensible due à l'attraction des molécules de gaz cible [24, 27–30]. Ainsi qu'à la perte ou au gain d'électrons de surface résultant de la réaction de l'oxygène adsorbé avec le gaz testé. La température de fonctionnement d'un tel capteur dépend du type de matériau de détection et du gaz à détecter [27].

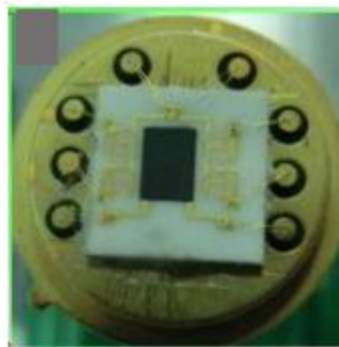


Figure I-2- Capteur de gaz MOX à base des nanofils d' In_2O_3 [24].

b) Capteurs de gaz à base de catalyseur

Les capteurs à base de catalyseur, "Pellistor", est la technique la plus utilisée pour la détection des gaz provenant des hydrocarbures combustibles (CHC). Ils permettent de détecter une importante gamme de vapeurs inflammables, notamment les hydrocarbures, l'hydrogène et l'acétylène. Ces vapeurs ou gaz sont oxydés sur l'élément catalytique sous l'effet d'un chauffage électrique. Cette oxydation génère de la chaleur qui augmente la température du système ; en effet, ce changement de température est mesuré comme un signal. Le circuit en pont de Wheatstone est utilisé pour générer des signaux proportionnels à

la concentration du gaz [30, 31] . La figure I-3 présente un capteur de gaz catalytique avec deux membranes séparées pour diminuer l'interaction entre la référence et le catalyseur.

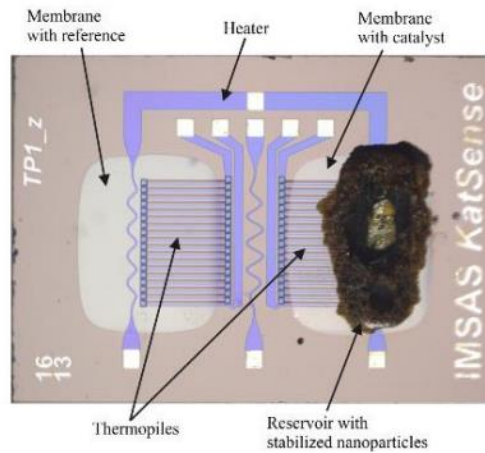


Figure I-3- Capteur de gaz catalytique [24, 31]

c) Capteurs de gaz à infrarouge

Il s'agit de dispositifs spectroscopiques utilisés pour détecter les gaz qui absorbent le rayonnement infrarouge (figure I-4). Le principe de détection dépend de l'absorption du rayonnement infrarouge à des longueurs d'onde spécifiques par un certain volume de gaz [32]. Les gaz contenant plus d'un type d'atome peuvent absorber le rayonnement IR. Ainsi, les capteurs IR détectent les gaz tels que le dioxyde de carbone (CO_2), le monoxyde de carbone (CO), le méthane (CH_4) et le dioxyde de soufre (SO_2).

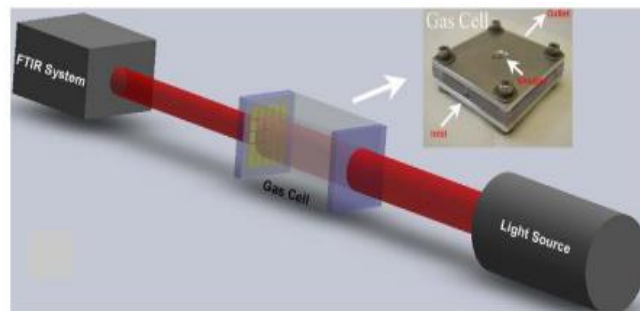


Figure I-4- Schéma d'un dispositif expérimental de détection de gaz à absorption infrarouge [24].

d) Capteurs électrochimiques

Pour la détection des gaz toxiques, les capteurs électrochimiques sont les dispositifs les plus utilisés. Ils fonctionnent selon le principe de l'oxydation/réduction du gaz au niveau

de l'électrode de détection [24]. Celle-ci génère un signal électrique en fonction de la concentration du gaz. Il contient deux ou quatre électrodes (anode et cathode) en contact avec un électrolyte (réactif chimique) (figure I-5). La réduction a lieu à la cathode et l'oxydation à l'anode. La diffusion du gaz dans la chambre génère un courant électrique dû à la réaction électrochimique entre le gaz et le substrat du capteur. Ainsi ce capteur mesure la variation du courant électrique due à la réduction ou à l'oxydation des gaz ou des vapeurs d'essai lorsqu'ils sont en contact avec les électrodes du capteur [24, 32].

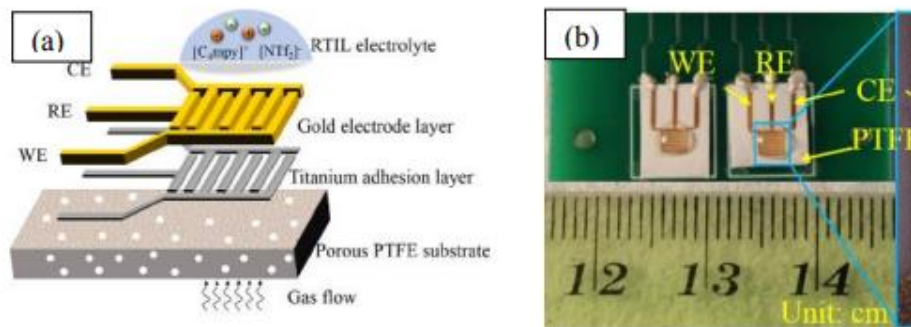


Figure I-5- Capteur de gaz électrochimique : (a) Schéma de la structure, (b) photo réelle [24].

I-1-2- Caractéristiques d'un capteur de gaz

Les données de la littérature définissent souvent les performances d'un capteur de gaz en se basant sur les caractéristiques suivantes : Sensibilité, Stabilité, Sélectivité, réversibilité, reproductibilité, limite de détection et le temps de réponse/recouvrement [24–37].

a) Sensibilité

On désigne par sensibilité S le rapport entre la résistance du capteur dans l'air pur (R_{air}) et la résistance en présence d'une certaine concentration de gaz dans l'air (R_{gaz}). Cela dépend généralement du niveau de concentration du gaz, comme le suggère le principe de fonctionnement du capteur. De plus, la résistance augmente ou diminue selon le caractère oxydant ou réducteur du gaz [24, 25, 34, 37].

La sensibilité S peut être définie dans le cas d'un gaz oxydant par [25]:

$$S = \frac{R_{\text{gaz}}}{R_{\text{air}}} \quad \text{ou} \quad S = \frac{R_{\text{gaz}} - R_{\text{air}}}{R_{\text{gaz}}} \quad (\text{équation I - 1})$$

Avec R_{gaz} et R_{air} désignent respectivement la résistance du capteur en présence du gaz et dans l'air

Et dans le cas d'un gaz réducteur par [25] :

$$S = \frac{R_{\text{air}}}{R_{\text{gaz}}} \text{ ou } S = \frac{R_{\text{air}} - R_{\text{gaz}}}{R_{\text{air}}} \quad (\text{équation I - 2})$$

Un capteur est d'autant plus sensible qu'une petite variation de la concentration de gaz se traduira par une grande variation de la résistance mesurée. Les capteurs de gaz sont actuellement suffisamment sensibles. Celle-ci dépend de la température de fonctionnement et de la structure de l'élément sensible [25].

b) Stabilité

La stabilité est un paramètre utilisé pour caractériser la variation du signal du capteur dans le temps. Car à long terme, le phénomène de vieillissement limite l'utilisation du capteur. Afin d'y pallier, différentes solutions sont proposées, dont un traitement préalable de la couche sensible [28, 35].

c) Sélectivité

Le caractère sélectif d'un capteur est un paramètre important car il détermine la capacité du capteur à formuler une réponse vis-à-vis d'un gaz présent avec d'autres gaz interférents [28, 29].

d) Réversibilité

C'est la caractéristique qui définit la possibilité pour le capteur de reprendre son état initial lorsque le gaz d'excitation est supprimé. Car dans le cas inverse, nous évoquons l'empoisonnement du capteur [24, 26].

e) Reproductibilité

Ce paramètre est le plus important, tant pour les capteurs physiques que chimiques. Il définit l'aptitude d'un capteur à donner, dans des conditions préétablies, des réponses très voisines lors de l'application répétée d'un même signal d'entrée [24, 27, 36].

f) Limite de détection

C'est la plus petite valeur détectable de la grandeur à mesurer, avec une incertitude raisonnable et qui soit nettement supérieure au bruit du fond [24, 27, 35, 36]

g) Temps de réponse et de recouvrement

Le temps de réponse consiste à mesurer le temps que met le capteur à réagir avec le gaz, il est compris entre 10% et 90% de la valeur stabilisée. Le temps de recouvrement est le temps pour revenir à l'état initial après la suppression du gaz à détecter[24, 27–29, 35,36].

I-1-3- Conception d'un capteur

Les capteurs solides sont constitués généralement d'une couche sensible, d'électrodes et d'un système chauffant [24, 25, 27, 28, 33, 34]. Ces différents éléments sont généralement répartis selon le schéma présenté sur la figure I-6.

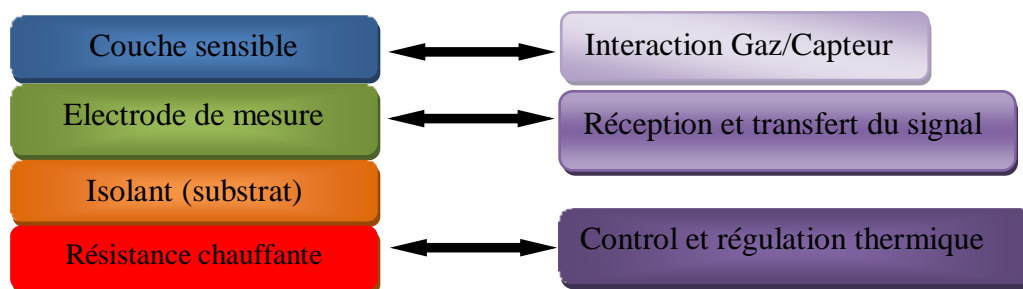


Figure I-6 - Schéma de différentes parties composantes un capteur de gaz.

a) La couche sensible

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. La surface d'interaction entre le gaz 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 [37].

b) La géométrie des électrodes pour les capteurs de gaz

Les électrodes vont permettre d'établir un contact électrique avec la couche sensible et de transporter les charges de cette couche vers le circuit de mesure externe afin de mesurer sa réponse au gaz [24, 25, 28].

Les matériaux choisis pour les électrodes doivent permettre le transfert d'un maximum de charges de la couche sensible vers le circuit de mesure. C'est pour cela la nature du matériau et la géométrie des électrodes doivent être choisie par précision. L'or (Au) est le matériau le plus généralement utilisé en raison de sa haute stabilité à long terme en présence de gaz ou de vapeur et sous une température. L'aluminium (Al), le platine (Pt), ou l'argent

(Ag) sont aussi utilisés pour l'élaboration d'électrodes dans les capteurs de gaz. La Figure I-7 représente quelques exemples de géométrie d'électrode parmi les plus citées dans la littérature [25].

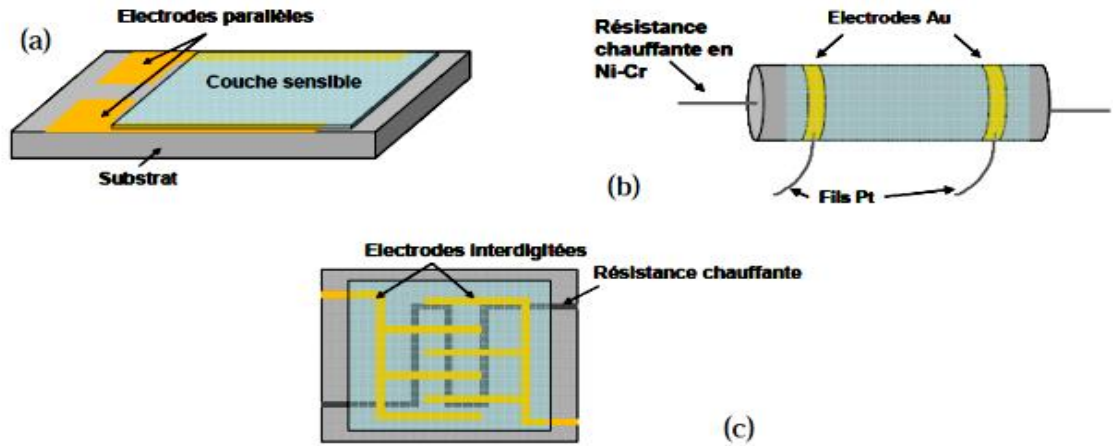


Figure I-7 - Exemples de géométries d'électrode : parallèles (a) et (b), ou inter-digitées (c)

[25]

c) *Système chauffant*

L'interaction entre le gaz et la couche sensible est thermiquement activée dans beaucoup de réactions. Donc la température joue un rôle important dans la détection du gaz. L'élément chauffant permet de réguler et de contrôler la température de la couche sensible. Une autre méthode de chauffage consiste à placer la cavité de mesures dans un four. Ainsi il n'est pas nécessaire de placer un système chauffant sur le substrat [25].

I-1-4- Capteur d'humidité

L'humidité relative est considérée comme étant un type de gaz. C'est une caractéristique importante de l'environnement qui doit être mesurée et contrôlée dans différents domaines tels que l'industrie gazière, pharmaceutique, agroalimentaire, l'équipement électronique et le domaine médicale [27]. Elle exprime la présence d'un mélange d'air sec et de vapeur d'eau dans l'air ambiant.

Pour mesurer la concentration de molécules d'eau dans l'atmosphère, nous distinguons les capteurs de l'humidité capacitifs [38], résistifs [39], gravimétriques [40], hygrométriques [41] et optiques[27]. Selon la variation des propriétés électriques des capteurs d'humidité en

fonction des molécules d'eau, les capteurs d'humidité sont classés en deux catégories : les capteurs résistifs et les capteurs capacitifs [42].

a) Capteurs résistifs

Les capteurs résistifs ont reçu beaucoup d'attention à cause de leurs avantages tels que leur haute sensibilité, leur réponse rapide, leur préparation facile et leur faible coût [42]. Les structures des capteurs résistifs sont souvent comparables aux sondes capacitives, c'est à dire un appareil à base d'IDE (Electrode interdigitée) planaire.

Les capteurs résistifs sont basés sur le changement d'impédance d'une couche sensible après adsorption des molécules de vapeur d'eau à leur surface (figure I-8) [42]. Cela peut être mesuré par un courant, un voltage ou une résistance. Il existe trois groupes de matières utilisées comme couche sensible qui sont d'une importance particulière, il s'agit des céramiques, polymères et électrolytes [43].

Les recherches sur les capteurs de gaz sont basées principalement sur la formation des films sensibles afin d'améliorer leur durabilité et leur stabilité sous environnement humide. Selon les données de la littérature, la plus grande part des capteurs résistifs possèdent une céramique comme couche sensible [44].

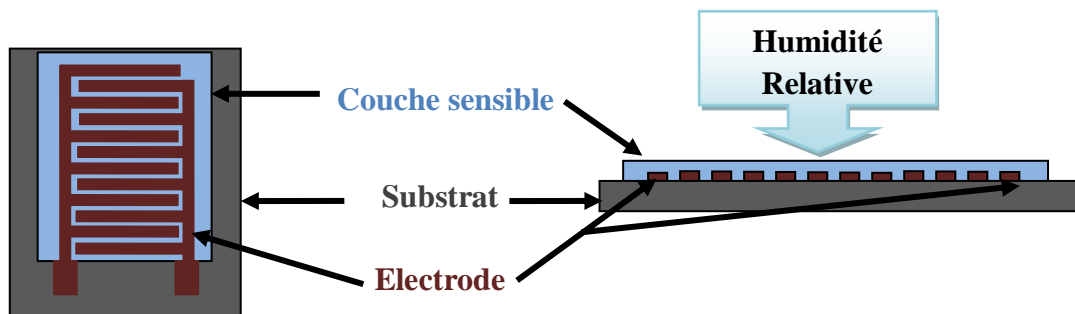


Figure I-8 - Structure d'un capteur d'humidité résistif.

b) Capteurs d'humidité capacitifs

L'humidité présente dans l'air ambiant est un interférent important pour les capteurs capacitifs en raison de leur forte permittivité à l'eau [43]. De ce fait, la majorité des capteurs d'humidité commerciaux miniaturisés sont des capteurs capacitifs (figure I-9).

Les principaux avantages des capteurs de gaz capacitifs sont [45]:

- Leur faible coût de conception,

- La simplicité de mise en œuvre de leurs interfaces électroniques,
- Leur miniaturisation.

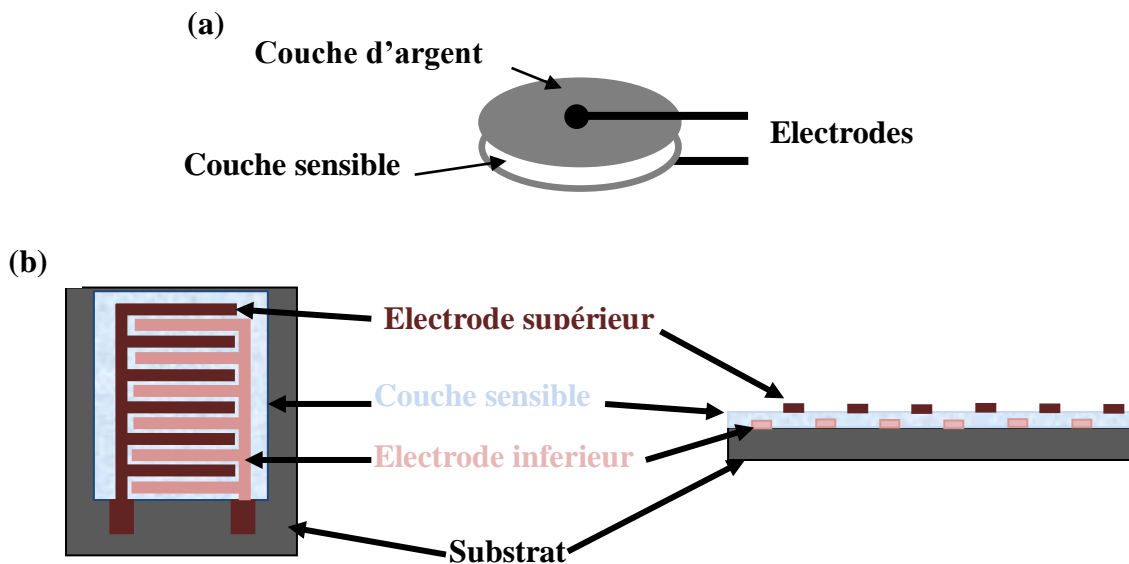


Figure I-9 - Structure des capteurs d'humidité capacitif : (a) planaire, (b) interdigitée.

I-1-5- Principe de l'adsorption moléculaire

Dans cette partie, nous allons définir les processus d'adsorption, d'absorption et de désorption. Nous nous attacherons tout particulièrement à mettre en évidence les différences entre absorption et adsorption, et à définir la chimisorption et la physisorption.

a) Mécanismes d'incorporation d'un gaz dans un solide

La figure I-10 résume les différents mécanismes d'incorporation d'un gaz ou d'une vapeur dans un solide[27, 46].

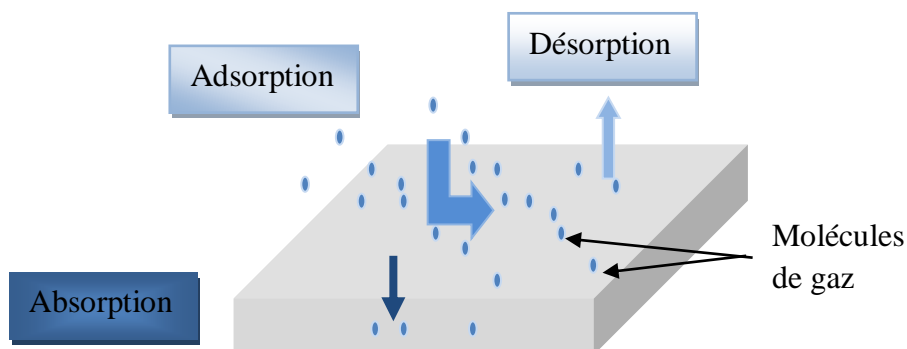


Figure I-10 - Mécanismes d'incorporation d'un gaz dans un solide.

❖ Adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquide se lient sur les surfaces solides des adsorbants, elles sont alors adsorbées.

❖ Absorption

Les molécules du gaz ou du liquide pénètrent à l'intérieur de la structure absorbante par un phénomène de diffusion. Les molécules sont alors absorbées.

❖ Désorption

Les molécules du gaz ou du liquide quittent la surface ou la couche dans laquelle elles avaient diffusé. Dans le cas des vapeurs, un phénomène de condensation peut intervenir.

b) Phénomène d'adsorption à la surface d'un solide

L'adsorption sur la surface d'un solide est une combinaison de processus physiques complexes. L'adsorption peut être effectuée à l'aide d'une ou de plusieurs couches de molécules emprisonnées à la surface de l'adsorbant. Cela dépend principalement des conditions de température au cours desquelles l'adsorption est effectuée [46].

- Adsorption en monocouche

Seulement une couche de molécules se lie à la surface du solide avec une interaction directe entre l'élément adsorbé et la surface du solide.

- Adsorption en multicouche

C'est un processus d'accumulation. L'interaction entre les molécules adsorbées entraîne l'accumulation du gaz en un film de liquide sur la surface des molécules de la première couche.

Il y a deux mécanismes de rétention des molécules adsorbées à la surface [25, 27, 28, 34, 46, 47]: La chimisorption ou la physisorption.

Adsorption chimique (chimisorption)

Le phénomène d'adsorption chimique est le résultat de formation de liaisons chimiques et d'échange d'électrons entre les molécules du gaz et la surface du matériau solide. La chimisorption ne se produit que lorsqu'il y a une possibilité de formation de composés entre l'adsorbat et l'adsorbant. De plus, les molécules adsorbées chimiquement sont

fortement liées à la surface de l'adsorbant et nécessitent une énergie relativement importante pour s'échapper de la surface[47, 48].

Adsorption physique (Physisorption)

Le processus de physisorption, appelé aussi adsorption de Van der Waals, résulte de la présence des forces intermoléculaires d'attraction et de répulsion qui agissent entre deux particules voisines. Autrement dit il est due aux forces d'attraction physiques qui vont conduire à une condensation à la surface du matériau. Le phénomène d'adsorption atteint son équilibre rapidement (quelques secondes à quelques minutes). Mais il peut se prolonger sur des temps très longs selon les dimensions des pores [47, 48].

c) Facteurs responsables du phénomène d'adsorption

Le processus d'adsorption se produit à la surface de l'adsorbant, mais son degré d'adsorption est différent selon les matériaux. La quantité de substance adsorbée dépend de la nature, la pression et la concentration du gaz à adsorber. Ainsi que du nombre de sites libres disponibles sur l'adsorbant, la température du système (adsorbat) et le mécanisme d'adsorption (chimisorption ou physisorption) [49].

d) Caractéristiques générales pour un bon adsorbant

L'adsorbant joue un rôle crucial durant le processus d'adsorption. Un excellent adsorbant doit avoir les caractéristiques suivantes [49]

- ✓ Une surface spécifique élevée et une structure poreuse particulière qui permet le piégeage des molécules et une interaction rapide entre l'adsorbat et l'adsorbant,
- ✓ Une stabilité thermique élevée,
- ✓ Réversibilité de l'adsorption,
- ✓ Sélectivité vis-à-vis des gaz adsorbés,
- ✓ Facilité de renouvellement,
- ✓ Faible coût de production.

I-2- L'hydroxyapatite phosphocalcique

La famille des phosphates de calcium est importante du fait de leur influence dans la nature et le milieu vivant. Ces apatites constituent une famille de composés ioniques décrits par la formule chimique $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$ dans laquelle : Me représente un cation divalent, XO_4 un anion trivalent et Y un anion monovalent.

L'apatite est la forme la plus stable et la plus insoluble de tous les phosphates de calcium. C'est d'ailleurs celle qui subsiste dans la nature que ce soit dans les phosphates sédimentaires ou biologiques (os et dents) [50–54]

I-2-1- Structure cristalline de l'hydroxyapatite stœchiométrique

L'hydroxyapatite de formule chimique $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ est un phosphate de calcium dont le cation divalent est le Ca^{2+} , l'anion trivalent est le PO_4^{3-} et l'anion monovalent est le OH^- [19, 20, 49–59]. L'hydroxyapatite est souvent désignée par les abréviations: OHA, HA ou HAp. L'abréviation HAp est retenue dans cette thèse.

La maille de l'hydroxyapatite contient $10Ca^{2+}$, $6PO_4^{3-}$ et $2OH^-$ et cristallise dans le système hexagonal selon le groupe d'espace ($P6_3/m$) avec des paramètres de maille $a=b=9,432\text{Å}$ et $c=6,881\text{Å}$ [50, 51, 54, 60, 61](Figure I-11).

L'hydroxyapatite qui possède un rapport atomique Ca/P de 1,67 est dite hydroxyapatite stœchiométrique [50–52, 54, 60]. Le rapport Ca/P peut être déterminé par des dosages chimiques du calcium et du phosphore dans l'apatite. Ce rapport peut varier et atteindre les valeurs limites de 8/6 (1,33) pour une hydroxyapatite contenant un maximum d'ions HPO_4^{2-} (2 par maille) et de 8/4 (2) pour une hydroxyapatite contenant un maximum d'ions carbonate CO_3^{2-} (hydroxyapatite carbonatée).

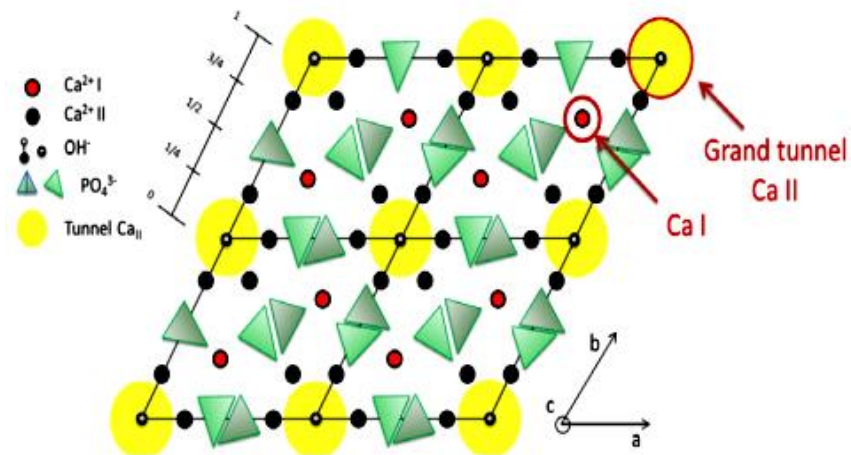


Figure I-11 - Projection de la structure de l'HAp sur le plan (001) [62]

La structure de la maille élémentaire de l'hydroxyapatite peut être représentée comme un arrangement d'anions PO_4^{3-} . En effet l'arrangement compact des groupements PO_4^{3-} fait apparaître deux types de tunnels notés I et II [51, 52, 54, 60, 63–65](figure I-12):

- ✓ Le premier tunnel I de diamètre $2,5 \text{ \AA}$, coïncide avec l'axe ternaire de la structure dont 4 ions de Ca_1 se positionnent à $z=0$ et $1/2$. Ils forment ainsi des colonnes parallèles en $x=1/3$, $y=2/3$ et $x=2/3$, $y=1/3$. Ces cations Ca_1 sont entourés de 9 atomes d'oxygène.
- ✓ Le second tunnel II est de diamètre $3 \text{ à } 4,5 \text{ \AA}$, dont l'axe coïncide avec l'axe sénaire hélicoïdal du réseau, contient 6 cations Ca_2 arrangés en triangles équilatéraux et qui se localisent à $z=1/4$ et $3/4$. Les cations Ca_2 sont coordonnés à 7 oxygènes dont l'un est celui d'un groupe hydroxyle.

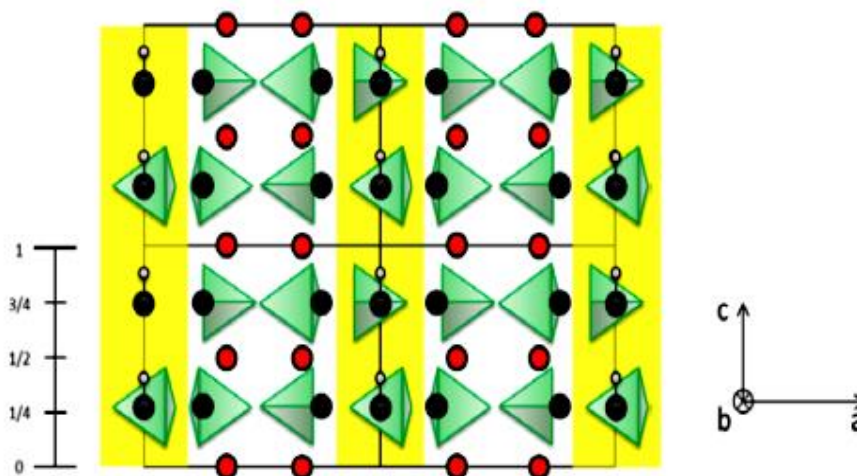


Figure I-12- Projection de la structure de l'HAp sur le plan (010) [62]

Disposition des ions phosphates

L'arrangement des groupements phosphates fournit une grande stabilité à la structure de l'hydroxyapatite et forme son squelette tétraédrique au niveau des côtés $z = 1/4$ et $z = 3/4$. Par rapport à la structure parallèlement à l'axe c , les ions PO_4^{3-} forment des colonnes dont un atome de phosphore est lié à trois atomes d'oxygène d'une colonne et à un atome d'oxygène d'une autre colonne voisine [52, 60] (figure I-13).

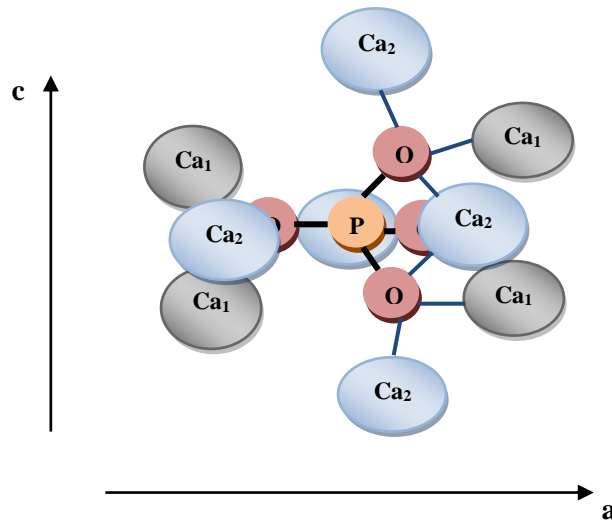


Figure I-13 - Liaisons entre les groupements PO_4^{3-} et les ions Ca^{2+} dans la structure de l'HAp.

Disposition des ions hydroxyles

Les ions hydroxyles sont disposés selon une colonne sur l'axe parallèle à c en $z = 1/4$ et $z = 3/4$ (Figure I-14) [52, 61].

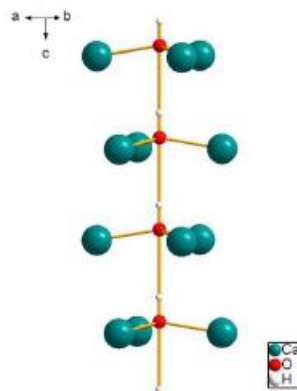


Figure I-14- Liaisons les groupements (OH) et les ions Ca^{2+} dans la structure de l'hydroxyapatite (HAp) [61].

Disposition des atomes de calcium

Quatre atomes occupent la position Ca(I) dont deux sont à la position $z = 0$ et les autres à $z = 0,5$. Ils forment ainsi les colonnes parallèles à c , respectivement en $x = 1/3, y = 2/3$ et $x=2/3, y = 1/3$. Les six autres atomes occupent la position Ca(II) avec trois d'entre eux formant un triangle à $z = 1/4$ et les autres en $z = 3/4$ [52].

I-2- 2 Propriétés spectroscopiques de l'HAp

a) Spectroscopie infrarouge

L'absorption du rayonnement infrarouge de l'hydroxyapatite est due à la vibration des groupements phosphates et des ions hydroxyles. Un exemple de spectre infrarouge d'une hydroxyapatite cristalline et stœchiométrique ($Ca/P=1,67$) est représenté sur la figure I-15.

Ce spectre est caractérisé par la présence de deux pics pour les ions OH^- de l'hydroxyapatite à environ 3570 et 630 cm^{-1} attribués aux fréquences d'élongation $O-H$ et deux groupements de pics aux alentours de 1050 et 600 cm^{-1} correspondants aux vibrations symétriques et antisymétriques des groupements phosphates PO_4^{3-} [52, 66–68]

Les apatites déficientes en calcium se caractérisent, en spectroscopie infrarouge, par la présence de bandes de vibrations supplémentaires dans la zone $1200 - 1180\text{ cm}^{-1}$ et $880 - 865\text{ cm}^{-1}$ caractéristiques des groupements de HPO_4^{2-} . Cette dernière restent toutefois indentifiable car elle peut être confondue avec des bandes de vibrations des groupements PO_4^{3-} [55].

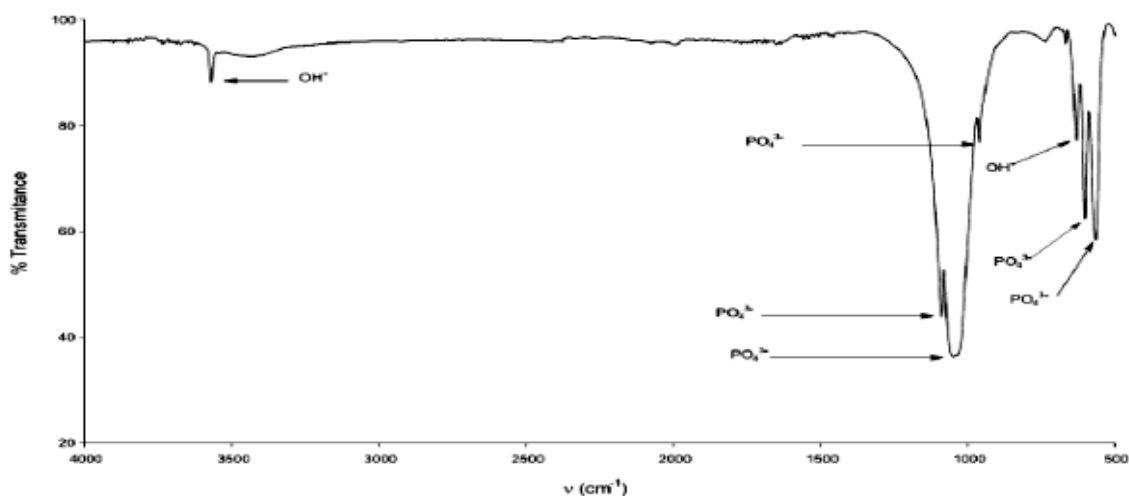


Figure I-15 - Spectre infrarouge d'une hydroxyapatite cristalline et stœchiométrique [67]

En ce qui concerne des hydroxyapatites carbonatées, la présence de bandes de vibrations dans les zones $1500 - 1350 \text{ cm}^{-1}$ et $900 - 850 \text{ cm}^{-1}$ sont caractéristiques des groupements carbonates [55]

c) Spectre de diffraction des rayons X

Le diagramme de diffraction des rayons X de l'hydroxyapatite est reporté sur la figure I-16. Les distances inter réticulaires et les intensités des principales raies du spectre DRX sont indiquées dans le Tableau I-1.

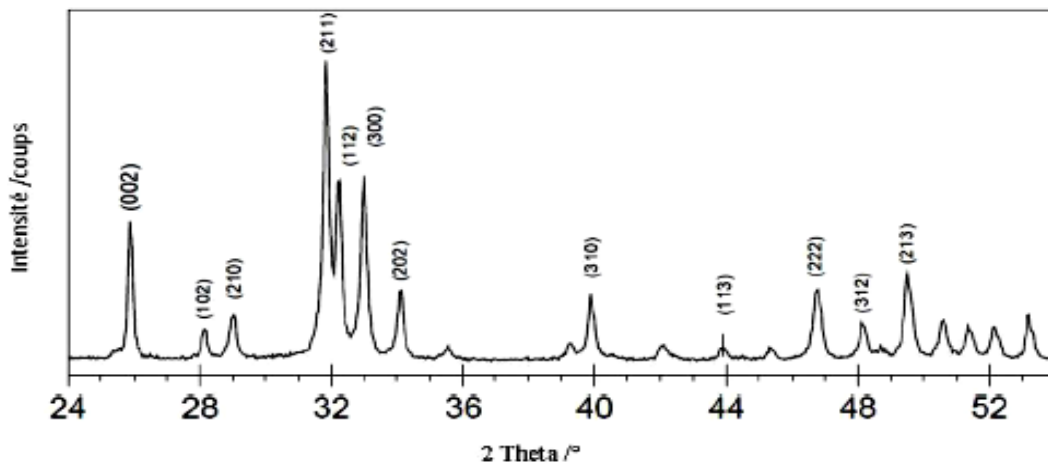


Figure I-16 - Le diagramme de diffraction des rayons X pour une hydroxyapatite[65]

Tableau I-1- Les distances inter réticulaires et intensités des principales raies de diffraction des rayons X pour une HAp stœchiométrique [67, 68]

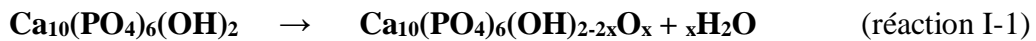
D théorique (Å°)	I/I0	h k l
3,44	40	0 0 2
2,81	100	2 1 1
2,78	60	1 1 2
2,72	60	3 0 0
2,63	25	2 0 2
2,26	20	3 1 0
1,94	30	2 2 2
1,84	40	2 1 3

I-2-3- Propriétés thermiques de l'hydroxyapatite

La décomposition thermique de l'hydroxyapatite n'intervient qu'à des températures élevées[69]. La stabilité thermodynamique exceptionnelle de l'hydroxyapatite dépend de plusieurs paramètres tels que : le procédé de synthèse, les paramètres opératoires, les impuretés présentes dans sa structure et leurs quantités, l'atmosphère de chauffage et la taille

des particules. La décomposition de l'hydroxyapatite passe par plusieurs étapes, accompagnée de la formation de plusieurs phases [69–76]:

- Deux formes d'eaux existent dans la structure de l'hydroxyapatite : la première forme correspond à une eau adsorbée sur sa surface qui est éliminée entre 25 et 200°C. La seconde forme est une eau insérée dans la structure de l'hydroxyapatite, éliminée à des températures comprises entre 200 et 400°C, donnant lieu à une contraction de la maille et une perte de masse.
- Pour une température supérieure à 400°C, l'hydroxyapatite se transforme en oxyhydroxyapatite.
- Dans le cas d'une deshydroxylation complète à partir de 850°C et 1100°C sous atmosphère humide par déshydrations, l'hydroxyapatite se transforme en oxyapatite en perdant les ions OH⁻ qui induise l'apparition de défauts lacunaires.



- Au-delà de 1300°C, l'oxyapatite se décompose en phosphate tricalcique et en phosphate tétracalcique avant de se transformer en oxyde de calcium et en une phase liquide à 1640 °C:



I-2-4- Propriétés de substitution

Les tunnels jouent un rôle très important sur les propriétés physico-chimique de l'HAp[64]. En effet, différents ions peuvent se substituer dans la structure de l'HAp grâce à ces tunnels. Avec ces échanges ioniques, la structure cristallographique de l'hydroxyapatite reste inchangée mais les paramètres de maille a et c sont modifiés [68].

Plusieurs types d'hydroxyapatite sont formés par substitution totale ou partielle des cations et des anions par d'autres cations ou anions ou des lacunes [51]. Les différentes possibilités de substitutions sont répertoriées dans le tableau I-2.

Tableau I-2 - Les substitutions possibles à l'intérieur du réseau d'hydroxyapatite [67]

Ca ²⁺		PO ₄ ³⁻		OH ⁻	
Sr ²⁺	Na ⁺	AsO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻	S ²⁻
Pb ²⁺	K ⁺	VO ₄ ³⁻	HPO ₄ ²⁻	Cl ⁻	O ²⁻
Cd ²⁺	La ³⁺	SiO ₄ ⁴⁻	CO ₃ ²⁻	Br ⁻	
Mn ²⁺	Mg ²⁺			I ⁻	
Ba ²⁺	Lacune			CO ₃ ²⁻	Lacune

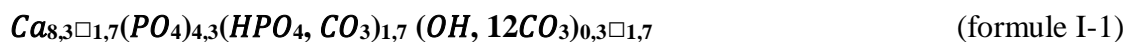
La substitution des ions Ca^{2+} , PO_4^{3-} et OH^- par des ions de valences identiques peut être totale. Mais l'incorporation d'ions de valences différentes est limitée et nécessite une compensation de charges afin de conserver l'électroneutralité de la structure. Toutefois, ce problème peut être éliminé par des substitutions couplées ou par la création de lacunes cationiques (sites Me) et/ou anioniques (sites Y) [65]. Sachant que les sites XO_4^{3-} sont toujours saturés à 6 ions par maille quels que soient les écarts à la stœchiométrie engendrés par les multiples substitutions.

I-2-5-L'hydroxyapatite osseuse

L'hydroxyapatite osseuse apporte dureté et rigidité pour l'os. C'est une apatite nanocristalline non stœchiométrique, elle est déposée sous forme de plaquettes. Ces dernières ont des formes irrégulières et présentent des dimensions nanométriques. Les cristaux de l'os, sont parmi les plus petits de tous les cristaux biologiques, la grande surface spécifique favorise la réactivité de ces cristaux vis-à-vis du milieu environnant [77].

L'hydroxyapatite osseuse est constituée de plusieurs éléments tels que le calcium et le phosphore. Elle se caractérise notamment par de nombreuses lacunes et substitutions ioniques dans son réseau cristallin en sites cationiques Ca^{2+} (magnésium, sodium,...etc) et anioniques OH^- mais également par la présence d'ions hydrogénophosphate HPO_4^{2-} et carbonate CO_3^{2-} en site anionique PO_4^{3-} . Ces éléments traces n'altèrent pas le motif cristallographique global, mais modifient les paramètres de maille [78].

L'analyse de différents os corticaux permet de proposer une formule chimique générale moyenne pour le minéral osseux [77]:



avec \square = lacune

Les ions carbonate sont les ions de substitution prépondérants dans le minéral osseux. Au sein de la structure, ils peuvent se substituer aux ions hydroxyles (substitution dite de type A) et aux ions phosphates (substitution dite de type B).

Le tableau I-3 rassemble la composition en principaux groupements des hydroxyapatites d'os stœchiométriques ou non [55].

Tableau I-3- Composition chimique de l'hydroxyapatite de l'os à différents rapports Ca/P

Rapport Ca/P	Ca	P	Mg	Na	CO ₃ ²⁻	K	F	Cl	Références
1,66	26,7	12,5	0,44	0,73	3,48	0,06	0,07	0,08	[79]
1,77	36,7	16,0	0,46	0,77	8,00	–	0,04	–	[80]
1,75	34,0	15,0	0,50	0,80	1,60	0,20	0,08	0,20	[81]
1,65	24,5	11,5	0,55	0,70	5,8/	0,03	0,02	0,10	[82]

I-2-7- Techniques de synthèse de l'hydroxyapatite

L'hydroxyapatite peut être synthétisée au laboratoire par diverses techniques incluant les voies sèches, humides ou à hautes température [52, 56, 60, 65, 66, 68, 83, 84]

En raison des différentes applications et de la polyvalence de l'hydroxyapatite, plusieurs procédés de synthèse de ce matériau sont utilisés. En effet, pour chaque conception ou application spécifique il existe pratiquement une seule technique de synthèse [85].

a) Voie humide

Parmi les techniques de synthèse de l'hydroxyapatite par voie humide, nous pouvons citer: Synthèse par voie hydrothermale, synthèse par précipitation et synthèse par voie sol-gel[65].

➤ Synthèse par voie hydrothermale

La synthèse de l'hydroxyapatite par cette technique permet d'avoir une poudre possédant une cristallinité et une morphologie désirée. Le principe de cette méthode consiste à travailler à pressions et températures élevées. Dans ces conditions, l'état liquide du milieu réactionnel est conservé [55, 60]

Plusieurs réactifs sont utilisés, comme les couples (CaO, H₃PO₄) et (Ca(OH)₂, CaHPO₄.2H₂O) interagissant selon les réactions suivantes:



➤ Synthèse par coprécipitation

Le principe général de cette méthode consiste à verser goutte à goutte ou d'un seul coup un réactif en phase liquide sur un autre en phase aqueuse puis laisser le mélange réagir au pH désiré, sous agitation et température comprise entre 25°C et 100°C. Le temps

nécessaire pour aboutir au produit varie de 5 à 24 heures. Les réactifs communément utilisés peuvent être de deux types [55, 56] :

- Pour une neutralisation directe, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et H_3PO_4 sont les réactifs privilégiés.



- Pour une double décomposition par précipitation continue nous utiliserons $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ou $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ car dans ce cas il est possible de trouver des traces de nitrates et d'ions ammonium dans les HAp finales, mais ces ions sont éliminés par chauffage .

➤ Synthèse par voie sol-gel

La méthode sol-gel présente l'avantage d'être utilisée à des basses températures, permettant l'obtention de nanoparticules fines et facilitant le contrôle des paramètres de synthèse. Elle permet un bon mélange des précurseurs calciums et phosphore au niveau moléculaire, engendrant une augmentation de l'homogénéité de l'HAp [55, 56, 60]. Souvent, nous utilisons les réactifs $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ou H_3PO_4 ainsi que $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$ ou KH_2PO_4 [56].

b) Synthèse par voie solide

Cette technique est sèche et les réactifs sont mélangés sous forme solide avec une certaine stœchiométrie, puis calcinés à des températures comprises entre 900 et 1100°C [56, 60, 68]

Nous utilisons un mélange de carbonates de calcium ou d'hydroxydes mélangés au phosphate tricalcique. Les résultats obtenus sont souvent un composé bis-phasique TCP/HAp, donnant un changement de stœchiométrie [56].

I-2-8- Méthodes d'obtention de l'HAp à partir d'une source naturelle (os)

Diverses ressources biogènes sont utilisées pour l'obtention de l'hydroxyapatite possédant de meilleures propriétés biologiques que les sources chimiques. Nous pouvons citer les os de mammifères, d'oiseaux et de poissons, les coquillages, coquilles d'œuf ainsi que des ressources végétales [85, 86]. Parmi les sources mammifères, l'extraction de l'HAp à partir d'os de bovins a été constamment rapportée dans la littérature. Cette dernière montre que les propriétés de l'HAp obtenue, (Ca/P, la taille, les formes et les phases cristallines du Ca-P)

diffèrent selon les méthodes d'extraction appliquées ainsi que les conditions opératoires telles que les températures de calcination et le pH [85]

L'obtention de l'HAp à partir de l'os de bovin est effectuée en deux étapes:

Prétraitement de l'os : Un prétraitement de l'os est effectué avant de procéder à la méthode d'extraction. L'os peut être découpé en petits morceaux avant ou après l'élimination des constituants organiques. Le prétraitement consiste à laver et à éliminer la saleté, les graisses, les protéines et d'autres composants tels que la moelle osseuse et les tissus mous. L'élimination des composants organiques de l'os est conduite en utilisant de l'eau bouillit pendant 8 heures ou plus [87, 88]. Après ébullition, un lavage avec des solvants tels que l'acétone et le chloroforme est utilisé pour le prétraitement des os [22, 89]. Une autre méthode de prétraitement beaucoup utilisée consiste à laver l'os avec des solutions tensioactives et alcalines d'une façon alternative pour éliminer les tissus mous [90].

L'extraction de l'HAp : Pour l'extraction de l'HAp des os de mammifères plusieurs chercheurs ont utilisé la méthode de calcination seule ou combinée avec d'autres méthodes. La méthode de calcination consiste à fritter l'os dans un four à des températures croissantes jusqu'à 1400°C afin d'éliminer complètement la matière organique.

- Hosseinzadeh et al.[89] ont extrait l'HAp en utilisant la méthode de calcination. Les échantillons d'os ont été chauffés à 750 °C et 850 °C pendant 6 h conduisant à la formation de deux populations de particules d'HAp fines et grosses [21]. En plus, la poudre d'os chauffée à 750°C présente une HAp pure tandis qu'à 850°C, elle présente une combinaison de β -phosphate tricalcique (β -TCP) et de HAp. Le rapport Ca/P de l'échantillon chauffé à 850°C a été réduit à 1,5 en raison de la présence de β -TCP.
- Ayatollahi et al.[87] ont également utilisé un traitement thermique pour produire de l'HAp à partir d'os de bovin avec une calcination à 900°C pendant 2 h. L'os calciné a été broyé à l'aide d'un broyeur planétaire à haute énergie pour réduire sa taille à 30nm. Les résultats de DRX ont montré que la phase HAp pure est obtenue à 900°C.
- Sun et al.[90] ont également employé la méthode de calcination pour extraire l'HAp de l'os bovin en le chauffant à 750°C pendant 2 h. Ce processus a entraîné la formation de l'HAp de forme irrégulière avec une taille de 20 à 100 μm et un rapport Ca/P >1,67.

I-2-9- La détection dans l'hydroxyapatite

a) Sites d'adsorption possibles dans l'HAp

La structure de l'hydroxyapatite contient les trois types de sites de liaison. Le premier est le site calcique chargé positivement, également appelé "site C", et un autre le groupe phosphate chargé négativement, généralement appelé site P, et le groupe hydroxyle. Ces sites sont régulièrement répartis dans la structure cristalline de la matrice [78], comme le montre la figure I-17.

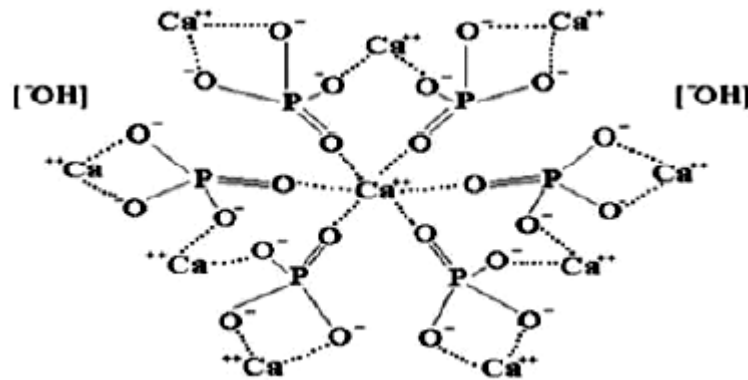


Figure I-17-Sites d'adsorptions possibles dans l'HAp[49]

b) Mécanisme de détection dans l'hydroxyapatite

La surface de l'HAp est considérée comme un conducteur ionique. La présence d'ions H^+ et OH^- est responsable de sa conductivité à température élevée [91, 92].

À basse température, la conductivité est protonique et est due soit au transfert de protons entre les ions OH^- , soit à la migration des protons des ions OH^- vers les ions PO_4^{3-} .

Le mécanisme de détection de l'hydroxyapatite comprend l'adsorption et la désorption de molécules de gaz cible à la surface de l'HAp et son interaction avec des espèces d'oxygène atmosphérique ou résultant de la migration des protons. Les protons H^+ , les ions hydroxyle OH^- et les ions oxyde O^{2-} contrôlent la réactivité lorsque les molécules adsorbées entrent en contact avec la surface [56].

La nature poreuse de l'hydroxyapatite joue le rôle de site d'accumulation ainsi qu'un chemin de diffusion pour les molécules de gaz adsorbées. Les groupes $P-O_4$ et $O-H$

définissent la réactivité avec les molécules cibles puisqu'ils agissent comme des sites d'adsorption pour le gaz à détecter. De plus, les ions hydroxyle OH^- forment une liaison hydrogène en raison de l'interaction dipôle- dipôle lorsqu'ils interagissent avec les molécules de vapeur polaire adsorbées. Cette réaction fait varier la sensibilité du capteur et alerte certains changements significatifs [49]. Comme par exemple l'interaction de la vapeur d'eau et des vapeurs organiques volatiles ($\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$) comme le méthanol, l'éthanol,... etc. avec la surface de l'HAp augmente sa conductivité car ces vapeurs donnent un proton à la surface, ce qui varie la résistance électrique de l'HAp [49].

I-2-10- Matériaux composites à base d'hydroxyapatite

Récemment, l'utilisation de l'hydroxyapatite pure, a fait l'objet d'une attention considérable en tant que capteur de gaz en raison de ses propriétés uniques telles que la non-toxicité, une stabilité thermique élevée, la structure hexagonale poreuse, la présence de groupes $\text{P}-\text{OH}$ en surface, une grande surface spécifique, la conductivité ionique significative d'une bonne capacité d'adsorption [90, 93, 94]. Toutefois, le problème majeur des capteurs de gaz à base d'hydroxyapatite est leur faible sensibilité, leur sélectivité vis-à-vis des gaz (oxydants et réducteurs), leur température de fonctionnement et le temps de réponse élevée [95]. Des améliorations de ces propriétés peuvent être effectuées en utilisant différents additifs ou catalyseurs avec la structure de la couche sensible à base de l'HAp qui modifient l'interaction des molécules de gaz de détection avec la surface du capteur [49]

a) Matériaux composites

Un matériau est composite lorsqu'il est constitué d'au moins deux phases, dont l'une est une phase majoritaire dans un composite qui représente la matrice. Elle est indispensable à la liaison des divers éléments constitutifs. Le choix de la matrice dépend de l'usage envisagé pour le composite. L'autre phase constitue les charges ou les renforts. Ces ajouts 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. Ils peuvent avoir plusieurs géométries pour les ajouts comme les fibres longues, les fibres courtes, les particules [96 –98]

Le matériau composite combine les avantages en termes de propriétés de chacun de ses constituants, pris indépendamment tout en minimisant leurs inconvénients. Une autre catégorie de matériaux composites entre en compétition avec les matériaux composites

classiques ; il s'agit de matériaux bio composites qui désignent un matériau constitué partiellement ou dans la totalité de matières biosourcées [96 –98].

b) Application de l'HAp pure et de ses composites pour la détection de gaz

 *La détection de CO et CO₂*

M. Nagai et al. [99, 100] ont développé un capteur de gaz à film épais en HAp poreux, en utilisant des mesures de conductivité électrique dans l'air et en présence de CO₂

M. P. Mahabole et al. [2] ont effectué des mesures diélectriques en fonction de la fréquence à température ambiante pour l'étude de la propriété de détection du gaz CO et CO₂ des pastilles à base d'hydroxyapatite pure et dopé cobalt. Les résultats ont montré que l'hydroxyapatite pure et dopé cobalt peut être utilisée comme capteur du gaz CO et CO₂ à une température optimale proche de 125°C et 135°C respectivement.

R.U. Mene et al. [17] ont montré que le film épais d'HAp détecte de manière unique le gaz CO₂ à une température aussi basse que 165°C. Les temps de réponse et de récupération du capteur à couche épaisse d'HAp sont respectivement de 20 et de 15 secondes. La région active du capteur à couche épaisse d'HAp peut atteindre 9000 ppm de charge gazeuse.

R. S. Khairnar et al. [101] ont utilisé une matrice de nano-hydroxyapatite dopée par des nanotubes de carbone pour la détection du gaz CO. Ce capteur de gaz a prouvé son efficacité à une basse température de fonctionnement avec une meilleure sensibilité même à un faible niveau de ppm (20 ppm de gaz CO). Les films avec un composite nano-HAp/ 0,05% de MWNT donnent une réponse rapide dans les 48 secondes à une température de fonctionnement basse de 105°C avec une capacité de régénération après 62 secondes, ce qui est très faible comparé au nano-HAp pure dont la température de fonctionnement est de 175°C fournissant une réponse après 58 secondes et une récupération après 48 secondes.

 *La détection des alcools*

Li Huixia et al. [102] ont créé des composites à base d'HAp avec divers polymères conducteurs tels que la polyaniline (PAni) et le polypyrrole (PPy) afin d'améliorer la détection du gaz ammoniac NH₃. Le PPy et le PANI sont ajoutés à l'hydroxyapatite en formant des composites comme PPy/HAp et PANI/HAp pour tester la sensibilité, le temps de réponse et la sélectivité du gaz NH₃. Les composites contenant 5% de PPy et 20% de PAni ont montré la plus grande sensibilité au NH₃. Le composite à 5% PPy/HAp a montré une plus

grande sensibilité et une meilleure sélectivité que celui à 20%PAni/HAp. Cependant le composite à 20%PAni/HAp a montré un temps de réponse/récupération plus court et une meilleure stabilité. De plus, tous les composites possèdent une meilleure réversibilité et un temps de réponse/récupération plus court que le PPy et le PAni purs

S. R. Anjum et al. [103–105] ont utilisé l'hydroxyapatite pure pour la détection de vapeurs de méthanol, d'éthanol et de propanol à basse température de fonctionnement, mais ils ont marqué un temps de réponse et de recouvrement très élevé (entre 150 et 400 s). Ils ont aussi signalé une amélioration significative du temps de réponse et de recouvrement dans un composite graphite/nanotube de carbone-HAp, avec une concentration la plus faible détectée d'environ 100 ppm.

S. Taha et al. [106] ont démontré la propriété de détection à basse température et à faible concentration des matériaux composites nano-TiO₂ et HAp pour les vapeurs d'alcool. Le composite 1%TiO₂-HAp montrent un temps de réponse/recouvrement rapide tel que 50/20, 170/20 et 100/70 s pour la détection de 10 ppm de méthanol, d'éthanol et de propanol à des températures de fonctionnement respectives de 33, 35 et 40°C. Ces résultats observés sont supérieurs à ceux du composite à base d'HAp pure. L'amélioration de la performance du capteur à base d'HAp est attribuée à l'ajout de nano-TiO₂, qui augmente la porosité du substrat HAp et fournit ainsi une grande surface de détection pour le capteur.

La détection de l'humidité

L'hydroxyapatite possède de nombreux groupes fonctionnels hydroxyle, qui constituent un bon site actif d'adsorption. En outre, le HAp présente une bonne stabilité thermique, d'excellentes propriétés mécaniques et une résistance chimique exceptionnelle. Tout ceci indique que le HAp a un grand potentiel pour les capteurs d'humidité.

F. Tudorache et al. [21] ont rapporté les caractéristiques de détection d'humidité de l'hydroxyapatite de plomb préparée par précipitation directe. Le temps de réponse du capteur d'hydroxyapatite de plomb était d'environ 300s et le temps de recouvrement était plus long que le temps de réponse. La linéarité et l'hystérésis d'humidité du capteur n'ont pas été mentionnées.

Récemment, Y. Gu et al. [107] ont rapporté les caractéristiques de détection d'humidité de l'hydroxyapatite. Le film HAp a été préparé sur un substrat interdigité en polyéthylène téréphtalate-indium-oxyde d'étain (PET-ITO) par la méthode de dépôt

électrochimique. Cette méthode a fourni une microstructure en forme de long ruban avec un grand rapport surface-volume et plus de groupes hydroxyle exposés, ce qui a pu améliorer la propriété de détection du HAp

Dans le cas de capteur d'humidité aucune recherche n'a été menée sur l'étude de l'effet d'ajout des nano-charges ou des renforts à HAp pour créer des composites afin d'améliorer les propriétés de détection de l'hydroxyapatite pure vis-à-vis de l'humidité.

Dans une partie de cette étude, nous nous intéressons aux matériaux composites comme couche sensible dans la conception des capteurs d'humidité. La couche sensible est l'hydroxyapatite synthétique /fibres de carbone et hydroxyapatite synthétique /oxyde de zinc. Dans ce qui suit nous donnons une brève aperçue sur les fibres de carbone et l'oxyde de zinc.

I-3-Fibres de Carbone

La fibre de carbone se compose de fibres extrêmement fines, d'environ cinq à dix micromètres de diamètre (figure II-18), et est composée principalement d'atomes de carbone contenant au moins 92% de carbone, moins de 10% d'azote, environ 1% d'oxygène et moins de 1% d'hydrogène.

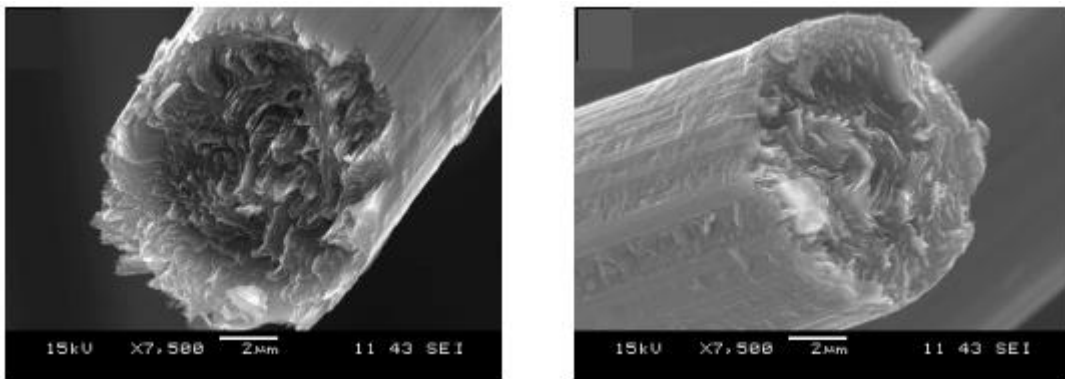


Figure I-18- Micrographie MEB des fibres de carbone[108]

Nous pouvons classer les fibres de carbone en trois types : les fibres obtenues à partir de cellulose, celles obtenues à partir de fils de polyacrylonitrile $-(CH_2-CH-CN)_n-$ (PAN) et celles obtenues à partir de brai (mélange d'hydrocarbures aromatiques issu de la distillation de résidus de houille ou de pétrole)[108].

Les fibres de carbone sont formées à partir d'une fibre précurseur de type polyacrylonitrile (PAN) laquelle subit plusieurs traitements chimiques tels que [108] :

- ✚ Pour la première étape ces fibres vont subir une oxydation pour faire réticuler le PAN et le rendre ainsi moins fusible en vue des traitements thermiques ultérieurs.
- ✚ Elles sont ensuite soumises à une seconde étape, qui consiste en une carbonisation à 1500°C pour obtenir des fibres à haute résistances ou HR, ou une graphitisation à 3000°C afin d'obtenir des fibres à haut module ou HM. Pendant cette étape, les fibres sont maintenues sous tension afin de conserver l'orientation de la structure moléculaire. Il existe également des fibres de module intermédiaire, appelées "intermediate modulus" ou IM.
- ✚ Elles peuvent ensuite passer dans un électrolyte ou subir une oxydation pour créer des groupements polaires.

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. 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 [108], [109]

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 en l'étape de carbonisation à haute température.

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 [98].

Grâce à ces caractéristiques, les fibres de carbone sont utilisées dans de nombreux composites dans différents domaines tels que l'industrie aéronautique et spatiale, les sports mécaniques, domaine médicale, domaine électronique (capteur de gaz) [108]

I-4-Oxyde de Zinc

L'oxyde de zinc est un matériau présenté dans la nature sous forme de Zincite et sous l'aspect d'une poudre inodore de couleur blanc cassé à jaune pâle ou rouge due à la présence de Manganèse. Il existe sous trois formes cristallographiques : la forme cubique, la forme blende et la forme hexagonale [110]. Dans les conditions standards, la structure hexagonale est la plus stable thermodynamiquement (figure I-19).

L'oxyde de Zinc est un composé chimique de formule ZnO réalisé à partir de 80,36% de zinc et 9,66% d'oxygène. Il appartient au groupe d'espace $P6_3mc$ dont les paramètres de maille a et c sont respectivement 0,325 nm et 0,521 nm.

Il est caractérisé par une masse molaire de 81,38 g/mol, une température de fusion de 1975°C et une masse volumique de 5,6 g/cm³. L'oxyde de zinc est un semi-conducteur de type n à large bande interdite directe. Il est transparent dans le visible ou le proche infrarouge avec une énergie de liaison d'excitation de 60 meV [25].

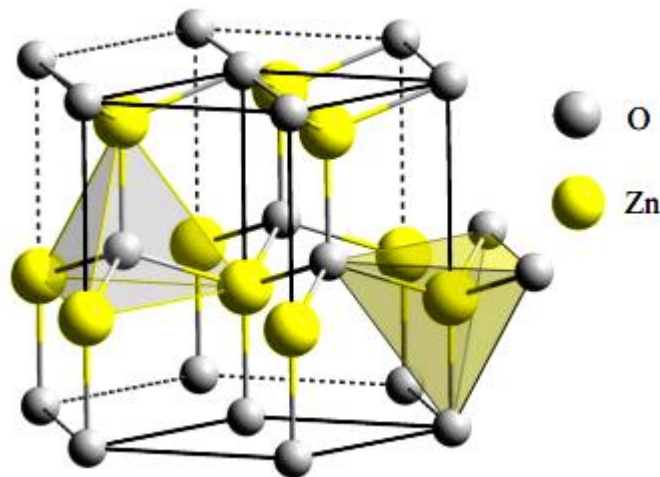


Figure I- 19 - Structure cristalline Wurtzite [25]

L'oxyde de zinc, en raison de ses excellentes propriétés telles que sa non-toxicité, son faible coût de production, son indice de réfraction élevé et en raison de ses avantages liés à ses propriétés de surface, a attiré l'attention des chercheurs et a prouvé son efficacité dans divers domaines d'applications tels que les capteurs de gaz [111–113], les cellules solaires à hétérojonction [114–116], les systèmes utilisant le processus photocatalytique [117, 118] les diodes électroluminescentes (LED) [119], les systèmes à laser [120] et les électrodes transparentes [121]

I-5- Spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance électrique (SIE) est une technique puissante qui peut être utilisée dans une large gamme d'applications, telles que l'analyse microbiologique, le dépistage des produits alimentaires, la surveillance de la corrosion, le contrôle de la qualité des revêtements, la caractérisation des électrolytes solides et l'analyse du corps humain [122, 123]

L'analyse par spectroscopie d'impédance électrique (SIE) est basée sur l'interaction entre un courant électrique appliqué à différentes fréquences et l'échantillon. Le SIE utilise un courant alternatif sur une gamme de fréquences le plus large possible pour estimer les caractéristiques spectrales de l'impédance électrique. La SIE estime la constante diélectrique, la capacité C et l'impédance Z en fonction de la fréquence du signal d'entrée [122] (figure I-20).

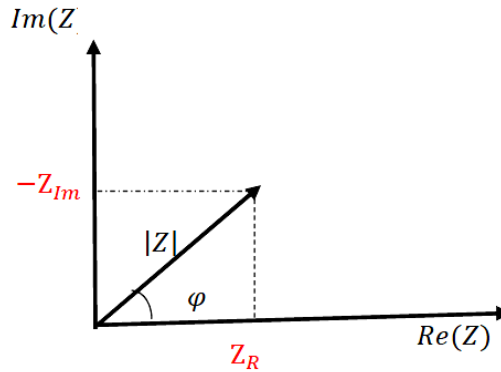


Figure I-20- présentation de l'impédance en coordonnées cartésiennes et polaires[124]

Dans le plan complexe l'impédance représente un vecteur, caractérisé par le module $|Z|$ et l'angle de déphasage φ . Nous pouvons aussi l'écrire sous forme d'une somme vectorielle d'une partie réelle et d'une partie imaginaire tel que illustré par l'équation suivante [122]:

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 \exp(j(\omega t + \varphi))}{I_0 \exp(j\omega t)} = |Z| \exp(j\varphi) \quad (\text{équation I-3})$$

$$Z(\omega) = |Z| \exp j\varphi = \text{Re } Z + j \text{Im } Z \quad (\text{équation I-4})$$

$$|Z|^2 = (\text{Re } Z)^2 + (\text{Im } Z)^2 \quad (\text{équation I-5})$$

Où

(z) la partie réelle de l'impédance complexe représente la résistance dont $(z) = Z \cos \varphi$.

(Z) est la partie imaginaire représente la réactance de système dont $(Z) = Z \sin \varphi$.

φ est le déphasage, différence de phase entre l'intensité et la tension est définie par :

$$\varphi = \arctan (\text{Im } Z / \text{Re } Z)$$

Le diagramme de Nyquist est la manière la plus courante de présenter le spectre d'impédance. Dans ce diagramme, la partie imaginaire de l'impédance (le plus souvent présentée

avec le signe négatif) est tracée par rapport à la partie réelle. Le diagramme contient normalement deux demi-cercles ou plus dans différentes plages de fréquences. Bien que le tracé de Nyquist soit la représentation la plus courante dans la technique de mesure SIE, les tracés de Bode en magnitude (magnitude en fonction de la fréquence) et en phase (phase en fonction de la fréquence) ont également été utilisés dans le passé pour extraire des informations qui ne peuvent pas être facilement obtenues à partir du tracé de Nyquist [122], [125]. Par exemple, les valeurs maximales locales dans le diagramme de phase de Bode montrent les fréquences caractéristiques qui sont proportionnelles à l'inverse des constantes de temps.

Ainsi il est possible de relier les résultats des mesures aux propriétés physiques et chimiques du matériau et cela à travers une modélisation de la réponse en fréquence de l'échantillon par des circuits linéaires composés de résistances, condensateurs et d'inductances traduisant le caractère résistant ou capacitif du matériau [125, 126].

Dans la plupart des cas, pour des circuits idéaux, des résistances et des condensateurs peuvent être appliqués (figure I-21). Mais il est nécessaire d'introduire d'autres éléments tels que la constante de phase (CPE) et l'impédance de Warburg [122, 124–126].

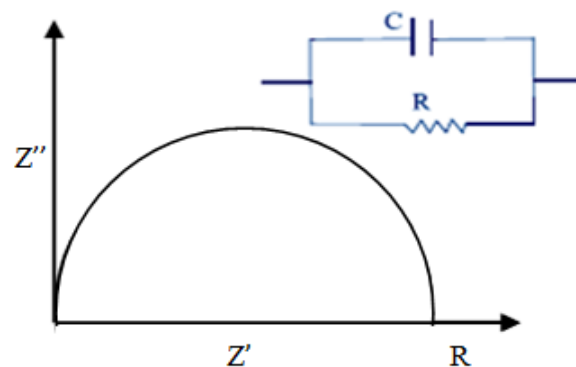


Figure I-21- Présentation de diagramme de Nyquist est son circuit équivalent dans le cas idéal.

Dans les situations pratiques de détection, les diagrammes d'impédance complexes, ne permettent généralement pas d'obtenir des demi-cercles parfaits. Les demi-cercles sont "déprimés". La raison de ce phénomène peut être attribuée à la non-uniformité et à la rugosité de la surface, voire à la porosité, dans la mesure où chaque zone locale sub-microscopique donne lieu à sa propre combinaison RC, mais ce que nous observons macroscopiquement est la somme de toutes ces contributions [127, 128].

La modélisation de ce phénomène avec un condensateur idéal suppose que la surface étudiée est homogène, ce qui n'est normalement pas le cas. Ce manque d'homogénéité est modélisé par un élément à phase constante Q (ou CPE) (figure I-22). Le CPE a la forme suivante [122, 125, 127]:

$$Z_{\text{CPE}} = 1/Y(i\omega)^n \quad (\text{équation I-6})$$

Avec :

Y est l'admittance ; c 'est une valeur constante qui est une combinaison des propriétés relatives à la surface de l'électrode et les espèces électro actives,

ω est la fréquence angulaire et n est une constante empirique, allant de 0 à 1.

Il convient de noter que lorsque $n = 1$, le CPE se comporte comme un condensateur pur, tandis que lorsque $n = 0$, le CPE se comporte comme une résistance pure. En outre, lorsque $n = 0,5$, le CPE est l'équivalent de l'élément dit de Warburg [122, 125, 127]

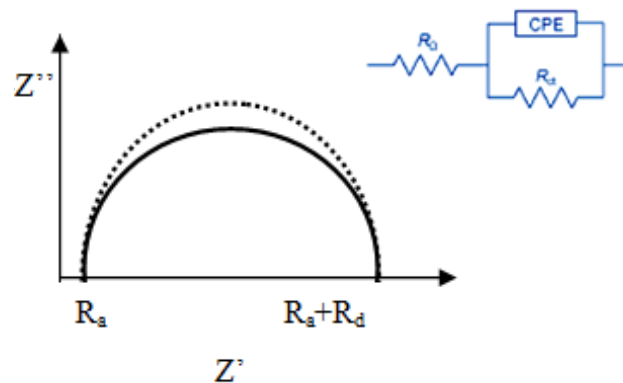


Figure I-22- Modélisation du diagramme de Nyquist par un élément à phase constante CPE

L'impédance de Warburg Z_W a été développée pour modéliser le phénomène de la diffusion d'espèces ioniques à l'interface (solution /électrodes). Une impédance de Warburg est caractérisée par des contributions réelles et imaginaires identiques, ce qui donne un angle de phase de 45° . La forme générique de diagramme correspondant est illustrée par la figure I-19. L'impédance Z_W est exprimée par l'équation suivante [127]:

$$Z_W = 1/Y(i\omega)^{0.5} = 1/Y\sqrt{i\omega} \quad (\text{équation I-7})$$

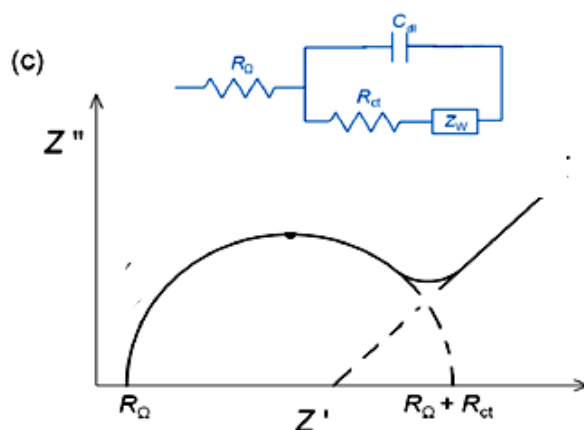


Figure I-23- Modélisation du diagramme de Nyquist par l'impédance de Warburg Z_W [127]

Conclusion

Des données de la littérature nous pouvons constater que l'hydroxyapatite peut être extraire d'une source naturelle (os ou dent) avec une structure pure sans la présence d'une deuxième phase. Grâce à ses propriétés intéressantes ; l'hydroxyapatite utilisée comme capteur de gaz a montré de bons résultats. Mais le développement de nouvelles stratégies de détection pour une meilleure sensibilité et sélectivité et une bonne réduction des coûts représente l'un des principaux défis scientifiques.

Dans le cadre de notre travail, nous allons nous concentrer sur la modélisation de la réponse en impédance obtenue par les capteurs d'humidité et d'alcool. Sachant que la chimisorption et la physisorption se sont les deux phénomènes responsables des différents mécanismes de transport de charge : transfert de charges par saut, diffusion ionique et conduction électrolytique.

CHAPITRE II

Elaboration et caractérisation de capteurs d'humidité à base d'hydroxyapatite

Introduction

Ce chapitre comporte deux parties. Dans la première partie nous allons présenter le protocole d'extraction de la poudre d'hydroxyapatite naturelle depuis l'os de bovin et donner les résultats de caractérisation structurale et texturale des poudres d'hydroxyapatite naturelle et synthétique par les différentes techniques (FTIR, EDX, DRX, MEB et BET).

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous allons développer des capteurs d'humidité et présenter les résultats des tests de détection d'humidité des couches sensibles déposées par la technique drop-casting. De ce fait, nous présentons l'évaluation de la réponse des différents capteurs élaborés en fonction du taux d'humidité relative, avec une étude comparative entre les deux couches sensibles à base d'hydroxyapatite naturelle et une autre synthétique ainsi que l'influence de la configuration des électrodes (interdigitées et spirales) sur la sensibilité des capteurs d'humidité.

II-1- Préparation des poudres d'hydroxyapatite

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

La poudre d'hydroxyapatite synthétique 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 al [129]. Comme suit :

« Dans un flacon, 78,7g (0.33 mol) de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sont dissous dans 300 ml d'eau. La solution est ajustée à un pH de 12 par l'addition d'ammoniaque concentré et est ensuite diluée à 600 ml. Dans un autre flacon une solution de 26,4 g (0,2 mol) dihydrogénophosphate diammonium $(\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ est dissous dans 500 ml d'eau, qui a également été amenée à un pH de 12 avec de l'ammoniaque, puis diluée à 800 ml. Cette deuxième solution est versée lentement dans la première solution avec agitation jusqu'à la formation d'un précipité volumineux. On laisse le précipité se déposer et la solution est séparée du précipité par décantation.

Le produit est lavé avec 100 ml d'eau chaude, séché à 150° pendant une heure à 240° pour éliminer le nitrate d'ammonium. Après une calcination à 800°C pendant une heure, le produit devient largement anhydre et considérablement durci. Ce durcissement est important lorsque le solide doit être broyé pour obtenir une taille de particule prédéterminée. Le

rendement, théoriquement de 33,5 g, est de 30 à 32 g en raison de pertes mécaniques difficiles à éviter ».

La poudre d'hydroxyapatite synthétisée est notée SHAp.

II-1-2 Extraction de l'hydroxyapatite de l'os de bovin

L'extraction de l'hydroxyapatite (HAp) à partir des ressources naturelles permet le recyclage et la réutilisation des déchets, ce qui contribue à réduire le coût de production de celle-ci. Dans cette étude, l'os de bovin a été choisi comme source naturelle pour l'extraction de l'HAp (biocéramique). Les os de bovins sont composés de 65-70% de l'HAp et de 30-35% de composés organiques sur une base de poids sec [83, 130] L'hydroxyapatite a été extraite de l'os de bovin par la méthode de calcination. Les étapes essentielles suivies sont décrites ci-dessous:

- **Nettoyage** : Les os sont lavés abondamment avec une eau javellisée puis séchés à l'air libre (Figure II-1). Ils ont été par la suite fragmentés en petits morceaux puis placés dans une solution d'eau oxygénée à 30%. , puis traités avec une solution de NaOH 2M pour éliminer toute la matière organique. Afin de s'assurer que toute la graisse est éliminée, les fragments d'os ont lavé en abondance avec de l'eau distillée puis séchés à l'étuve à 100°C.

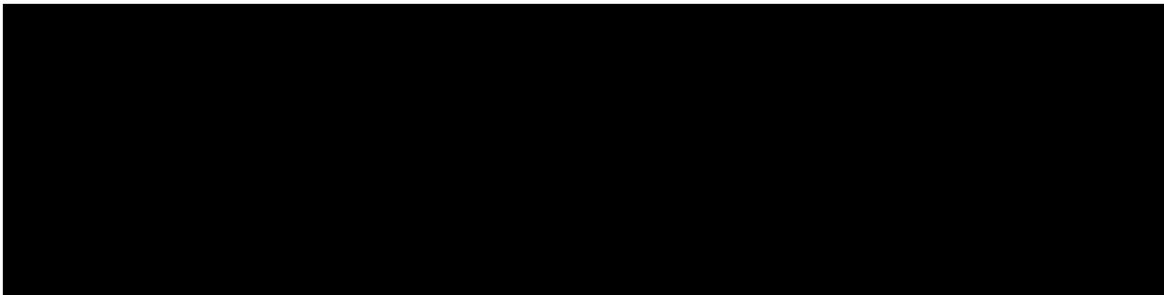


Figure II-1- Etapes de nettoyage des os de bovin (a) Avant nettoyage (b) Après nettoyage

- **Calcination** : Les fragments d'os ont été calcinés à 500°C pendant 2 heures ensuite à une température de 800°C avec une vitesse de chauffage de 5°C/min. Le cycle du traitement thermique est présenté sur la figure II-2. Le produit calciné était tout à fait blanc car les carbonates ont été éliminés par le traitement thermique.

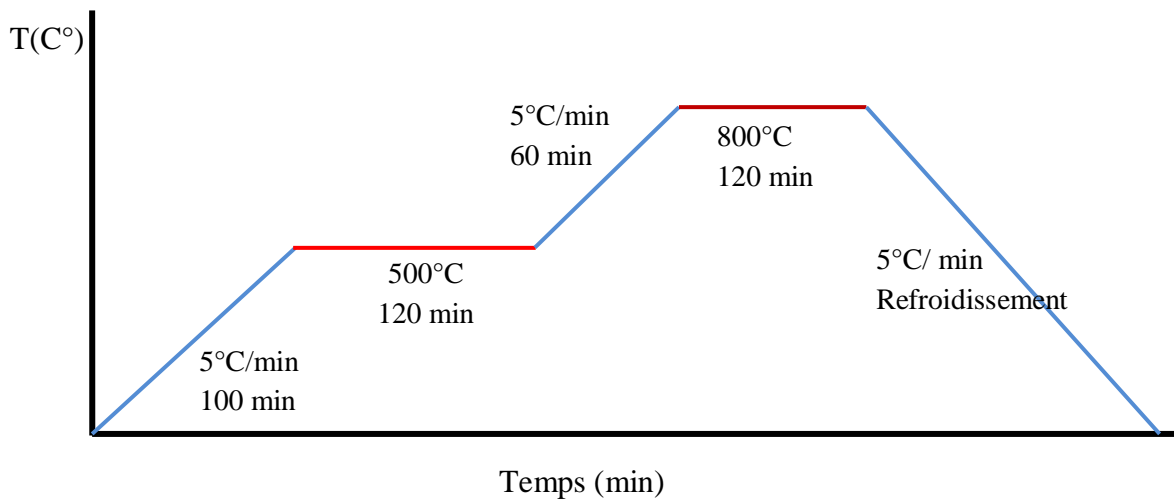


Figure II-2- Cycle de calcination de l'hydroxyapatite naturelle.

- **Broyage et tamisage:** Les fragments d'os broyés et calcinés, composés essentiellement d'hydroxyapatite, ont été finement broyés et tamisés pour avoir une granulométrie précise et homogène selon le but du travail. On a utilisé un tamiseur mécanique et des tamis ayant différents diamètres d'ouverture. L'hydroxyapatite extraite de l'os d'origine bovine est noté NHAp.

La poudre naturelle dont la granulométrie est moins de $250\ \mu\text{m}$ et la poudre synthétique ont subi un broyage à l'aide d'un attritor (Figure II-3). Les poudres finales sont données par la figure I-4.

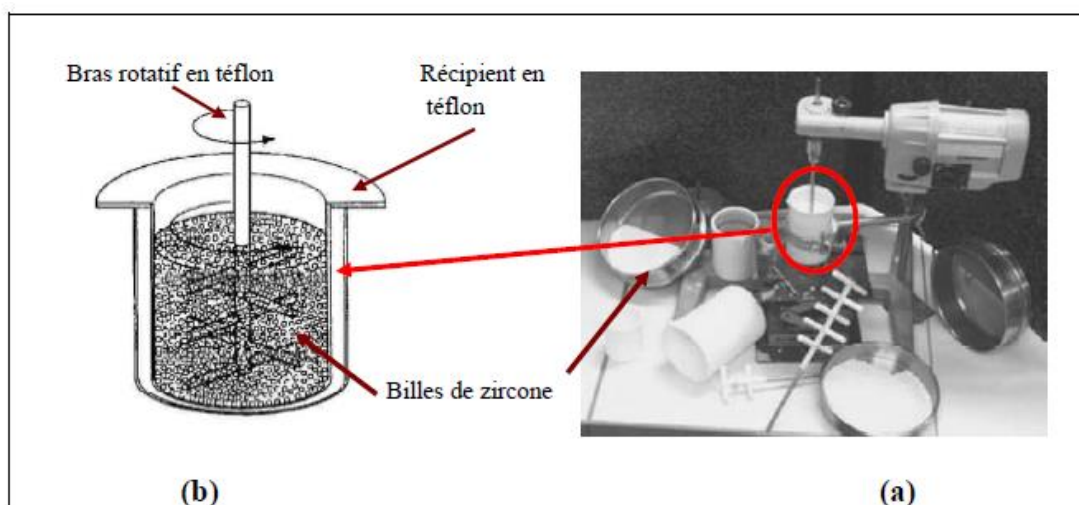


Figure II-3- a) Photo de l'attritor; b) Schéma du bol d'attritor.



Figure II- 4- (a) poudre d'hydroxyapatite naturelle, (b) poudre d'hydroxyapatite synthétique

II-2- Caractérisation des poudres d'hydroxyapatite naturelle et synthétique

L'utilisation de nombreuses méthodes physico-chimiques dans la caractérisation des matériaux synthétisés était nécessaire dans cette étude.

II-2-1-Caractérisations texturale

a) Caractérisation morphologique par MEB

Les poudres d'hydroxyapatite naturelle et synthétique ont d'abord subi une réduction de taille par broyage à bille dans le but d'obtenir une poudre avec une granulométrie permettant son utilisation pour dépôt en couche mince.

En effet nous pouvons observer sur l'image MEB de la figure II-5 que la poudre de l'hydroxyapatite naturelle expose une granulométrie presque homogène de taille $\leq 0.66\mu\text{m}$.

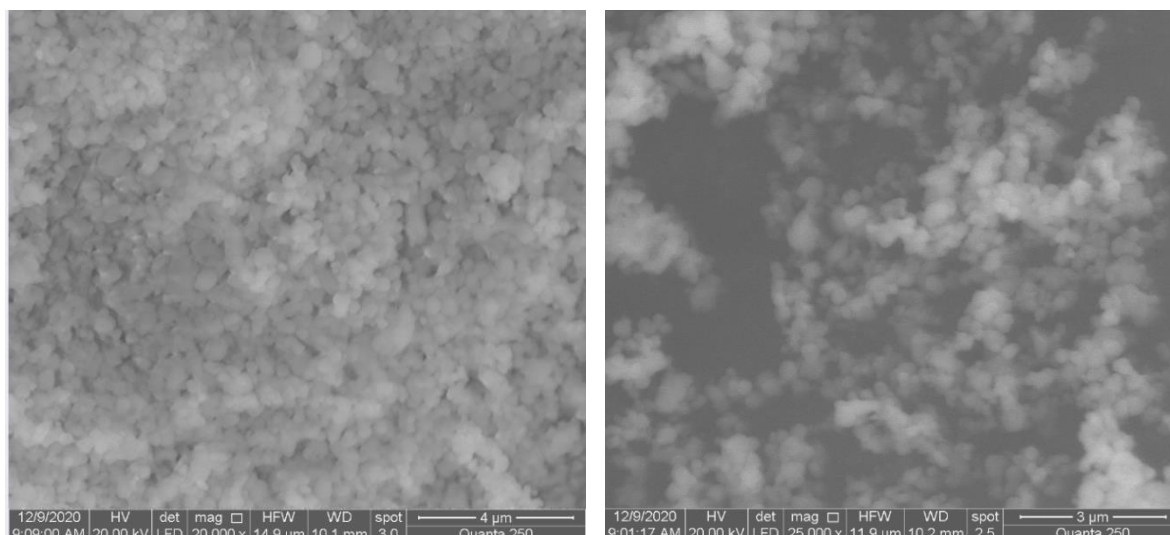


Figure II-5- l'image MEB de la poudre d'hydroxyapatite naturelle.

Nous pouvons aussi observer sur l'image MEB de la figure II-6 que la poudre de l'hydroxyapatite synthétique présente des agglomérats de particules micrométriques coexistant avec des particules submicrométriques. En effet nous pouvons constater que la poudre d'hydroxyapatite synthétique broyée est constituée de trois populations : une principale entre à 50 à 10 µm c'est des agglomérats constituée de l'accumulation des particules et deux autres contributions positionnées à environ 6 et 0,6 µm. Le broyage a généré une population de particules fines qui s'agrègent autour de particules de tailles plus importantes.

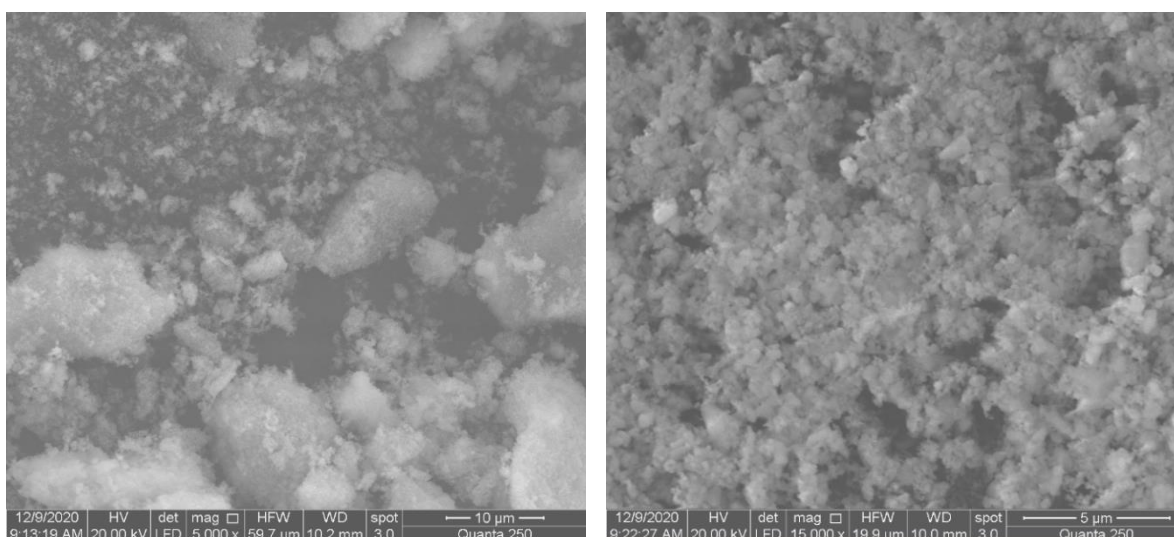


Figure II-6- L'image MEB de la poudre de l'hydroxyapatite synthétique.

b) Evaluation de la porosité et de la surface spécifique des poudres par BET

Les isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote par les deux poudres sont représentées sur la figure II-7.

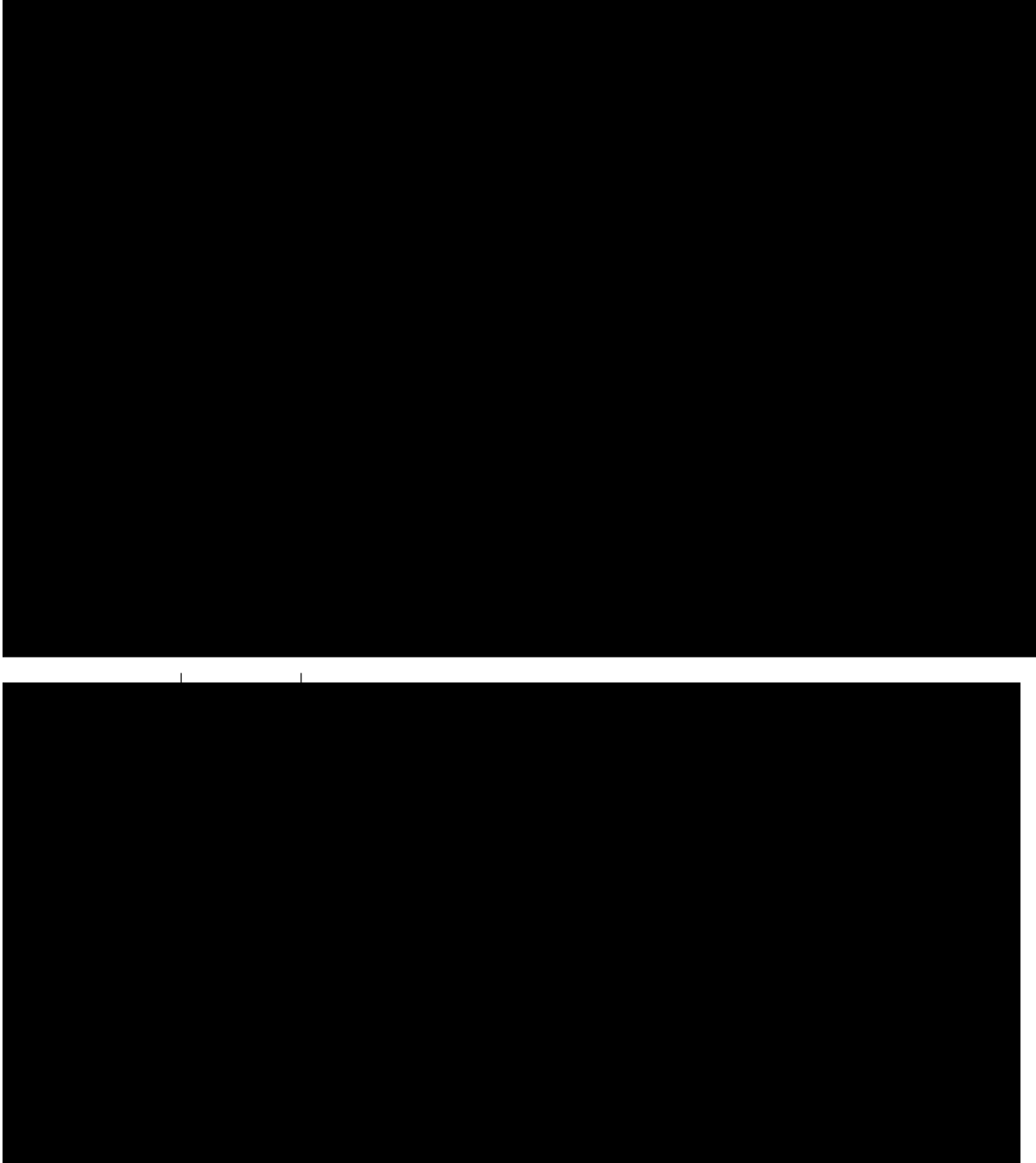


Figure II-7- Isotherme d'adsorption des poudres d'hydroxyapatite :a) NHAp, b) SHAp.

L'isotherme obtenue pour NHAp est caractérisée par une augmentation très progressive de la quantité de gaz adsorbée en fonction de la pression d'équilibre relative pour des valeurs de (P/P_0) inférieures à 1 par contre l'isotherme obtenue pour SHAp est

caractérisée par une augmentation croissante assez faible comparant à l'isotherme de la poudre de NHAp. L'allure des courbes isothermes obtenues, sont de type II, qui décrit la formation d'une première couche d'adsorbat à la surface de l'adsorbant aux faibles pressions puis la formation d'une multicouche qui est caractéristique d'un adsorbant possédant une importante surface externe. L'adsorbant peut être non poreux, macroporeux ou encore mésoporeux. Le processus d'adsorption dans le cas de cette étude est réversible donc pas d'hystérésis. L'absence d'hystérésis indique que le matériel solide contient uniquement de micropores, ou que les pores présents sont tubulaires et fermés à une extrémité [50, 131, 132].

La surface spécifique des deux poudres est estimée à partir de la quantité d'azote adsorbée par rapport à sa pression à la température d'ébullition (77,3K) de l'azote liquide sous pression atmosphérique. Pour la poudre NHAp, la surface spécifique est de 58,987 m²/g alors que pour la poudre SHAp elle est de 9,627 m²/g. La surface spécifique élevée de la poudre NHAp est avantageuse pour l'adsorption des gaz.

II-2-2-Caractérisation structurale

a) Composition chimique des poudres NHAp et SHAp par EDX

Le pourcentage atomique dépendant du composant chimique pour l'hydroxyapatite naturelle et synthétique est indiqué dans le tableau II-1. Nous constatons que les éléments prédominants dans les deux échantillons sont P, Ca et O, tandis que le composant carbonate (CO₃²⁻) est minoritaire. Se composant minoritaire est de tant plus important dans NHAp que dans SHAp.

Tableau II-1- Pourcentage atomique des éléments chimiques détectés par l'analyse EDX des poudres NHAp et SHAp :

Concentration (wt%)	Ca	P	O	C	Na	Mg	F
NHAp	36.53	18.49	42.67	5.76	0.91	0.64	-
SHAp	40.48	14.93	42.1	1.89	-	-	0.79

En outre, le spectre de NHAp révèle la présence de traces de Na et de Mg comme le montre la figure II-8. Ces éléments ne sont pas présents dans le SHAp. Ils sont attribués à la composition des précurseurs naturels du HAp (os). L'hydroxyapatite (HAp) contenue dans les os présente des substitutions d'ions et des traces d'impuretés et d'autres éléments chimiques. Dans l'hydroxyapatite synthétique (SHAp) nous mentionnons la présence des traces du Fluor.

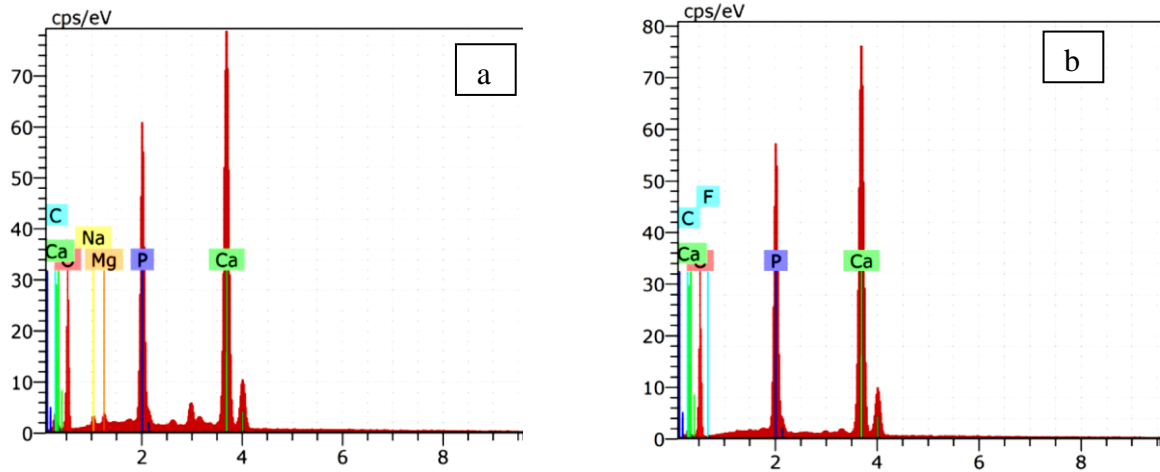


Figure II-8- EDS des poudres d'hydroxyapatite : a) NHAp, b) SHAp.

b) Spectre FTIR des poudres NHAp et SHAp

La figure II-9 montre les différentes bandes de transmission des groupes hydroxyde et phosphate.

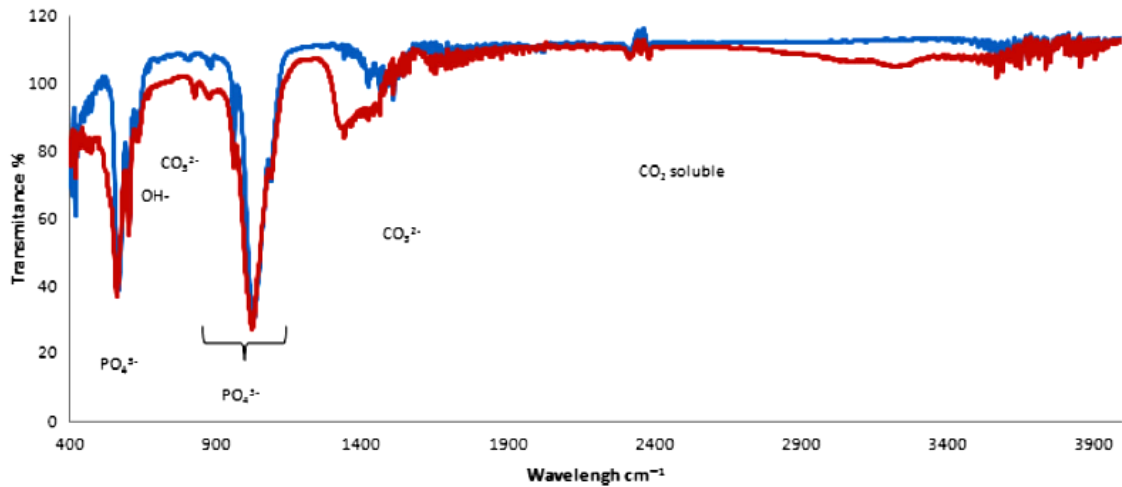


Figure II-9- Spectres FTIR des poudres hydroxyapatite naturelle (rouge) et synthétique (bleu)

Pour le SHAp, les bandes de phosphates apparaissent à : 418,55, 560, 600, 960, 1028 et 1090 cm^{-1} . Le groupement NHAp des phosphates apparaît aux vibrations suivantes : 420,55 ; 560 ; 600 ; 962 ; 1024 et 1093 cm^{-1} . Les bandes à 3568,3 et 630 cm^{-1} (NHAp) et 633 cm^{-1} (SHAp) sont attribuées à la vibration d'élongation et au mouvement vibratoire du groupe hydroxyle OH, respectivement [133–139].

Ainsi, les spectres IR montrent l'incorporation d'ions CO_3^{2-} dans l'hydroxyapatite, en particulier dans le NHAp. La matrice osseuse contient une grande quantité de carbonates qui peuvent remplacer le phosphate (site A) ou les groupes hydroxyles (site B). Le CO_3^{2-} se trouve dans la bande de $881,4 \text{ cm}^{-1}$ et dans la bande de $1300\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$. On sait bien que l'os n'est pas vraiment analogue à l'hydroxyapatite mais à l'apatite carbonatée, ce qui explique la présence de carbonates dans le NHAp. Pour le SHAp, les ions CO_3^{2-} se trouvent dans la bande de $881,4 \text{ cm}^{-1}$ et dans la bande de $1344\text{-}1560 \text{ cm}^{-1}$; la présence de carbonates est certainement due au mode de synthèse. De plus, la bande de $881,4 \text{ cm}^{-1}$ peut être attribuée aux ions HPO_4^{2-} caractérisant les hydroxyapatites déficientes et non aux ions CO_3^{2-} retrouvés dans les sites OH (site A) [55, 140, 141].

c) Diffraction des rayons X pour les poudres NHAp et SHAp

Les résultats de l'analyse XRD de nos échantillons (figure II-10) montrent que les deux poudres contiennent principalement de l'hydroxyapatite, les pics de HAp synthétiques et naturelles ont été identifiés comme étant de l'hydroxyapatite. Pour le NHAp, la poudre est pure et cristallise dans une phase isotype hexagonale symétrique "Hydroxyapatite [00-009-0432]" sans phase secondaire et des pics fins et intenses avec une très bonne cristallisation.

Pour le SHAp la poudre n'est pas pure: présence de deux phases qui sont "Hydroxyapatite [00-009-0432]" et "phosphate tricalcique" : $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ [00-0090169]".

Lorsque l'on compare les spectres de l'hydroxyapatite naturelle et de l'hydroxyapatite synthétique, les intensités des principaux pics de ces poudres ($30^\circ < 2\theta < 35^\circ$) ne sont pas les mêmes (figure II-35). Le grand pic observé à $31,77^\circ$ se rapportait au HAp cristallin dans le plan (211). Un autre pic qui présente le plan (002) est beaucoup plus clair et plus intense pour NHAp que SHAp suggérant une orientation cristalline préférée de (002), ce qui signifie l'axe c et suggère la quantité de CO_3^{2-} substitué dans le type A [19, 140].

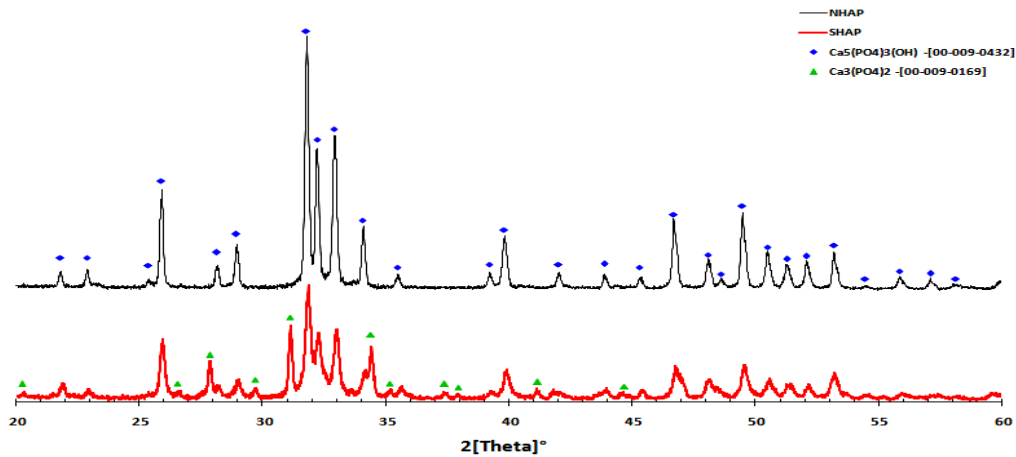


Figure II-10 Comparaison entre les diffractogrammes (spectres DRX) des deux poudres d'hydroxyapatite.

Le broyage est une opération susceptible de modifier la phase minérale. Cependant, nous pouvons constater avec les analyses FTIR et DRX que la poudre d'hydroxyapatite naturelle broyée ne présente aucune modification chimique ou structurale comparée à la poudre d'hydroxyapatite synthétique.

II-3-Elaboration des capteurs d'humidité

II-3-1- Le choix du substrat

L'utilisation des plaques photosensibles (époxy) combine de bonnes propriétés mécaniques et électriques ainsi qu'un processus de fabrication facile et moins coûteux [142]. Les plaques photosensibles sont composées de trois couches distinctes comme présenté sur la figure II-11. La première couche, généralement verte, est une résine sensible aux rayonnements UV (résine photosensible). La deuxième est une fine couche de cuivre qui est un excellent conducteur d'électricité. Et la dernière couche est constituée d'une substance isolante et résistante à la chaleur : l'époxy (plastique thermodurcissable).

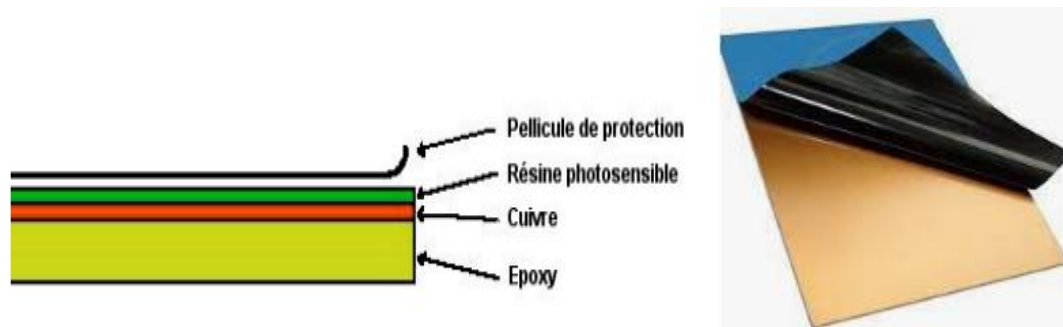


Figure II-11- Présentation d'une plaque photosensible

II-3-2-Réalisation des électrodes

Pour le capteur d'humidité, nous avons opté pour la fabrication de capteurs à structure coplanaire de configurations interdigitée, spirale et rectangulaire. La réalisation des électrodes a été effectuée dans le laboratoire maquette (figure II-12), en utilisant des plaques photosensibles. Les étapes suivies sont:

- *Dessin des masques*

La première étape de la photolithographie nécessite le dessin de masque. Ces dessins ont été réalisés à l'aide du logiciel Protèle ensuite, imprimés sur un papier calque avec une imprimante laser. Dans le dessin des masques plusieurs paramètres sont à prendre en compte lors du dimensionnement des structures coplanaires tels que: la surface du capteur, l'espacement des électrodes, la longueur des électrodes, le nombre d'électrodes et l'épaisseur des électrodes.

- *Insolation (exposition aux rayons UV)*

Une fois les masques fabriqués, l'échantillon (masque/circuit imprimé) est placé dans une insoleuse UV. Les ultra-violets émis par les tubes de l'insoleuse vont détruire la couche photosensible aux endroits non protégés par le tracé du masque. Cette technique permet d'obtenir ainsi, après révélation, les motifs du masque.

- *Développement de la résine*

Les rayons UV brisent les liens chimiques aux endroits où ils touchent la résine photosensible. Cette résine altérée sera facile à éliminer avec une solution de KOH. Les zones de cuivre qui ne sont pas protégées sont alors attaquées chimiquement par le chlorure de fer ensuite les plaques sont rincées en abondance avec de l'eau distillée.

- La dernière étape est le perçage et la soudure des fils de connexion.

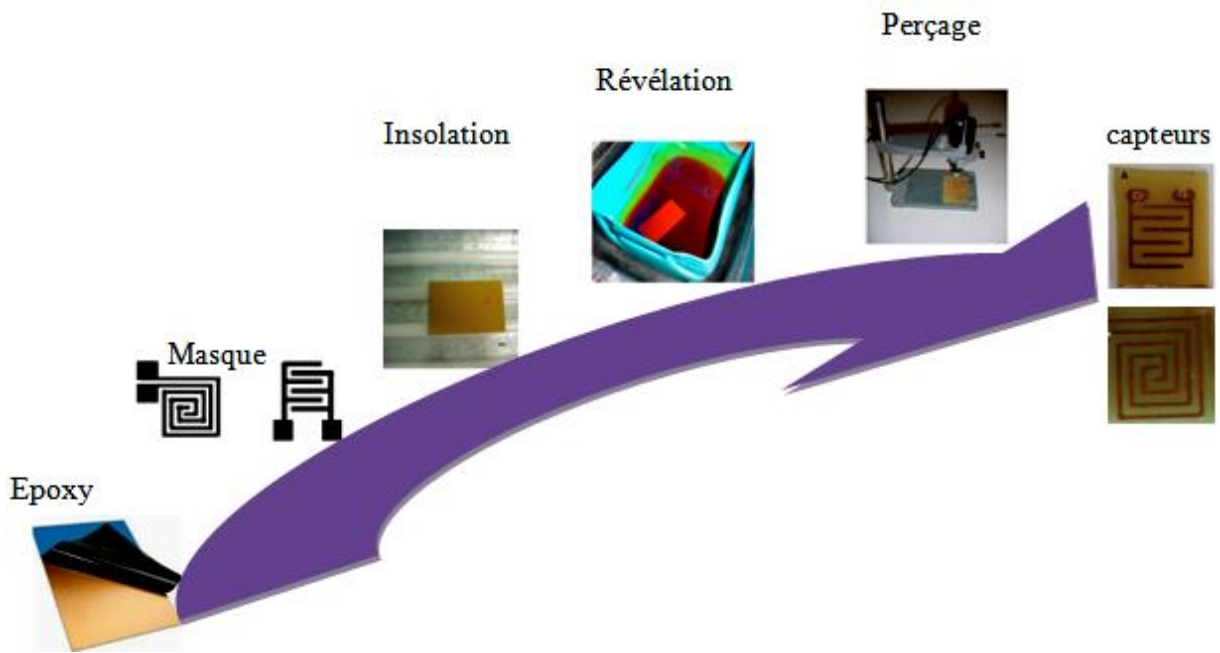


Figure II-12- Les différentes étapes de réalisation des électrodes interdigitée et spirale rectangulaire

II-3-3-Nettoyage de substrat

Le nettoyage des électrodes est nécessaire pour assurer l'adhérence et la reproductibilité des dépôts. Cette étape consiste à éliminer les impuretés de type organique comme la résine, les graisses et de type solide comme la poussière. Le processus de nettoyage est décrit ci-dessous:

- Nettoyage avec l'acétone dans un bain à ultrasons : 10 mn.
- Nettoyage avec l'éthanol sous ultrasons : 10mn.
- Séchage des structures dans une étuve à 50°C pendant 30 mn.

Immédiatement, après la session de nettoyage, les deux solutions qui sont déjà préparées sont déposées séparément sur la surface des deux types d'électrodes (interdigitée et spirale rectangulaire).

II-3-4-Dépôt de la couche sensible par drop-casting

Le dépôt par la méthode de drop-casting présente l'avantage d'une grande facilité de la mise en œuvre. Elle consiste à déposer une quantité de solution sur le substrat et de l'étaler lentement. Ensuite le séchage s'effectue par évaporation du solvant comme présenté dans la figure II-13. Nous trouvons dans la littérature plusieurs études, notamment sur les capteurs de gaz, qui utilisent la méthode drop casting pour déposer les couches minces [143–145].

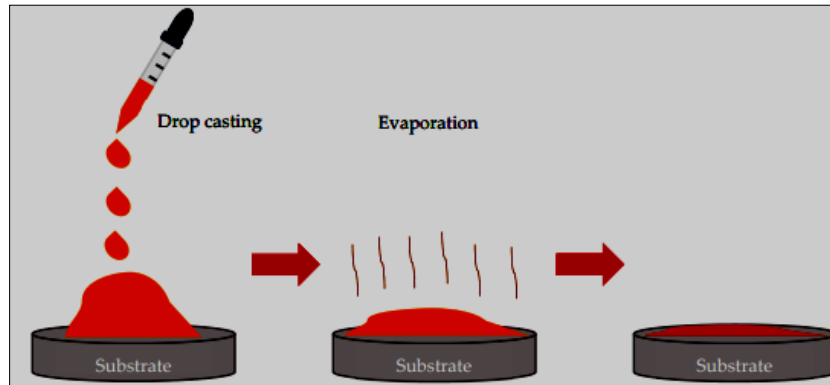


Figure II-13- La méthode drop-casting [146]

II-3-5-Préparation des solutions d'hydroxyapatite pure (NHAp, SHAp) à déposer

Dans la première partie nous nous sommes intéressés à l'étude et comparaison des propriétés de détection des couches sensibles à base d'hydroxyapatites synthétique et naturelle, déposées sur deux structures capacitives spirale et interdigitée.

Donc nous nous sommes focalisés sur l'optimisation des paramètres de dépôt de la poudre d'hydroxyapatite (NHAp et SHAp) en couche mince. A savoir la viscosité et la quantité de liant à ajouter ainsi que la quantité de solution à déposer. A cet effet, plusieurs essais de dépôt ont été effectués sur des lames en verre, en se basant sur les travaux de S.B. Lang et al. [147]. Plusieurs quantités de poudre d'hydroxyapatite (naturelle ou synthétique) ont été ajoutées à différentes quantités d'éthanol. L'éthanol est utilisé comme un solvant pour l'hydroxyapatite, la solution (hydroxyapatite/éthanol) est mis en agitation sous température pour donner une homogénéité à la solution et faire évaporer l'éthanol tout en mesurant le temps d'agitation.

Les substrats en verre ont subi un nettoyage dans un bain à ultrasons à l'aide de deux solvants ; l'éthanol et l'acétone. Après l'étape de nettoyage, différentes quantités de solution sont déposées. La figure II-14 présente quelques essais de dépôt sur ces substrats en verre.

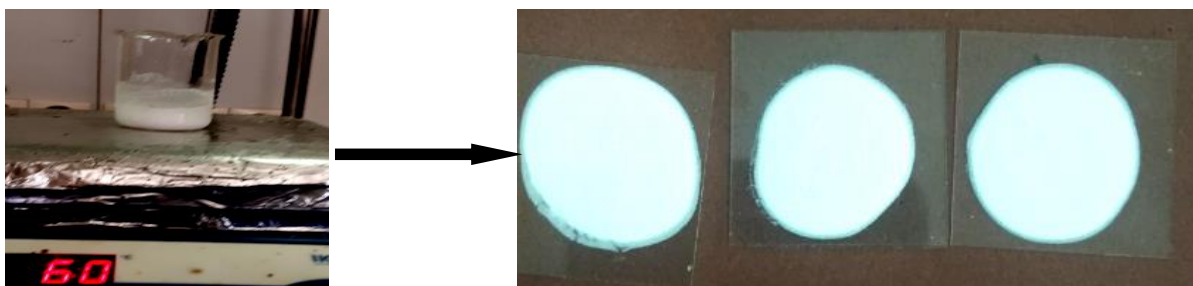


Figure II-14- Les essais de dépôts d'hydroxyapatite sur substrats en verre

D'après ces tests, nous avons opté pour les paramètres suivants : chaque 0,2 g de poudre d'hydroxyapatite naturelle (NHAp) ou synthétique (SHAp) est placée dans un bécher contenant 10 ml d'éthanol et agité pendant deux heures à la température de 60°C. Après agitation, le PVA a également été ajouté à la dispersion en raison de 5 gouttes. En effet le rôle du liant PVA est essentiellement dû aux liaisons hydrogène entre les groupements –OH, assurant ainsi la stabilité du réseau entier. A la fin, nous obtenons une pâte qui est déposée par la méthode de drop-casting (Figure II-15).

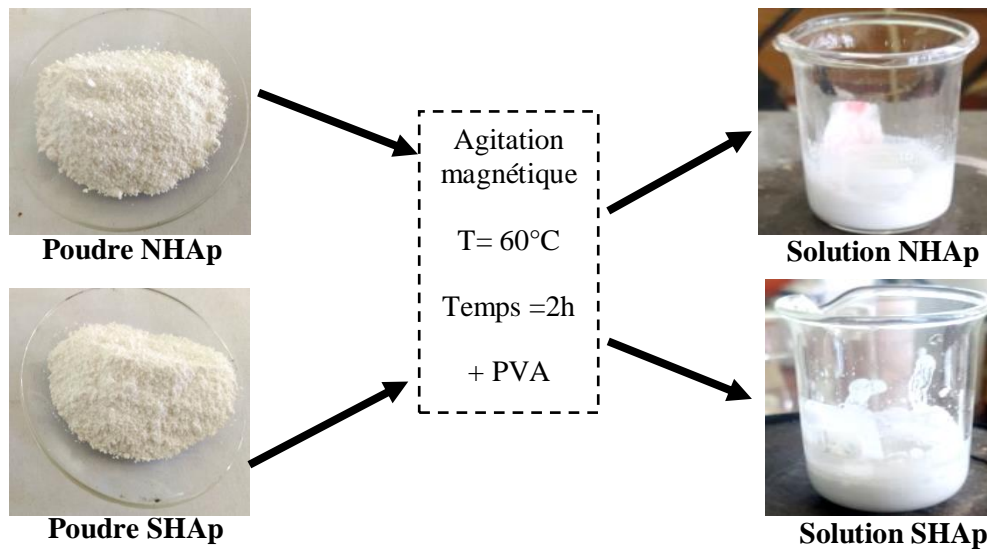


Figure II-15- Préparation des solutions de NHAp et SHAp.

II-3-6-Dépôt de la couche sensible à base d'hydroxyapatite pure (SHAp et NHAp)

Pour la réalisation des capteurs d'humidité à base de l'hydroxyapatites synthétique et naturelle, nous avons opté pour la configuration du capteur d'humidité capacitif avec deux structures interdigitée à six doigts sur une surface de 100 mm² et le spiral d'une surface 180mm². Le substrat est fait d'époxy avec des électrodes en cuivre.

Les substrats sont soigneusement lavés, puis nous déposons quelques gouttes de la solution d'hydroxyapatite (NHAp pure et SHAp pure) et nous les laissons sécher à température ambiante pendant 24 heures ensuite à température de 150°C. Les figures II-16 et II-17 présentent les différents capteurs obtenus après dépôt des couches sensibles.

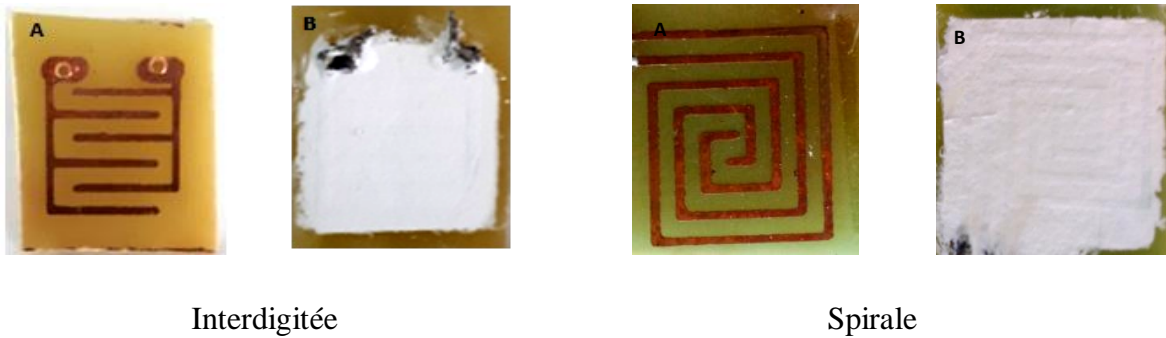


Figure II-16- Photos des capteurs d'humidité SHAp pure: A) avant dépôt; B) après dépôt

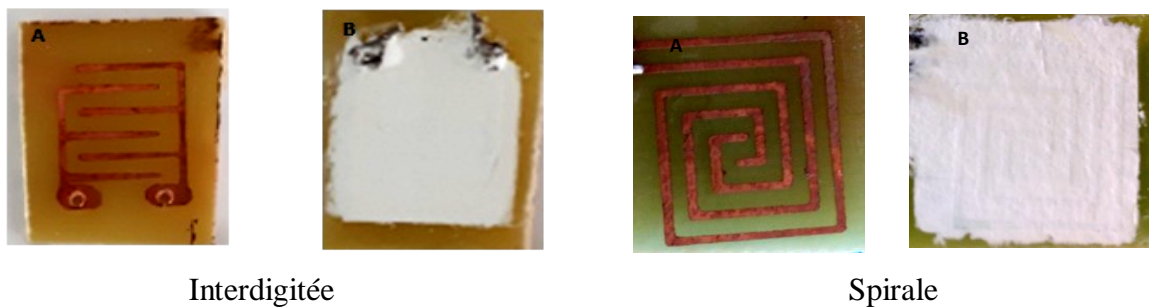


Figure II-17- Photos des capteurs d'humidité NHAp pure: A) avant dépôt; B) après dépôt

II-3-7-Les solutions salines saturées

Les sels utilisés sont : l'oxyde de potassium (KOH), l'acétate de potassium (CH_3COOK), le chlorure de magnésium (MgCl_2), le nitrate de magnésium, ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$), le nitrate d'ammonium (NH_4NO_3), le chlorure de potassium (KCl), le nitrate de potassium (KNO_3), le sulfate de potassium (Na_2SO_4) et le gel de silice.

Le tableau II-2 donne les différentes valeurs de l'humidité pour les tests e détection d'humidité.

Tableau II-2- Les taux d'humidité des solutions salines

	Gel de silice	KOH	CH_3COOK	MgCl_2	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	NH_4NO_3	NaCl	KCl	KNO_3
HR%	10	16	23	32	40	50	60	74	87

II-3-8-Circuit de mesure

Les mesures d'humidité ont été créées par la solution saline saturée dans des flacons coniques à température ambiante. La réponse des capteurs a été mesurée par spectroscopie d'impédance LCR dans une chambre à température ambiante sur une gamme de fréquence de

20 Hz à 1MHz. Le montage expérimental pour les études de détection de l'humidité est présenté sur la figure II-18.

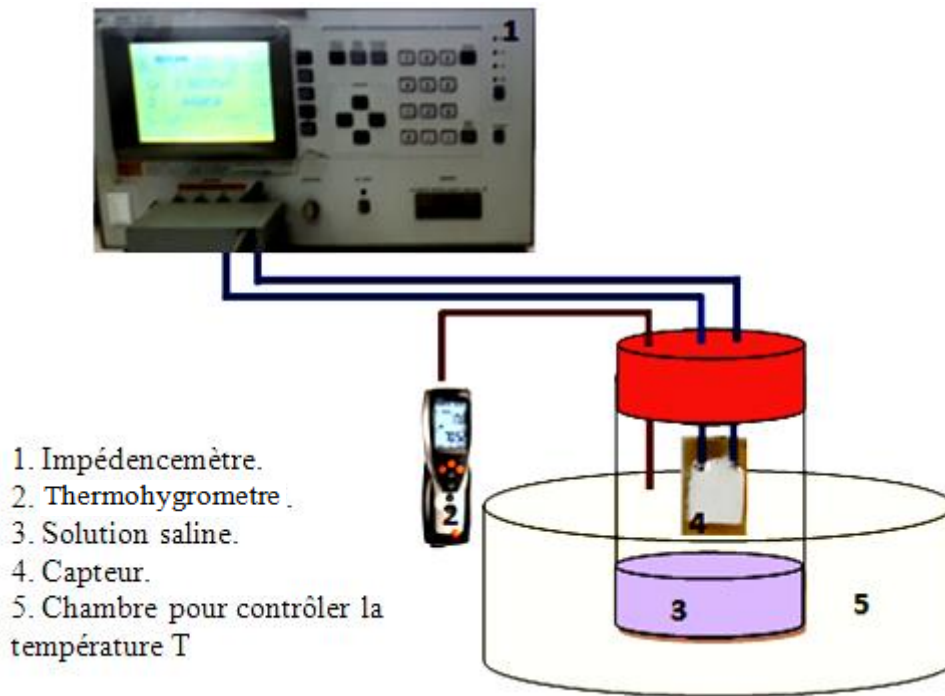


Figure II-18- Montage expérimental pour les études de détection de l'humidité.

La figure II-18 montre notre schéma du système de détection que nous avons réalisé. Le banc de mesure final est simple composé d'une enceinte étanche qui porte la solution saline et le thermo hygromètre pour mesurer l'humidité relative. Les capteurs ont été fixés à l'intérieur de l'enceinte, en liant leurs extrémités à l'impédancemètre. Les mesures de la capacité et de l'impédance ont été réalisées avec une amplitude de 1 V à différentes valeurs de fréquence.

II-4-Etude des propriétés de détection d'humidité

III-4-1- Variation de la réponse des capteurs en fonction de la fréquence et de l'humidité

a) *Variation de la capacité C_p en fonction de RH% à différentes fréquences*

Pour bien voir l'influence de l'humidité relative (HR) et de la fréquence de polarisation sur la réponse des capteurs ($NHAp_i$, $NHAp_s$, $SHAp_i$, $SHAp_s$), la figure II- 19 rassemble les courbes de réponse des capteurs en capacité en fonction de la fréquence pour différents taux d'HR.

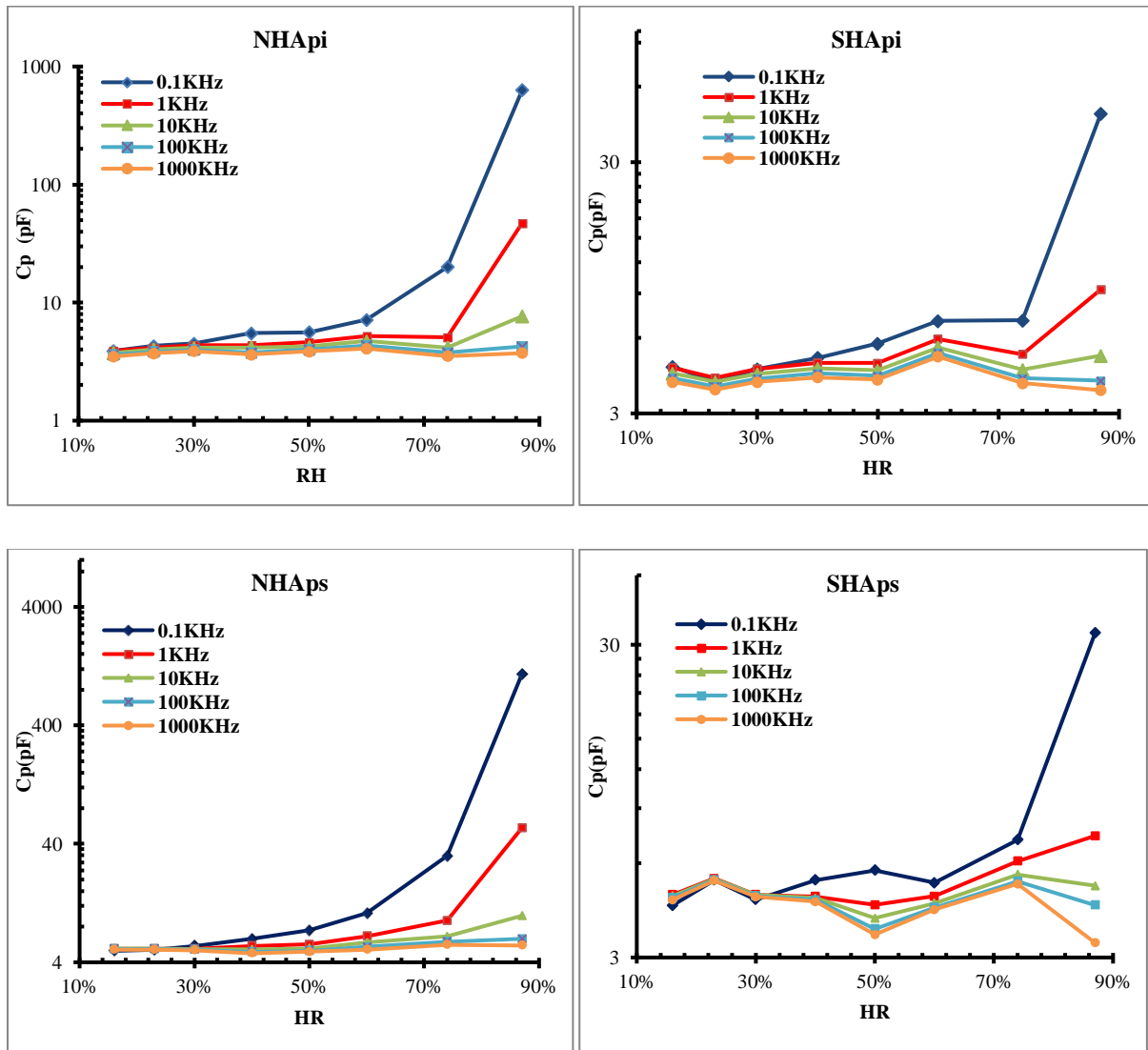


Figure II-19 – Evolution de la capacité des capteurs en fonction de l'humidité pour différentes fréquences

Nous remarquons que la variation de la réponse des capteurs d'humidité en capacité est faible pour les hautes fréquences. Par contre pour les faibles fréquences nous constatons un grand changement des valeurs de la capacité.

Lorsque l'humidité relative est élevée, l'augmentation de la capacité des capteurs d'humidité est très élevée à basse fréquence (100 Hz) et elle est remarquablement plus élevée pour les capteurs à base de NHAp que pour les capteurs à base de SHAp.

Ce comportement est dû à la polarisation des molécules d'eaux adsorbées qui suivent les variations du champ électrique en basses fréquences [148]. Cependant, pour les hautes

fréquences, les molécules adsorbées ne peuvent plus suivre les variations du champ électrique induisant ainsi une faible constante diélectrique [148, 149].

$$C = \varepsilon^* C_0 = \left(\varepsilon_r - i \frac{\gamma}{\omega \varepsilon_0} \right) \quad (\text{équation II-1})$$

Où,

ε^* représente la constante diélectrique complexe,

C_0 la capacité d'un condensateur idéal,

ε_r constante diélectrique relative,

γ et ω représentent respectivement la conductance et la fréquence des fuites,

ε_0 est la permittivité dans le vide.

La conductance γ augmente avec le taux de l'humidité relative et cela est attribué à la physisorption de l'eau moléculaire. Ainsi, d'après l'équation (II-1), la variation de la capacité est proportionnelle à l'humidité relative mais inversement proportionnelle à la fréquence [39, 148].

La faible capacité enregistrée avec le capteur à base d'hydroxyapatite synthétique (SHApi) est probablement due à l'existence de moins de sites d'adsorption d'eau dans le matériau préparé. En outre dans un environnement ouvert, la présence de vapeur d'eau sature rapidement le matériau de détection avec moins de sites d'adsorption d'eau et limite les dispositifs fabriqués à une faible capacité. On peut aussi assimiler cette faible capacité à un défaut de surface et à une structure non uniforme de la couche déposée comme présente le cliché MEB de la figure II-20.

Comparant à la couche d'hydroxyapatite synthétique, la naturelle présente une certaine uniformité et homogénéité ainsi une porosité qui facilite la pénétration des molécules d'eau, en plus l'hydroxyapatite naturelle est riche en sites d'adsorption qui détectent plus de molécule d'eau. Par conséquent la capacité de NHAp est plus grande que celle de SHAp.

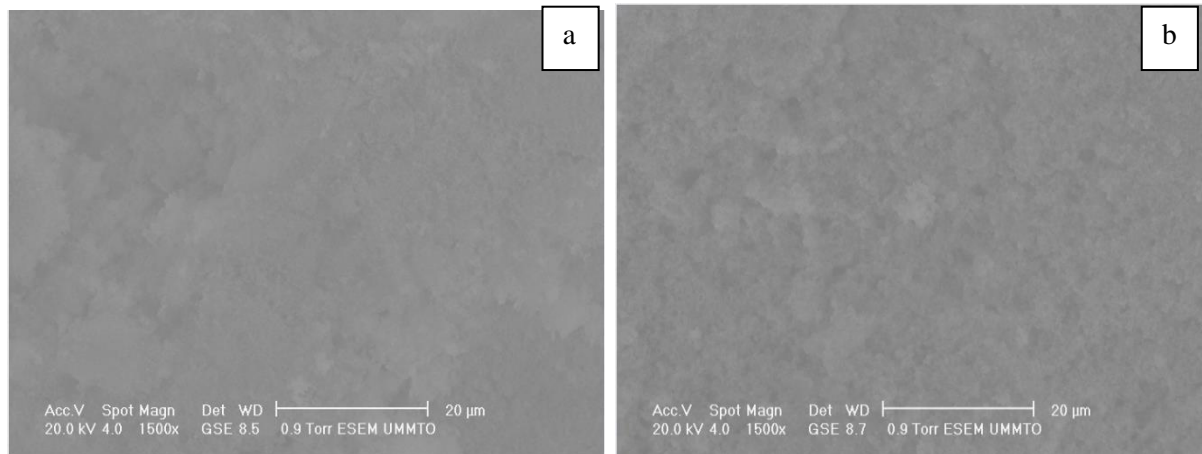


Figure II-20 - Cliché MEB de la couche :a) SHAp, b) NHAp.

La capacité des capteurs NHAp et SHAp dépend principalement de la permittivité complexe du matériau de détection et de l'espace entre les électrodes de charge adjacentes. Bien que la présence d'un petit espace entre les électrodes augmente la capacité globale du dispositif, elle réduit également la zone de pénétration du champ électrique à l'intérieur du matériau de détection déposé [45, 150]. L'écart entre les électrodes adjacentes détermine la zone d'interaction entre l'intensité du champ électrique et les vapeurs d'eau.

Les capteurs à configuration spirale avaient la plus grande sensibilité et la plus grande capacité que le capteur à configuration interdigitée. Le capteur à base d'hydroxyapatite naturelle (NHAp) démontre une valeur de capacité élevée parmi tous les dispositifs testés.

Plusieurs études [151–153] ont expliqué ce phénomène par le fait que le capteur à configuration spirale possède une zone d'interaction plus large pour les lignes de champ électrique et la vapeur d'eau déposée sur le matériau de détection, due au fait qu'il présente plus d'arêtes que le capteur à configuration interdigitée qui avait une zone inefficace aux coins de dérivations. La zone d'interaction plus large permet davantage aux ions de vapeur d'eau d'être polarisés. En effet, en raison des lignes de champ électrique générées par le capteur, celles-ci sont confinées exclusivement dans la couche fine de détection placée entre les deux électrodes, le déplacement de ces lignes de champ électrique fait varier les charges électriques stockées dans cette zone, modifie donc la capacité inter-électrode et par conséquent augmentent la sensibilité relative.

b) Variation de l'impédance Z en fonction de RH% à différentes fréquences

L'impédance électrique des capteurs d'humidité à base d'hydroxyapatite a été mesurée avec un signal AC de 1 V, à la température ambiante et pour différentes fréquences. Nous remarquons que les caractéristiques fréquentielles du capteur sont dépendantes de l'humidité relative (figure II-21).

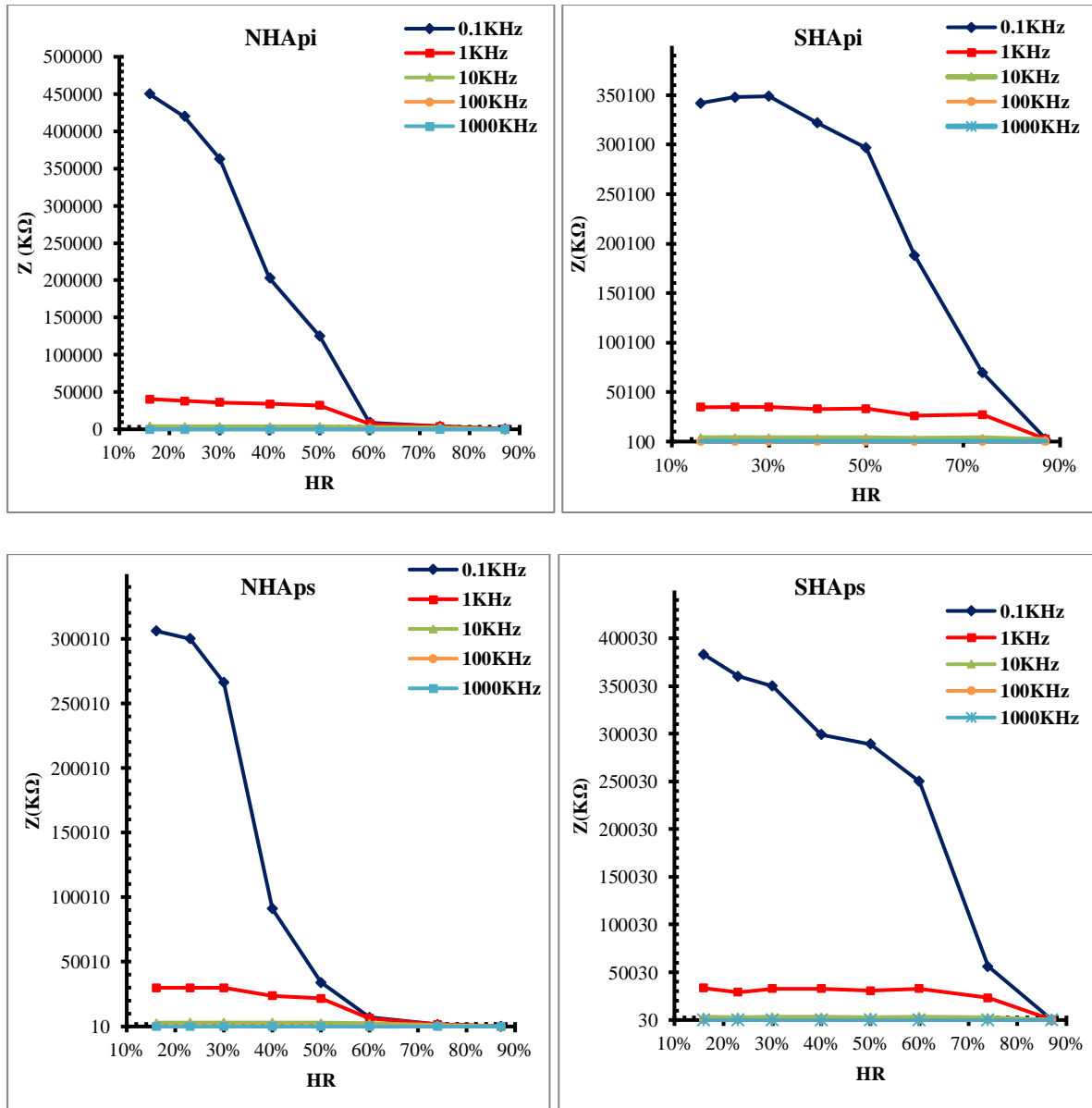


Figure II-21- Courbes d'impédance en fonction de l'humidité relative pour les capteurs d'humidité à différentes fréquences.

Dans le cas des capteurs NHAp, à la fréquence 100Hz et à des faibles taux de HR (en dessous de 60%), l'impédance du capteur décroît d'une manière significative mais en dessus

de 60% l'impédance continue à diminuer mais avec des valeurs moins importantes. Avec l'augmentation de la fréquence de mesure de 1kHz à 1000kHz, le changement de l'impédance devient négligeable et les courbes se rapprochent progressivement lorsque le taux de HR augmente.

L'impédance des capteurs SHAp varie doucement à des valeurs HR (16% à 50%) puis elle diminue beaucoup quand HR passe de 50% à 87% et c'est remarquable pour la fréquence 100Hz. Cependant, avec l'augmentation de la fréquence de mesure (1Khz -1000kHz) la variation de l'impédance est négligeable et les courbes se joignent progressivement lorsque le taux de HR augmente.

L'impédance du capteur d'humidité de l'hydroxyapatite (NHAp, SHAp) change un peu à haute fréquence, car le phénomène diélectrique n'apparaît pas à haute fréquence [154, 155] Le capteur d'humidité n'est pas adapté pour un fonctionnement à haute fréquence.

La linéarité optimale et la haute sensibilité de la courbe apparaissent à 100 Hz. Par conséquent, la fréquence optimale de 100 Hz (0,1 KHz) est appliquée dans toutes nos mesures.

La diminution de la réponse en impédance des capteurs est basée sur le processus de diffusion des molécules d'eau à travers les pores présents dans le film déposé [156]. L'application d'un champ électrique provoque la dissociation des molécules d'eau dans cette couche en ions mobiles H^+ et OH^- [157]. Sous l'effet de champ électrique, ces ions pénètrent à l'intérieur du volume de la couche déposée par diffusion avec une vitesse plus grande pour les H^+ à cause de leur faible poids. L'augmentation de la conductivité protonique due à la diffusion des ions H^+ contribue à la décroissance de l'impédance du film dès que le taux d'humidité relative est suffisamment élevé [157].

c) Courbe d'ajustement linéaire de la réponse (capacitive et impédance)

L'inconvénient majeur dans l'application du capteur d'humidité est la non-linéarité de la courbe de réponse, qui peut rendre la normalisation difficile et induire une erreur systématique dans l'application pratique. Une fonction exponentielle a été induite, afin de résoudre ce problème et de rendre la courbe de réponse plus linéaire [158, 159]. La figure II-22 présente les courbes logarithmiques de la réponse capacitive des capteurs NHAp.

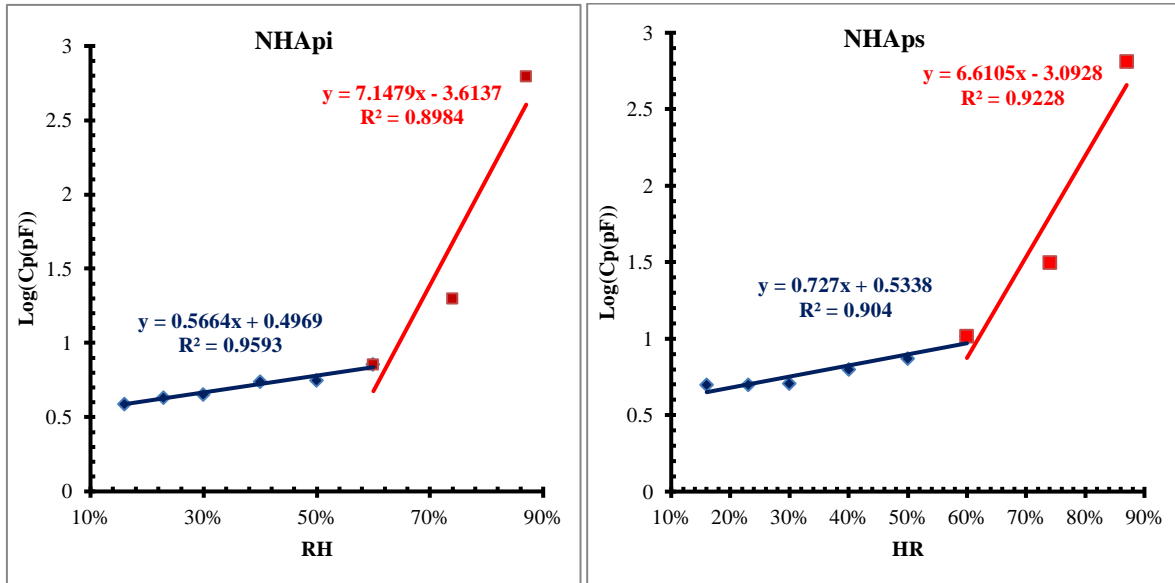


Figure II-22- Courbe d'ajustement linéaire de la réponse de la capacité des deux capteurs NHApi et NHaps à 100Hz

Les courbes sont composées de deux parties : à des valeurs d'humidité faibles, le log de capacité des capteurs varie mais d'une manière significative, pour les valeurs HR supérieures à 60%, la courbe est une droite croissante. Cette humidité est considérée comme un point critique. Comme on peut le voir, à 60% d'humidité relative, il existe deux relations linéaires différentes entre le logarithme de la capacité et l'humidité relative.

On peut attribuer la différence entre les deux coefficients de pente dans différentes régions d'humidité à la modification du mode d'adsorption des molécules d'eau de la chimisorption monocouche à faible HR vers la physisorption multicouche à haute HR [159–163]

La figure II-23 montre la courbe logarithmique de la réponse capacitive des capteurs SHAp. Dans ce cas, la courbe présente une non-linéarité même si la réponse de capacité a été transformée par la fonction logarithmique.

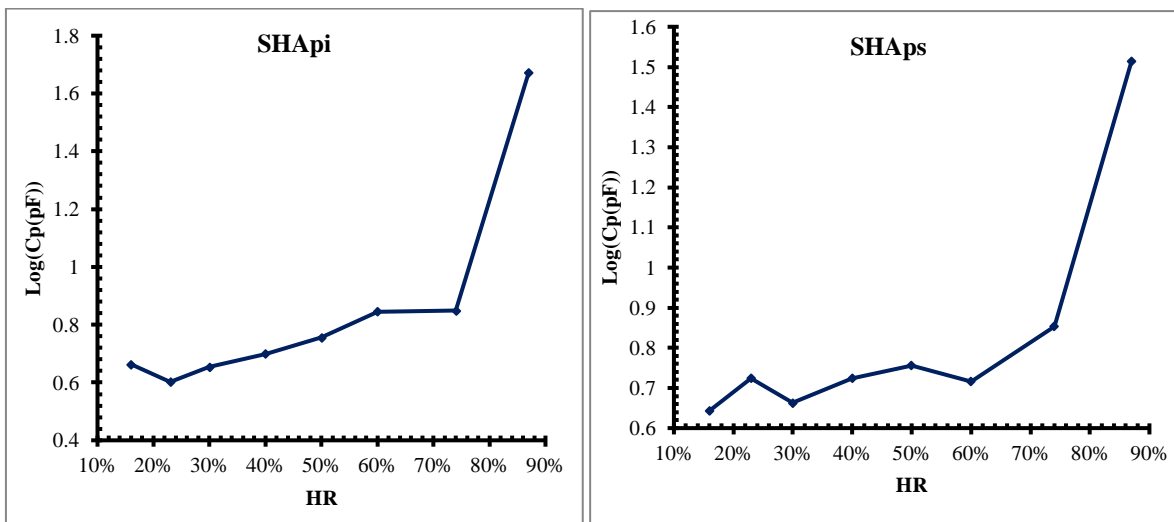


Figure II-23- Courbe d'ajustement linéaire de la réponse de la capacité des deux capteurs SHApi et SHAps à 100Hz

Avec la réponse en impédance, les courbes présentent plus de linéarité que pour la capacité (voir figure II-24 et figure II-25). Dans le cas du NHAp, le même résultat est observé pour la courbe de réponse en impédance, la courbe d'impédance expose un point de transition (60%) qui est le même avec la courbe de capacité.

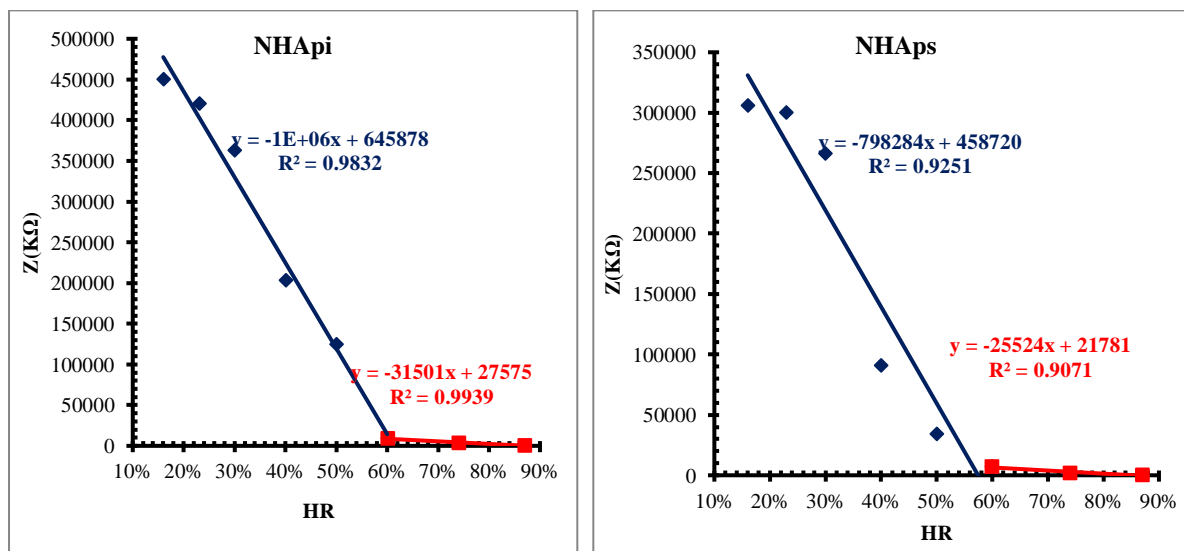


Figure II-24- Courbe d'ajustement linéaire de la réponse d'impédance pour les deux capteurs NHApi et NHAps à 100 Hz

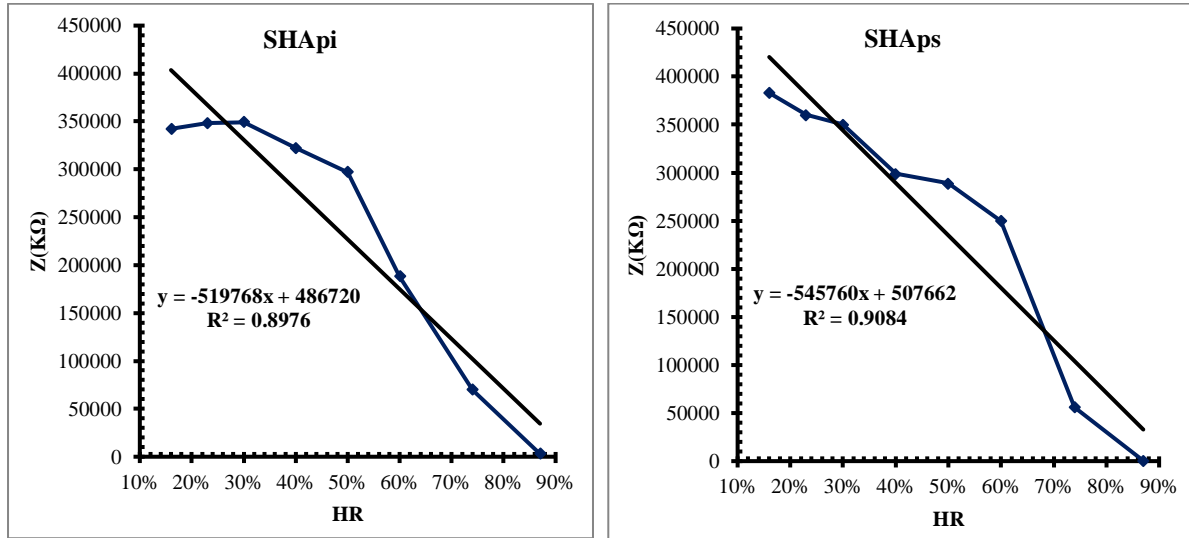


Figure II-25- Courbe d'ajustement linéaire de la réponse d'impédance pour les deux capteurs SHApi et SHAps à 100Hz

La qualité de l'ajustement est évaluée par le coefficient de régression R^2 . Les valeurs du coefficient de régression R^2 dans ce cas sont si proches de 1 pour les deux courbes ajustées. Les résultats de l'ajustement des capteurs des deux NHAp et SHAp sont donnés dans le tableau II-3.

Tableau II- 3- Résultats de l'ajustement des capteurs NHAp et SHAp

Capteur	Réponse	$Y = a \text{ HR} + b$	R^2
NHAPI	Capacité (60% point de transition)	$\text{Log}(C) = 0.0056\text{HR} + 0.4968$	0.94
		$\text{Log}(C) = 0.079\text{HR} - 3.61$	0.79
	Impédance (60% point de transition)	$Z = -10526.97\text{HR} + 645878.03$	0.978
		$Z = -315.0009\text{HR} + 27575.34$	0.987
NHAPs	Capacité (60% point de transition)	$\text{Log}(C) = 0.727\text{HR} + 0.533$	0.904
		$\text{Log}(C) = 6.61\text{HR} - 3.092$	0.922
	Impédance (60% point de transition)	$Z = -79828\text{HR} + 45872$	0,925
		$Z = -25524\text{HR} + 21781$	0.907
SHApi	Capacité	Non linéaire	-
	Impedance	$Z = -5197.67\text{HR} + 486719.6$	0.88
SHAps	Capacité	Non linéaire	-
	Impedance	$Z = -54576\text{HR} + 50766$	0.908

La comparaison entre les capteurs NHAp et SHAp sur la linéarité de la courbe de réponse logarithmique révèle que, le film d'hydroxyapatite naturelle est adapté pour la détection de l'humidité.

II-4-2- Paramètres de détection des capteurs d'humidité à base d'hydroxyapatite naturelle (NHAp) et synthétique (SHAp)

a) 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 donnée par l'équation (II-2) [21, 154] :

$$S = \frac{C_x - C_{16}}{C_{16}} \times 100 \quad (\text{équation II-2})$$

Où C_x et C_{16} sont respectivement la capacité à $x\%$ et 16% d'humidité relative.

Ou par la variation de l'impédance en fonction de l'humidité donnée par l'équation II-3 [21, 148]:

$$S = \frac{Z_{16} - Z_x}{Z_{16}} \times 100 \quad (\text{équation II-3})$$

Où Z_x et Z_{16} sont respectivement les impédances à $x\%$ et 16% d'humidité relative.

Les résultats de la détection de l'humidité de tous les dispositifs proposés à base d'hydroxyapatite naturelle et synthétique préparé à température ambiante sont présentés sur la figure II-26.

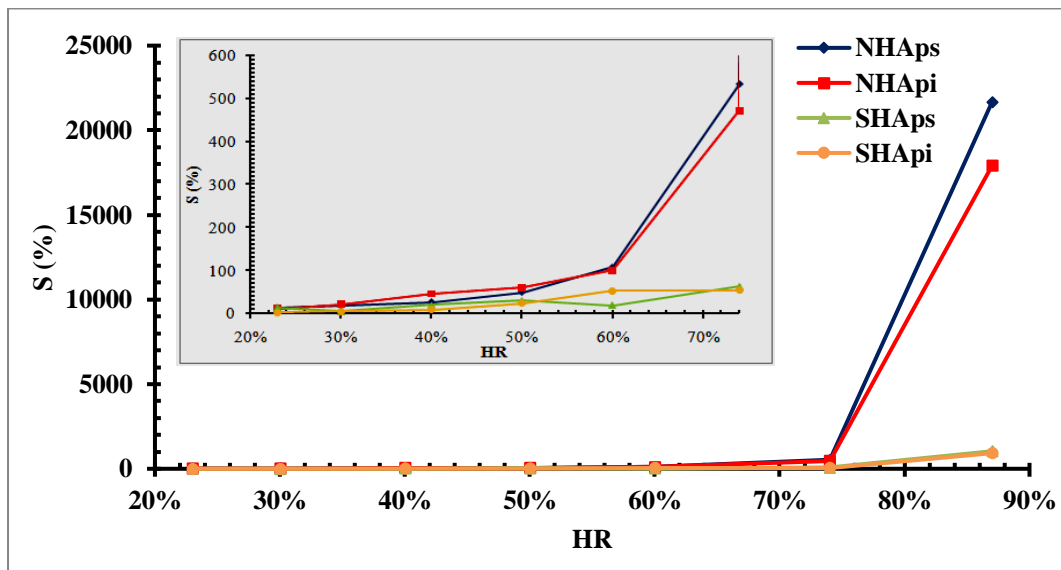


Figure II-26 – Evolution de la sensibilité des capteurs en fonction de HR à 100Hz.

Les résultats obtenus indiquent une faible sensibilité pour les capteurs SHApi et SHAp testés avec l'augmentation de la valeur de l'humidité relative entre 16% et 87%. Le résultat de la sensibilité calculée est présenté dans le tableau II-4. Les capteurs NHApi et NHAp présentent une sensibilité élevée sur toute la gamme d'humidité relative. Cependant, NHAp indique une meilleure sensibilité que le NHApi. Le capteur d'humidité à structure spirale est plus sensible que celui à structure interdigitée. Le tableau II-5 montre une comparaison de la sensibilité de nos capteurs et des capteurs référencés publiés.

Tableau II-4- représentation des résultats de la sensibilité des capteurs

capteurs	NHAp				SHAp			
	NHApi		NHAp		SHApi		SHAp	
Paramètres	C (pF)	S(%)	C (pF)	S(%)	C (pF)	S(%)	C (pF)	S(%)
Valeurs initial à 16% HR	3.5	11.42	5	12	4.6	2.17	4.4	4.54
Valeurs final à 87% HR	630	17900	1088	21660	47	921.73	50	1034

Tableau II-5 - Comparaison de la sensibilité des capteurs d'humidité à base d'hydroxyapatite et d'autres capteurs :

Matériel	Type de capteur	RH %	Sensibilité %	Références
MAO MgO	Capacité	57-90	800	[154]
SnO ₂ /MoS ₂	Capacité	45-90	3170	[155]
RGO/SnO ₂	Capacité	11-97	1568,44	61[164]
NHAp	Capacité	16-87	17900	Ce travail
SHAp	Capacité	16-87	921,73	Ce travail

b) L'hystérésis

Pour caractériser la fiabilité des capteurs d'humidité à base d'hydroxyapatite (NHAp, SHAp), nous devons rechercher un paramètre important qui est l'hystérésis d'humidité.

La propriété d'hystérésis d'humidité a été mesurée à 100 Hz en changeant l'humidité dans les récipients en verre de 16%, 23%, 30%, 40%, 50%, 60%, 74% et 87% RH et en les transférant à nouveau. Les résultats sont regroupés dans les figures II-27 et II-28

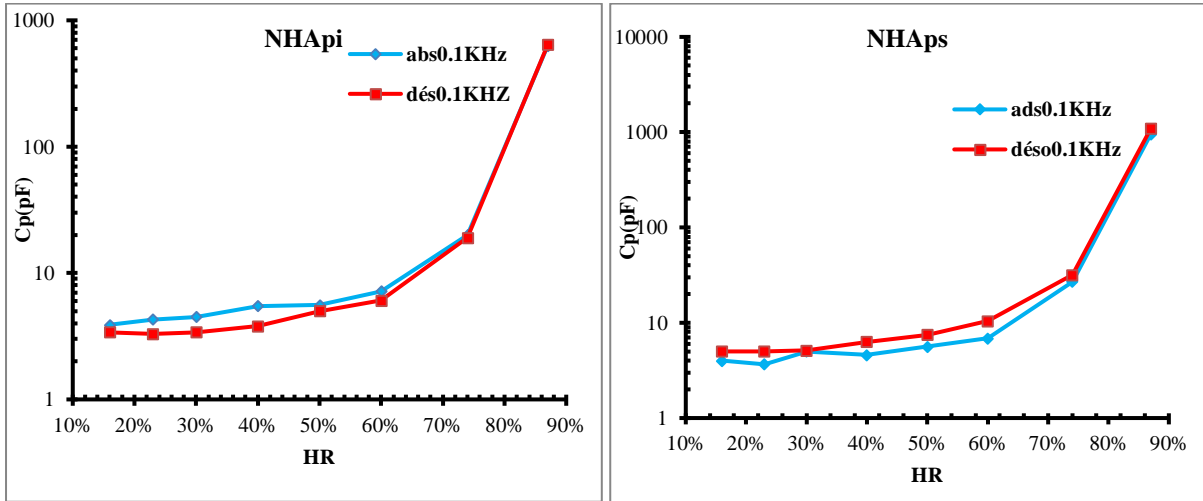


Figure II-27- Caractéristique d'hystérésis pour les capteurs d'humidité NHAp

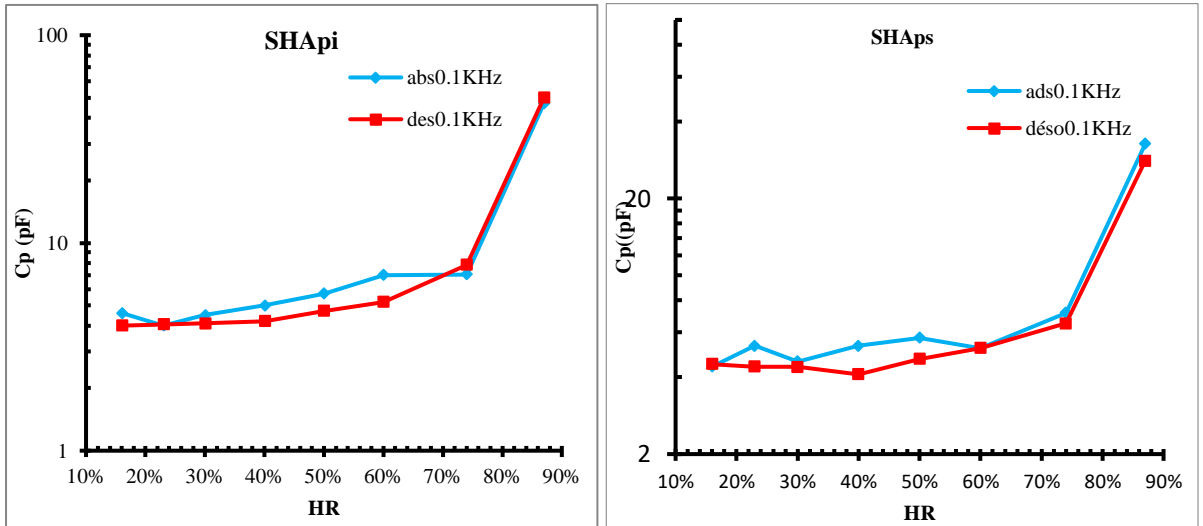


Figure II-28- Caractéristique d'hystérésis pour les capteurs d'humidité SHAp.

Le processus de désorption a une capacité légèrement inférieure à celle du processus d'adsorption. Une légère boucle d'hystérésis est présente dans les capteurs d'humidité pendant le fonctionnement cyclique de l'humidité.

L'hystérésis d'humidité maximale a été calculée à l'aide de l'équation (II-4) suivante [149]:

$$H = \frac{C_D - C_A}{S} \tag{équation II-4}$$

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 résultats des calculs d'hystérésis sont regroupés dans le tableau II-6.

Tableau II-6- Valeurs d'hystérésis calculées pour les capteurs NHAp et SHAp.

Capteur	NHAp _s	NHAp _i	SHAp _s	SHAp _i
HR(%)	60	40	40	60
Hystérésis (%)	3.26	3.71	6	6

c) Le temps de réponse et de recouvrement

Le temps de réponse du capteur est le temps nécessaire pour que la sortie atteigne un état stable. Les capteurs d'humidité à base d'hydroxyapatite (NHAp, SHAp) ont été testés pour une humidité relative comprise entre 16% et 87% à 100 Hz afin d'obtenir une réponse caractéristique et un temps de recouvrement.

Les figures II-29 et II-30 indiquent le profil de mesure de temps de réponse et de recouvrement caractéristique des dispositifs de détection, après exposition des capteurs à l'humidité.

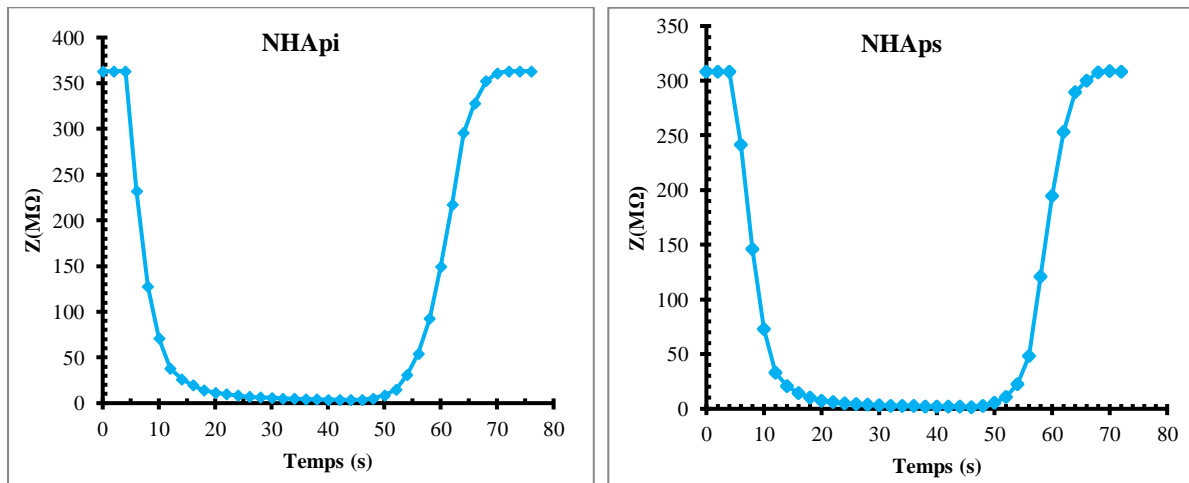


Figure II-29- La caractéristique de temps réponse et de recouvrement des capteurs d'humidité NHAp à 100Hz.

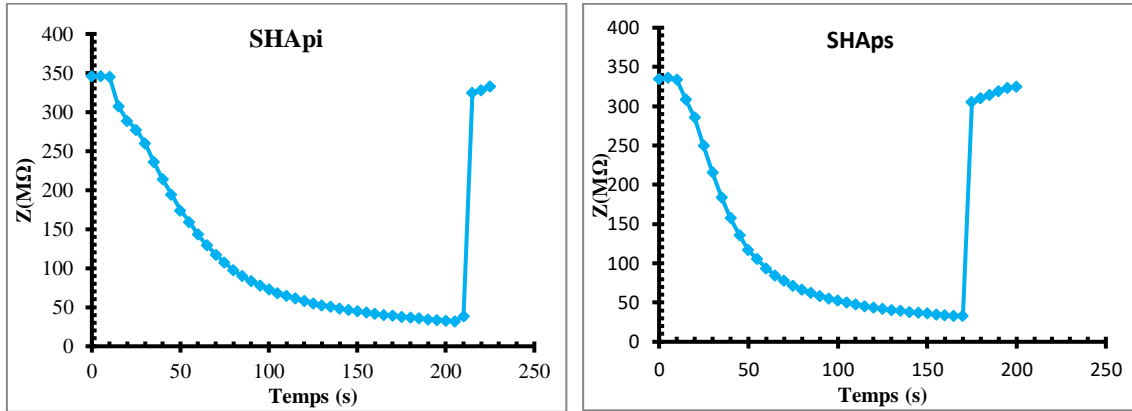


Figure II-30- La caractéristique de temps réponse et de recouvrement des capteurs d'humidité SHAp à 100Hz.

Nous constatons qu'en présence de 87% d'humidité, l'impédance des capteurs NHAp diminue brusquement par rapport aux capteurs SHAp, ce qui est attribué à l'adsorption de molécules H₂O actives sur le site actif de la surface NHAp [20] . Les résultats sont donnés dans le tableau II-7.

Tableau II-7- résultats de temps de réponse et de recouvrement des différents capteurs d'humidité

capteur	NHAp _i	SHAp _i	NHAp _s	SHAp _s
Temps de réponse (sec)	8	177	6	143
Temps de recouvrement (sec)	11	4	9	5

Le paramètre de récupération (temps de recouvrement) est utilisé pour décrire la capacité du capteur à revenir à son état initial après avoir été exposé à une humidité de 87 %. Le profil du temps de recouvrement des capteurs NHAp suggère que le processus de désorption de l'humidité de la surface du SHAp est plus rapide par rapport au processus de désorption du NHAp. Ceci est probablement dû au fait que les sites d'adsorption dans la couche de SHAp sont moins importants et que le mécanisme impliqué soit basé sur la physisorption. Tableau II-8 Comparaison de temps de repense et de recouvrement des capteurs à base d'hydroxyapatite et d'autre capteurs :

Tableau II-8 - Comparaison de temps de repense et de recouvrement des capteurs à base d'hydroxyapatite et d'autre capteurs

Matériel	Type de capteur	Temps de réponse/ recouvrement	Références
SiNW/ZnO/rGO	Resistance	49/24	[165]
SiNW/TiO₂/rGO	Resistance	67/43	[165]
Bi₂S₃	Resistance	10/15	[148]
MAO MgO	Capacitance	13/61	[154]
NHAp	Capacité	8/11	Ce travail
SHAP	Capacité	177/4	Ce travail

d) Reproductibilité et stabilité des capteurs

La reproductibilité et la stabilité sont des paramètres importants des propriétés de détection de l'humidité [166]. Les capteurs NHAp et SHAp ont été testés de manière répétitive à des niveaux d'humidité fixes sur une période de 20 jours à 100 Hz pour garantir la reproductibilité des résultats. Pour cette raison, l'impédance des capteurs a été mesurée à différents niveaux d'humidité relative tous les 5 jours. Le résultat de la reproductibilité et de la stabilité est évalué par le calcul du coefficient de régression R^2 qui permet de vérifier la linéarité des réponses en impédance pour chaque test compte tenu du point de transition (60% HR) pour les capteurs NHAp.

La reproductibilité est évaluée également à l'aide du calcul du coefficient de variation CV ou la déviation standard relative RSD (mesure relative de la dispersion des données autour de la moyenne) [167-169].

Le coefficient de variation se calcule comme le ratio de l'écart-type rapporté à la moyenne, et s'exprime en pourcentage. Il permet de comparer le degré de variation d'un échantillon à un autre, même si les moyennes sont différentes [170].

La RSD de la mesure est calculée suivant la formule II-5 :

$$RSD = \frac{\sigma}{\bar{X}} \times 100\% \quad (\text{équation II} - 5)$$

où σ représente l'écart-type de l'échantillon et \bar{X} la moyenne de l'échantillon.

Lorsque l'écart-type et la moyenne proviennent des mesures répétées sur l'impédance des capteurs, plus le coefficient de variation est faible, plus les valeurs de l'impédance à chaque taux humidité sont regroupées autour de la moyenne et plus il est grand, plus les valeurs de l'impédance sont dispersées donc le coefficient de variation est une mesure importante de la fiabilité[170].

Les figures II-31 et II-32 montrent la reproductibilité des résultats de la réponse en impédance des capteurs à base des hydroxyapatites naturelle et synthétique. Pour le NHAp, la variation d'impédance est inférieure à 4% dans chaque région d'humidité, et pour le SHAp, la variation d'impédance est inférieure à 10% et 11% pour SHApi et SHApS respectivement dans chaque région d'humidité, les résultats des calculs de coefficient de déviation RSD et R^2 sont résumés ans les tableaux II- 7 et II-8.

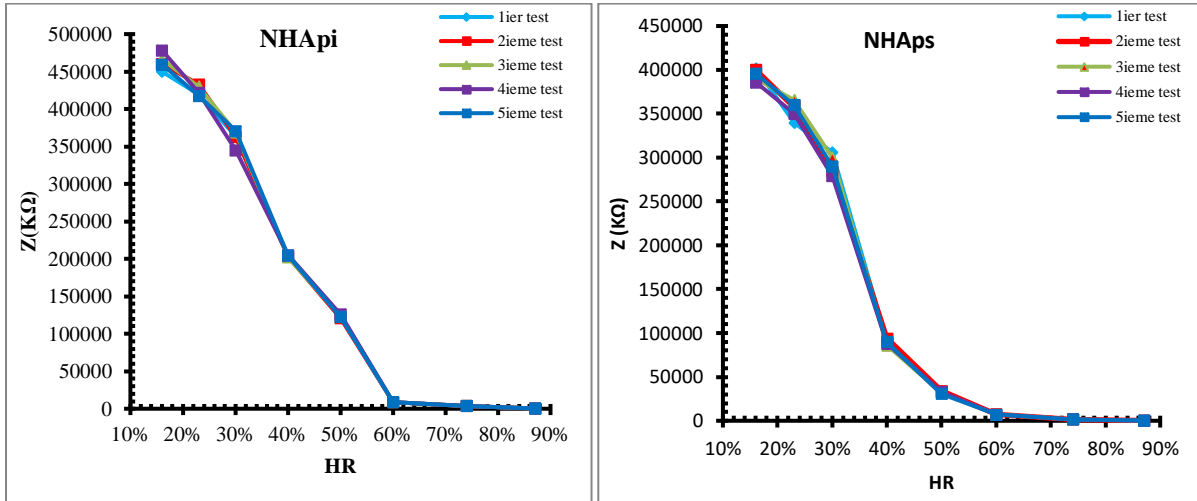


Figure II-31- La reproductibilité de la réponse en impédance des capteurs NHAp à 100Hz.

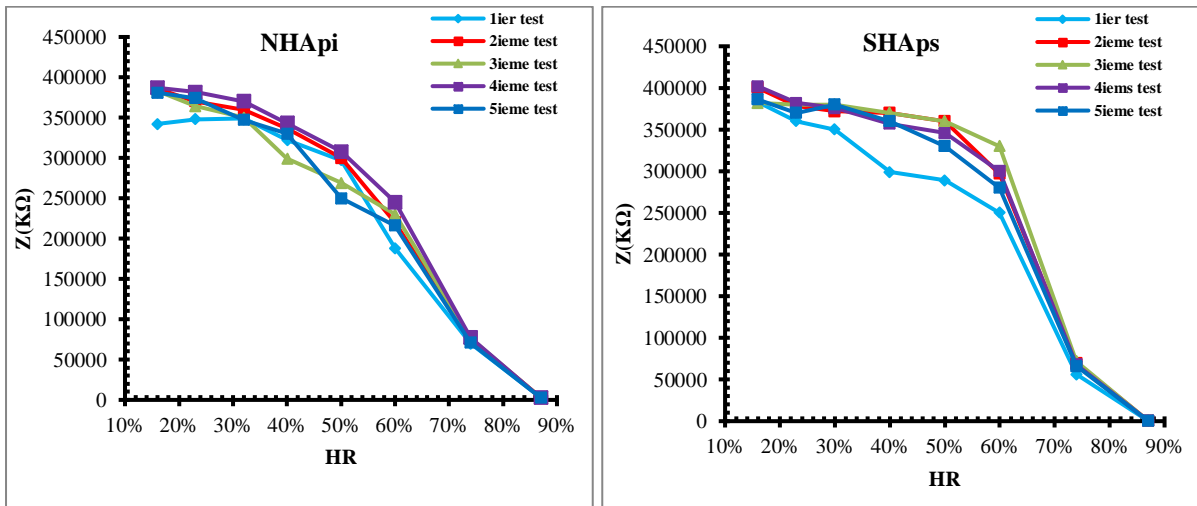


Figure II-32- La reproductibilité de la réponse en impédance des capteurs SHAp à 100Hz.

Ces résultats ont démontré la bonne reproductibilité et la stabilité à long terme des capteurs d'humidité NHApi et NHaps par rapport aux capteurs SHApi et SHaps.

Tableau II- 7 - RSD pour les capteurs NHAp et SHAp

HR	16%	23%	32%	40%	50%	60%	74%	87%
RSD% NHApi	2,25	1,57	2,28	0,699	1,59	0,47	0,43	3,4
RSD% SHApi	5,06	3,45	2,72	5,24	8,56	9,55	4,44	8,70
RSD% NHaps	1,7	2,83	3,81	3,37	3,97	2,63	2,22	1,02
RSD% SHaps	3,46	2,42	3,36	8,47	8,76	10,06	9,38	11,2

Tableau II-8 – Valeurs des R² pour les capteurs NHAp et SHAp

Numéro de test		1	2	3	4	5
NHApi R ² (60% point de transition)	Y ₁	0,978	0,980	0,982	0,994	0,980
	Y ₂	0,987	0,987	0,988	0,990	0,989
NHAp R ² (60% point de transition)	Y ₁	0,925	0,941	0,923	0,936	0,934
	Y ₂	0,907	0,892	0,901	0,902	0,902
SHApi R ²		0,880	0,914	0,938	0,894	0,945
SHAp R ²		0,908	0,846	0,82	0,77	0,84

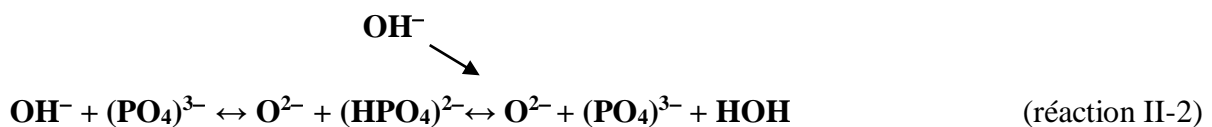
e) Mécanisme de détection de l'humidité

D'après les travaux de plusieurs auteurs [58,171-175], la conduction électrique se produit le long de l'axe c via l'émigration des ions OH⁻ au centre du triangle Ca²⁺. Une autre condition est que la conduction est due soit:

Premièrement à des protons qui sont transportés le long des chaînes OH selon la réaction II-1 [172]:



Deuxièmement, à un saut de protons des ions OH⁻ vers les ions (PO₄)³⁻ adjacents selon la réaction II-2[163]:



Le mécanisme de détection du capteur d'humidité à base d'hydroxyapatite est basé sur l'adsorption des molécules d'eau à la surface de celle-ci.

L'hydroxyapatite est très hydrophile, sa surface est riche en plusieurs substances ioniques telles que Ca²⁺, PO₄³⁻ et OH⁻. Les groupements P-OH enrichis à la surface peuvent adsorber l'humidité à température ambiante.

À température ambiante, les protons sont approuvés car la charge est transportée dans l'hydroxyapatite le long des canaux de l'axe c [91, 92] .

D'après les résultats de la diffraction des rayons X (Figure II-10), nous constatons que le spectre de la poudre NHAp se développe de préférence le long de l'orientation (002), donc le long de l'axe c. En conséquence de cette croissance préférentielle, les quantités de canaux OH et Ca dans les plans c plus larges étaient plus élevées, ce qui est probablement avantageux pour l'adsorption de l'humidité et une conductivité accrue. De plus, le SHAp a une cristallinité plus faible que le NHAp.

La présence d'ions carbonates CO_3^{2-} semble également être la raison du comportement de détection de l'adsorption d'humidité par la poudre NHAp. De plus, les ions CO_3^{2-} peuvent remplacer les ions OH^- à la surface ou dans le canal de l'hydroxyapatite [19]. Ainsi, la présence des ions carbonates CO_3^{2-} dans l'hydroxyapatite naturelle pourrait créer davantage de défauts et de lacunes de surface, ce qui entraînerait une augmentation des sites d'adsorption des molécules d'eau. Cela peut rendre le saut de proton plus facile et plus rapide [176].

Le haut degré de cristallinité, la présence de Na, Mg et HPO_4^{2-} et la teneur en carbonate (CO_3^{2-}) dans le cristal de NHAp augmentent la conductivité électrique et peuvent être considérés responsables de la bonne propriété de détection de l'humidité par l'hydroxyapatite NHAp [174,177].

Ainsi, lorsque la couche d'hydroxyapatite est soumise à l'humidité, dans la première étape d'interaction, à la surface de l'hydroxyapatite, quelques molécules de vapeur d'eau sont chimiquement adsorbées (chimisorption) au site activé, suivi d'un mécanisme de dissociation des molécules de vapeur pour former des groupes hydroxyles comme le montre la figure II-33.

Nous pouvons résumer toutes les liaisons des différents sites avec les molécules de H_2O dans les réactions suivantes:



Une fois la première couche chimiquement achevée, les couches de vapeur d'eau suivantes sont physiquement adsorbées sur la première couche d'hydroxyle formée, et se chevauchent pour former la multicouche d'hydroxyle physisorbée [178].

Les groupes hydroxyles de chaque molécule d'eau sont adsorbés sur les surfaces sous forme d'interaction entre les ions de surface et l'eau adsorbée, et ont une densité élevée de porteurs de charge et des champs électrostatiques élevés, ce qui permet la mobilité des protons [178].

Le processus de sorption chimique se produit à des HR faibles. Cette couche, une fois formée, n'est pas affectée par la surexposition à l'humidité. Cependant, lorsque le niveau d'humidité augmente, des molécules d'eau sont physisorbées sur cette couche d'hydroxyle.

Quand la quantité de molécules d'eau physisorbées commence à augmenter, des molécules d'eau se lient avec des groupes hydroxyles et un proton peut être transféré d'un groupe hydroxyle à une molécule d'eau pour former un ion H_3O^+ . Le transport de charge se produit quand les ions de H_3O^+ libèrent des protons aux molécules d'eau voisines, qui l'accepte tout en libérant un autre proton et ainsi de suite. Le transfert de proton entre molécules d'eau adjacentes dans la couche contenant de l'eau est connu sous le nom de mécanisme de Grothuss [179,180].

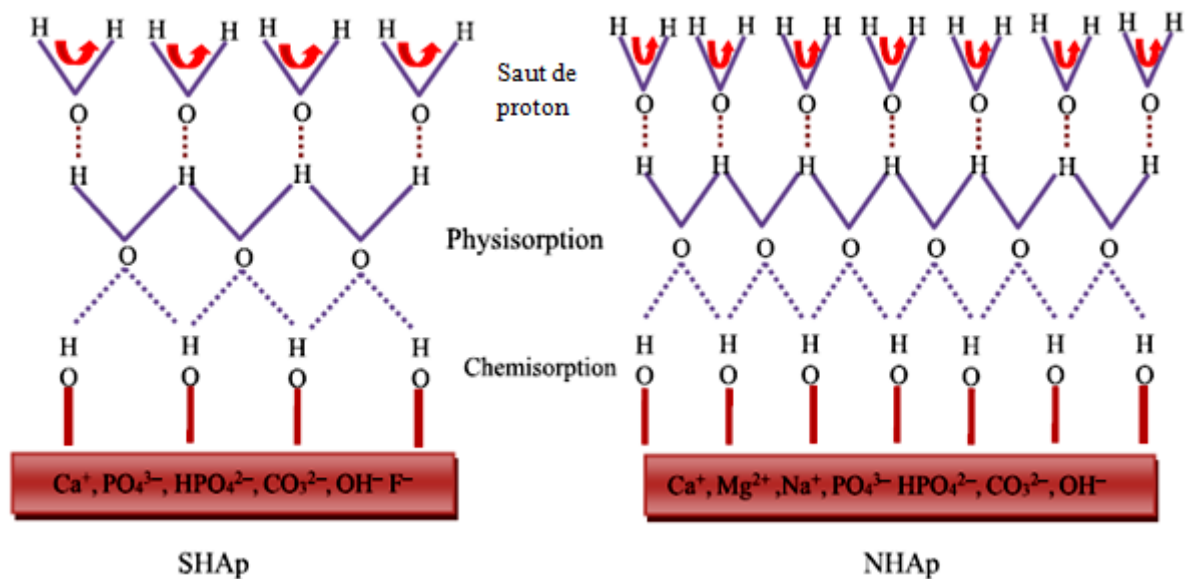


Figure II-33- Représentation schématique du mécanisme de détection de l'humidité par les couches NHAp et SHAp.

f) Diagramme d'impédance complexe (diagramme de nyquist) et circuit équivalent

Pour analyser le mécanisme de détection de l'humidité, des diagrammes d'impédance complexes sont utiles [181]. Les courbes d'impédance complexes des capteurs d'humidité

NHAp et SHAp sont mesurées à une fréquence allant de 100 Hz à 1000 kHz, avec une humidité relative variant de 16% à 87%.

Pour les capteurs NHAp, à une faible HR de 16% à 30%, seuls des arcs sont observés, et le rayon de ces arcs est si grand qu'ils ressemblent à des lignes (figures II-35 et II-36). La raison de cette situation peut être liée à la relaxation de la polarisation de la conductivité intrinsèque de la couche de détection [158]. Cependant, cela indique une faible conduction des protons. Lorsque l'humidité relative augmente de 40 % à 74 %, le rayon des arcs diminue et une partie du demi-cercle est observée. Les capteurs peuvent être modélisés par un circuit équivalent à la figure II-36 avec une résistance R_{NHAp} en parallèle avec une capacité C_{NHAp} .

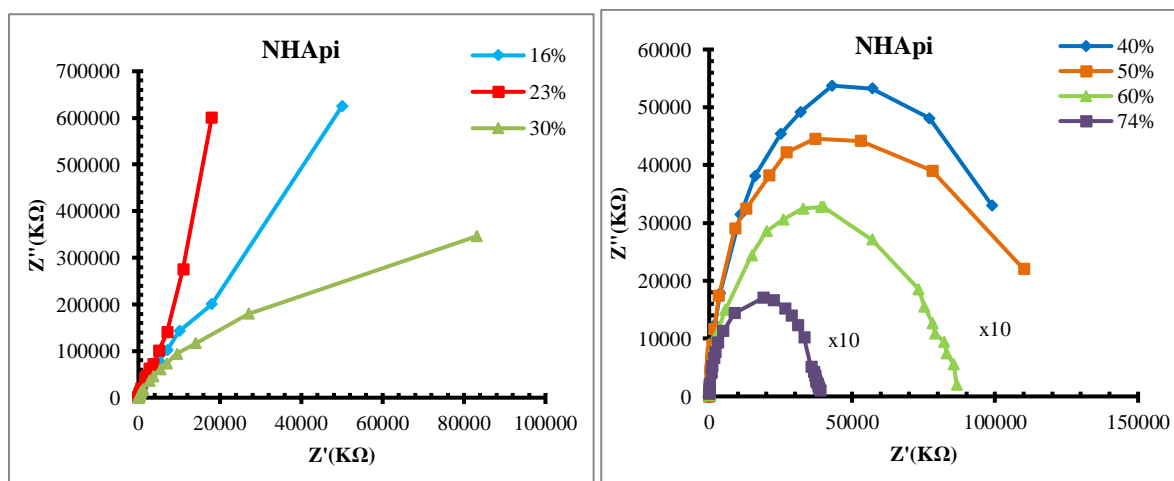


Figure II-34- Diagramme de Nyquist du capteur NHApi entre 16% - 74% HR.

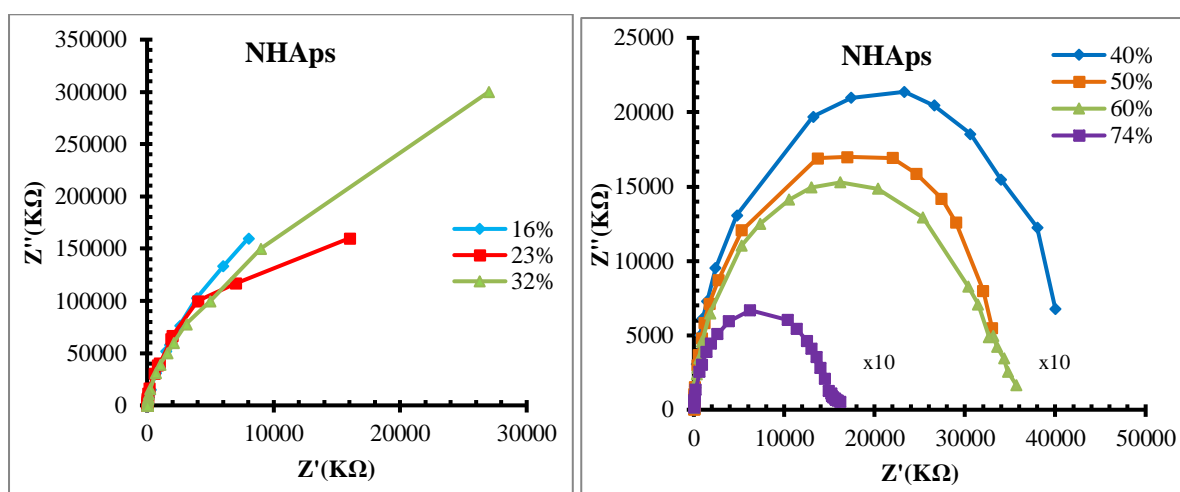


Figure II- 35- Diagramme de Nyquist du capteur NHAp entre 16% - 74% HR.

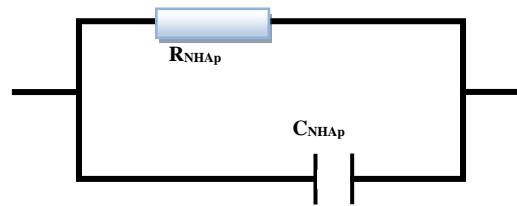


Figure II-36- Circuit équivalent des capteurs NHAp à 16%-74% HR

Lorsque l'humidité augmente à 87%, la courbe de l'impédance complexe devient un petit demi-cercle lié à une courte ligne, comme le montre la figure II-37.

Une plus grande partie des molécules d'eau est adsorbée et la conduction des protons H^+ est encore améliorée, ce qui est exprimé dans les spectres d'impédance où la partie du demi-cercle s'estompe et la ligne droite devient visible. Dans les courbes d'impédance complexes, le demi-cercle signifie le transport de protons et la ligne droite signifie la conduction électrolytique.

Dans le cas de 87%, le circuit équivalent du capteur d'humidité NHAp peut être modélisé comme le montre la figure II-38. Z_w est l'impédance de Warburg et est représentée par une ligne dans la courbe d'impédance complexe [181]. Lorsque l'humidité relative est élevée, l'impédance des capteurs NHAp diminue et sa capacité augmente. Ainsi, le R_{NHAp} est de la même taille que Z_w et le changement d'impédance des capteurs d'humidité est donné à la fois par le R_{NHAp} et Z_w du NHAp.

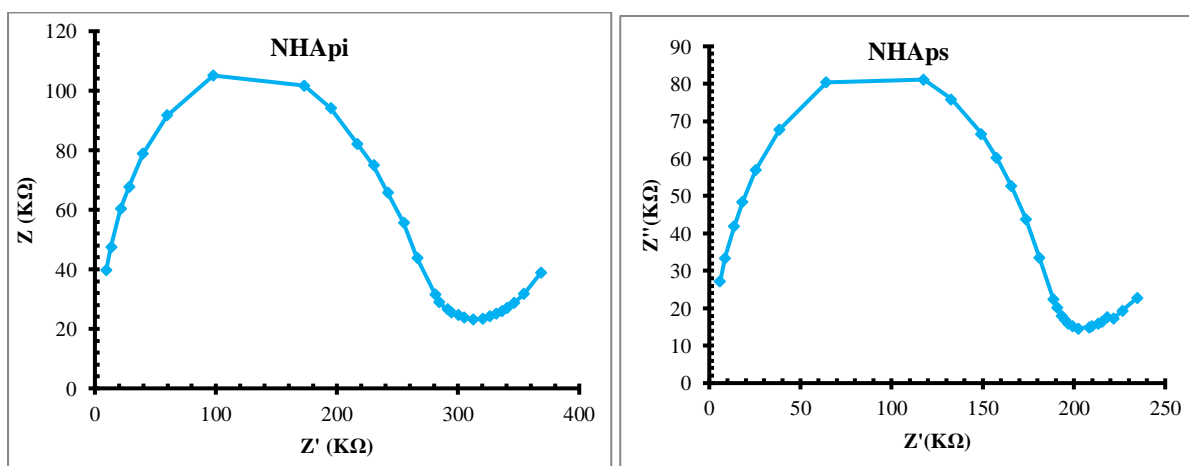


Figure II-37- Diagramme de Nyquist des capteurs d'humidité basé sur le NHApi et NHApS à 87% HR.

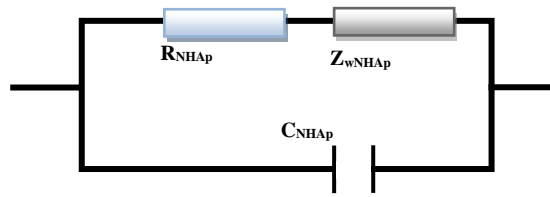


Figure II-38- circuit équivalent des capteurs NHApi et NHAp à 87%.

Sur les figures II-39 et II-40, pour les capteurs SHAp, à une HR de 16% à 60%, seuls des arcs de grand rayon sont observés, de sorte qu'ils ressemblent à des lignes. Lorsque l'humidité relative augmente de 60 % à 87 %, le rayon des courbes diminue et une partie des demi-cercles est observée. La figure II-41 illustre le circuit équivalent du capteur où la résistance R_{SHAp} est en parallèle avec la capacité C_{SHAp} .

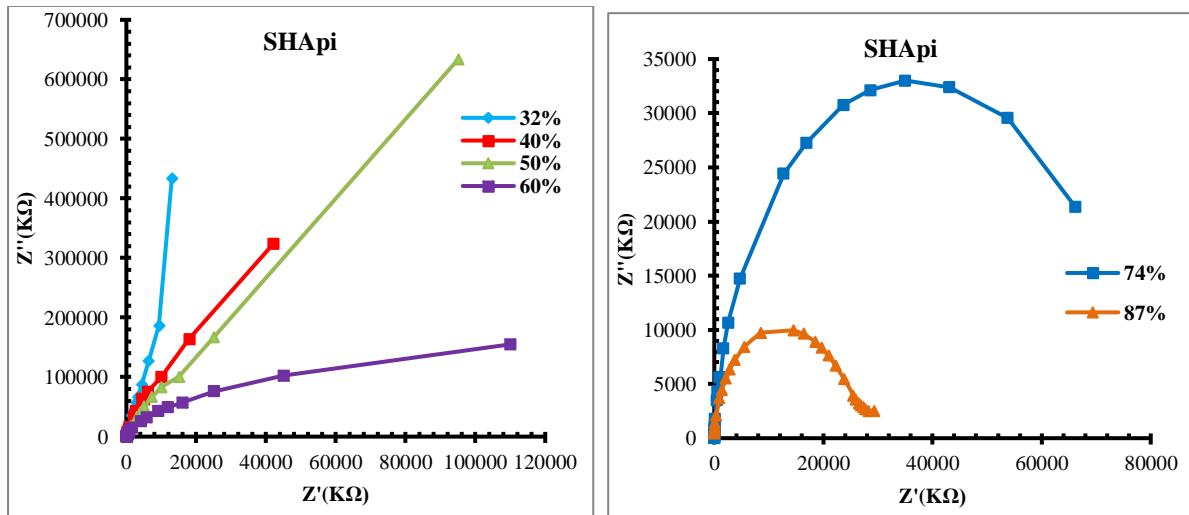


Figure II-39- Diagramme de Nyquist du capteur SHApi de 16% - 87% HR.

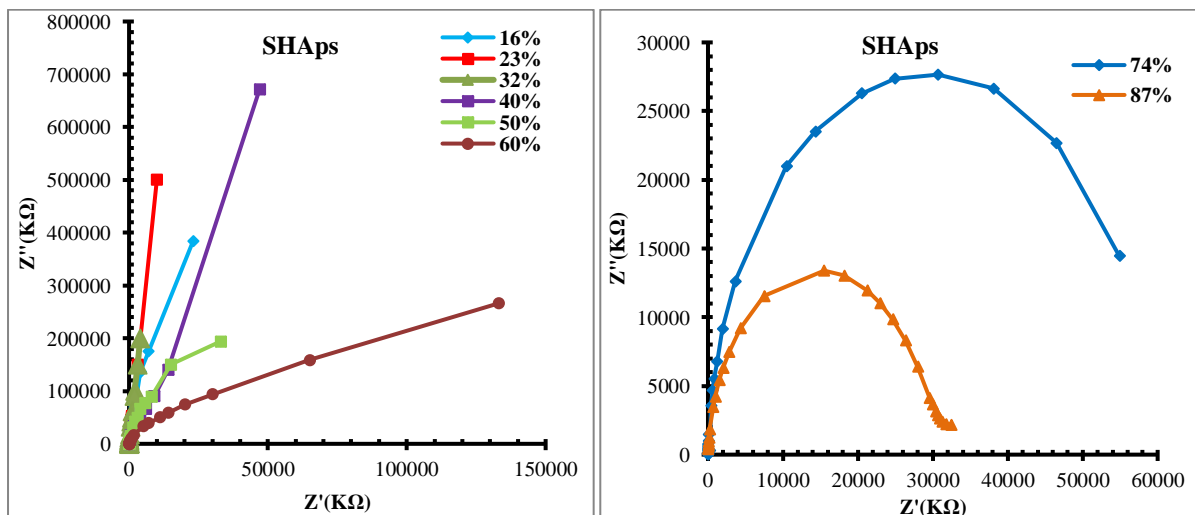
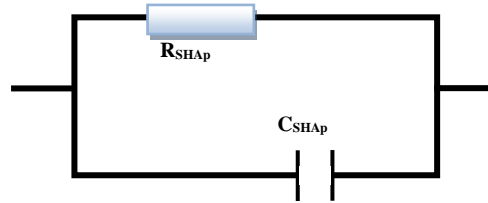


Figure II-40- Diagramme de Nyquist du capteur SHAp à 16% - 87% HR.**Figure II-41-** Circuit équivalent des capteurs SHApi et SHAp à 16% - 87% HR.

Conclusion

Des capteurs d'humidité capacitifs ont été réalisés en utilisant de l'hydroxyapatite naturelle et synthétique, avec des électrodes en cuivre à structure interdigitée. Cette structure a été développée sur un substrat d'époxy. D'après les résultats d'analyse (DRX, FTIR, MEB, EDS et BET nous avons constaté que la poudre d'hydroxyapatite naturelle possède des caractéristiques structurales meilleures que celles de la synthétique. L'analyse DRX nous a permis de constater que la poudre d'hydroxyapatite naturelle présente une seule phase et une cristallinité plus élevée que la synthétique laquelle présente deux phases.

Les résultats de l'analyse FTIR ont permis d'identifier les groupes fonctionnels caractéristiques d'une hydroxyapatite stœchiométrique. Les résultats MEB et EDS ont indiqué que la morphologie des deux poudres était sphérique et que les principaux éléments chimiques détectés sont Ca, P et O. D'après les résultats BET, la surface spécifique de la poudre NHAp était plus grande que celle de SHAp.

Les résultats expérimentaux pour les capteurs d'humidité montrent qu'à la fréquence 100 Hz la capacité des capteurs augmente et l'impédance diminue avec l'augmentation du taux d'humidité.

Comparativement au capteur à base d'hydroxyapatite synthétique, le capteur à base de l'HAp naturelle offre plus de sites d'adsorption pour la détection de l'humidité. Par conséquent, les capteurs d'hydroxyapatite naturelle répondent plus rapidement que les capteurs d'hydroxyapatite synthétique.

Les mécanismes de détection de l'hydroxyapatite à divers degrés d'humidité dépendent des réactions entre les sites d'adsorption et les molécules d'H₂O après la libération de protons.

L'adsorption chimique et physique de H₂O sur la couche d'hydroxyapatite naturelle augmente la conductivité du proton, ce qui explique la grande sensibilité.

En termes de performance, les capteurs en spirale rectangulaire présentent une meilleure sensibilité et une plus grande capacité que celle que soit la couche déposée contrairement au capteur à électrode interdigitée.

En général, l'hydroxyapatite naturelle présente une grande sensibilité, une réponse et un temps de récupération rapides et une excellente reproductibilité. Ainsi, l'hydroxyapatite naturelle peut être recommandée pour l'application des capteurs d'humidité.

A partir de ces résultats une amélioration des propriétés et des caractéristiques de la couche sensible du capteur d'humidité à base d'hydroxyapatite synthétique est une priorité afin de rendre ce biocéramique efficace pour la détection de l'humidité. Ce qui fera l'objectif de notre prochain chapitre.

CHAPITRE III

Amélioration des caractéristiques du capteur d'humidité à base d'hydroxyapatite synthétique

Introduction

Le renforcement et le dopage de l'hydroxyapatite a été toujours un essor dans le but de l'amélioration des propriétés du ce matériau selon le domaine et les applications souhaitées. Plusieurs ajouts et dopants ont été utilisés pour améliorer les propriétés électriques, physiques, chimiques et structurelles.

Dans ce chapitre nous présentons l'élaboration et les caractérisations des biocomposites dont la matrice est l'hydroxyapatite synthétique à laquelle nous ajouterons des nano charge de ZnO ou de Fibre de carbone. Ensuite nous allons donner les résultats de l'effet d'ajout de 0,1% de ZnO et 0,1% de fibre de carbone à l'hydroxyapatite sur les propriétés de détection de l'humidité. Les tests sur ces capteurs d'humidité vont aborder l'effet de l'humidité sur la capacité et l'impédance des capteurs, la linéarité, l'hystérésis, la sensibilité et les temps de réponse et de recouvrement.

III-1- Préparation des poudres a base d'hydroxyapatite/ZnO et d'hydroxyapatite /Fibre de carbone

III-1-1- Synthèse de ZnO par la méthode sol-gel

Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et les verres. Il consiste tout d'abord à formuler une suspension stable (sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces "sols" vont évoluer au cours de l'étape de gélification par une suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide, le système est alors dans l'état "gel". Ces gels dits "humides" sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants [182].

Les produits chimiques utilisés dans la synthèse de la poudre d'oxyde de zinc ZnO sont : l'acétate de Zinc, l'acide citrique et l'acide acétique, dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau III-1.

Pour le mode opératoire nous avons adopté une méthode simple et rapide pour la synthèse de l'oxyde de Zinc en suivant ces étapes :

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 de l'acide citrique dans $V=50$ ml d'eau distillée, sous une agitation magnétique à température ambiante formant la solution S2, de concentration 0.1M.

Étape 3 : La solution S2 est versée goutte à goutte sur la solution S1 sous forte agitation magnétique à 40°C, puis on augmente la température à 80°C. On maintient le mélange sous agitation pendant une heure.

Étape 4 : Après une heure d'agitation, afin d'activer la réaction de condensation on a ajouté 14 ml de l'acide acétique, au mélange et nous poursuivons l'agitation pendant deux heures de temps jusqu'à obtention d'un gel transparent.

La dernière étape consiste à sécher le gel à 100°C dans l'étuve pendant 12h.

L'homogénéité et la fixation de la température du bain sont assurées à l'aide d'une agitation magnétique et un thermo-contact. Les différentes étapes de synthèse sont illustrées par l'organigramme résumé sur la figure III-1

Tableau III-1- Caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés

Produit chimique	Acétate de zinc hydraté	Acide citrique	Acide acétique
Formule chimique	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	$C_6H_8O_7$	CH_3COOH
Masse Molaire (g/mol)	219,41	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
Pureté (%)	98	99	99,5

Le gel est ensuite séché à 100°C dans l'étuve pendant une nuit. La poudre obtenue est ensuite broyée à l'aide d'un mortier puis calcinée à 600°C pendant deux heures selon le cycle de calcination présenté sur la figure III-2. Le produit est ensuite broyé à nouveau.

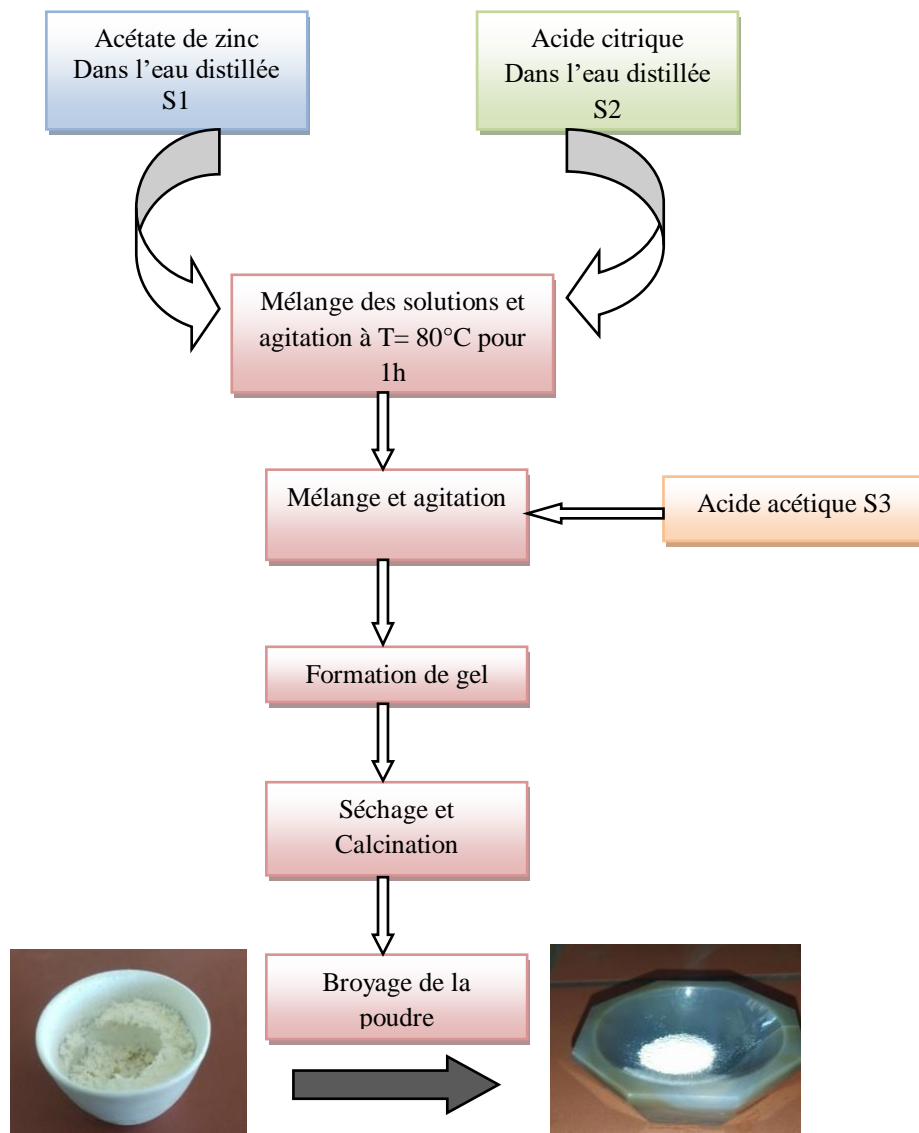


Figure III-1 - Organigramme des différentes étapes de synthèse de ZnO

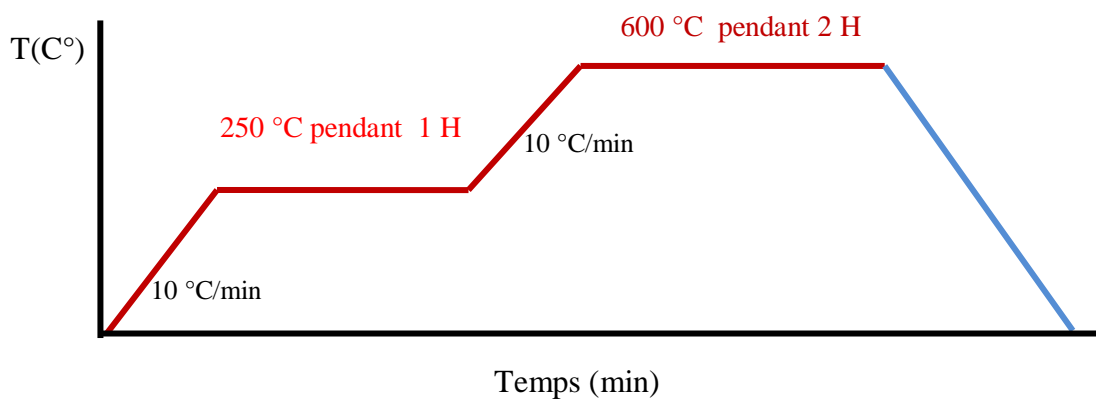


Figure III-2- Cycle de calcination de la poudre ZnO

III-1-2- Broyage des fibres de carbone (FC)

Les fibres de carbone commerciales ont été coupées et broyées en poudre manuellement à l'aide d'un mortier en agate, comme présenté sur la figure III-3



Figure III-3- Les fibres de carbone avant et après broyage

III-1-3-Préparation des composites

Les composites à réaliser sont à base d'hydroxyapatite synthétique (SHAp) contenant la même proportion de charges en ZnO et FC (0,1% en masse) pour la même quantité de SHAp. Les différents composites ont été obtenus par broyage.

Les poudres ainsi préparées sont conservées dans un dessiccateur pour éviter toute altération par l'humidité ou les impuretés présentes dans l'air ambiant.

III-2-Caractérisations des poudres synthétique pure et composites

III-2-1-Caractérisations Texturale

a) Analyse de la morphologie des poudres par microscope électronique à balayage

Nous avons visualisé nos poudres par microscopie électronique à balayage (MEB). Les clichés sont illustrés sur la Figure (III-4).

La micrographie "a" de la figure III-4 présente la morphologie de composite SHAp/0,1%FC. Elle révèle la présence de petits morceaux de fibre de carbone, résultant du broyage des fibres noyées dans une poudre fine de SHAp.

Le cliché " b " de la figure III-4 montre que le composite SHAp/0,1%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.

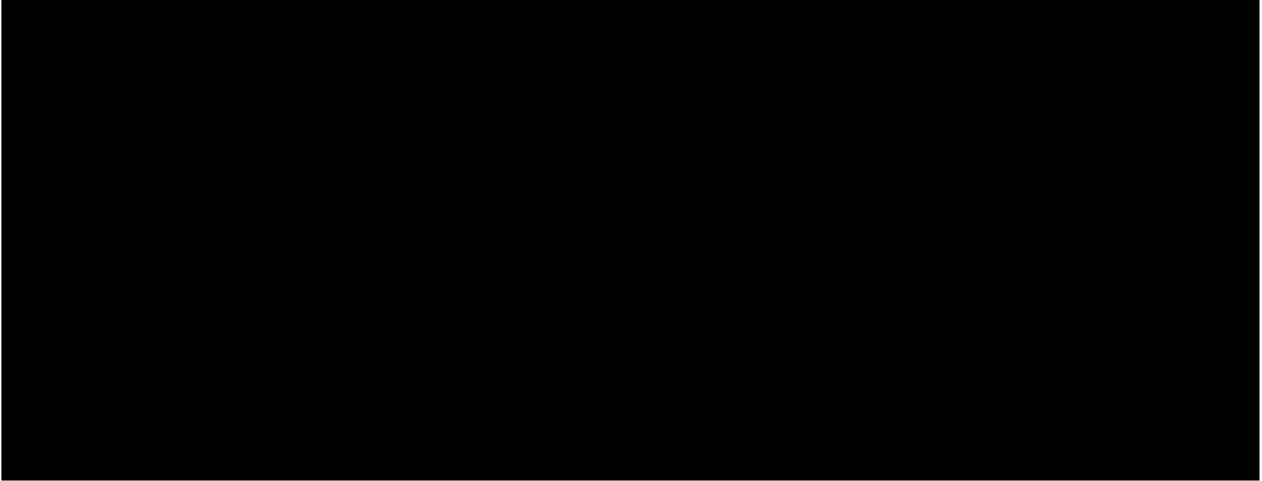


Figure III-4- Micrographies des poudres :a) SHAp/0.1%FC, b) SHAp/0.1%ZnO.

b) 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 des pores ont été déterminées par la mesure d'isotherme d'adsorption-désorption de l'azote à 77 K.

Les deux courbes montrent des boucles d'hystérésis dans les régions moyennes et des régions à haute pression avec une désorption retardée.

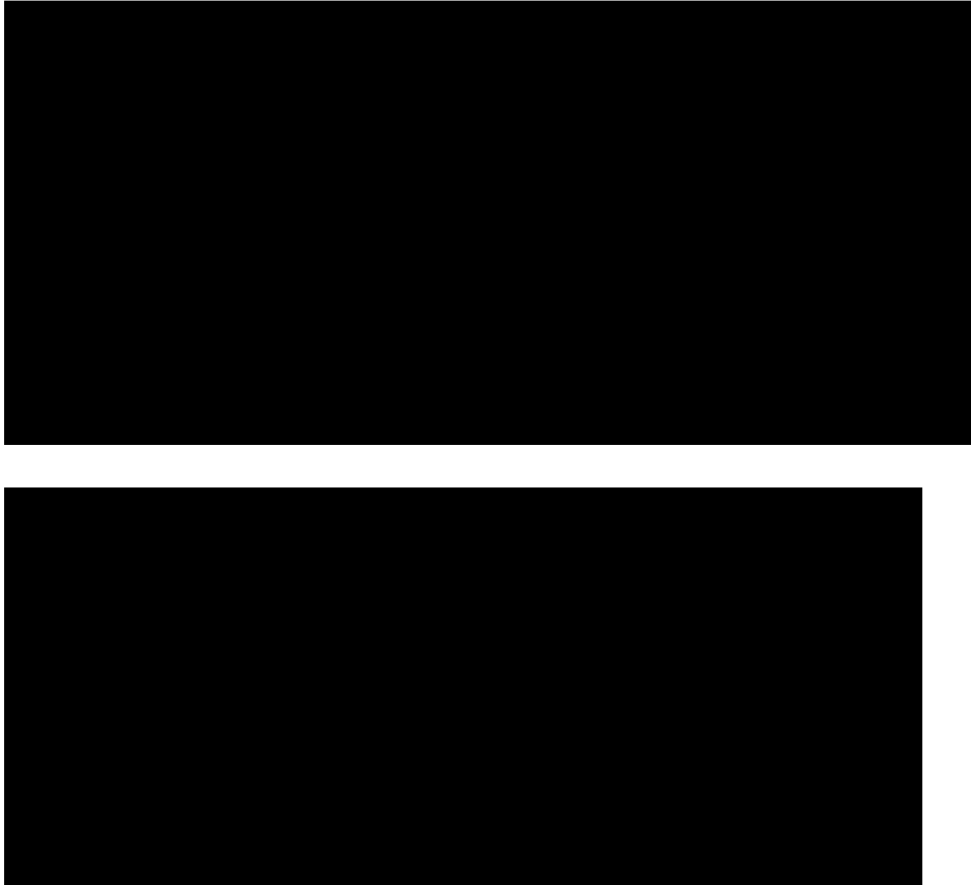


Figure III-5- Les isotherms d'adsorption a) SHAp-0,1%FC, b) SHAp-0,1%ZnO

Les résultats des mesures BET-BJH sont regroupés dans le tableau III-2. D'après ces résultats, on remarque que 'l'incorporation de 0.1% de fibres de carbone ou de l'oxyde zinc entraine une augmentation de la surface spécifique, du volume poreux et du rayon moyen des pores.

Tableau III-2: Surface spécifique, volume et rayon des pores.

III-2-2-Caractérisation Structurale FTIR

Les oxydes métalliques avec les groupes M=O donnent une bande de valence entre 825–1100 cm^{-1} tandis que les oxydes de zinc donnent des bandes d'absorption moyennes et fortes dans la gamme 500–600 cm^{-1} et 400–500 cm^{-1} . En outre, sur la figure III-6, nous

observons les pics à 563 ; 532 ; 501 ; 462 ; 439 et 408 cm^{-1} identifiés comme bandes d'absorption de ZnO liées à la vibration d'élongation de la liaison Zn—O.

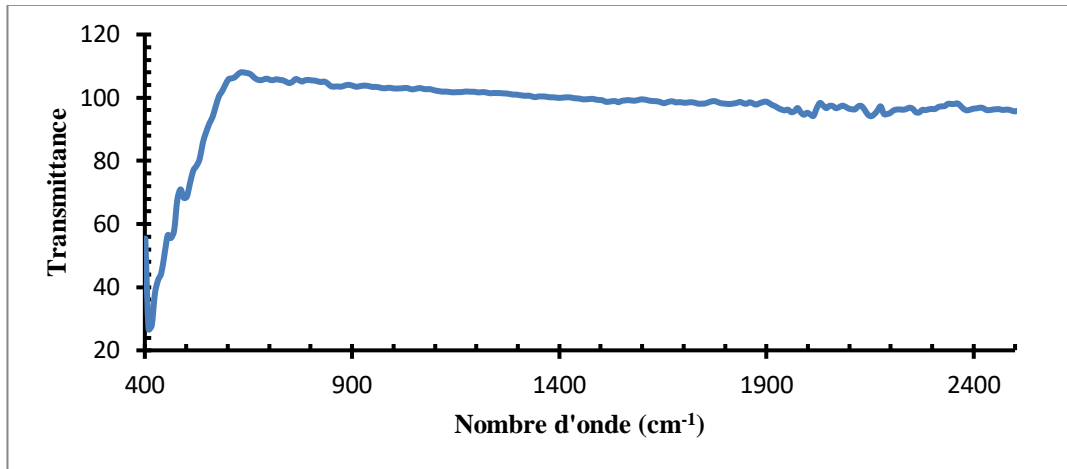


Figure III-6-Spectre FTIR de ZnO

La figure III-7 présente les spectres FTIR enregistrés en transmittance des poudres étudiées dans ce travail.

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.

Il a été rapporté que les substitutions de <10 % en poids de divers dopants (par exemple les ions carbonates) dans la structure HAP n'ont pas eu d'effet évident sur la phase formée [183,184].

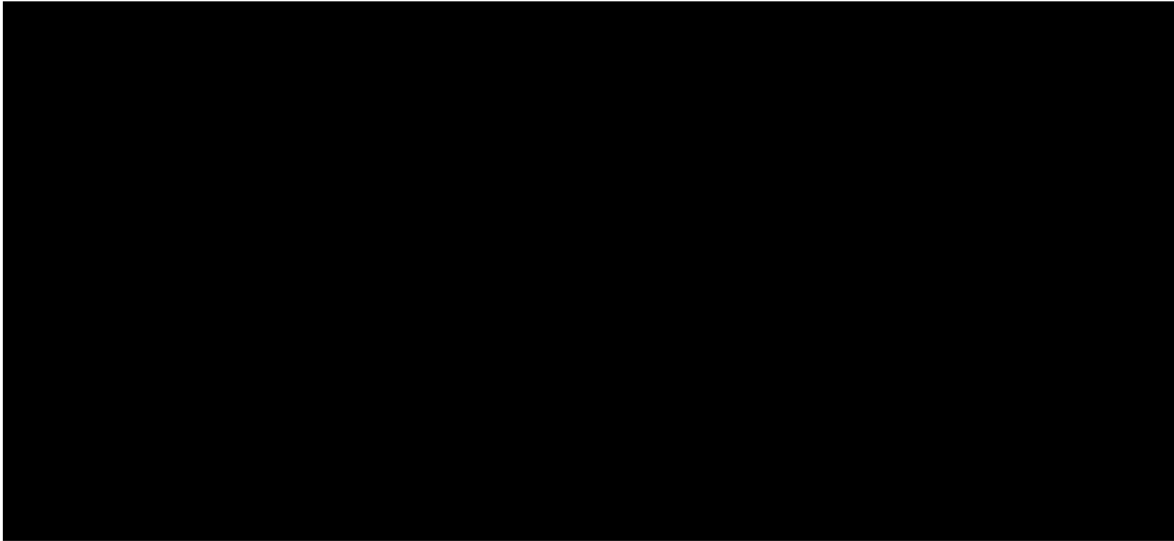


Figure III-7 : Spectre FTIR des trois poudres (SHAp ; SHAp/ZnO et SHAp/0,1FC)

III-2-3 Caractérisation par spectrophotométrie UV-Visible

La figure III-8 regroupe les spectres d'absorption obtenus lors de l'analyse UV-Visible effectuée sur les trois poudres (SHAp ; SHAp/0,1% ZnO et SHAp/0,1%FC).

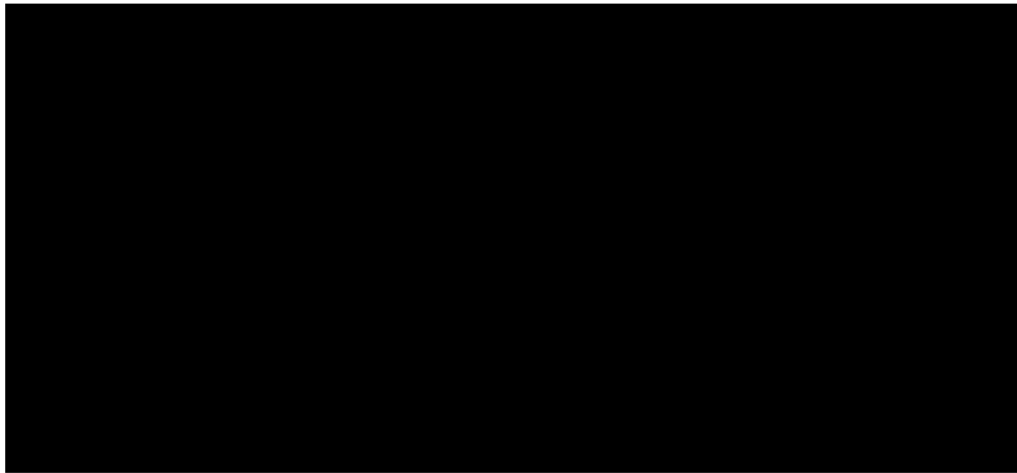


Figure III-8- Les spectres d'absorption UV-Visible des poudres.

Comme la poudre de ZnO pure présente une large bande d'absorption entre 300-340nm due à la transition de transfert de charge $O^{2-} \rightarrow Zn^{2+}$ (du ligand vers le métal), comme il a été rapporté par C. Jaramillo-Páez et al. [187], alors l'augmentation de l'intensité du pic 309 nm est attribuée à ZnO. Elle confirme la présence de l'oxyde de zinc dans le composite.

III-3-Elaboration des capteurs d'humidité a base de biocomposites

a) Préparation des solutions de bio composites à déposer

Dans cette partie de notre travail nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet d'ajout de ZnO et des fibres de carbone sur les propriétés de détection de la couche sensible à base d'hydroxyapatite synthétique. A cet effet, nous avons préparé des solutions bio composites, (SHAp/0,1FC et SHAp/0,1%ZnO), qui serviront à la création des films bio composites, ensuite caractériser ces films afin de les utiliser comme couche sensible pour nos capteurs d'humidité.

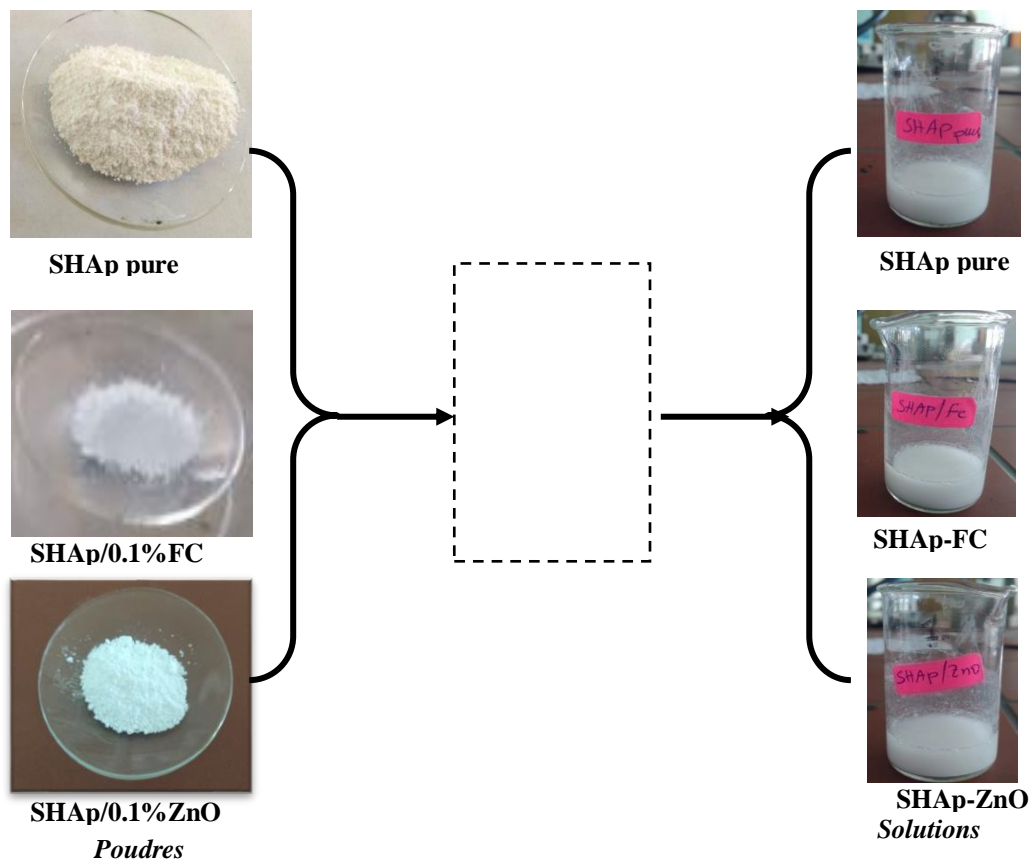


Figure III-9- Préparation des différentes solutions bio composites

b) Dépôt de la couche sensible

Chaque solution est ensuite déposée sur une structure spirale rectangulaire avec la méthode drop-casting. Dans notre étude nous avons séché les différents dépôts à la température de 150 °C pendant 1 heure afin d'éliminer le PVA et former un film uniforme.

Les photos de la figure III-10 montrent les différents capteurs obtenus après le dépôt des films de composites et d'hydroxyapatite synthétique.

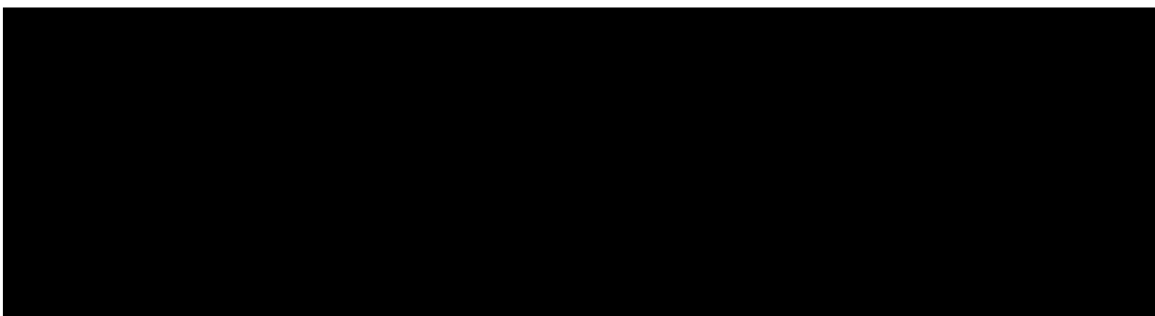


Figure III-10- Photos des capteurs d'humidité: A) SHAp pure B) SHAp/0,1%ZnO; C) SHAp/0,1%FC

c) Les solutions salines saturées

Les sels utilisés sont : l'oxyde de potassium (KOH), l'acétate de potassium (CH_3COOH), le chlorure de magnésium (MgCl_2), le nitrate de magnésium, ($\text{Mg}(\text{NO}_3)$), le nitrate d'ammonium (NH_4NO_3), le chlorure de potassium (KCl), le nitrate de potassium (KNO_3), le sulfate de potassium (NaCl) et le gel de silice.

Le tableau III-3 donne les différentes valeurs de l'humidité pour les tests de détection de capteurs à base de biocomposite.

Tableau III-3- Les taux d'humidité des solutions salines

Solution saline	Gel de silice	KOH	CH_3COOK	MgCl_2	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	NH_4NO_3	NaCl	KCl	KNO_3
HR%	10	20	30	40	50	60	70	80	90

III-4-Caractérisation par spectroscopie d'impédancemètre

III-4-1-Variation de la réponse des capteurs en fonction de la fréquence et de l'humidité

La réponse capacitive et en impédance des capteurs d'humidité à base des composite SHAp/0.1%ZnO et SHAp/0.1%FC dépend fortement de la fréquence du test. Pour l'obtention d'une meilleure fréquence de variation, nous avons étudié la variation de l'humidité relative des capteurs à différentes fréquences d'essai de 20 Hz à 1000 kHz comme montre les figures III-11 et III-12.

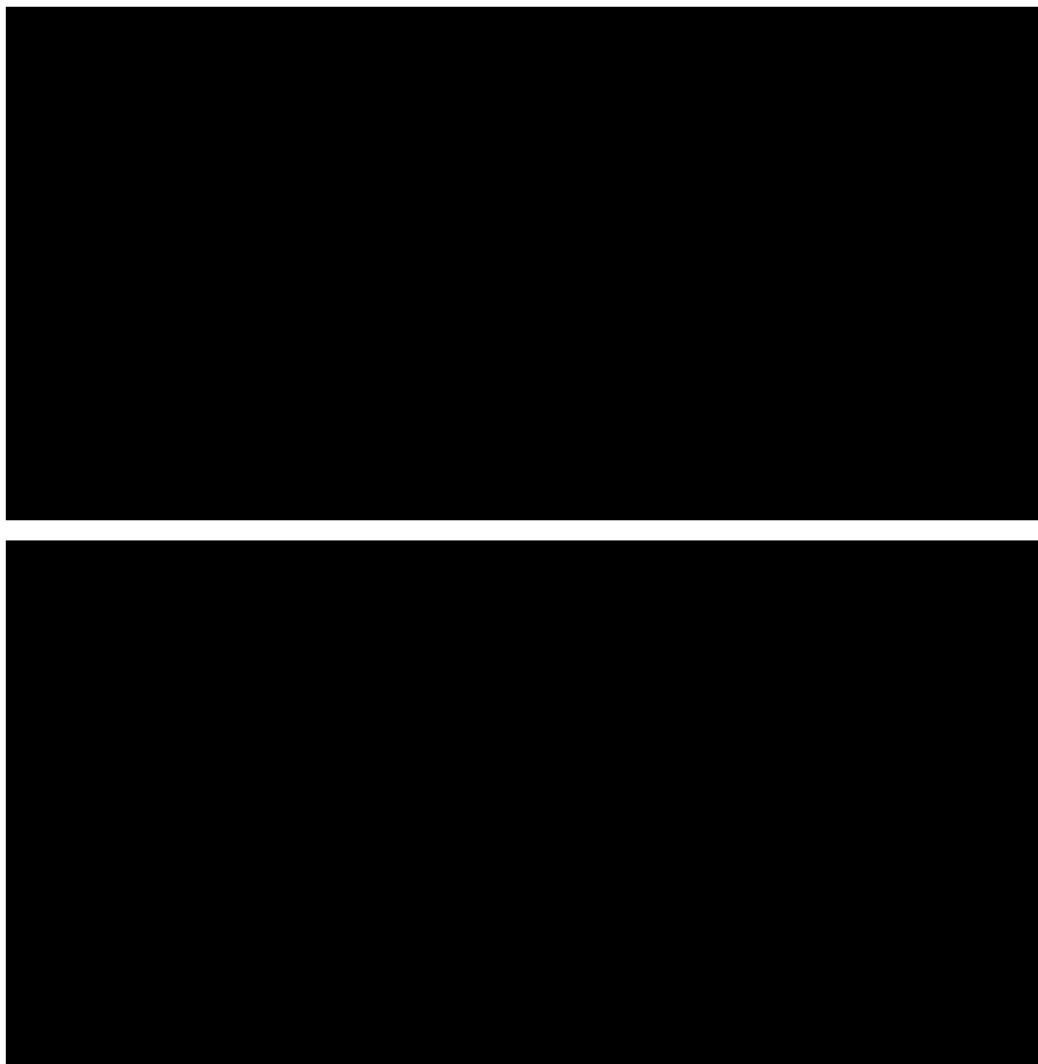
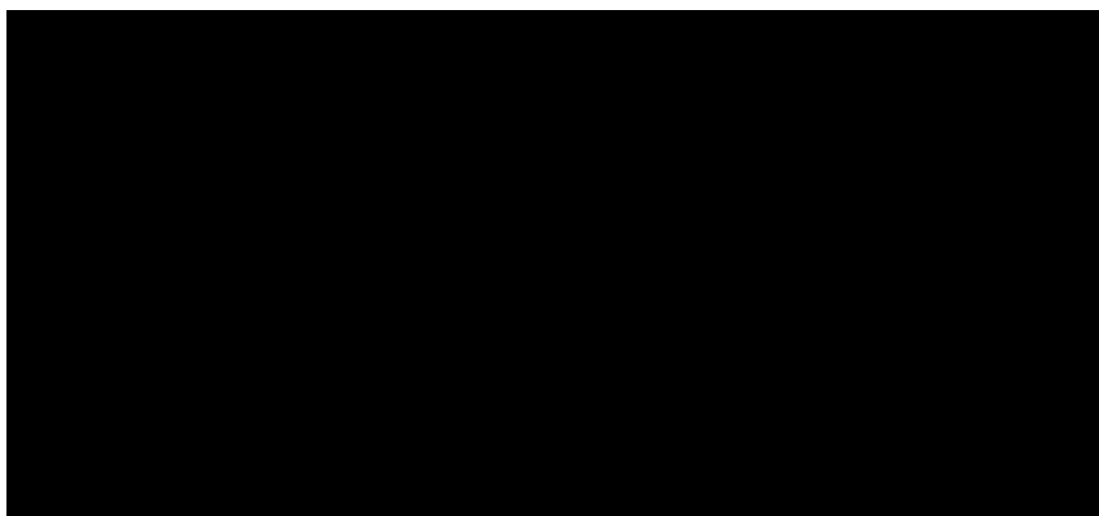


Figure III-11 : Les courbes de la capacité des capteurs en fonction de l'humidité à différentes fréquences



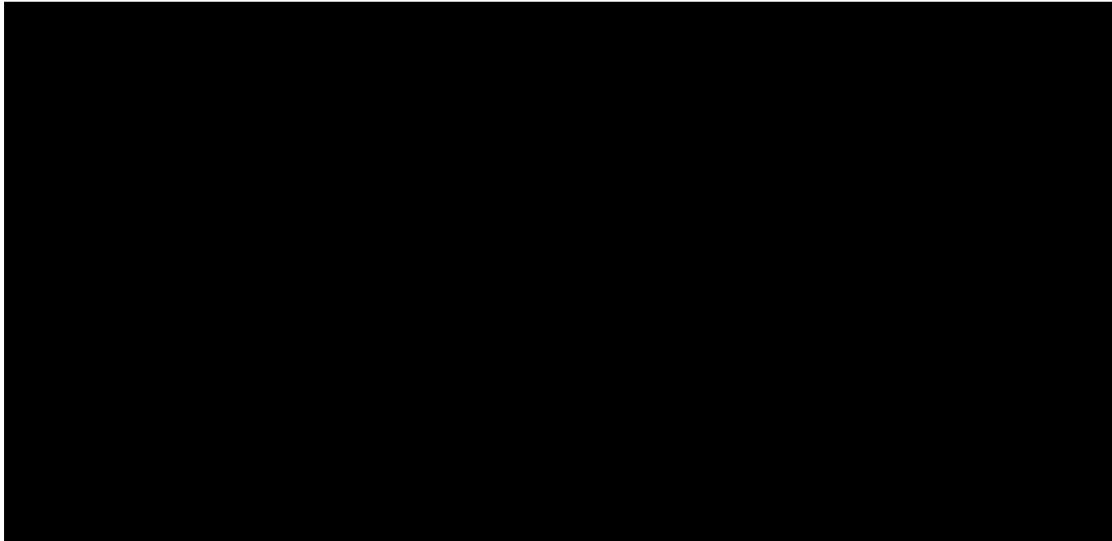


Figure III-12- Courbes d'impédance en fonction de l'humidité relative pour les capteurs d'humidité à différentes fréquences

Comme expliqué dans le chapitre précédent (Chapitre II), à la fréquence 100Hz, l'adsorption de la couche sensible de l'hydroxyapatite pure est basée sur la physisorption

Tableau III-4 -Les valeurs de la capacité et des capteurs entre 10% et 90%

L'hydroxyapatite pure présente une surface spécifique minime et aussi elle est pauvre en site libre comme les ions hydroxyle OH^- qui dissocie les molécules d'eau et facilite le saut des protons. La présence de nanocharge et des renforts comme le ZnO et les fibres de carbone augmentent la surface spécifique et enrichis la surface de l'hydroxyapatite de sites

libres en plus la présence de ZnO et FC augmentent l'hydrophilicité qui peut être due à des augmentations de la porosité dans le composite [188].

Les molécules d'eau commencent à être adsorbées à la surface par un processus de chimisorption dissociative. Les protons sont accumulés à la surface du capteur et, par conséquent, l'impédance de la couche sensible diminue et la capacité augmente avec l'HR. A mesure que les couches d'eau augmentent les pores commencent à se remplir, et les protons peuvent alors sauter entre les molécules d'eau adjacentes via une réaction en chaîne de Grotthuss.

III-4-2- Courbe d'ajustement linéaire de la réponse (capacitive et impédance)

Les figures III-13 et III-14 montrent la courbe logarithmique de la réponse capacitive des capteurs SHAp pure, SHAp/0.1%ZnO et SHAp/0.1%FC à 100Hz et les capteurs SHAp/0.1%ZnO, SHAp/0.1%FC à 20Hz respectivement. La courbe de SHAp pure est composée de deux parties : à des valeurs d'humidité 10% - 80%, le log de la capacité de capteur ne varie pas (presque une ligne horizontale), et pour les valeurs HR de 80% à 90%, la courbe présente une petite augmentation de la capacité. Donc la courbe ne présente pas de linéarité

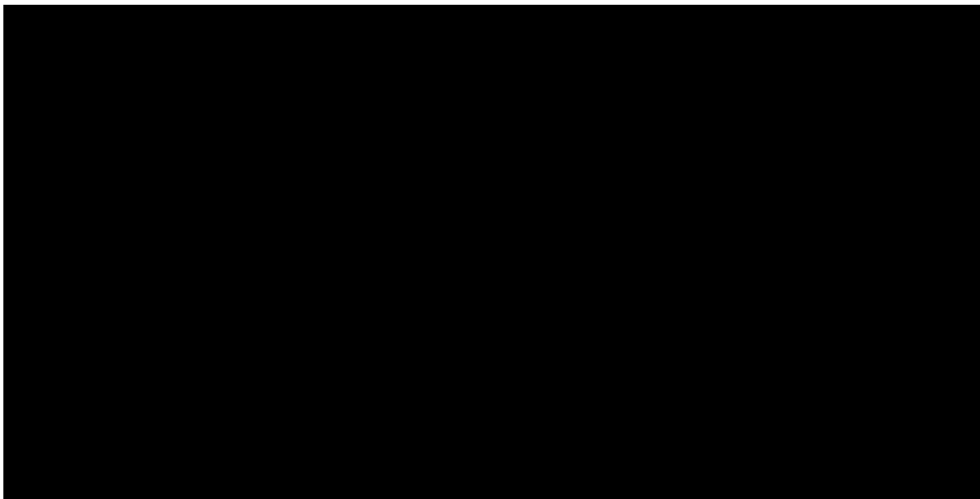


Figure III-13- Courbe d'ajustement linéaire de la réponse de la capacité des capteurs SHAp/0.1%ZnO et SHAp/0.1FC à 100Hz.

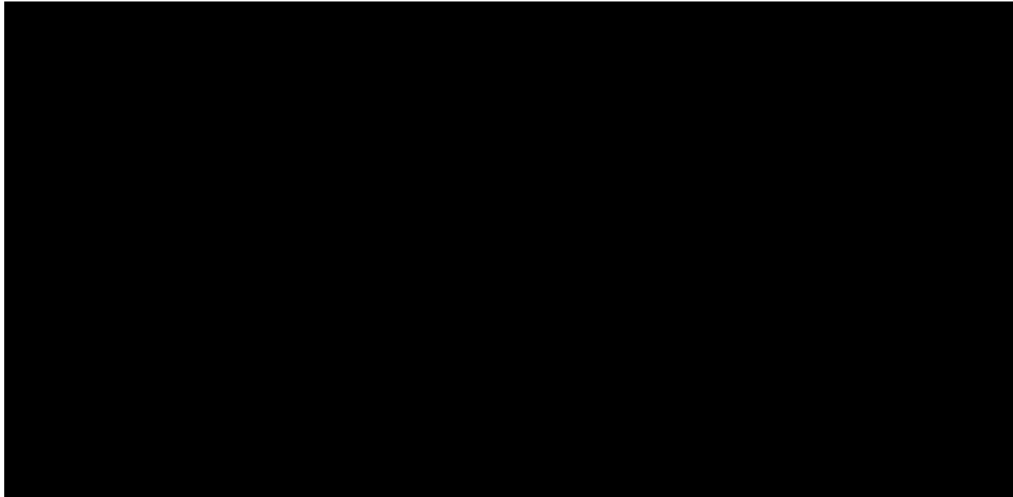
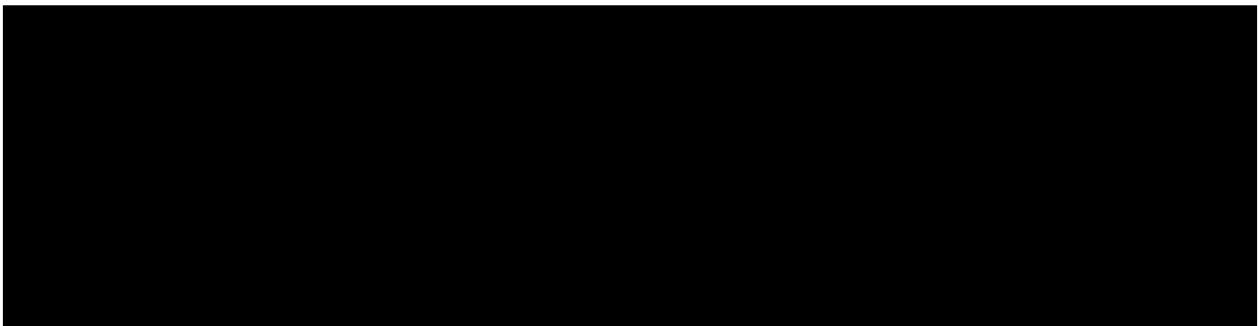


Figure III-14- Courbe d'ajustement linéaire de la réponse de la capacité des capteurs SHAp pure SHAp/0.1%ZnO et SHAp/0.1FC à 20Hz.

La comparaison entre les différents capteurs sur la linéarité de la courbe de réponse logarithmique est présentée dans le tableau III-5 suivant :

Tableau III-5- Résultats de l'ajustement des capteurs NHAp et SHAp



III-4-3-Paramètres de détection des capteurs d'humidité (SHAp pure, SHAp/0,1%ZnO et SHAp/0.1%FC)

a) La Sensibilité

La Figure III-15 donne les résultats de la sensibilité à l'humidité de tous les capteurs proposés à 20Hz et 100Hz et à température ambiante. Les résultats obtenus indiquent une faible sensibilité pour le capteur SHAp pure testé avec l'augmentation de la valeur de l'humidité relative entre 10%-90%.

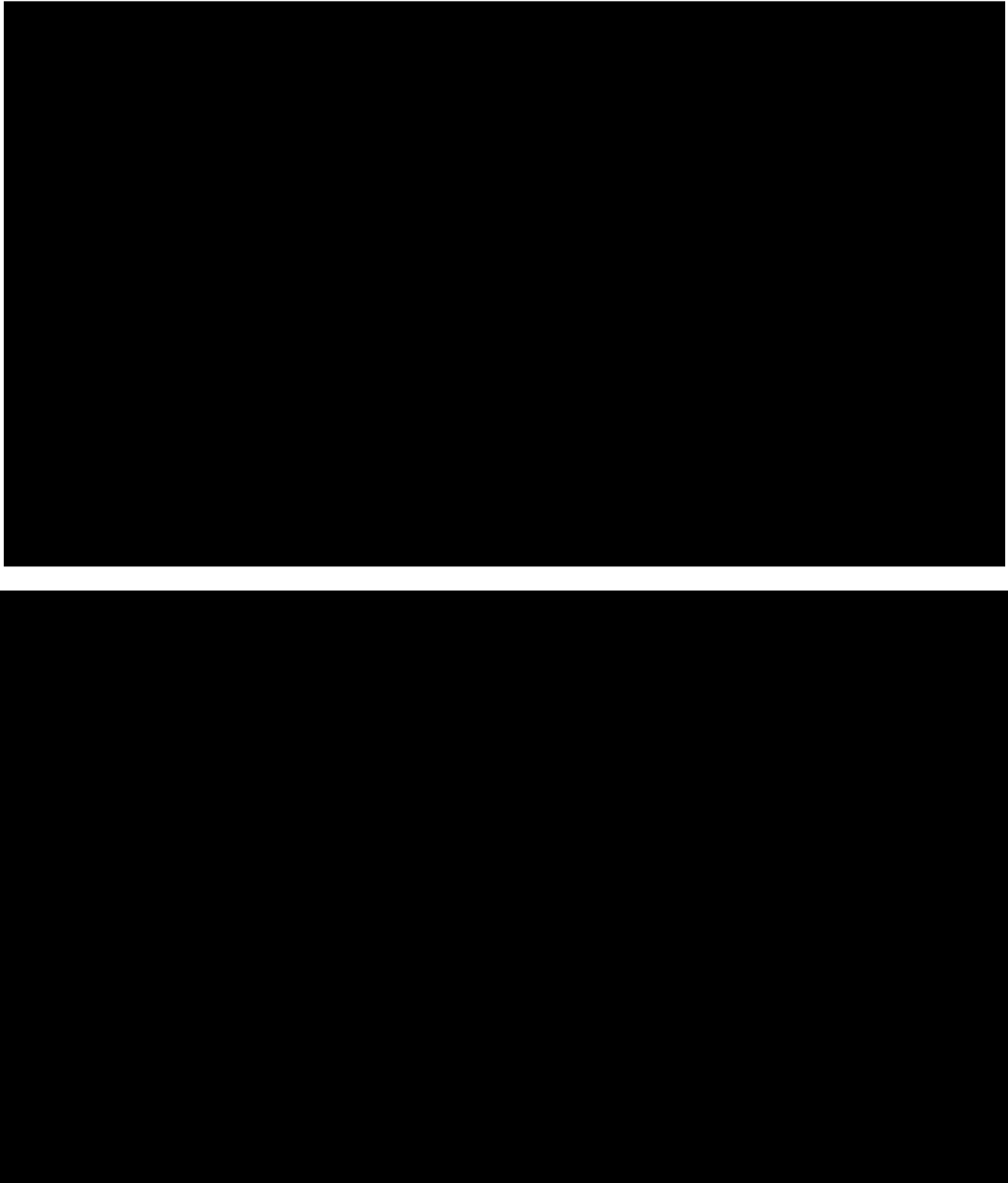
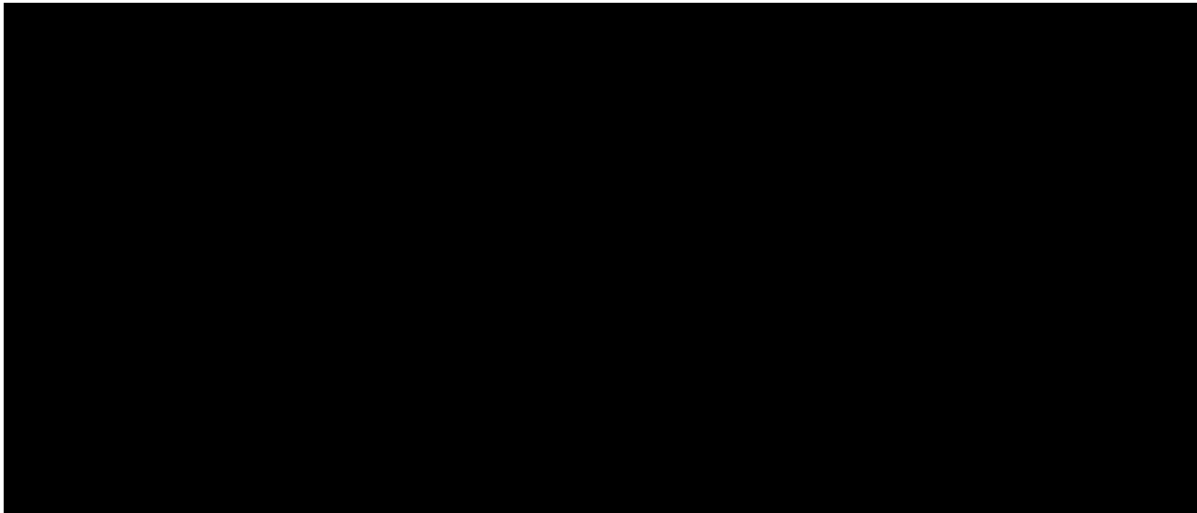


Figure III-15-Variation de la sensibilité des différents capteurs en fonction du taux d'humidité pour les fréquences 100 et 20 Hz.

Les résultats des sensibilités calculées des trois capteurs sont présentés dans le tableau III-6.

Tableau III-6-Les résultats de sensibilité pour les différents capteurs**b) L'hystérésis**

Pour les capteurs d'humidité, l'effet d'hystérésis est un phénomène important [6]. L'hystérésis caractérise l'aptitude du capteur à fournir la même réponse lorsqu'on atteint une même valeur d'humidité soit par variation croissante ou décroissante. La minimisation de l'effet d'hystérésis est cruciale pour des applications de détection. Les figures III-16 et III-17 montrent les variations de la capacité en fonction du taux d'humidité à 20Hz et 100Hz des capteurs SHAp/0.1%ZnO et SHAp/0.1%FC, respectivement lors de l'adsorption et la désorption des molécules d'eau..

**Figure III-16-** L'hystérésis du capteur SHAp/0,1%ZnO

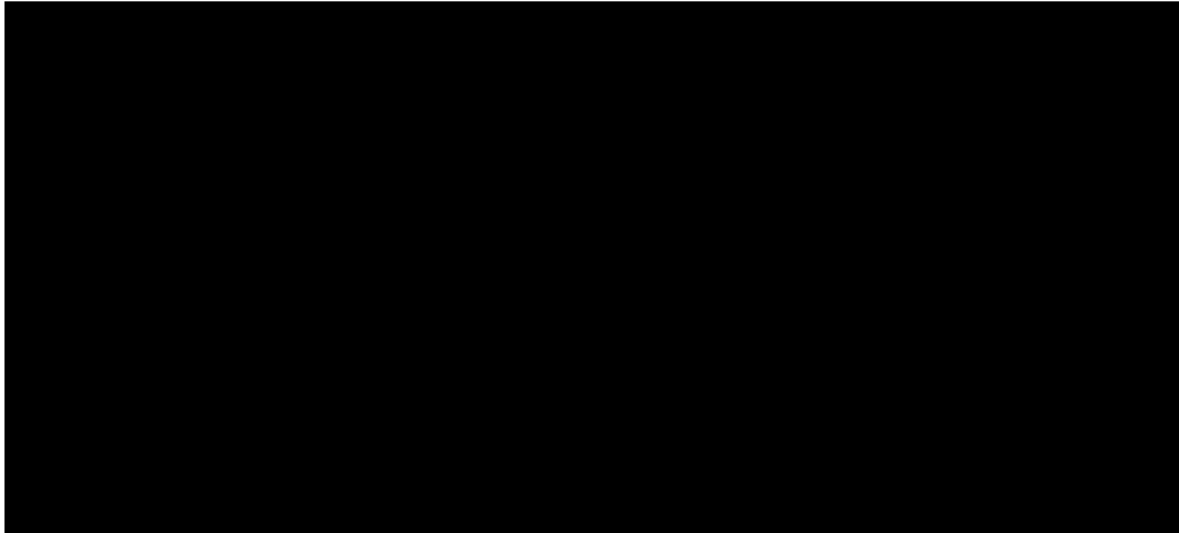


Figure III-17- L'hystérésis du capteur SHAp/0,1%FC

Nous remarquons que lorsque HR diminue, les capteurs reviennent à l'état initial, mais la valeur de la capacité atteinte est différente de celle de départ.

Tableau III-7- Les valeurs d'hystérésis des capteurs d'humidité

c) Le temps de réponse et de recouvrement

Les figures III-18 et III-19 montrent la réponse des capteurs à base de SHAp/0.1%ZnO et SHAp/0.1%FC à 100Hz et 20Hz respectivement et à la température 25°C. Le temps de réponse défini comme étant la durée pendant que la réponse varie de 10% à 90% en fonction de l'humidité relative (d'une faible à une haute valeur d'humidité) et le temps de récupération défini comme étant la durée pendant que la réponse varie de 90% à 10% en fonction de l'humidité relative (d'une haute à une faible valeur d'humidité). Les temps de réponse/recouvrement à taux d'humidité de 90% sont représentés dans le tableau III-8

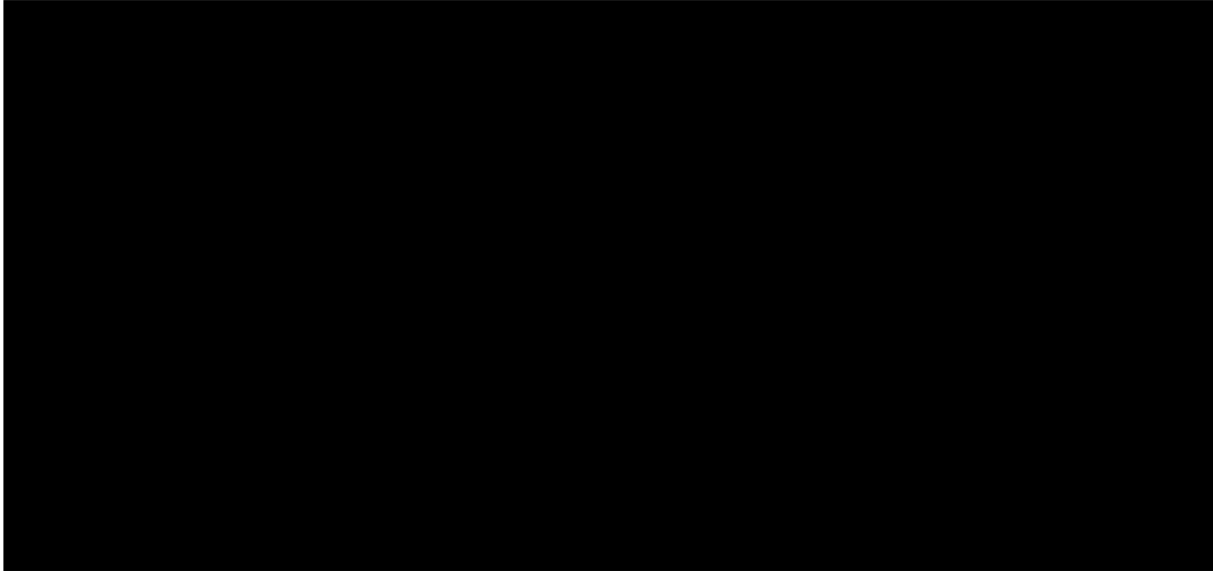


Figure III-18- Temps de réponse et de recouvrement des capteurs à 20Hz

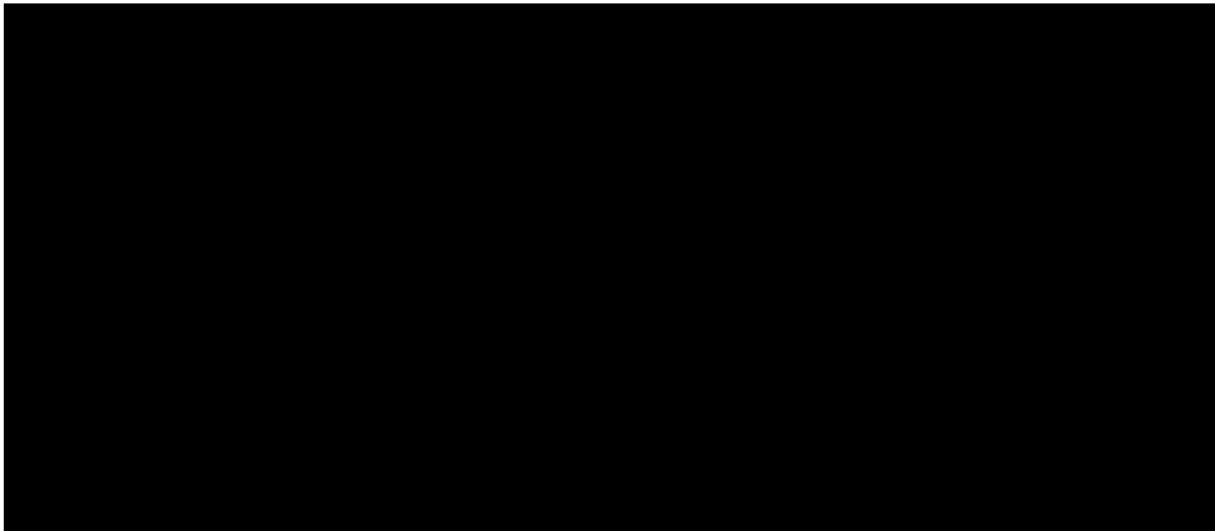


Figure III -19- Temps de réponse et recouvrement des capteurs à 100Hz

Tableau III-8- Les temps de réponse/recouvrement pour les capteurs d'humidité :

D'après les résultats on constate que l'adsorption de la couche d'hydroxyapatite pure est purement physisorption, le temps de réponse est très lent par rapport au temps de recouvrement.

d) Mécanisme de détection des capteurs de l'humidité

La variation de l'impédance et de la capacité est directement causée par la quantité de molécules d'eau adsorbées sur la couche sensible des différents capteurs (SHAp pure, SHAp/0.1%ZnO et SHAp/0.1%FC). Pour les deux capteurs à base de composite d'hydroxyapatite/0.1%ZnO et hydroxyapatite/0.1% fibre de carbone la détection est améliorée donc dans ce cas le mécanisme de détection de ces capteurs est relié directement au mécanisme de détection de nanocharge de ZnO et de Fibre de carbone.

✚ Capteur à base de SHAp/0.1%ZnO

La structure poreuse du capteur à base de SHAp/0,1%ZnO et la surface spécifique relativement élevée permet une meilleure détection de l'humidité.

L'interaction des molécules d'eau avec ZnO joue un rôle important dans le processus d'adsorption du composite. Le ZnO est sensible à l'humidité atmosphérique en raison de sa forte réactivité avec les molécules d'eau. Les molécules peuvent être adsorbées sur la surface de l'oxyde métallique de manière moléculaire, soit par liaison H, soit sous forme dissociée de H₂O [186]–[188].

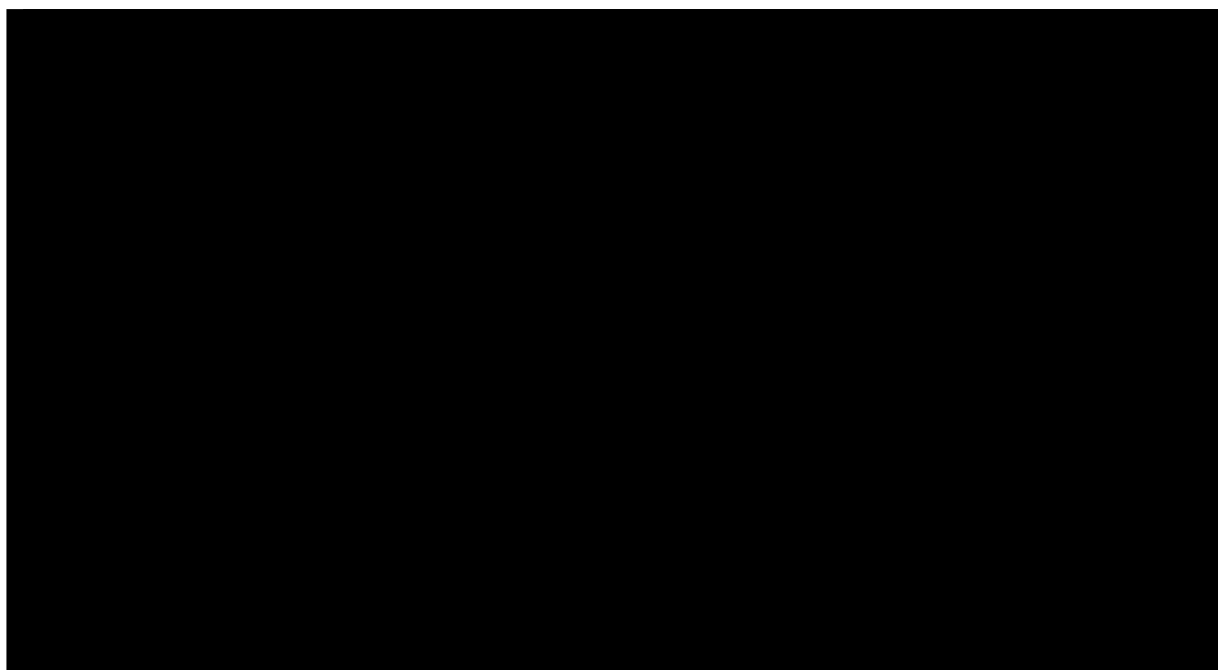


Figure III-20-Mécanisme de détection dans la couche sensible SHAp/0.1%ZnO

✚ Capteur à base de SHAp/0.1%FC

Les fibres de carbone sont de bons conducteurs électriques, lorsqu'elles sont mélangées à une matrice. Elles permettent la formation d'un réseau conducteur de fibres de carbone dans la matrice [194]. Une bonne dispersion des fibres de carbone est bénéfique pour les propriétés et pour les performances électriques en raison du contact possible des fibres de carbone entre elles [193–196]. En effet, lorsque les fibres de carbone sont uniformément dispersées dans la matrice, elles peuvent entrer en contact ou se chevaucher les unes les autres pour former un réseau conducteur. De ce fait, les fibres de carbone sont considérées comme une voie essentielle pour transporter les électrons libérés par les molécules d'eau adsorbées vers les électrodes et ils sont collectés pour rejoindre le circuit externe [195].

D'après les données de la littérature, il peut y avoir deux types de conduction responsables de la performance électrique du composite (matrice /fibre de carbone): l'un est le contact ohmique, associé au mouvement des électrons et/ou des trous libres à travers les chemins conducteurs formés par une grande quantité de fibres de carbone en contact , et l'autre est l'effet tunnel, associé à la conduction des électrons entre les fibres de carbone adjacentes séparées par la matrice [199-202].

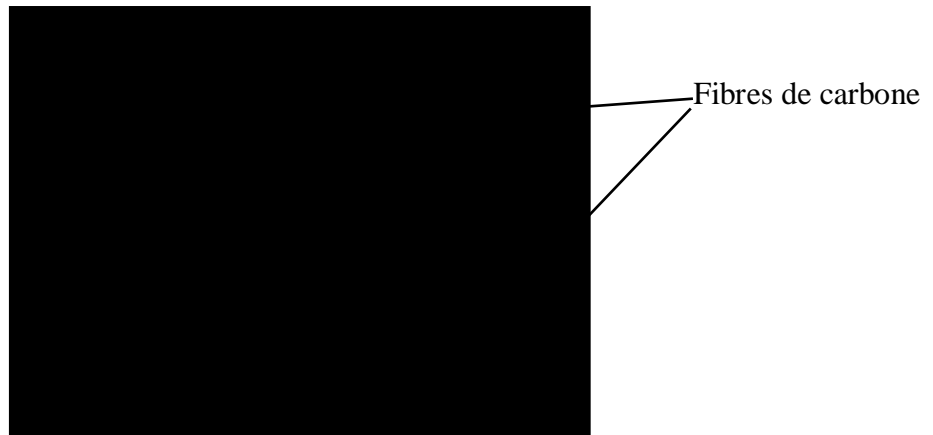


Figure III-21- Cliché MEB de la couche de composite SHAp/0,1%FC déposée.

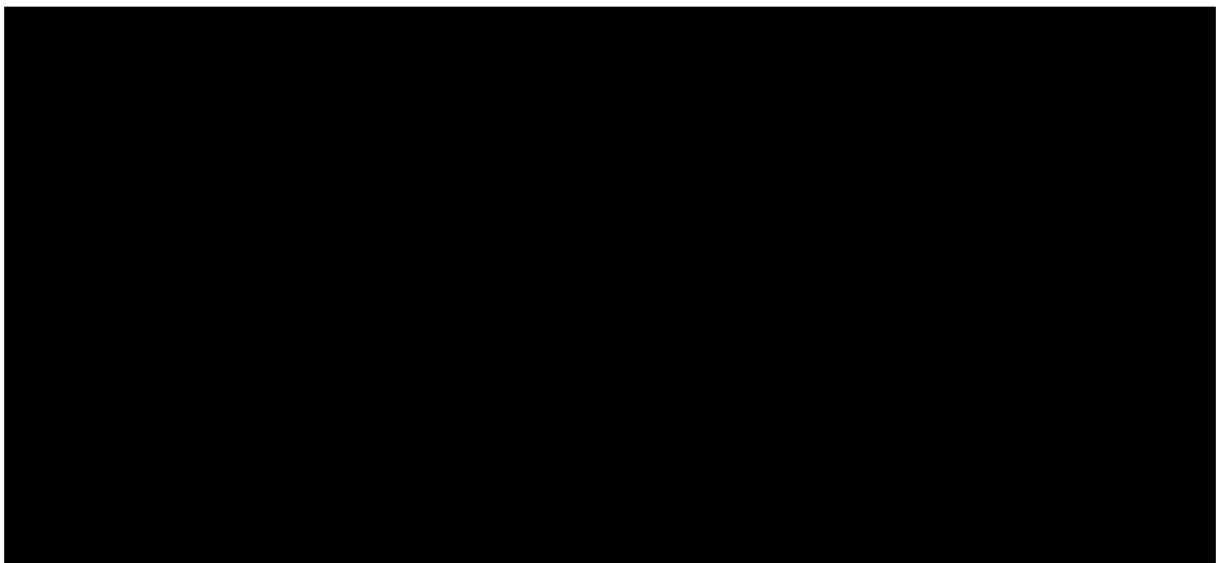
Des études portant sur la composition chimique de fibres de carbone ont montré l'existence de groupes fonctionnels oxygénés de types carboxylique (COOH), carbonyle (C=O) et phénolique (C-OH) en surface des fibres de carbone finales [201].



Figure III-22- Mécanisme de détection dans la couche sensible SHAp/0.1%FC.

e) Diagramme d'impédance complexe et circuit équivalent

Les courbes d'impédance complexes des capteurs d'humidité à base de composite (SHAp/FC et SHAp/ZnO) sont mesurées à une fréquence allant de 20 Hz à 1MHz, avec une humidité relative variant de 10% à 90%. Le diagramme de Nyquist de capteur à base de SHAp pure est présenté dans le chapitre III et ceux des capteurs SHAp/FC et SHAp/ZnO sont présenté par les figures III-23 et III-24.



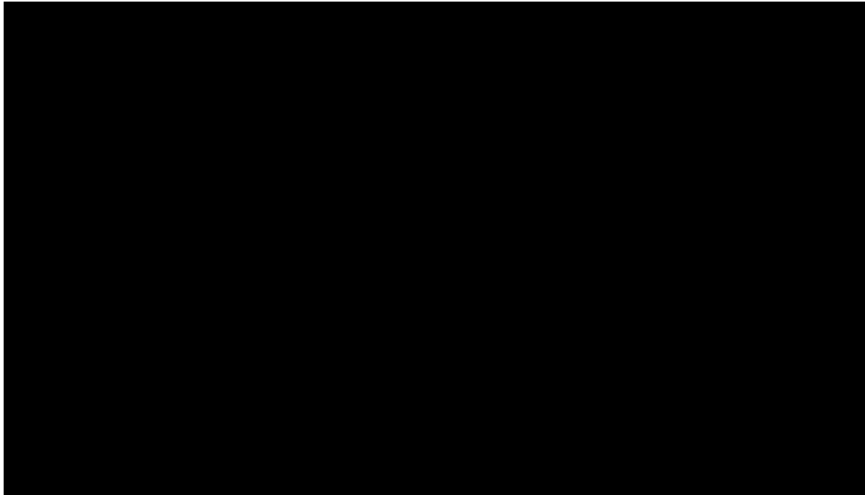


Figure III- 23- Diagramme de Nyquist pour SHAp/0.1%ZnO

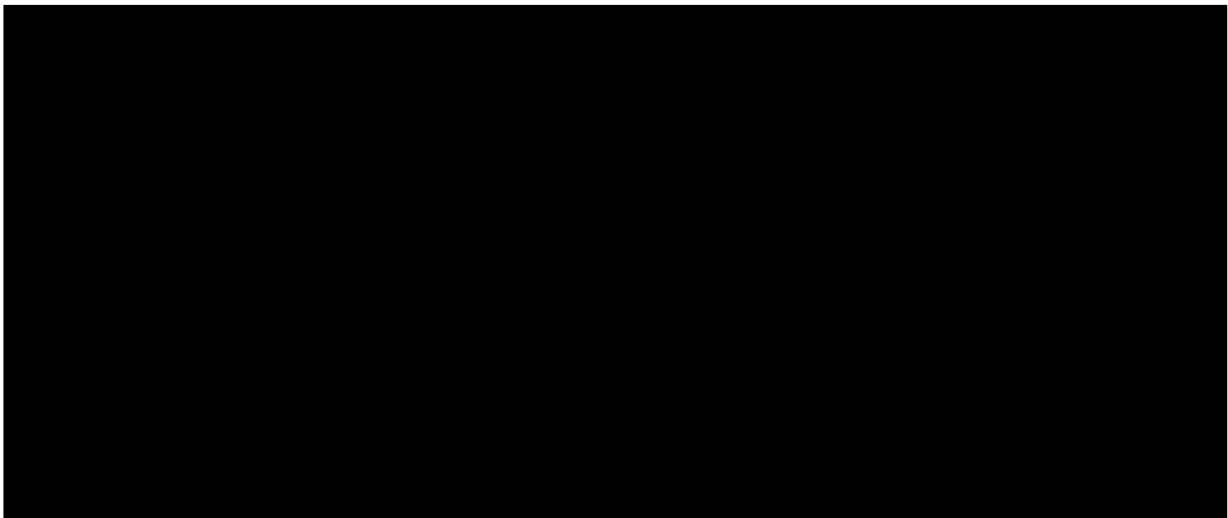
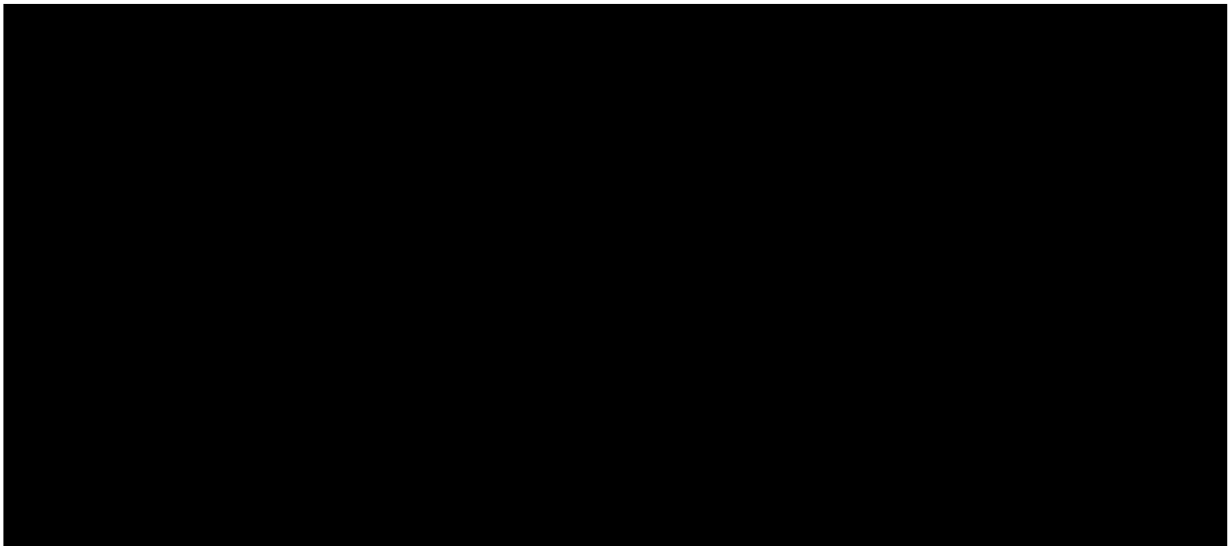


Figure III-24- Circuit équivalent pour SHAp/0,1%FC

Les résultats montrent que pour chaque capteur d'humidité réalisé, nous observons un changement des courbes lorsque l'humidité relative change. Ce qui est peut être expliqué par l'effet de divers modes d'adsorption des molécules d'eau (la chimisorption, la physisorption et la condensation capillaire). Ces effets peuvent créer dans la couche sensible deux types de conduction électrique ; la conduction protonique et la conduction électrolytique [158, 204].

Conclusion

Dans cette partie, nous avons amélioré les performances de détection d'humidité du capteur à base d'hydroxyapatite synthétique par ajout des particules d'oxyde de zinc (ZnO) ou de fibres de carbone (FC).

Nos matériaux élaborés, ont été caractérisés par microscopie à balayage (MEB) et par adsorption de gaz par la méthode (BET), spectroscopie FTIR, et par spectroscopie d'impédance électrique. D'après les caractérisations nous avons remarqué que la texture des poudres composites (SHAp/0.1%FC, SHAp/0.1%ZnO) est faiblement agglomérée par rapport à la poudre SHAp pure et met en évidence la présence de petits morceaux de fibre de carbone dans le composite SHAp/0.1%FC.

CHAPITRE IV

Elaboration et caractérisation d'un capteur d'alcool à base d'hydroxyapatite naturelle

Introduction

Etant donné que les alcools sont volatils et inflammables, leur manipulation doit se faire avec précaution. Par ailleurs les rejets industriels peuvent entraîner une forte exposition aux alcools qui sont susceptibles de pénétrer dans l'organisme. Dans le cas où l'exposition dépasse le seuil limite, des effets néfastes sur l'environnement sont souvent observées [49]

En raison de sa demande en tant que carburant de nouvelle génération, la production d'éthanol augmente dans le monde. En parallèle, divers processus biotechnologiques et industriels tels que les produits cosmétiques, pharmaceutiques, alimentaires et les boissons nécessitent souvent de l'éthanol. Par conséquent, pour protéger l'environnement ainsi que la vie humaine des dangers des vapeurs alcooliques, il est important de détecter la concentration de celles-ci à des seuils très bas. Ainsi, il demeure important de développer des capteurs capables de détecter, avec précision, ces vapeurs à basse concentration [205].

IV-1-Elaboration du capteur d'alcool

IV-1-1- Le choix du substrat

La plupart des capteurs de gaz présents dans la littérature sont réalisés sur mesure par les équipes de recherche. Cependant, il est possible de se procurer des capteurs conçus selon les modèles déjà commercialisés. Ainsi le capteur constitué d'un tube d'alumine est couramment rencontré comme le montre la Figure IV-1.

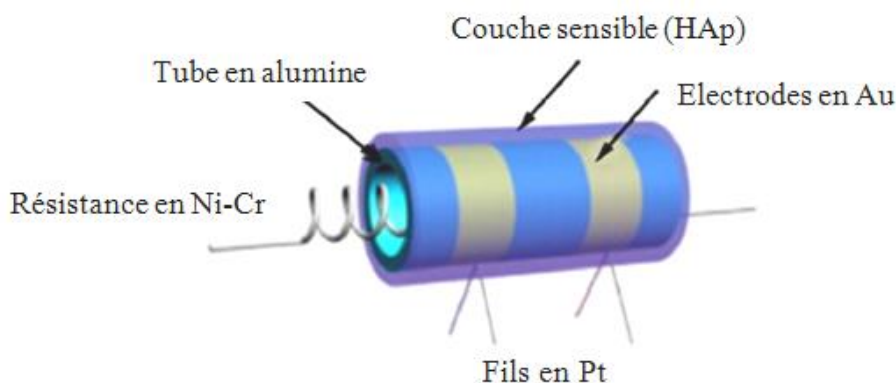


Figure IV-1-Image représentative d'un capteur d'alcool à base d'hydroxyapatite réalisé à partir d'un tube d'alumine.

Le tube d'alumine comporte des électrodes (Au, Pt, Al, etc...) sur lesquelles sont soudées des fils (généralement en Pt). Un fil en alliage nickel-chrome inséré au centre du tube joue le rôle de résistance chauffante pour des mesures en température. Ce dispositif est d'une conception relativement simple et économique, en faisant un capteur très apprécié [3].

En se basant sur la littérature des échantillons en tube d'alumine ont été découpés à partir du wafer de Si pour réaliser notre capteur de gaz.

IV-1-2-Nettoyage du substrat

Cette étape consiste à éliminer les impuretés sur le tube d'alumine avant de faire le dépôt. Le processus de nettoyage est décrit ci-dessous:

- Nettoyage avec l'acétone dans un bain à ultrasons : 10 mn.
- Nettoyage avec l'éthanol sous ultrason : 10mn.
- Séchage des structures dans une étuve à 50°C durant 30 mn.
- Immédiatement après la session de nettoyage, les deux électrodes sont déposées.

IV-1-3-Réalisation des électrodes

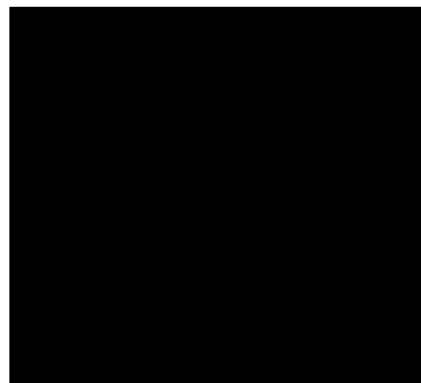


Figure IV-2- La structure des électrodes du capteur d'alcool

Tableau IV-1- Caractéristiques du tube d'alumine avec électrodes à vide

	Langueur de tube (l)	Diamètre (φ)	Distance entre électrode	Capacité à vide	Impédance à vide
Capteur en alumine sans dépôt	12.96 mm	1.96 mm	2 mm	à 100 Hz 1.2 pF	à 100Hz 1300 MΩ

IV-1-4 Dépôt d'hydroxyapatite naturelle par la méthode dip-coating

Le principe de la technique du dip-coating (trempage-retrait) consiste à immerger plusieurs fois les substrats dans une suspension d'hydroxyapatite. Cette technique comprend généralement trois étapes essentielles : l'immersion, le temps de séjour et l'extraction (Figure IV-3). Chaque trempage est suivi d'une étape de séchage. Le séchage est généralement suivi d'une calcination ou d'un frittage à une température convenable [76] .

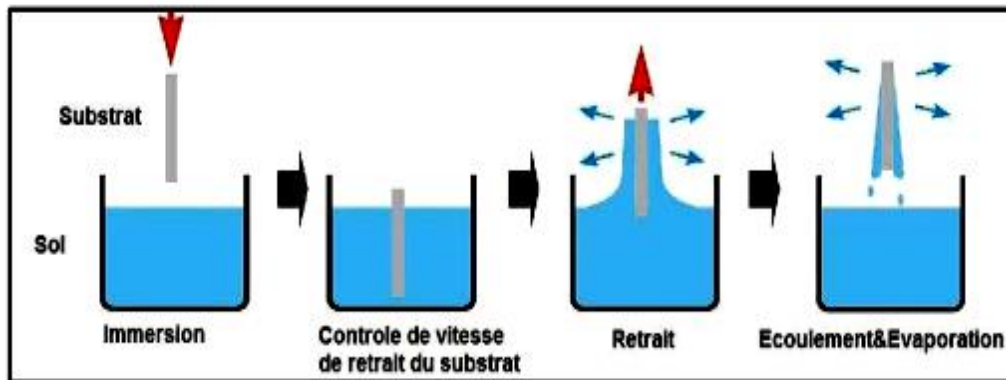


Figure IV-3- dépôt de l'hydroxyapatite par la méthode dip-coating [76].

En général, et d'après les données de la littérature, les échantillons recouverts d'hydroxyapatite sont frittés à 1100 -1200°C sous une atmosphère d'argon pendant au moins 3 heures. Ces dépôts obtenus par sol-gel sont chimiquement purs et présentent une bonne cohésion [76].

IV-1-5-Développement des capteurs

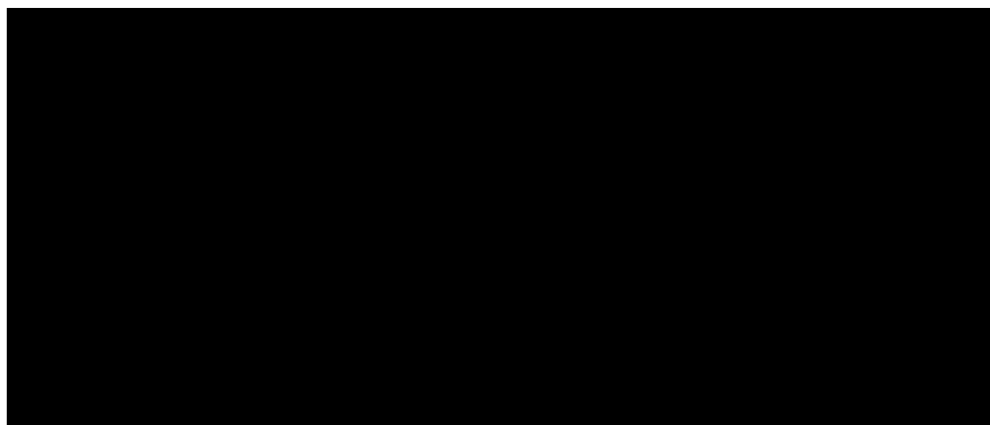


Figure IV-4 - Capteur d'alcool à base d'hydroxyapatite naturelle.

IV-1-6-Conception de la chambre de mesure

Cette section décrit les étapes de la conception de la cellule pour les mesures électriques par impédancemètre pour la détection de l'éthanol. Deux modes de mesure peuvent être considérés. Le premier mode correspond à une mesure en statique et le second en dynamique [206-208].

La mesure en mode statique consiste à introduire le gaz dans la chambre de mesure dans laquelle se trouve le capteur. Une fois la mesure effectuée, la chambre est ouverte afin de retirer le gaz (en pompant ou en le chassant par ajout de gaz neutre)[207].

La mesure en dynamique, quant à elle, consiste à faire passer le gaz sous flux à travers la chambre de mesure [207].

IV-1-7-Installation et enceintes de mesure

Les propriétés de détection de gaz ont été mesurées dans une cellule constituée d'une enceinte. Le volume de l'enceinte a été estimé à environ 4.2 L. L'enceinte en forme de ballon est équipée de deux couvercles, le premier en haut de l'enceinte a été équipé d'un passage étanche à travers lequel sont introduits des fils de connections. Ces fils sont reliés à l'impédancemètre à l'extérieur et aussi ils maintiennent l'échantillon à l'intérieur de

l'enceinte. Le second couvercle est situé en bas de l'enceinte et est équipé également d'un passage étanche à travers lequel est introduit le gaz sous forme liquide.

Les premières mesures de détection des gaz ont d'abord été effectuées pour déterminer la température de fonctionnement, donc l'enceinte de mesure est introduite dans l'étuve. A noter que la température de l'étuve est passée de 20°C jusqu'à 100°C avec un pas de 10°C comme présenté sur la figure IV-5.

Après avoir estimé la valeur de la température de fonctionnement de l'enceinte, nous sommes passés à la mesure de la sensibilité du capteur pour les différentes concentrations de gaz.

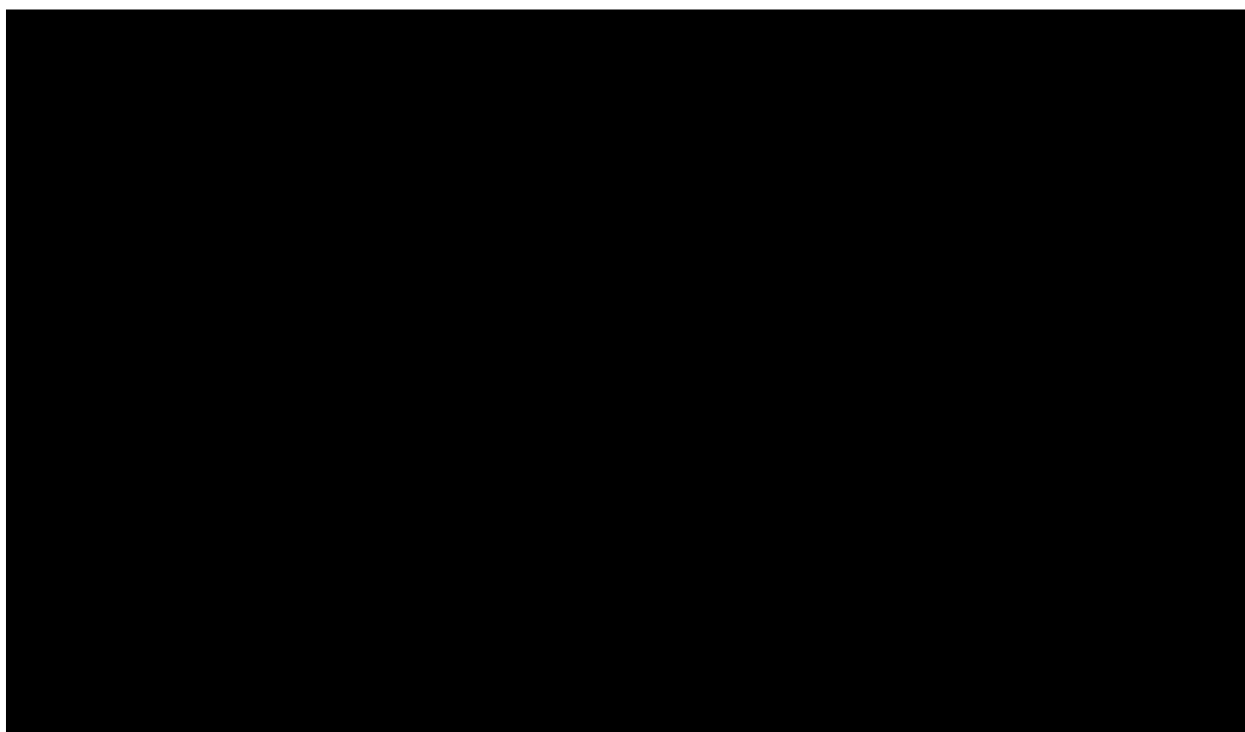


Figure IV-5- Montage expérimental pour la fixation de la température de fonctionnement

IV-1-8-Méthode de mesure

La méthode employée dans notre travail pour effectuer les mesures de détection est une méthode statique ; le gaz ne circule pas sous flux dans la cellule lors de la mesure. Le gaz est injecté dans la cellule par le couvercle, sous forme liquide, pour cela une quantité de liquide est déterminée afin d'obtenir le pourcentage désiré de gaz introduit. Une fois le gaz injecté, le couvercle est fermé et l'enceinte ainsi isolée.

La formule suivante a été utilisée pour calculer le volume de gaz cible pour obtenir une certaine concentration [209] :

$$Q = V \times C \times \frac{M}{22.4 \times d \times \rho} \quad (\text{équation IV - 1})$$

où Q est le volume de gaz cible ; V est le volume de l'enceinte; C est la concentration du gaz cible dont nous avons besoin ; M et d sont respectivement le poids moléculaire et la densité du gaz cible ; ρ est la pureté du gaz cible.

Une fois les impédances Z des capteurs auront atteint une nouvelle valeur constante, l'enceinte sera ouverte pour récupérer les capteurs dans l'air.

IV-1-9-Mode opératoire

Le capteur d'hydroxyapatite naturelle a été conservé dans un dessiccateur pour éviter les contaminations.

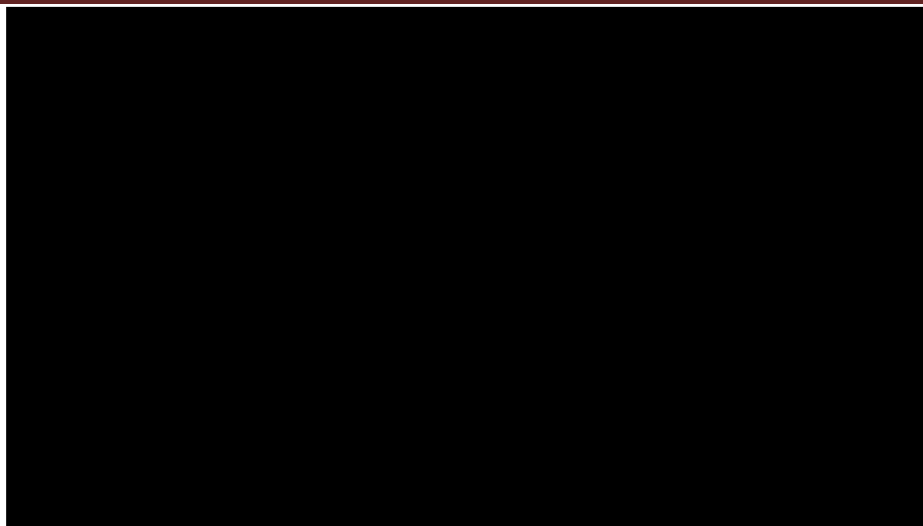


Figure IV-6 - Montage expérimental pour la détection de l'éthanol à faible concentration

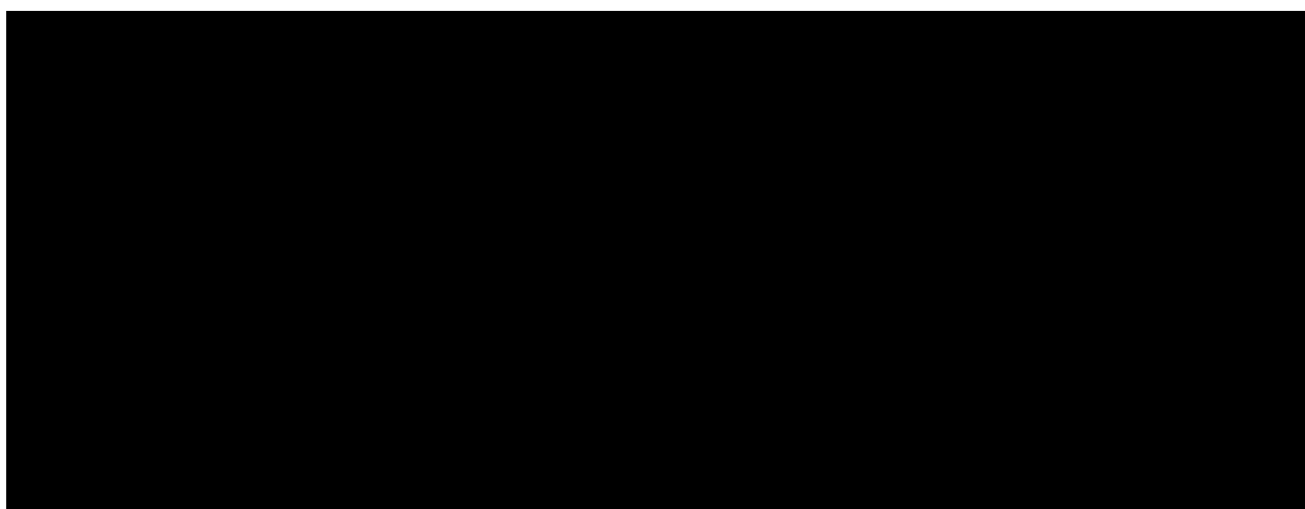


Figure IV-7- Montage expérimental pour la détection de l'éthanol à haute concentration.

IV-1-10-L'éthanol

L'éthanol est un composé organique de formule chimique C_2H_5OH possédant un groupement hydroxyle attaché à une chaîne de carbone saturée (figure IV- 8). La présence du groupe hydroxyle confère le caractère polaire à cet alcool à température ambiante. Il est de nature volatile avec une légère odeur d'alcool.

La production d'éthanol augmente en raison de sa demande en tant que carburant de nouvelle génération. Divers processus biotechniques et industriels tels que les produits pharmaceutiques, les cosmétiques, les denrées alimentaires et les boissons ont besoin d'éthanol. Cependant, l'éthanol étant à la fois volatil et inflammable, il doit être manipulé avec soin et identifié à sa limite inférieure de concentration (niveau ppm). Il devient donc important de le détecter et de le surveiller, à sa plus faible concentration possible dans l'air ambiant[104, 208].

Nous rassemblons dans le tableau IV-2 quelques propriétés physiques de l'éthanol.

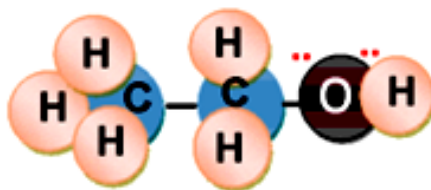


Figure IV-8- Présentation de l'éthanol.

Tableau IV-2 Propriétés physiques de l'éthanol

Propriétés physiques	Valeurs
Masse molaire	46,07 g/mol
Densité	0,7893
Pureté	96%
Température d'ébullition	78,37 °C

IV-2- Détection des vapeurs d'alcool

La spectroscopie d'impédance (SIE) est considérée comme une technique de mesure puissante pour comprendre le mécanisme des interactions basées sur un processus physique et chimique qui affecte le comportement électronique des matériaux [127]. Une petite tension

alternative à fréquence variable sera appliquée pour mesurer l'impédance qui est définie comme le rapport entre la tension et le courant complexe [127].

Le circuit équivalent est couramment utilisé pour relier les données d'impédance au système physique. Les variations de l'impédance en fonction de l'adsorption de vapeur d'éthanol ont été enregistrées à des fréquences allant de 100 Hz à 1 MHz. La valeur de réponse (S) peut être définie comme suit [25] :

$$S = \frac{Z_{\text{air}}}{Z_{\text{gaz}}} \times 100 \quad (\text{équation IV - 2})$$

Avec Z_{air} et Z_{gaz} est respectivement l'impédance sous air et sous gaz d'éthanol

IV-3- Paramètres de détection de l'éthanol

Le capteur à base de l'hydroxyapatite naturel (NHAp) dont la couche sensible est sous forme de film épais est exposé à l'air atmosphérique et à une concentration variable en vapeurs d'éthanol, (de 5ppm, 10ppm, 30ppm, 50ppm, 100ppm, 150ppm, 200ppm) pour étudier ses caractéristiques de détection ; comme la température de fonctionnement, le temps de réponse et de recouvrement, ...etc.

IV-3-1-Température de fonctionnement

La température de fonctionnement d'un substrat de détection est la température pour laquelle le substrat présente une réponse relativement élevée lorsqu'il interagit avec des molécules de gaz/vapeur cibles. La détermination de la température de fonctionnement est le point clé de toute étude dans le domaine de la détection de gaz.

D'après les données de la littérature sur l'application de l'hydroxyapatite synthétique en capteur d'alcool la température de fonctionnement utilisée est la température ambiante (25 à 30°C) [16, 19,20, 49, 49, 103,106, 211]. À cet égard nous n'avons pas dépassé 100°C lors de la recherche de la température de fonctionnement de notre échantillon.

Donc le capteur NHAp est mis sous une température qui varie de 20°C jà 100°C avec un pas de 10°C et une concentration de l'éthanol de 100 ppm. La figure IV-9 représente la relation entre la température et la sensibilité du la couche NHAp en présence de 100 ppm de l'éthanol.



Figure IV-9 - Influence de la température sur la sensibilité de capteur NHAp.

IV-3-2- Influence de la concentration des vapeurs d'alcool sur la réponse du capteur

Les propriétés de détection des vapeurs d'alcool par le capteur à base d'hydroxyapatite naturelle ont été évaluées.

La figure IV-10 montre les réponses de ce capteur pour différentes concentrations de l'éthanol. Nous constatons que la sensibilité du capteur augmente linéairement avec la concentration de l'alcool.

Tableau IV-3 : Sensibilité du capteur à base de NHAp pour différentes concentration en éthanol.

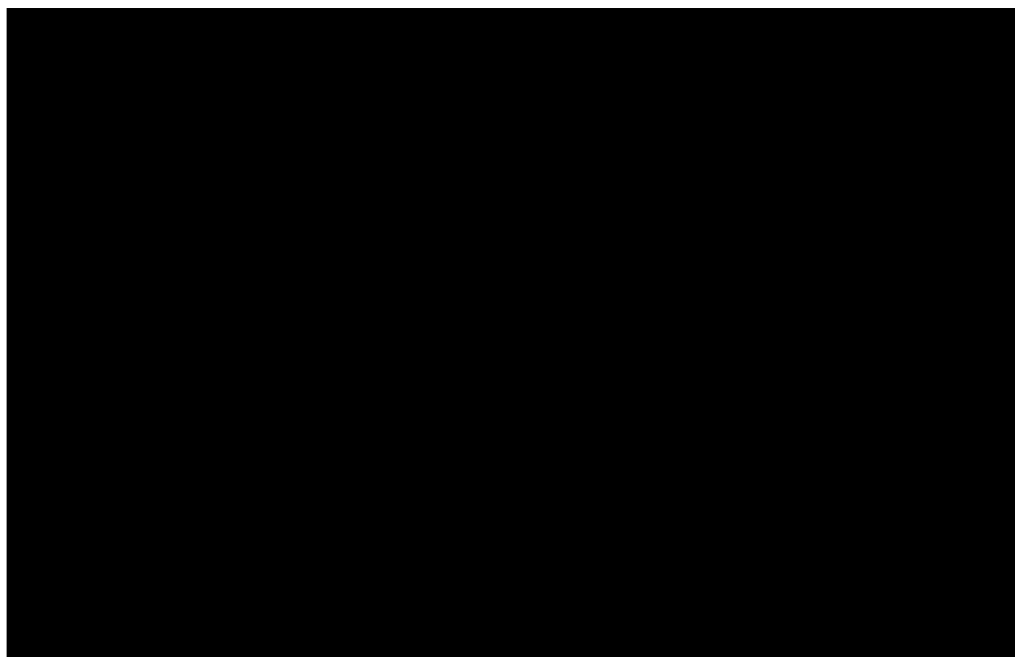
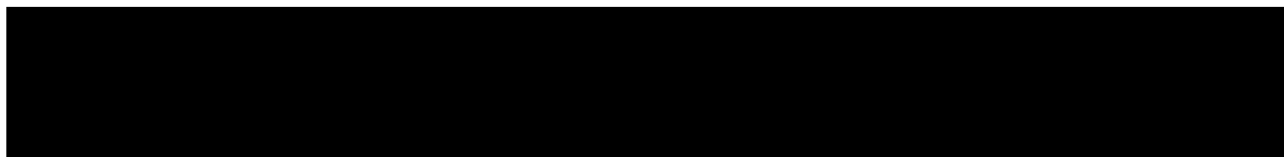


Figure IV- 10– Variation de la sensibilité du capteur à base de NHAp pour différentes concentration en éthanol.

IV-3-3-Temps de réponse et temps de recouvrement du capteur à base NHAp

Le temps de réponse du capteur à base de NHAp pour la détection de l'éthanol est mesuré . La figure IV-11-a indique la courbe de mesure des temps de réponse et de recouvrement du capteur NHAp, après exposition aux vapeurs d'éthanol et à l'air atmosphérique respectivement.

La figure IV-11-a montre qu'en présence de vapeurs d'alcool, l'impédance du dispositif diminue brusquement. Ceci peut être attribué à l'adsorption des molécules d'alcool sur les sites actifs de la surface poreuse du NHAp.

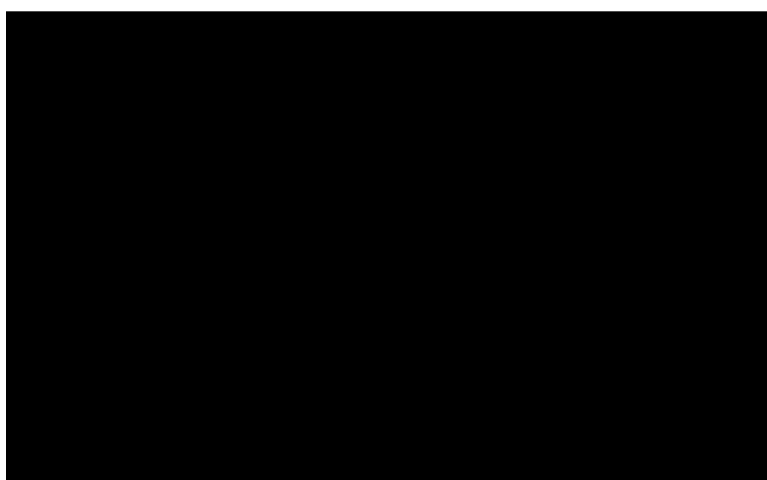
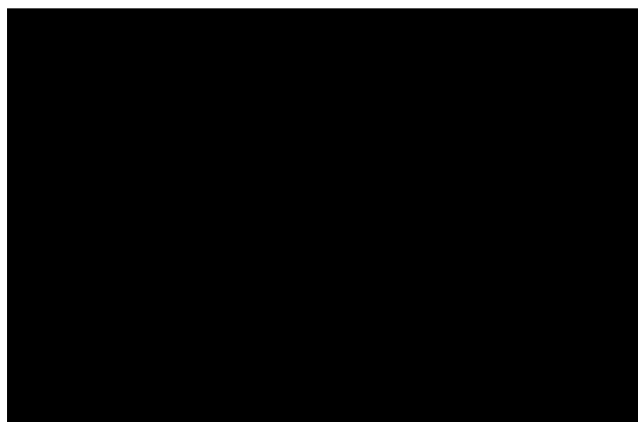


Figure IV- 11- a)Le temps de réponse et de recouvrement de capteur NHAp à 100ppm d'éthanol. b) La reproductibilité de temps de réponse/recouvrement.

Tableau IV-4- Comparaison des caractéristiques de notre capteur avec d'autres capteur de la littérature :

Matériel	Température de fonctionnement	Sensibilité %	Temps de réponse /recouvrement (s)	Références
$\text{Cr}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{Fe}_2\text{O}_3$	40°C	380	15/20	[212]
ZnO	180°C	121,5	11/216	[213]
$\text{LaFeO}_3/\text{In}_2\text{O}_3$	220°C	147	-	[214]
NiO/SnO ₂	TA	140	23/13	[215]
NiO/ZnO	325°C	16	13/498	[216]
NiO/SnO ₂	160°C	13.4	-	[217]
SnO ₂ /NiO	160°C	23.86	23/13	[218]

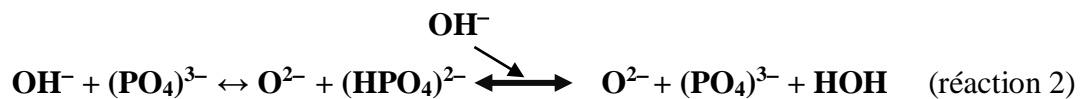
IV-3-4-Mécanisme de détection

La détection adoptée ici est basée sur le principe qu'un champ électrique appliqué sur un matériau diélectrique provoque une polarisation. Quand une vapeur d'alcool passe à travers le capteur, ses molécules peuvent s'adsorber physiquement ou chimiquement sur la surface du matériau diélectrique. Ceci peut provoquer des variations sur la constante diélectrique et de la conductivité, lesquelles peuvent être exprimées sous la variation de la capacité et d'impédance.

La chimisorption nécessite une énergie relativement élevée

Le mécanisme possible pour la détection par NHAp des vapeurs d'éthanol peut être expliqué comme suit :

1. La structure cristalline ionique de l'hydroxyapatite naturelle consiste en un réseau d'ions hydroxyde (OH^-) alignés en colonnes parallèles à l'axe c, avec des ions Ca^{2+} et (PO_4^{3-}). À température ambiante, les protons sont considérés comme des porteurs de charge importants dans la structure NHAp. Ainsi, la conductivité à température ambiante est due soit à la conduction des protons entre deux OH^- voisins ou au saut d'un proton du premier ion OH^- au suivant via l'ion PO_4^{3-} qui résulte des ions O^{2-} converti à partir d'un ion OH^- d'après les réaction ci-dessus[172] :



La figure IV-12 montre le mécanisme de détection du substrat NHAp synthétisé en présence de molécules d'éthanol.

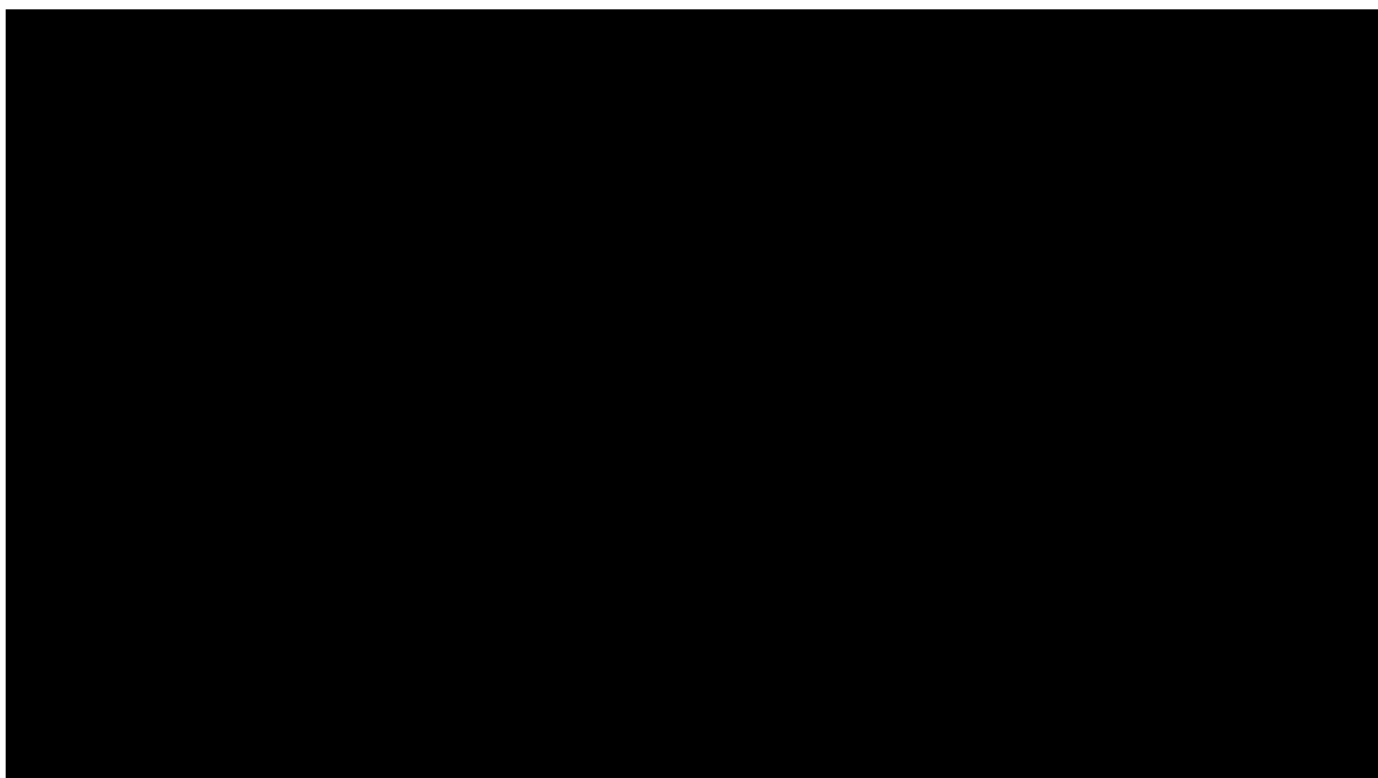


Figure IV-12 - Mécanisme de détection de NHAp

A basse température, l'adsorption est physique, les interactions qui peuvent y avoir entre les molécules polaire de l'éthanol et les différents sites d'adsorption de la couche sensible de NHAp tel que les ions OH^- , le groupement PO_4^{3-} ,

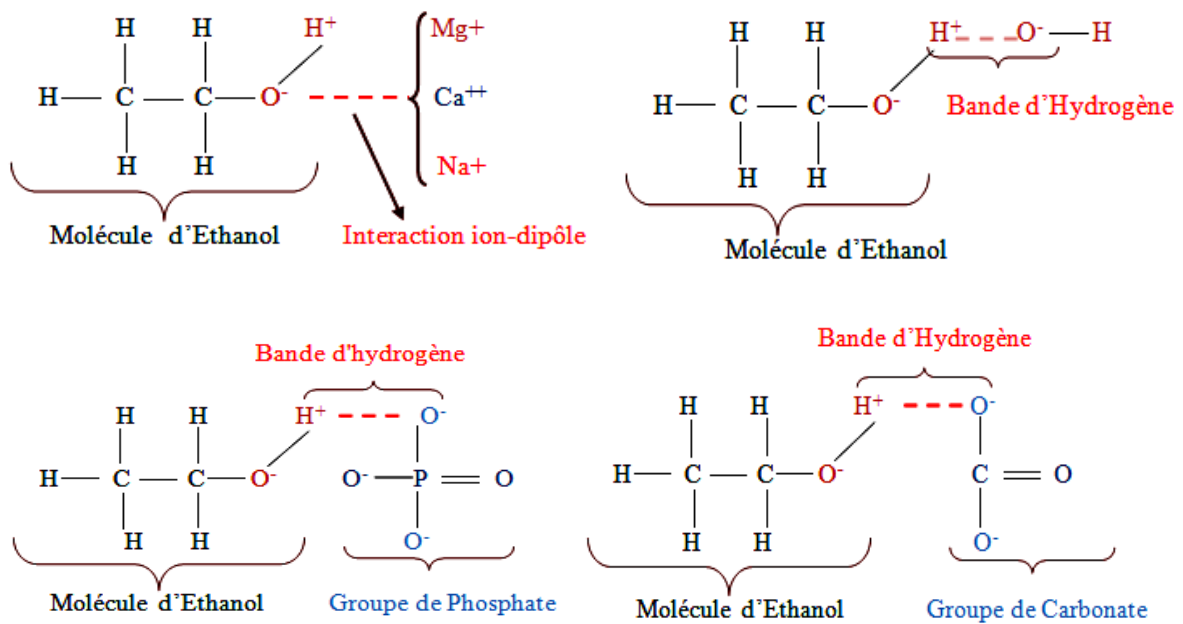


Figure IV-13- Les différentes interactions dans l'hydroxyapatite NHAp

IV-4- Les propriétés électriques et diélectriques de capteur d'éthanol

IV-4-1-Variation de la capacité en fonction de la fréquence à différentes concentration d'éthanol

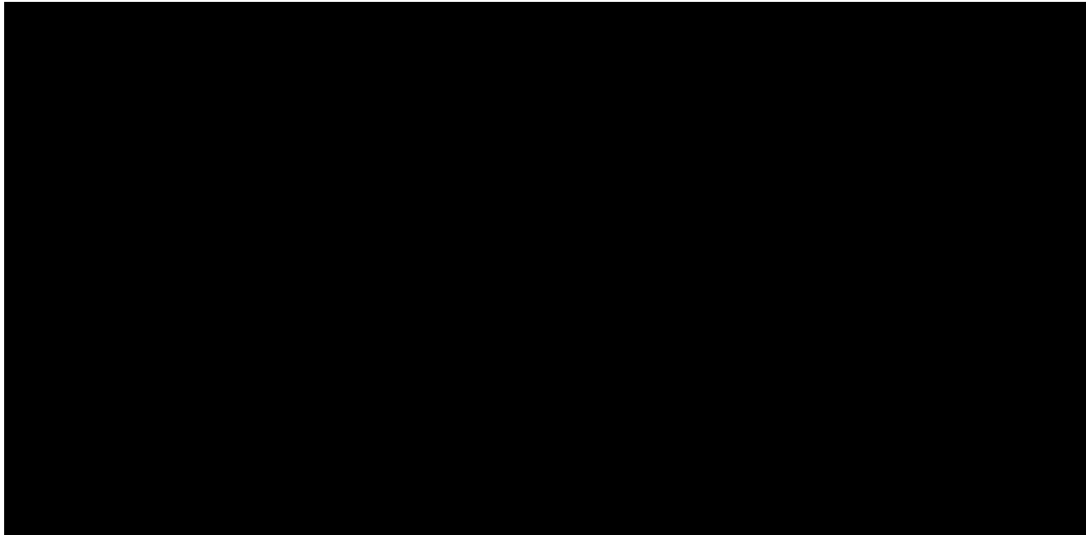


Figure IV-14- Variation de la capacité en fonction de la fréquence pour différentes concentrations de l'éthanol

Les gaz ayant des moments dipolaires élevés affectent et réagissent avec les capteurs capacitifs beaucoup plus que ceux qui ont des moments dipolaires faibles. De ce fait, dans la plupart des cas, les capteurs capacitifs sont capables d'être affectés par la présence d'humidité. Dans notre cas l'humidité et la détection de l'éthanol entraîne une sensibilité élevée en raison du moment dipolaire plus élevé. En effet, la valeur de la capacité résultante est liée au champ électrique appliqué à la couche sensible qui contribue à l'orientation des dipôles diélectriques. La capacité du capteur diminue lorsque la fréquence augmente due à la réduction du processus d'orientation des dipôles.



Figure IV-15- a) variation de la capacité à la fréquence 100Hz pour différentes concentrations en éthanol, b) ajustement linéaire de la capacité.

IV-4-2-Variation d'impédance en fonction de la fréquence à différentes concentration d'éthanol

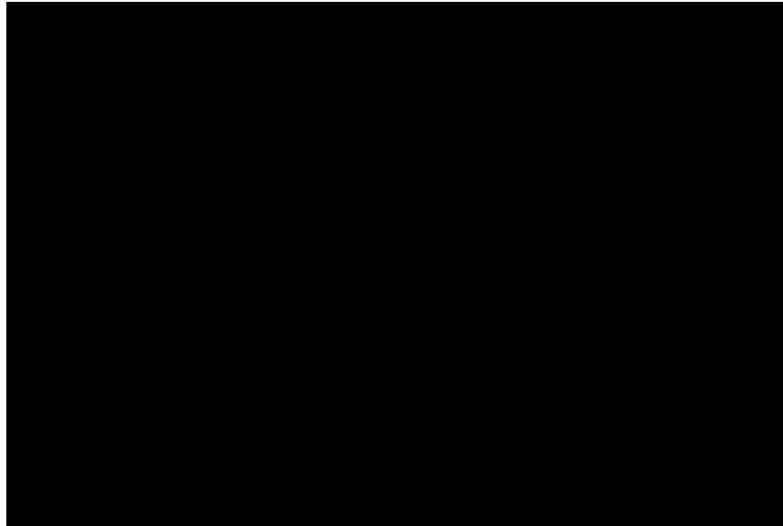


Figure IV-16- Variation de l'impédance à différente concentration de l'éthanol à 100Hz

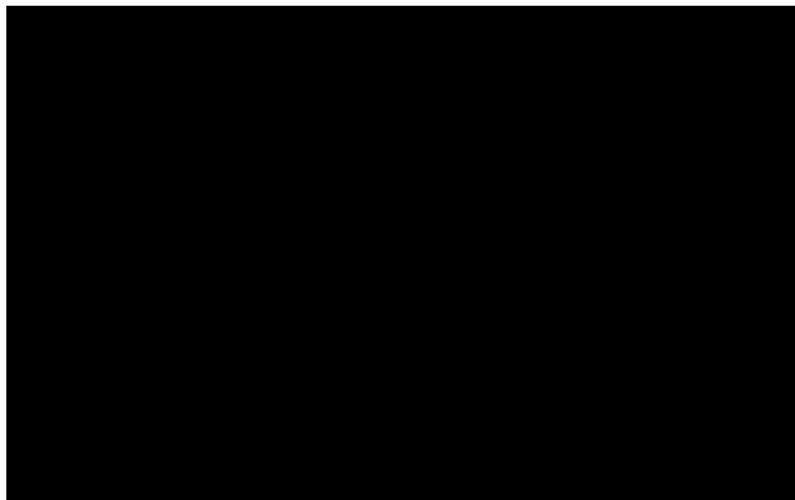


Figure IV-17- Angle de phase (θ) en fonction de la fréquence et de la concentration de l'éthanol

La figure IV-18 montre la variation à l'échelle logarithmique de la partie réel de Z' pour une atmosphère d'air et de vapeurs d'éthanol. Nous constatons que la valeur de Z' diminue avec l'augmentation de la fréquence et à plus haute fréquence tous les Z' se trouvent fusionnés et deviennent presque indépendants de la fréquence. Ceci peut être dû à la diminution de la polarisation de charge d'espace à plus haute fréquence.

Nous constatons qu'à une certaine concentration en éthanol la valeur de Z' devient presque constante même si nous faisons augmenter la fréquence. Ce qui suggère que le

processus de conduction dans le matériau est dû au mécanisme de conduction activé par l'interaction entre la vapeur d'éthanol et la surface de la couche sensible de NHAp.

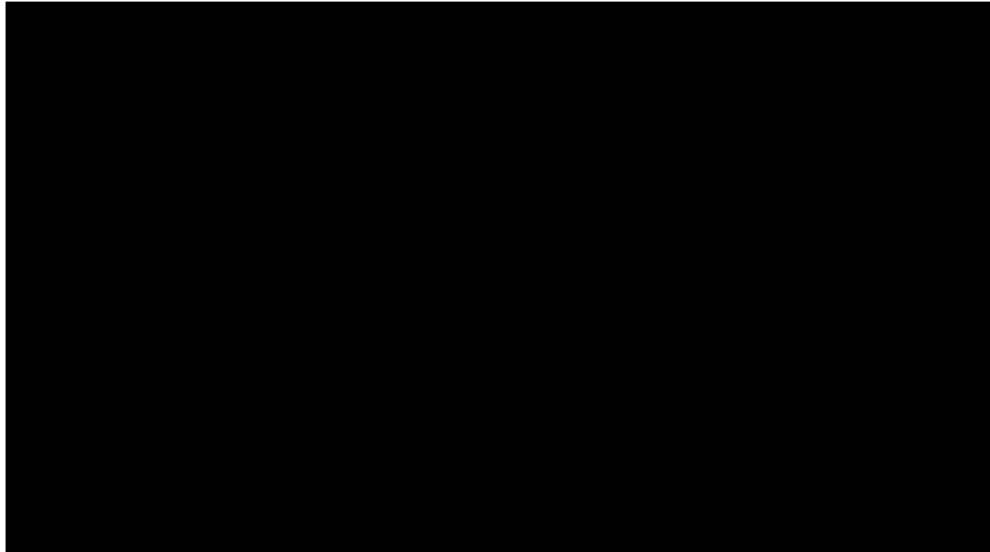


Figure IV-18- Présentation de l'impédance réelle en fonction de la fréquence et de la concentration de l'éthanol

La figure IV-19 présente la dépendance en fréquence de la composantes imaginaires (Z'') de l'impédance complexe qui a été réalisée par le tracé en coordonnées semi-logarithmiques. Nous avons observé un large pic de Debye pour tous les tracés Z'' . La fréquence correspondant au pic est la fréquence de relaxation ; ces pics se déplacent à la fréquence plus élevée avec l'augmentation de la concentration de l'éthanol. Ce phénomène peut s'expliquer par une augmentation de taux de sauts des protons à haute concentration. En conséquence, les protons sautant ont moins de temps de relaxation en plus la polarisation est réduite à une fréquence plus élevée.

Le maximum de relaxation satisfaisant la condition suivante[220]:

$$\omega\tau = 1 \quad (\text{équation IV-4})$$

où ω est la fréquence angulaire pour la valeur maximale de la composante réactive de l'impédance complexe. τ est le temps de relaxation de la polarisation est aussi donné par le temps caractéristique d'accumulation des charges.

La valeur du temps de relaxation est inversement proportionnelle à la fréquence angulaire [211]:

$$\omega = 1/\tau = 1/2 \pi f_{\max} \quad (\text{équation IV-3})$$

où f_{\max} fréquence correspondant à la position du maximum de relaxation.

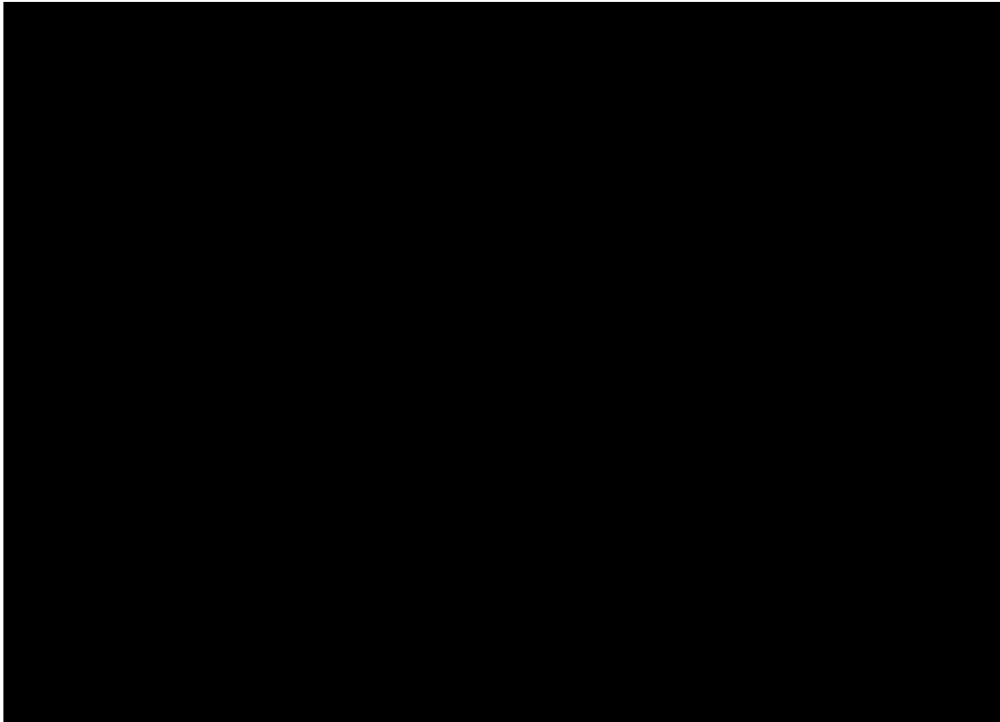


Figure IV-19- Evolution de la partie imaginaire (Z'') en fonction de la fréquence et de la concentration de l'éthanol.

IV-4-3-Diagramme de Nyquist et circuit équivalent

Le diagramme de Nyquist est généralement composé de deux arcs semi-circulaires. Le premier est l'arc semi-circulaire dû à la contribution des joints de grain se trouve dans le domaine des basses fréquences. Le second est l'arc semi-circulaire dû à la contribution des grains situé dans le domaine des hautes fréquences [221].

Le comportement du tracé de Nyquist dépend également de la taille du grain. Le matériau de grain plus petit a un arc semi-circulaire et le matériau de grain plus grand à deux arcs semi-circulaires [222].

La figure IV-20 présente un diagramme de Nyquist en présence de vapeurs d'éthanol.

Le tracé de Nyquist observé peut être représenté par un circuit électrique équivalent qui est montré dans la figure IV-21. Le circuit équivalent comprend la combinaison parallèle de la résistance et la capacité.

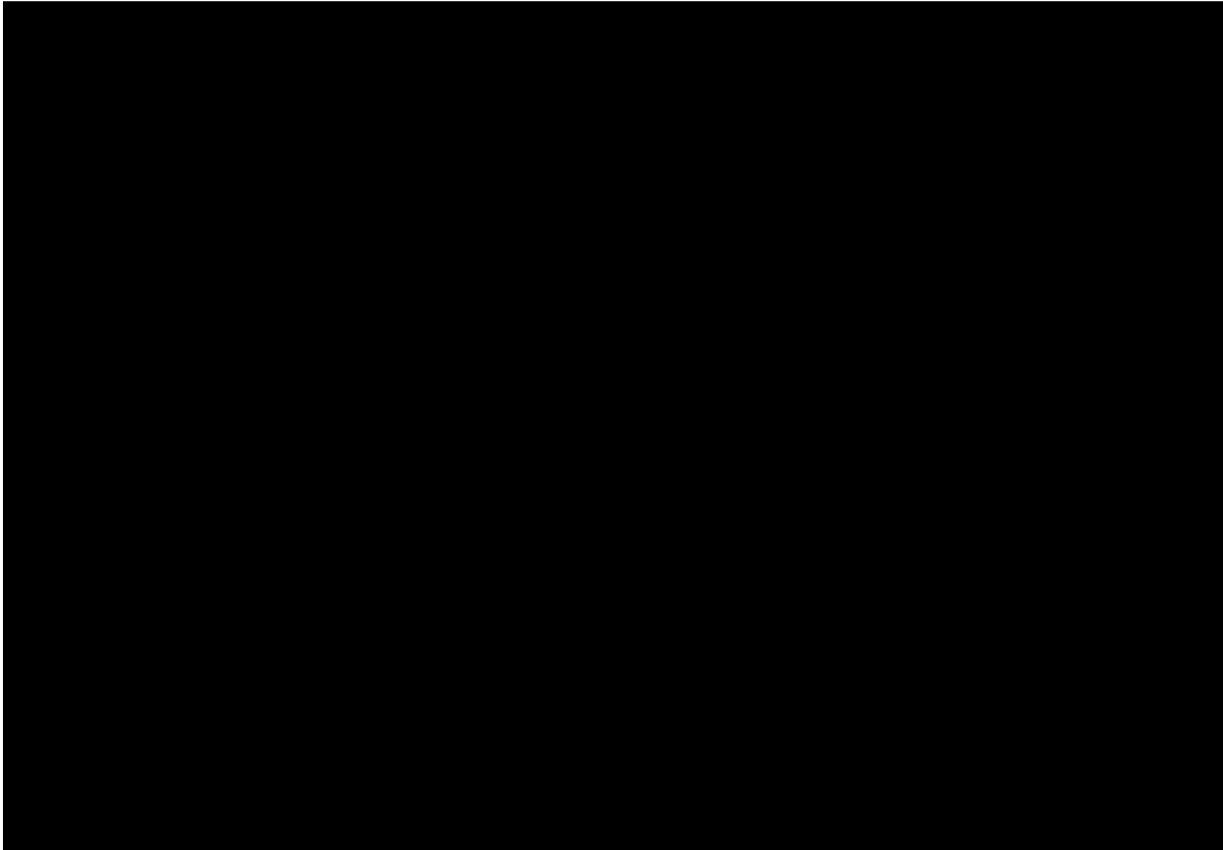


Figure IV-20- diagramme de nyquist pour de capteur NHAp en fonction de la concentration de l'éthanol.

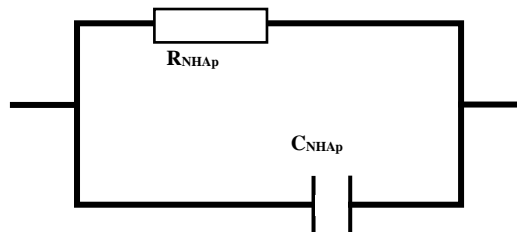


Figure IV-21- Circuit équivalent de capteur à base de NHAp

Conclusion

Dans ce travail un capteur de gaz de type capacitif a été réalisé en utilisant la poudre d'hydroxyapatite naturelle déposée sur un tube d'alumine par la méthode sol-gel. La poudre

d'hydroxyapatite naturelle a été fabriquée et caractérisé, puis ses propriétés de détection de gaz étudiées.

La première partie de l'étude sur les propriétés de détection de l'hydroxyapatite naturelle par la spectrométrie d'impédance a donné des résultats préliminaires très encourageants.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Conclusion Générale et perspectives

Notre travail avait pour objectif l'élaboration et la caractérisation des couches sensibles à base d'hydroxyapatite naturelle extraite d'un résidu biologique et synthétique pour une application capteur d'humidité et d'éthanol. Ainsi de faire des déchets d'hydroxyapatite une matière première pour la réalisation de produits innovants qui est une stratégie très recherchée à l'heure où l'environnement et l'innovation sont des priorités vitales pour le présent et le futur de l'humanité. Beaucoup de recherches ont été réalisées pour mieux adapter et appliquer l'hydroxyapatite naturelle dans notre vie quotidienne.

Nous nous sommes intéressés en premier temps à l'extraction de l'hydroxyapatite de l'os de bovin avec une méthode simple, la calcination. Ensuite nous avons caractérisé la poudre d'hydroxyapatite naturelle par plusieurs techniques telles que le MEB, EDX, DRX, FTIR et BET puis nous l'avons comparé à celles obtenues avec la poudre d'hydroxyapatite synthétique. Ces caractérisations nous ont montrés que la poudre d'hydroxyapatite issue d'une source naturelle est une poudre fine, bien cristallisée et homogène et possédant une grande surface spécifique. Par contre la poudre d'hydroxyapatite synthétique est inhomogène, moins cristallisée et présente deux phases. Donc ces propriétés intéressantes que possède la poudre d'hydroxyapatite naturelle lui permettent d'être un bon candidat pour les applications comme capteur de gaz.

Pour l'application de ces deux poudres comme capteur d'humidité, nous avons opté à fabriquer des capteurs à structure coplanaire de configurations interdigitée et spirale rectangulaire. Le substrat est soigneusement lavé puis quelques gouttes de la pâte d'hydroxyapatite naturelle et synthétique sont placées avec la méthode drop-casting. Les résultats expérimentaux pour les capteurs d'humidité ont montré qu'à la fréquence de 100 Hz la capacité des capteurs augmente et l'impédance diminue avec l'augmentation du taux d'humidité.

Les résultats expérimentaux ont montré aussi que pour tous les capteurs d'humidité élaborés le capteur d'humidité à base d'hydroxyapatite naturelle présente une grande sensibilité, une réponse et un temps de recouvrement rapides, une excellente reproductibilité et une grande sélectivité par rapport aux capteurs d'humidité à base d'hydroxyapatite synthétique. En termes de performance, les capteurs en spirale rectangulaire à base d'hydroxyapatite naturelle présentent une meilleure sensibilité.

CONCLUSION GENERALE

La seconde partie de notre travail a été consacrée à l'amélioration des performances de détection d'humidité des capteurs à base l'hydroxyapatite synthétique par l'ajout des particules d'oxyde de zinc (ZnO) et des fibres de carbone (FC).

Nos matériaux élaborés, ont été caractérisés par MEB, BET, FTIR, UV-Visible et par spectroscopie d'impédance électrique. D'après les caractérisations obtenues, nous avons remarqué que la texture des poudres composites (SHAp/0,1%FC, SHAp/.1%ZnO) est faiblement agglomérée par rapport à la poudre SHAp pure et mettent en évidence la présence de petits morceaux de fibre de carbone dans le composite SHAp/0,1%FC.

La troisième partie de notre travail a porté sur l'élaboration des couches d'hydroxyapatite naturelle pour la réalisation de capteur d'alcool (éthanol). Une solution d'hydroxyapatite naturelle est déposée par la méthode dip-coating sur un tube d'alumine. Les études des propriétés de détection d'hydroxyapatite naturelle par la spectrométrie d'impédance ont donné quelques résultats préliminaires très encourageants. Les mesures montrent que la diminution de l'impédance est proportionnelle à la concentration d'éthanol injecté

Les capteurs de gaz à base d'hydroxyapatite naturelle possèdent beaucoup de sites d'adsorption. La détection de l'humidité ou de l'éthanol par l'hydroxyapatite naturelle à divers taux d'humidité ou concentration de l'éthanol dépend des interactions entre ces sites et les

CONCLUSION GENERALE

molécules d'eau ou d'éthanol adsorbées qui résultent de la libération des protons.

Au terme de cette thèse de nombreuses perspectives sont envisageables en ce qui concerne l'élaboration des capteurs à base d'hydroxyapatite ou leurs utilisations dans la détection de l'humidité ou des vapeurs d'alcool. Donc il serait intéressant:

- D'étudier les propriétés mécaniques et diélectriques en fonction de la température de la poudre d'hydroxyapatite naturelle,
- De compléter la caractérisation des matériaux par d'autres techniques telles que l'évaluation de l'angle de contact, l'analyse thermogravimétrique ATG, XPS et MET,
- De rechercher d'autres techniques de dépôt des couches minces pour bien contrôler l'épaisseur de la couche à déposer,
- D'utiliser d'autres structures et d'autres substrats,
- D'étudier l'influence de la variation de la température sur la réponse des capteurs d'humidité et d'alcool,
- D'élaborer de composites d'hydroxyapatite avec d'autres matériaux (nanotube de carbone graphène, TiO₂...etc) pour améliorer les performances des capteurs d'humidité et d'éthanol,
- D'étudier les interactions et les performances de ces matériaux vis-à-vis d'autres alcools (méthanol, propanol,.....etc) ou gaz (CO₂, CO,.....etc).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] F. Wen, T. He, H. Liu, H.Y. Chen, T. Zhang, C. Lee, «Advances in chemical sensing technology for enabling the 1 next-generation self-sustainable integrated wearable system in the IoT era», *Nano Energy* 105155 (2020), doi:10.1016/j.nanoen.2020.105155.
- [2] M. P. Mahabole, U. Mene, et R. Rajendra S. Khairnar, « Gas Sensing and Dielectric Studies on Cobalt Doped Hydroxyapatite thick films », *Adv. Mater. Lett.*, vol. 4, n° 1, p. 46-52, janv. (2013), doi: 10.5185/amlett.2013.icnano.146.
- [3] L. Luo, Y. Liu, Y. Tan, H. Li, Q. Zhang, et K. Li, « Room temperature gas sensor based on tube-like hydroxyapatite modified with gold nanoparticles », *J. Cent. South Univ.*, vol. 23, n° 1, p. 18-26, janv. 2016, doi: 10.1007/s11771-016-3044-x.
- [4] R. Wagner, D. Schönauer-Kamin, et R. Moos « Novel Operation Strategy to Obtain a Fast Gas Sensor for Continuous ppb-Level NO₂ Detection at Room Temperature Using ZnO—A Concept Study with Experimental Proof», *Sensors* (2019), 19, 4104; doi:10.3390/s19194104
- [5] N. Goel, K. Kunal, A. Kushwaha, et M. Kumar, « Metal oxide semiconductors for gas sensing », *Eng. Rep.*, vol. n/a, n° n/a, p. e12604,(2022), doi: 10.1002/eng2.12604.
- [6] H. Chai, Zheng, K. Liu, J. Xu, K. Wu, Y. Luo, H. Liao, M. Debliquy, et C Zhang, « Stability of Metal Oxide Semiconductor Gas Sensors: A Review », *IEEE Sens. J.*, vol. 22, n° 6, p. 5470-5481, mars (2022), doi: 10.1109/JSEN.2022.3148264.
- [7] R. Paul, B. Das, et R. Ghosh, « Novel approaches towards design of metal oxide based hetero-structures for room temperature gas sensor and its sensing mechanism: A recent progress », *J. Alloys Compd.*, vol. 941, p. 168943, avr. (2023), doi: 10.1016/j.jallcom.2023.168943.
- [8] M. Ramesh, R. Janani, C. Deepa, et L. Rajeshkumar, « Nanotechnology-Enabled Biosensors: A Review of Fundamentals, Design Principles, Materials, and Applications », *Biosensors*, vol. 13, n° 1, Art. n° 1, janv. (2023), doi: 10.3390/bios13010040.
- [9] E. Kamoun, M. E. Youssef, M. A. Abu-Saied, A. Fahmy, H. Khalil, et F. Ahmed, « Ion conducting nanocomposite membranes based on PVA-HA-HAP for fuel cell application: II. Effect of modifier agent of PVA on membrane properties », *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 10, p. 6627-6644, janv. (2015).
- [10] A. Coulon, A. Grandjean, D. Laurencin, P. Jollivet, S. Rossignol, et L. Campayo, « Durability testing of an iodate-substituted hydroxyapatite designed for the conditioning of 129I », *J. Nucl. Mater.*, vol. 484, p. 324-331, févr. (2017), doi: 10.1016/j.jnucmat.2016.10.047.
- [11] F. Fernane, S. Boudia, A. B. Albadarin, et F. Aiouache, « Sorption mechanism of copper ions on synthetic and natural dentine hydroxyapatites », *JOURNAL OF MATERIALS AND ENGINEERING STRUCTURES* 6 (2019) 485–500.
- [12] O. Ferreira, F. Yubero, R. M. Balestra, M. Varella, et M. Monteiro, « Bovine Bone Processing for Biofilter Application », *Mater. Sci. Forum*, vol. 727-728, p. 727-730, août (2012), doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.727-728.727.
- [13] W.-Y. Xia, Y.-S. Feng, F. Jin, L.-M. Zhang, et Y.-J. Du, « Stabilization and solidification of a heavy metal contaminated site soil using a hydroxyapatite based binder », *Constr. Build. Mater.*, vol. 156, p. 199-207, déc. (2017), doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.08.149.
- [14] D. T. Le, T.P.T. Le, H.T. Do, H.T. Vo, N. T. Pham, T. T. Nguyen, H. T Cao, P. T. Nguyen, T. M. T.Dinh, H V. Le, et D. L. Tran, « Fabrication of Porous Hydroxyapatite Granules as an Effective Adsorbent for the Removal of Aqueous Pb(II) Ions », *J. Chem.*, vol. (2019), p. 1-10, févr. 2019, doi: 10.1155/2019/8620181.
- [15] J. Huang, L.-C. Wang, Y.-M. Liu, Y. Cao, H.-Y. He, et K.-N. Fan, « Gold nanoparticles supported on hydroxylapatite as high performance catalysts for low temperature CO oxidation », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 101, n° 3-4, p. 560-569, janv. (2011), doi: 10.1016/j.apcatb.2010.10.029.
- [16] L. Luo, Y. Liu, Y. Tan, H. Li, Q. Zhang, et K. Li, « Room temperature gas sensor based on tube-like hydroxyapatite modified with gold nanoparticles », *J. Cent. South Univ.*, vol. 23, n° 1, p. 18-26, janv. (2016), doi: 10.1007/s11771-016-3044-x.
- [17] R. U. Mene, M. P. Mahabole, R. C. Aiyer, et R. S. Khairnar, « Hydroxyapatite Nanoceramic Thick Film: An Efficient CO₂ Gas Sensor » *The Open Applied Physics Journal*, volume 3, 10-16 (2010).
- [18] M. P. Mahabole, R. C. Aiyer, C. V. Ramakrishna, B. Sreedhar, et R. S. Khairnar, « Synthesis, characterization and gas sensing property of hydroxyapatite ceramic », *Bull. Mater. Sci.*, vol. 28, n° 6, p. 535-545, oct. (2005), doi: 10.1007/BF02706339.
- [19] L. Huixia, L. Yong, T. Yanni, L. Lanlan, Z. Qing, et L. Kun, « Room temperature gas sensing properties of tubular hydroxyapatite », *New Journal of Chemistry*, 39(5), 3865–3874 (2015), doi: 10.1039/c4nj02352h

- [20] R. S. Khairnar, V. Kokol, et S. R. Anjum, « Development of Hydroxyapatite nano ceramics for methanol and ethanol sensor », *Int J Pure Appl Res Eng Tech*, vol. 3, n° 8, p. 379-86, (2015).
- [21] F. Tudorache, I. Petrila, K. Popa, et C. Ana-Maria, « Electrical properties and humidity sensor characteristics of lead hydroxyapatite material », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 303, p. 175-179, juin (2014), doi: 10.1016/j.apsusc.2014.02.138.
- [22] N. A. M. Barakat, M. S. Khil, A. M. Omran, F. A. Sheikh, et H. Y. Kim, « Extraction of pure natural hydroxyapatite from the bovine bones bio waste by three different methods », *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 209, n° 7, p. 3408-3415, avr. (2009), doi: 10.1016/j.jmatprotec.2008.07.040.
- [23] J. O. Akindoyo, S. Ghazali, M. D. H. Beg, et N. Jeyaratnam, « Characterization and Elemental Quantification of Natural Hydroxyapatite Produced from Cow Bone », *Chem. Eng. Technol.*, vol. 42, n° 9, p. 1805-1815, sept. (2019), doi: 10.1002/ceat.201800636.
- [24] A. Agnaou, « Elaboration et caractérisation de AZO 2% en couches minces et son application à la détection de gaz par la mesure du bruit basse fréquence », Thèse de doctorat, de l'Université du Littoral Côte d'Opale, (2019).
- [25] C. C. César, « Élaboration et caractérisation de capteurs de gaz à base de nanofils de ZnO » thèse de doctorat de l'Université Paris-Est, 2013.
- [26] X. Liu, S. Cheng, H. Liu, S. Hu, D. Zhang, et H. Ning, « A Survey on Gas Sensing Technology », *Sensors*, vol. 12, n° 7, p. 9635-9665, juill. (2012), doi: 10.3390/s120709635.
- [27] S GHANEM, « Elaboration et caractérisation des matériaux en couches minces d'oxydes de zinc pour applications capteurs ».thèse de Doctorat de l'Université Frères Mentouri, Constantine (2017).
- [28] H. BAHA, « Conception d'un capteur de gaz intelligent », thèse de Doctorat, de l'Université de Batna 2, (2012).
- [29] S. S. Ali, « Synthèse de capteurs sélectifs destinés à la détection de NH₃ et H₂S pour le contrôle et la gestion de matières organiques en production de bio-énergies » thèse de Doctorat de l'Université Clermont Auvergne (2019).
- [30] M.-T. Boudjiet, « Microsystèmes durables de mesures de concentration d'hydrogène utilisant des micropoutres sans couche sensible » thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux, 2015.
- [31] S. Feng , F. Farha, Q. Li, Y. Wan, Y. Xu, T. Zhang et H. Ning ,, « Review on Smart Gas Sensing Technology », *Sensors*, vol. 19, n° 17, p. 3760, janv. (2019), doi: 10.3390/s19173760.
- [32] J. George, « Contributions à l'intégration de capteurs radiofréquences de gaz imprimés sur substrats souples », These de doctorat, Limoges, (2021).
- [33] P. Menini, « Du capteur de gaz à oxydes métalliques vers les nez électroniques sans fil », thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier - Toulouse III, (2011).
- [34] C. Tropis, « Analyse et Optimisation des performances d'un capteur de gaz à base de SnO₂ nanoparticulaire : Application à la détection de CO et CO₂. », thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier - Toulouse III, (2009).
- [35] M. Kamionka, « Développement de systèmes multicapteurs et multivariables pour la mesure en continu de polluants atmosphériques », thèse de doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, (2005).
- [36] M. L. Boukhenane, « Développement de capteurs électroniques à base de matériaux nanocomposites conducteurs pour la mesure du nitrate d'ammonium particulaire », These de doctorat, de l'Ecole nationale supérieure Mines-Télécom Lille Douai, (2020).
- [37] B. Bendahmane, F. Mansour, et N. E. H. Toudjen, « Etude des propriétés de couches minces d'oxydes métalliques pour applications dans le domaine biomédical », thèse de doctorat de l'Université Frères Mentouri - Constantine 1, (2021).
- [38] G. B. Crochemore, A. R. P. Ito, C. A. Goulart, et D. P. F. D. Souza, « Identification of Humidity Sensing Mechanism in MgAl₂O₄ by Impedance Spectroscopy as Function of Relative Humidity », *Mater. Res.*, vol. 21, n° 4, mai (2018), doi: 10.1590/1980-5373-mr-2017-0729.
- [39] M. Najeeb Nellikkal, Z. Ahmad, et R. Shakoor, « Organic Thin-Film Capacitive and Resistive Humidity Sensors: A Focus Review », *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 5, juill. (2018), doi: 10.1002/admi.201800969.
- [40] Z. Zheng, G. Zhang, X. Wang, et X. Kong, « Comparative Study of Gravimetric Humidity Sensor Platforms Based on CMUT and QCM », *Micromachines*, vol. 13, n° 10, p. 1651, sept. (2022), doi: 10.3390/mi13101651.
- [41] Z. M. Rittersma, « Recent achievements in miniaturised humidity sensors—a review of transduction techniques », *Sens. Actuators Phys.*, vol. 96, n° 2, p. 196-210, févr. (2002), doi: 10.1016/S0924-4247(01)00788-9.
- [42] S. Ndao, « Développement de capteurs interdigités à ondes acoustiques de surface pour l'estimation de l'humidité dans des structures en béton » thèse de doctorat de l'Université Polytechnique Hauts-de-France, (2020).

- [43] W. Ludurczak, « Capteur d'humidité en Silicium poreux pour la fiabilité des Systems in package » thèse de doctorat de l'Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, (2008).
- [44] T. Mazingue, « Conception et élaboration d'un capteur optique à ondes guidées pour la détection d'espèces chimiques. », thèse de doctorat de l'Université de droit, d'économie et des sciences - Aix-Marseille III, (2005).
- [45] I. Bord, « Etude d'un capteur capacitif différentiel pour la détection de pluie », thèse de Doctorat de l'Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, (2006).
- [46] G. Noubel, « Élaboration des couches minces sensibles à la présence de vapeur d'eau par polymérisation plasma », thèse de doctorat de l'Université Mentouri de Constantine (2011).
- [47] G. Marque, « Absorption de l'eau par les polymères », These de doctorat, l'Université Chambéry, 2009.
- [48] H. Abdelatif, « Etude théorique de la physisorption sur des surfaces solides », Thèse de doctorat de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène (2017).
- [49] S. R. Anjum, « Carbon Nanotubes and Graphite Doped Nano Hydroxyapatite Gas Sensor », thèse de doctorat de l'université Swami Ramanand Teerth Marathwada (2017).
- [50] C. L. Popa, « Caractérisation physico-chimique et ultrasonore de matériaux céramiques pour applications biomédicales », thèse de doctorat de l'Université du Havre, (2016).
- [51] M. Palard, « Synthèse et frittage d'hydroxyapatites phosphocalciques silicatées », These de doctorat, Limoges, (2007).
- [52] A. E. Yacoubi, « PROPRIETES STRUCTURALES D'HYDROXYAPATITES SILICATEES ET ELABORATION DES SYSTEMES COMPOSITES A BASE D'ORTHOPHOSPHATE D'ARGENT/HYDROXYAPATITE EN VUE D'APPLICATIONS PHOTOCATALYTIQUES ET ANTIBACTERIENNES », thèse de doctorat de l'Université Ibn Tofail, Kénitra, (2018).
- [53] S. L. Grill, « Composite chitosane-phosphate de calcium : synthèse par atomisation séchage et caractérisation structurale », thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier - Toulouse III, (2018).
- [54] Q. Picard, « Biomatériaux hybrides : tissu de fibres de carbone / phosphates de calcium : synthèse, caractérisation et biocompatibilité », thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, (2015).
- [55] F.-Z. Mezahi, « Caractérisations physico-chimiques et cinétique de bioactivité des biomateriaux », thèse de doctorat de l'Université Mentouri - Constantine (2009).
- [56] S. Diallo-Garcia, « Hydroxyapatites, un système basique atypique modulable par la synthèse : vers l'identification des sites actifs », These de doctorat, de l'université Paris 6, (2012).
- [57] Z. Qin, A. Gautieri, A. K. Nair, H. Inbar, et M. J. Buehler, « Thickness of Hydroxyapatite Nanocrystal Controls Mechanical Properties of the Collagen–Hydroxyapatite Interface », *Langmuir*, vol. 28, n° 4, p. 1982-1992, janv. (2012), doi: 10.1021/la204052a.
- [58] J. P. Gittings, C. R. Bowen, A. C. E. Dent, I. G. Turner, F. R. Baxter, et J. B. Chaudhuri, « Electrical characterization of hydroxyapatite-based bioceramics », *Acta Biomater.*, vol. 5, n° 2, p. 743-754, févr. (2009), doi: 10.1016/j.actbio.2008.08.012.
- [59] R. U. Mene, M. P. Mahabole, K. C. Mohite, et R. S. Khairnar, « Fe doped hydroxyapatite thick films modified via swift heavy ion irradiation for CO and CO2 gas sensing application », *J. Alloys Compd.*, vol. 584, p. 487-493, janv. (2014), doi: 10.1016/j.jallcom.2013.09.111.
- [60] A. Mechay, « Elaboration des biomatériaux apatitiques nanostructurés en milieux polyols : caractérisations physico-chimiques et études mécaniques après compaction par spark plasma sintering », These de doctorat, de l'Université Paris 13, (2014).
- [61] T. Bazin, « Synthèse, caractérisations structurales par spectroscopie et mise en forme d'hydroxyapatites dopées au cuivre ou au fer », Thèse de doctorat, de l'Université de Bordeaux, (2020).
- [62] A. Boyer, « Synthèse, caractérisation et évaluation biologique d'apatites phosphocalciques carbo silicatées », thèse de doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, (2014).
- [63] L. E. Hammari, « Synthèse et études physico-chimiques des phosphates de calcium poreux greffés par des molécules organiques : Structure et processus d'adsorption », thèse de Doctorat de l'Université Mohammed V – Agdal Rabat (2007).
- [64] K. Achelhi, « Organo-apatites et nanocomposites zircone-hydroxyapatite pour le piégeage des métaux », thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, (2012).
- [65] H. Sebei, « Etude des interactions de polluants minéraux et organiques avec des matrices phosphocalciques », thèse de Doctorat de l'Université de Toulouse (2013).
- [66] S. le grill, « Composite chitosane-phosphate de calcium : synthèse par atomisation séchage et caractérisation structurale », thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier - Toulouse III, (2018).
- [67] C. Verwilghen, « Fixation des métaux lourds par des phosphates de calcium dans le traitement des fumées d'usines d'incinération d'ordures ménagères », Thèse de doctorat de l'Université Toulouse 3, (2006).
- [68] O. Britel, « Modélisation et optimisation par la méthodologie des plans d'expériences de la synthèse : De l'hydroxyapatite phosphocalcique, du phosphate tricalcique apatitique, du phosphate de calcium

- apatitique carbonate », thèse de Doctorat de l'Université Mohammed V-Agdal Rabat (2007).
- [69] N. V. Bulina S. V. Makarova, S. G. Baev, A. A. Matvienko, K. B. Gerasimov, O. A. Logutenko et V. S. Bystrov, « A Study of Thermal Stability of Hydroxyapatite », *Minerals*, vol. 11, n° 12, Art. n° 12, déc. (2021), doi: 10.3390/min11121310.
- [70] M. Chkir, « Synthèse de gels phosphocalciques issus de déchets industriels carbonatés : caractérisation physico-chimique, thermique et rhéologique » thèse de Doctorat de l'Université de Toulouse (2011).
- [71] K. Tõnsuaadu, K. A. Gross, L. Plūduma, et M. Veiderma, « A review on the thermal stability of calcium apatites », *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 110, n° 2, p. 647-659, nov. (2012), doi: 10.1007/s10973-011-1877-y.
- [72] C.-J. Liao, F.-H. Lin, K.-S. Chen, et J.-S. Sun, « Thermal decomposition and reconstitution of hydroxyapatite in air atmosphere », *Biomaterials*, vol. 20, n° 19, p. 1807-1813, oct. (1999), doi: 10.1016/S0142-9612(99)00076-9.
- [73] H. Tanaka, M. Chikazawa, K. Kandori, et T. Ishikawa, « Influence of thermal treatment on the structure of calcium hydroxyapatite », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 2, n° 11, p. 2647-2650, (2000), doi: 10.1039/b001877p.
- [74] T. Wang et A. Dorner-Reisel, « Thermo-analytical investigations of the decomposition of oxyhydroxyapatite », *Mater. Lett.*, vol. 58, n° 24, p. 3025-3028, sept. (2004), doi: 10.1016/j.matlet.2004.05.033.
- [75] C. Drouet, « A comprehensive guide to experimental and predicted thermodynamic properties of phosphate apatite minerals in view of applicative purposes », *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 81, p. 143-159, févr. 2015, doi: 10.1016/j.jct.2014.09.012.
- [76] I. Demnati, « Développement et caractérisation de revêtements bioactifs d'apatite obtenus par projection plasma à basse énergie: application aux implants biomédicaux », thèse de Doctorat de l'Université de Toulouse (2011). doi: 10.13140/2.1.3720.5280.
- [77] E. Kergourlay, « Apatites nanocristallines biomimétiques carbonatées pour applications médicales : de la synthèse des poudres aux revêtements par projection dynamique à froid (Cold Spray) », These de doctorat de l'Université de Toulouse, INPT, (2016).
- [78] S. von Euw, « Biominéralisation osseuse : de la caractérisation structurale du minéral à son organisation 3D », thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, (2014).
- [79] D. McConnell, *Apatite: Its Crystal Chemistry, Mineralogy, Utilization, and Geologic and Biologic Occurrences*, Softcover reprint of the original 1st ed. 1973 edition. Springer, (2012).
- [80] F. C. M. Driessens, « The mineral in bone, dentin and tooth enamel », *Bull. Sociétés Chim. Belg.*, vol. 89, n° 8, p. 663-689, (1980), doi: 10.1002/bscb.19800890811.
- [81] H. Aoki, *Science and medical applications of hydroxyapatite*. Tokyo: JAAS, (1991).
- [82] L. L. Hench, *An Introduction to Bioceramics*. World Scientific, (1993).
- [83] D. S. Gomes, A. M. C. Santos, G. A. Neves, et R. R. Menezes, « A brief review on hydroxyapatite production and use in biomedicine », *Cerâmica*, vol. 65, p. 282-302, juin (2019), doi: 10.1590/0366-69132019653742706.
- [84] M. Sadat-Shojai, M.-T. Khorasani, E. Dinpanah-Khoshdargi, et A. Jamshidi, « Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures », *Acta Biomater.*, vol. 9, n° 8, p. 7591-7621, août (2013), doi: 10.1016/j.actbio.2013.04.012.
- [85] N. Mohd Pu'ad, R. Haq, H. Noh, H. Abdullah, M. Idris, et L. Te Chuan, « Synthesis method of hydroxyapatite: A review », *Mater. Today Proc.*, vol. 29, juin (2020), doi: 10.1016/j.matpr.2020.05.536.
- [86] F. S. Irwansyah, A. R. Noviyanti, D. R. Eddy, et R. Risdiana, « Green Template-Mediated Synthesis of Biowaste Nano-Hydroxyapatite: A Systematic Literature Review », *Molecules*, vol. 27, n° 17, Art. n° 17, janv. (2022), doi: 10.3390/molecules27175586.
- [87] M. R. Ayatollahi, M. Y. Yahya, H. Asgharzadeh Shirazi, et S. A. Hassan, « Mechanical and tribological properties of hydroxyapatite nanoparticles extracted from natural bovine bone and the bone cement developed by nano-sized bovine hydroxyapatite filler », *Ceram. Int.*, vol. 41, n° 9, p. 10818-10827, nov. (2015), doi: 10.1016/j.ceramint.2015.05.021.
- [88] A. Ruksudjarit, K. Pengpat, G. Rujijanagul, et T. Tunkasiri, « Synthesis and characterization of nanocrystalline hydroxyapatite from natural bovine bone », *Curr. Appl. Phys.*, vol. 8, n° 3-4, p. 270-272, mai (2008), doi: 10.1016/j.cap.2007.10.076.
- [89] E. Hosseinzadeh, M. Davarpanah, N. Hassanzadeh Nemati, S. A. Tavakoli « Fabrication of a hard tissue replacement using natural hydroxyapatite derived from bovine bones by thermal decomposition method - PubMed », *Int J Org Transplant Med*; Vol. 5 (1),(2014).
- [90] R.-X. Sun, Y. Lva, Y.-R. Niua, X.-H. Zhaoa, D.-S. Caoa, J. Tanga, X.-Ch. Sunb et K.-Z. Chen, « Physicochemical and biological properties of bovine-derived porous hydroxyapatite/collagen

- composite and its hydroxyapatite powders », *Ceram. Int.*, vol. 43, n° 18, p. 16792-16798, déc. (2017), doi: 10.1016/j.ceramint.2017.09.075.
- [91] H. Eslami, M. Tahri, F. Moztarzadeh, R. Bader, et L. Tayebi, « Nanostructured Hydroxyapatite for Biomedical Applications: From Powder to Bioceramic », *J. Korean Ceram. Soc.*, vol. 55, n° 6, p. 597-607, (2018), doi: 10.4191/kcers.2018.55.6.10.
- [92] S. Kasamatsu et O. Sugino, « First-principles investigation of polarization and ion conduction mechanisms in hydroxyapatite », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 20, n° 13, p. 8744-8752, mars (2018), doi: 10.1039/C7CP08409A.
- [93] J. Wu, Y. Tan, et J. Lyu, « Improving Gas Sensing Performance of Hydroxyapatite by Incorporating Black Phosphorene », *IEEE Sens. J.*, vol. 22, n° 11, p. 10370-10380, juin (2022), doi: 10.1109/JSEN.2022.3170930.
- [94] S. Taha, S. Begum, V. N. Narwade, D. I. Halge, J. W. Dadge, M. P. Mahabole, R. S. Khairnar et K. A. Bogle « Development of alcohol sensor using TiO₂-Hydroxyapatite nano-composites », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 240, p. 122228, janv. (2020), doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.122228..
- [95] R. U. Mene, M. P. Mahabole, K. C. Mohite, et R. S. Khairnar, « Improved gas sensing and dielectric properties of Fe doped hydroxyapatite thick films: Effect of molar concentrations », *Mater. Res. Bull.*, vol. 50, p. 227-234, févr. (2014), doi: 10.1016/j.materresbull.2013.10.040.
- [96] S. Chaoui, « Élaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère: approche expérimentale », thèse de doctorat de l'Université Ferhat ABBAS - Sétif 1, (2018)
- [97] F. Dalmas, « Composites à matrice polymère et nano-renforts flexibles: propriétés mécaniques et électriques. », thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, (2005).
- [98] H. L. Boudjema, « Elaboration de matériaux composites biodégradables issus de ressources renouvelables », thèse de doctorat de l'Université d'Oran 2 Mohamed Ben Ahmed, 2016. Consulté le: 1 avril (2023).
- [99] M. Nagai et T. Nishino, « Surface conduction of porous hydroxyapatite ceramics at elevated temperatures », *Solid State Ion.*, vol. 28-30, p. 1456-1461, sept. (1988), doi: 10.1016/0167-2738(88)90403-1.
- [100] M. Nagai, T. Nishino, et T. Saeki, « A new type of CO₂ gas sensor comprising porous hydroxyapatite ceramics », *Sens. Actuators*, vol. 15, n° 2, p. 145-151, oct. (1988), doi: 10.1016/0250-6874(88)87004-5.
- [101] R. Khairnar, V. Kokol et M. P. Mahabole « Carbon nanotube doped nano-hydroxyapatite sensor matrix for gas sensing application. », *Int. J. Mod. Commun. Technol. Res.*, vol. 2, p. 29-34, avr. (2014).
- [102] L. Huixia, L. Yong, L. Lanlan, T. Yanni, Z. Qing et L. Kun « Development of ammonia sensors by using conductive polymer/hydroxyapatite composite materials - ScienceDirect », *Materials Science and Engineering C* 59 (2016) 438-444 doi:10.1016/j.msec.2015.10.036.
- [103] S. Anjum, V. Kokol, S.R. Anjum « Development of Hydroxyapatite nano ceramics for methanol and ethanol sensor », *Int. J. PURE Appl. Res. Eng. Technol.*, vol. 3, p. 79-86, mai (2015).
- [104] S. R. Anjum, V. N. Narwade, K. A. Bogle, et R. S. Khairnar, « Graphite doped Hydroxyapatite nanoceramic: Selective alcohol sensor », *Nano-Struct. Nano-Objects*, vol. 14, p. 98-105, avr. 2018, doi: 10.1016/j.nanoso.2018.01.010.
- [105] S. R. Anjum et R. S. Khairnar, « Carbon Nanotubes Blended Hydroxyapatite Ethanol Sensor | SpringerLink », *Sens Imaging* (2016) 17:18 DOI 10.1007/s11220-016-0139-2.
- [106] S. Taha, S. Begum, V. N. Narwade, D. I. Halge, J. W. Dadge, M. P. Mahabole, R. S. Khairnar et K. A. Bogle « Development of alcohol sensor using TiO₂-Hydroxyapatite nano-composites », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 240, p. 122228, janv. (2020), doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.122228.
- [107] Y. Gu, Z. Li, M. Sun, S. Wu, et X. Wang, « A Rapid Response/Recovery Ribbon-like Hydroxyapatite Humidity Sensor with Loose Spatial Structure - Gu - 2019 - ChemistrySelect - Wiley Online Library », *Chemistry Select* 4 (43) 12643-12648(2019). doi:10.1002/slct.201903022.
- [108] A. Veillere, « Drains thermiques adaptatifs: Cuivre allié / Fibre de Carbone », thèse de doctorat de l'Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, (2009).
- [109] C. Zhang, C. Zhang, X. Chen, G.L. Song, D. Zheng, Z. Feng, Y. Guo, X.Huang, « Two-dimensional anisotropic electrochemical behavior of carbon fiber », *Electrochimica Acta*, vol. 326, p. 135005, déc. 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2019.135005
- [110] A. Akilbekov, A. Dauletbekova, Z. Baimukhanov, A. Kozlovskiy, Sh. Giniyatova, Zh. Karipbayev, A. Usseinov et A. Seitbayev, « Structure of zinc oxide nanocrystals in track templates », *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1115, p. 032084, nov. 2018, doi: 10.1088/1742-6596/1115/3/032084.
- [111] M. A. Franco, P. P. Conti, R. S. Andre, et D. S. Correa, « A review on chemiresistive ZnO gas sensors | Elsevier Enhanced Reader », 2022.
- [112] L. Zhu et W. Zeng, « Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: A review », *Sens. Actuators Phys.*, vol. 267, p. 242-261, nov. 2017, doi: 10.1016/j.sna.2017.10.021.

- [113] Y. Kang, F. Yu, L. Zhang, W. Wang, L. Chen, et Y. Li, « Review of ZnO-based nanomaterials in gas sensors », *Solid State Ion.*, vol. 360, p. 115544, févr. 2021, doi: 10.1016/j.ssi.2020.115544.
- [114] D. Xiong, W. Deng, G. Tian, Y. Gao, X. Chu, C. Yan, L. Jin, Y. Su, W. Yan, W. Yang, « A piezophototronic enhanced serrate-structured ZnO-based heterojunction photodetector for optical communication », *Nanoscale*, 11, 3021 (2019) doi:10.1039/c8nr09418g. 2019.
- [115] N. Selmane, A. Cheknane, M. Aillerie, et H. Hilal, « Effect of ZnO-based TCO on the performance of a-Si H(n)/a-Si H(i)/c-Si H(p)/Al BSF(p+)/Al heterojunction solar cells », *Environ. Prog. Sustain. Energy*, vol. 38, déc. 2018, doi: 10.1002/ep.13114.
- [116] F. P. Chee, M. Duinong, A. I. A. Rani, J. H. W. Chang, A. Alias, et S. Salleh, « SIMULATION OF DISPLACEMENT DAMAGE CROSS SECTION OF CUPROUS OXIDE/ZINC OXIDE (Cu₂O/ZnO) BASED HETEROJUNCTION DEVICE », *Journal of Engineering Science and Technology* Vol. 14, No. 4 1820 - 1834 , (2019).
- [117] A. Serrà, E. Gómez, et L. Philippe, « Bioinspired ZnO-Based Solar Photocatalysts for the Efficient Decontamination of Persistent Organic Pollutants and Hexavalent Chromium in Wastewater », *Catalysts*, vol. 9, n° 12, Art. n° 12, déc. (2019), doi: 10.3390/catal9120974.
- [118] X. Gu, C. Li, S. Yuan, M. Ma, Y. Qiang, et J. Zhu, « ZnO based heterojunctions and their application in environmental photocatalysis », *Nanotechnology*, vol. 27, n° 40, p. 402001, oct. (2016), doi: 10.1088/0957-4484/27/40/402001.
- [119] F. Rahman, « Zinc oxide light-emitting diodes: a review », *Optical Engineering*, Vol. 58, Issue 1, 010901 Janv (2019). <https://doi.org/10.1117/1.OE.58.1.010901> .
- [120] V. P. Sirkeli et H. L. Hartnagel, « ZnO-based terahertz quantum cascade lasers », *Opto-Electron. Rev.*, vol. 27, n° 2, p. 119-122, juin (2019), doi: 10.1016/j.opelre.2019.04.002.
- [121] D. Choi, « The Transmittance Modulation of ZnO/Cu/ZnO Transparent Conductive Electrodes Prepared on Glass Substrates », *Materials*, vol. 13, n° 18, Art. n° 18, janv. (2020), doi: 10.3390/ma13183916.
- [122] E. H. Aglizim, « Caractérisation par spectroscopie d'impédance de l'impédance complexe d'une pile à combustible en charge : Évaluation de l'influence de l'humidité », thèse de doctorat de l'Université Henri Poincaré - Nancy 1, (2009).
- [123] G. Constantin, « Interfaces et durabilité d'un coeur de pile à combustible à oxyde solide fonctionnant à température intermédiaire », thèse de doctorat de l'Université de Grenoble, (2012).
- [124] M. Ibrahim, « Mesure de bioimpédance électrique par capteurs interdigités », These de doctorat de l'Université de Lorraine, (2012).
- [125] E. Barsoukov et J. R. Macdonald, « Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications», in *Impedance Spectroscopy*, 1^{re} éd. Wiley, (2005). doi: 10.1002/0471716243.fmatter.
- [126] P. Faia, C. Furtado, et A. J. Ferreira, « AC impedance spectroscopy: A new equivalent circuit for titania thick film humidity sensors », *Sens. Actuators B*, vol. 107, p. 353-359, mai (2005), doi: 10.1016/j.snb.2004.10.021.
- [127] C. M. A. Brett, « Electrochemical Impedance Spectroscopy in the Characterisation and Application of Modified Electrodes for Electrochemical Sensors and Biosensors », *Molecules*, vol. 27, n° 5, Art. n° 5, janv. (2022), doi: 10.3390/molecules27051497.
- [128] H. Cesiulis, N. Tsyntsar, et G. Ragoisha, « The Study of Thin Films by Electrochemical Impedance Spectroscopy », *NanoScience and Technology*, (2016). doi: 10.1007/978-3-319-30198-3_1.
- [129] E. Hayek, H. Newesely, et M. L. Rumpel, « Pentacalcium Monohydroxyorthophosphate », in *Inorganic Syntheses*, J. Kleinberg, Éd., Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., (1963), p. 63-65. doi: 10.1002/9780470132388.ch17
- [130] J. Venkatesan et S.-K. Kim, « Chitosan composites for bone tissue engineering--an overview », *Mar. Drugs*, vol. 8, n° 8, p. 2252-2266, août (2010), doi: 10.3390/md8082252.
- [131] T. 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 de l'Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, (2020).
- [132] D. Allam, « Réactivité catalytique de CO₂ sur des catalyseurs d'oxydes métalliques et Hétéropolyanioniques », Thésede doctorat de l'Universite Mouloud MAMMERI, (2019).
- [133] H. L. Jaber et T. A. Kovács, « Preparation and synthesis of hydroxyapatite bio-ceramic from bovine bone by thermal heat treatment », *Epitoanyag - J. Silic. Based Compos. Mater.*, vol. 71, n° 3, p. 98-101, (2019), doi: 10.14382/epitoanyag-jsbcm.2019.18.
- [134] A. Doostmohammadi, A. Monshi, R. Salehi, M.H. Fathi , S Karbasi, U Pieleas et A.U. Daniels, « Preparation, chemistry and physical properties of bone-derived hydroxyapatite particles having a negative zeta potential », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 132, n° 2, p. 446-452, févr. 2012, doi: 10.1016/j.matchemphys.2011.11.051.

- [135] M. S. M. Arsad, P. M. Lee, et L. K. Hung, « Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Nanoparticles and β -TCP Particles », *2nd International Conference on Biotechnology and Food Science* vol.7 (2011).
- [136] M. P. Mahabole, M. M. Bahir, et R. S. Khairnar, « Dielectric and photoluminescence properties as the tools to assess bioactivity of nano-hydroxyapatite biomaterial | Semantic Scholar », *Acta Biol. Indica* 2(2), 438–443 (2013).
- [137] D. P. V et R. Joseph, « Morphological Diversity in Nanohydroxyapatite Synthesized from Waste Egg Shell: Verification and Optimization of Various Synthesis Parameters », *Int. J. Sci. Technol.*, juin (2014).
- [138] R. A. Ramli, R. Adnan, M. Abu Bakar, et S. Masudi, « Synthesis and characterisation of pure nanoporous hydroxyapatite », *J. Phys. Sci.*, vol. 22, p. 25-37, janv. (2011).
- [139] C. Garbo *et al.*, « Advanced Mg, Zn, Sr, Si Multi-Substituted Hydroxyapatites for Bone Regeneration », *Int. J. Nanomedicine*, vol. Volume 15, p. 1037-1058, févr. (2020), doi: 10.2147/IJN.S226630.
- [140] H. Madupalli, B. Pavan, et M. M. J. Tecklenburg, « Carbonate substitution in the mineral component of bone: Discriminating the structural changes, simultaneously imposed by carbonate in A and B sites of apatite », *J. Solid State Chem.*, vol. 255, p. 27-35, nov. (2017), doi: 10.1016/j.jssc.2017.07.025.
- [141] A. Michelot A. Michelot, S. Sarda, C. Audi, E. Deydier, E. Manoury, R. Poli, C. Rey, « Spectroscopic characterisation of hydroxyapatite and nanocrystalline apatite with grafted aminopropyltriethoxysilane: nature of silane–surface interaction », *J. Mater. Sci.*, vol. 50, n° 17, p. 5746-5757, sept. (2015), doi: 10.1007/s10853-015-9122-x.
- [142] N. Saba, M. Jawaid, O. Alothman, P. M. Tahir, et A. Hassan, « Recent advances in epoxy resin, natural fiber reinforced epoxy composites and its applications », *J. Reinf. Plast. Compos.*, oct. (2015). doi:10.1177/0731684415618459
- [143] M. Eslamian et F. Soltani-Kordshuli, « Development of multiple-droplet drop-casting method for the fabrication of coatings and thin solid films », *J. Coat. Technol. Res.*, oct. (2017), doi: 10.1007/s11998-017-9975-9.
- [144] S. R. Azzuhri *et al.*, « Application of graphene oxide based Microfiber-Knot resonator for relative humidity sensing », *Results Phys.*, vol. 9, p. 1572-1577, juin (2018), doi: 10.1016/j.rinp.2018.05.009.
- [145] A. Erol, S. Okur, B. Comba, Ö. Mermer, et M. Ç. Arkan, « Humidity sensing properties of ZnO nanoparticles synthesized by sol–gel process », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 145, n° 1, p. 174-180, mars (2010), doi: 10.1016/j.snb.2009.11.051.
- [146] E. Bormashenko, Y. Bormashenko, et M. Frenkel, « Formation of Hierarchical Porous Films with Breath-Figures Self-Assembly Performed on Oil-Lubricated Substrates », *Materials*, vol. 12, p. 3051, sept. (2019), doi: 10.3390/ma12183051.
- [147] S. B. Lang, S. A. M. Tofail, A. L. Kholkin, M. Wojtas, M. Gregor, A. A. Gandhi, Y. Wang, S. Bauer, M. Krause et A. Plecenik « Ferroelectric Polarization in Nanocrystalline Hydroxyapatite Thin Films on Silicon », *Sci. Rep.*, vol. 3, n° 1, Art. n° 1, juill. (2013), doi: 10.1038/srep02215.
- [148] M. F. Afsar, M. A. Rafiq, A. Jamil, S. Fareed, F. Siddique, A. I. Y. Tok et M. M. ul Hasan, « Development of High-Performance Bismuth Sulfide Nanobelts Humidity Sensor and Effect of Humid Environment on its Transport Properties », *ACS Omega*, vol. 4, n° 1, p. 2030-2039, janv. (2019), doi: 10.1021/acsomega.8b01854.
- [149] N. Li, Y. Jiang, Y. Xiao, B. Meng, C. Xing, et Z. Peng, « Fully inkjet-printed transparent humidity sensor based on Ti3C2/Ag hybrid for touchless sensing of finger motion », *Nanoscale*, vol. 11, oct. (2019), doi: 10.1039/C9NR06751E.
- [150] I. S. Neto, C. Carvalho, G. Filho, C. Andrade, A. Barros, J. F. Neto, V. Paucar, L. Alencar, F. Silva F. Sinfrônio1, « Interdigitated Electrode for Electrical Characterization of Commercial Pseudo-Binary Biodiesel–Diesel Blends », *Sensors*, vol. 21, n° 21, p. 7288, nov. (2021), doi: 10.3390/s21217288.
- [151] Y. Kim, B. Jung, H. Lee, H. Kim, K. Lee, et H. Park, « Capacitive humidity sensor design based on anodic aluminum oxide », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 141, n° 2, p. 441-446, sept. (2009), doi: 10.1016/j.snb.2009.07.007.
- [152] Jin Soo Kim et Dai Gil Lee, « Analysis of dielectric sensors for the cure monitoring of resin matrix composite materials », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 30, n° 2, p. 159-164, janv. (1996), doi: 10.1016/0925-4005(95)01761-J.
- [153] X. Hu et W. Yang, « Planar capacitive sensors - Designs and applications », *Sens. Rev.*, vol. 30, n° 1, p. 24-39, (2010), doi: 10.1108/02602281011010772.
- [154] M. Pan, J. Sheng, J. Liu, Z. Shi, et L. Jiu, « Design and Verification of Humidity Sensors Based on Magnesium Oxide Micro-Arc Oxidation Film Layers », *Sensors*, vol. 20, n° 6, Art. n° 6, janv. (2020), doi: 10.3390/s20061736.

- [155] Y. Zhao, B. Yang, et J. Liu, « Effect of interdigital electrode gap on the performance of SnO₂-modified MoS₂ capacitive humidity sensor », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 271, p. 256-263, oct. (2018), doi: 10.1016/j.snb.2018.05.084.
- [156] E. C. Dickey, O. K. Varghese, K. G. Ong, D. Gong, M. Paulose, et C. A. Grimes, « Room Temperature Ammonia and Humidity Sensing Using Highly Ordered Nanoporous Alumina Films », *Sensors*, vol. 2, n° 3, Art. n° 3, mars (2002), doi: 10.3390/s20300091.
- [157] A. Mohaisen et Z. Hamad, « Fabrication and Characterization of Polymer Blend Doped With Metal Carbide Nanoparticles for Humidity Sensors », *J. Nanostructures*, vol. 9, n° 2, avr. (2019), doi: 10.22052/JNS.2019.02.016.
- [158] A. Tripathy, S. Pramanik, A. Manna, S. Bhuyan, N. Shah, Z. Radzi et N Azuan Abu Osman, « Design and Development for Capacitive Humidity Sensor Applications of Lead-Free Ca,Mg,Fe,Ti-Oxides-Based Electro-Ceramics with Improved Sensing Properties via Physisorption », *Sensors*, vol. 16, n° 7, p. 1135, juill. (2016), doi: 10.3390/s16071135.
- [159] W. C. Wang, Y. T. Tian, K. Li, E. Y. Lu, D. S. Gong, et X. J. Li, « Capacitive humidity-sensing properties of Zn₂SiO₄ film grown on silicon nanoporous pillar array », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 273, p. 372-376, mai (2013), doi: 10.1016/j.apsusc.2013.02.045.
- [160] E. Traversa, « Ceramic sensors for humidity detection: the state-of-the-art and future developments », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 23, n° 2, p. 135-156, févr. 1995, doi: 10.1016/0925-4005(94)01268-M.
- [161] Z. Ahmad, M. H. Sayyad, M. Saleem, K. S. Karimov, et M. Shah, « Humidity-dependent characteristics of methyl-red thin film-based Ag/methyl-red/Ag surface-type cell », *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures*, vol. 41, n° 1, p. 18-22, oct. (2008), doi: 10.1016/j.physe.2008.05.018.
- [162] F. Aziz, M. Hassan Sayyad, K. Sulaiman, B. H. Majlis, K. S Karimov, Z. Ahmad, G. Sugandi, , « Influence of humidity conditions on the capacitive and resistive response of an Al/VOPc/Pt co-planar humidity sensor », *Meas. Sci. Technol.*, vol. 23, n° 1, p. 014001, janv. (2012), doi: 10.1088/0957-0233/23/1/014001.
- [163] L. Luo, M. Yuana, H. Sunb, T. Pengb, T. Xiea, Q. Chena et J. Chenb, « Effect of calcination temperature on the humidity sensitivity of TiO₂/graphene oxide nanocomposites », *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 89, p. 186-193, janv. (2019), doi: 10.1016/j.mssp.2018.09.019.
- [164] D. Zhang, H. Chang, P. Li, R. Liu, Q. Xue, Fabrication and characterization of an ultrasensitive humidity sensor based on metal oxide/graphene hybrid nanocomposite. *Sensors Actuators B Chem.* 225, 233–240 (2015)
- [165] C. Lou, K. Hou, W. Zhu, X. Wang, X. Yang, R. Dong, H. Chen, L. Guo, X. Liu, Human respiratory monitoring based on Schottky resistance humidity sensors. *Materials* 13(2), 430 (2020)
- [166] R. Lv, J. Peng, S. Chen, Y. Hu, M. Wang, J. Lin, X. Zhou et X. Zheng, « A highly linear humidity sensor based on quartz crystal microbalance coated with urea formaldehyde resin/nano silica composite films », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 250, p. 721725, oct. (2017), doi: 10.1016/j.snb.2017.03.074.
- [167] H. M. Parsons, D. R. Ekman, T. W. Collette, et M. R. Viant, « Spectral relative standard deviation: a practical benchmark in metabolomics », *The Analyst*, vol. 134, n° 3, p. 478-485, (2009), doi: 10.1039/B808986H.
- [168] MM. Hossein, A. Hannan, Mm. Kamal, MA Hossein., S. Zaman « Development and Ratification of a Precise Method (GF-AAS) Used for the Determination of Poisonous Metal Lead (Pb) in Dairy Cow Milk Sample Commonly Available in the Market of Bangladesh », *Austin J. Anal. Pharm. Chem.*, vol. 9, n° 1, mai (2022), doi: 10.26420/austinjanalchem.2022.1142
- [169] Annu, S. Sharma, A. Nitin, et R. Jain, « Cellulose fabricated pencil graphite sensor for the quantification of hazardous herbicide atrazine », *Diam. Relat. Mater.*, vol. 105, p. 107788, mai (2020), doi: 10.1016/j.diamond.2020.107788.
- [170] G. Moïsiso, « Symétrie et mesure de dispersion », août (2017), Disponible sur: <https://pressbooks.pub/mathematiques/chapter/symetrie-et-mesure-de-dispersion/>
- [171] K. Yamashita, K. Kitagaki, et T. Umegaki, « Thermal Instability and Proton Conductivity of Ceramic Hydroxyapatite at High Temperatures », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 78, n° 5, p. 1191-1197, mai 1995, doi: 10.1111/j.1151-2916.1995.tb08468.x.
- [172] A. Laghzilil, N. Elherch, A. Bouhaouss, G. Lorente, T. Coradin, et J. Livage, « Electrical behavior of hydroxyapatites M₁₀(PO₄)₆(OH)₂ (M = Ca, Pb, Ba) », *Mater. Res. Bull.*, vol. 36, n° 5, p. 953-962, mars 2001, doi: 10.1016/S0025-5408(01)00576-1.
- [173] N. Abdel-Aal M. Bououdina, A. Hajry, A. Chaudhry, J. Darr, A. Al-ghamdi, E. El-Mossalamy, A. Al-ghamdi, Y. Sung, F. El-Tantawy, « Synthesis, Characterization and Electrical Properties of Hydroxyapatite Nanoparticles from Utilization of Biowaste Eggshells », *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 15(2) :, p. 52-59, juin (2011).
- [174] S. Hontsu, « Characteristics of a humidity sensor using a Na-doped hydroxyapatite thin film », *Mem. Fac. Biol.-Oriented Sci. Technol. Kinki Univ.* vol. 26, p. 87-91, sept. (2010).

- [175] K. Yamashita, H. Owada, H. Nakagawa, T. Umegaki, et T. Kanazawa, « Trivalent-Cation-Substituted Calcium Oxyhydroxyapatite », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 69, n° 8, p. 590594, (1986), doi: 10.1111/j.1151-2916.1986.tb04813.x.
- [176] V. Uskoković, « The Role of Hydroxyl Channel in Defining Selected Physicochemical Peculiarities Exhibited by Hydroxyapatite », *RSC Adv* 5, 36614–36633. (2015). doi:10.1039/c4ra17180b.
- [177] M. Ibrahim et S. M. Sallam, « The Dielectric Study of Calcium Hydroxyapatite Doped by Magnesium Ions », *Egypt. J. Biomed. Eng. Biophys.*, vol. 19, n° 1, p. 1-11, déc. (2018), doi: 10.21608/ejbbe.2018.3208.1016.
- [178] H. Farahani, R. Wagiran, et M. N. Hamidon, « Humidity Sensors Principle, Mechanism, and Fabrication Technologies: A Comprehensive Review », *Sensors*, vol. 14, p. 7881-7939, mai (2014), doi: 10.3390/s140507881.
- [179] A. Afify, M. Hassan, I. Peter, B. Bonelli, et J.-M. Tulliani, « Humidity Sensing Properties of Modified Sepiolite ». *The 2nd International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology* (2014).
- [180] S. Papamatthaiou, D.-P. Argyropoulos, F. Farmakis, et N. Georgoulas, « Investigation of the H₂O Sensing Mechanism of DC-Operated Chemiresistors Based on Graphene Oxide and Thermally Reduced Graphene Oxide », *IEEE Sens. J.*, vol. 19, n° 18, p. 7841-7848, sept. (2019), doi: 10.1109/JSEN.2019.2921945.
- [181] P. Li, X. Zheng, Y. Zhang, M. Yuan, B. Jiang, et S. Deng, « Humidity sensor based on electrospun (Na_{0.5}Bi_{0.5})_{0.94}TiO₃-Ba_{0.06}TiO₃ nanofibers », *Ceram. Int.*, vol. 41, juill. (2015), doi: 10.1016/j.ceramint.2015.07.054.
- [182] F. Mahcene, « Synthèse par Sol-gel et caractérisation structurale et optique de nano poudres de ZnO pures et dopées en Aluminium) 0.1, 0.5 , 0.75 , 1 , 5 , 7,10,15 et 20 % at) », thèse de Doctorat de l'Université de Mentouri Constantine 1; (2021).
- [183] M. N. Muhammad Syazwan et B. I. Yanny Marliana, « The influence of simultaneous divalent cations (Mg²⁺, Co²⁺ and Sr²⁺) substitution on the physico-chemical properties of carbonated hydroxyapatite », *Ceram. Int.*, vol. 45, n° 12, p. 14783-14788, août (2019), doi: 10.1016/j.ceramint.2019.04.208.
- [184] X. Zhao X. Chen, Z. Gui, J. Zheng, P. Yang, A. Liu, S. Wei, Z. Yang, « Carbon fiber reinforced hydroxyapatite composites with excellent mechanical properties and biological activities prepared by spark plasma sintering », *Ceram. Int.*, vol. 46, n° 17, p. 27446-27456, (2020), doi:10.1016/j.ceramint.2020.07.231.
- [185] P. Madhavasarma, P. Veeraragavan, S. Kumaravel, et M. Sridevi, « Studies on physiochemical modifications on biologically important hydroxyapatite materials and their characterization for medical applications », *Biophys. Chem.*, vol. 267, p. 106474, déc. (2020), doi: 10.1016/j.bpc.2020.106474.
- [186] Y. Hariyanto, A. Taufiq, S. Sunaryono, N. Mufti, S. Soontaranon, et N. Kamonsutthipajit, « Study on Structural Characters of Nano-sized Hydroxyapatite Prepared from Limestone », *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 515, p. 012020, avr. (2019), doi: 10.1088/1757-899X/515/1/012020.
- [187] C. Jaramillo-Páez, P. Sánchez-Cid, J. A. Navío, et M. C. Hidalgo, « A comparative assessment of the UV-photocatalytic activities of ZnO synthesized by different routes », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, n° 6, p. 7161-7171, déc. (2018), doi: 10.1016/j.jece.2018.11.004.
- [188] S. Yu, H. Zhang, J. Zhang, et Z. Li, « Effects of pH on High-Performance ZnO Resistive Humidity Sensors Using One-Step Synthesis », *Sensors*, vol. 19, n° 23, Art. n° 23, janv. 2019, doi: 10.3390/s19235267.
- [189] S. Yu, H. Zhang, C. Chen, et C. Lin, « Investigation of humidity sensor based on Au modified ZnO nanosheets via hydrothermal method and first principle », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 287, p. 526-534, mai (2019), doi: 10.1016/j.snb.2019.02.089.
- [190] S. Kundu, R. Majumder, R. Ghosh, et M. Pal Chowdhury, « Superior positive relative humidity sensing properties of porous nanostructured Al:ZnO thin films deposited by jet-atomizer spray pyrolysis technique », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 30, n° 5, p. 4618-4625, mars (2019), doi: 10.1007/s10854-019-00754-x.
- [191] F. Li, P. Li, et H. Zhang, « Preparation and Research of a High-Performance ZnO/SnO₂ Humidity Sensor », *Sensors*, vol. 22, n° 1, Art. n° 1, janv. (2022), doi: 10.3390/s22010293.
- [192] A. S. Ismail M. H. Mamat, I. B. Shameem Banu, M. F. Malek, M. M. Yusoff, R. Mohamed, W. R. W. Ahmad, M. A. R. Abdullah, N. D. Md. Sin, A. B. Suriani, M. K. Ahmad, M. Rusop, « Modulation of Sn concentration in ZnO nanorod array: intensification on the conductivity and humidity sensing properties », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, juill. (2018), doi: 10.1007/s10854-018-9314-7.
- [193] C. B. Jacobs A. B. Maksov, E. S. Muckley, L. Collins, M. Mahjouri-Samani, A. Ievlev, C. M. Rouleau, J.W. Moon, D. E. Graham, B. G. Sumpter, I. N. Ivanov, « UV-activated ZnO films on a flexible substrate for room temperature O₂ and H₂O sensing », *Sci. Rep.*, vol. 7, n° 1, p. 6053, juill. (2017), doi: 10.1038/s41598-017-05265-5.

- [194] Q. Zhao, K. Zhang, S. Zhu, H. Xu, D. Cao, L. Zhao, R. Zhang et W. Yin, « Review on the Electrical Resistance/Conductivity of Carbon Fiber Reinforced Polymer », *Appl. Sci.*, vol. 9, n° 11, Art. n° 11, janv. 2019, doi: 10.3390/app9112390.
- [195] W. Chuang, J. Geng-sheng, L. Bing-liang, P. Lei, F. Ying, G. Ni et L. Ke-zhi., « Dispersion of carbon fibers and conductivity of carbon fiber-reinforced cement-based composites », *Ceram. Int.*, vol. 43, n° 17, p. 15122-15132, déc. (2017), doi: 10.1016/j.ceramint.2017.08.041.
- [196] S. Wen et D. D. L. Chung, « The role of electronic and ionic conduction in the electrical conductivity of carbon fiber reinforced cement », *Carbon*, vol. 44, n° 11, p. 2130-2138, sept. (2006), doi: 10.1016/j.carbon.2006.03.013.
- [197] G. Ji, G. Xiong, X. Peng, S Wang, C. Wang, Keke Sun et L. Zeng., « Quantitative Evaluation of Carbon Fiber Dispersion in Amorphous Calcium Silicate Hydrate-Based Contact-Hardening Composites », *Molecules*, vol. 26, n° 3, p. 726, janv. 2021, doi: 10.3390/molecules26030726.
- [198] A. K. Thomoglou, M. G. Falara, F. I. Gkoutakou, A. Elenas, et C. E. Chalioris, « Influence of Different Surfactants on Carbon Fiber Dispersion and the Mechanical Performance of Smart Piezoresistive Cementitious Composites », *Fibers*, vol. 10, n° 6, Art. n° 6, juin (2022), doi: 10.3390/fib10060049.
- [199] Q.-Y. Tang, Y. C. Chan, et K. Zhang, « Fast response resistive humidity sensitivity of polyimide/multiwall carbon nanotube composite films », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 152, n° 1, p. 99-106, févr. (2011), doi: 10.1016/j.snb.2010.09.016.
- [200] K.-P. Yoo, L.-T. Lim, N.-K. Min, M. J. Lee, C. J. Lee, et C.-W. Park, « Novel resistive-type humidity sensor based on multiwall carbon nanotube/polyimide composite films », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 145, n° 1, p. 120-125, mars (2010), doi: 10.1016/j.snb.2009.11.041.
- [201] H. Dai, N. Feng, J. Li, J. Zhang, et W. Li, « Chemiresistive humidity sensor based on chitosan/zinc oxide/single-walled carbon nanotube composite film », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 283, p. 786-792, mars (2019), doi: 10.1016/j.snb.2018.12.056.
- [202] J.-W. Han, B. Kim, J. Li, et M. Meyyappan, « Carbon Nanotube Based Humidity Sensor on Cellulose Paper », *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, n° 41, p. 22094-22097, oct. (2012), doi: 10.1021/jp3080223.
- [203] J. J. Sha, J. X. Dai, J. Li, Z. Q. Wei, J.-M. Hausherr, et W. Krenkel, « Influence of thermal treatment on thermo-mechanical stability and surface composition of carbon fiber », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 274, p. 89-94, juin (2013), doi: 10.1016/j.apsusc.2013.02.102.
- [204] W. Luo, X. Wang, C. Meyers, N. Wannemacher, W. Sirisaksoontorn, M. M. Lerner et X. Ji, « Efficient Fabrication of Nanoporous Si and Si/Ge Enabled by a Heat Scavenger in Magnesiothermic Reactions », *Sci. Rep.*, vol. 3, p. 2222, juill. (2013), doi: 10.1038/srep02222.
- [205] T. Takahashi, Y.-J. Choi, K. Sawada, et K. Takahashi, « A ppm Ethanol Sensor Based on Fabry–Perot Interferometric Surface Stress Transducer at Room Temperature », *Sensors*, vol. 20, n° 23, Art. n° 23, janv. (2020), doi: 10.3390/s20236868.
- [206] J. Ryu, S. Shim, J. SongJaeseo, P. Ha, S. Kim, S-K. Lee, J. C. Shin, J. Mun, S-W Kang « Effect of Measurement System Configuration and Operating Conditions on 2D Material-Based Gas Sensor Sensitivity », *Nanomaterials*, vol. 13, n° 3, Art. n° 3, janv. (2023), doi: 10.3390/nano13030573.
- [207] A. Mirzaei, S. S. Kim, et H. W. Kim, « Resistance-based H₂S gas sensors using metal oxide nanostructures: A review of recent advances », *J. Hazard. Mater.*, vol. 357, p. 314-331, sept. (2018), doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.06.015.
- [208] A. Mirzaei, J-H Lee, S. M. Majhi, M. Weber, M. Bechelany, H. W. Kim, et S. S. Kim, « Resistive gas sensors based on metal-oxide nanowires », *J. Appl. Phys.*, vol. 126, n° 24, p. 241102, déc. (2019), doi: 10.1063/1.5118805.
- [209] K. Li, Y. Wu, M. Chen, Q. Rong, Z. Zhu, Q. Liu et J. Zhang « High Methanol Gas-Sensing Performance of Sm₂O₃/ZnO/SmFeO₃ Microspheres Synthesized Via a Hydrothermal Method », *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 14, n° 1, p. 57, déc. (2019), doi: 10.1186/s11671-019-2890-5.
- [210] A. Kumar, « Performance analysis of Zinc oxide based alcohol sensors », vol. 4, n° 4, (2015).
- [211] M. Sun, Z. Li, Y. Gu, S. Wu, et X. Wang, « Room-temperature high-performance ammonia gas sensor based on hydroxyapatite film », *Mater. Res. Express*, vol. 6, n° 10, p. 106401, août (2019), doi: 10.1088/2053-1591/ab361b.
- [212] Dhariwal, N., Chahar, M., Kumar, V., & Thakur, O. P. (2023). Ethanol sensing materials and device using Co²⁺, Zn²⁺, Cr²⁺ doped α -Fe₂O₃ nano-particles with room temperature response/recovery. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 390, 134037. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.134037>
- [213] X Min, W Qin, X Zhang, J Fan, X Zhu, Y Zhu, X Wang, J Qiu, Y Wang, X Hu, M Wei, W Zhang An ultra-high sensitive ethanol sensor through amending surface-functionalized groups by novel acidic synthesis methods *Sensors and Actuators: B. Chemical* 347 (2021) 130654 <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130654>

- [214] Z Yuan, N Chu, F Meng *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2024 Yuan, Z., Chu, N., & Meng, F. (2024). Improvement in the performance of In₂O₃ ethanol sensor by perovskite-type LaFeO₃ modification and sensitivity mechanism analysis. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 406, 135415. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.135415>
- [215] N. Jayababu, M. Polaju, J. Shruthi, and M. V. R. Reddy, "Semi shield driven p-n heterostructures and their role in enhancing the room temperature ethanol gas sensing performance of NiO/SnO₂ nanocomposites," *Ceramics International*, vol. 45, no. 12, pp. 15134–15142, 2019.
- [216] J. Bai, C. Zhao, H. Gong et al., "Debye-length controlled gas sensing performances in NiO@ZnO p-n junctional coreshell nanotubes," *Journal of Physics D-Applied Physics*, vol. 52, no. 28, p. 285103, 2019.
- [217] Y. Chu, H. Liu, and S. Yan, "Preparation and gas sensing properties of SnO₂/NiO composite semiconductor 18 Journal of Sensors nanofibers," *Journal of Inorganic Materials*, vol. 36, no. 9, pp. 950–958, 2021
- [218] U. Din, M. Ul Haq, M. Sajid et al., "Development of highperformance sensor based on NiO/SnO₂heterostructures to study sensing properties towards various reducing gases," *Nanotechnology*, vol. 31, no. 39, p. 395502, 2020
- [219] B. Bhowmik et P. Bhattacharyya, « Highly stable low temperature alcohol sensor based on hydrothermally grown tetragonal titania nanorods », *RSC Adv.*, vol. 5, n° 100, p. 82159-82168, sept. (2015), doi: 10.1039/C5RA14518J.
- [220] S. Nalimova, I. E. Kononova, V. A. Moshnikov, D. Tz. Dimitrov, N. V. Kaneva, L. K. Krasteva, S. A. Syuleyman, A. S. Bojinova, K. I. Papazova, A. Ts. Georgieva « Investigation of the vapor-sensitive properties of zinc oxide layers by impedance spectroscopy », *Bulg. Chem. Commun.*, vol. 49, p. 121-126, mars (2017).
- [221] S. Kennour, « Effet de la technique et des conditions de synthèses de la composition (Na_{0.5}Bi_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃ sur les propriétés diélectriques et piézo-électriques. », thèse de doctorat de l'Université Mouloud MAMMERI Tizi-Ouzou, 2022
- [222] A. K. Pradhan, T. K. Nath, et S. Saha, « Impedance spectroscopy and electric modulus behavior of Molybdenum doped Cobalt–Zinc ferrite », *Mater. Res. Express*, vol. 4, n° 7, p. 076107, juill. (2017), doi: 10.1088/2053-1591/aa7c8c.
- [223] M. E. Achaby, « Nanocomposites graphène-polymère thermoplastique: Fabrication et étude des propriétés structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques », thèse de doctorat de l'Université Mohammed V-Agdal, Rabat, 2012.
- [224] H. Landari, « Nouvelle technique d'optimisation de la détection moléculaire à base d'un spectromètre microscope-FTIR », thèse de doctorat de l'Université de Lorraine, (2016).

Annexes

TECHNIQUES DE CARACTERISATION

L'utilisation de nombreuses méthodes physico-chimiques dans la caractérisation de nos matériaux était nécessaire dans cette étude nous donnons dans ce qui suit des rappelles sur le principe de fonctionnement de ces différentes technique.

1- Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie FTIR est une technique d'analyse qualitative non destructive, qui permet d'analyser les matériaux organiques et inorganiques. Son principe est basé sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé

Les molécules absorbent des radiations sous forme de paquets discrets d'énergie. Cette énergie provoque des mouvements électroniques ou mécaniques dans la molécule. Quand on soumet une molécule à une radiation infrarouge, la structure moléculaire se met à vibrer ceci a pour effet de modifier les distances interatomiques (vibrations d'élongation) et les angles de vibrations et de déformation. En spectroscopie infrarouge, on soumet un échantillon du composé à étudier à une radiation comprise entre 4000 cm^{-1} et 200 cm^{-1} . Lorsque la fréquence de cette radiation est égale à la fréquence de résonance de l'oscillateur harmonique de la liaison, il y absorption de l'énergie lumineuse et amplification des vibrations [223, 224].

Nos échantillons ont été analysés à l'aide d'un Spectromètre FTIR IRAffinity-1S



Figure-1- Spectromètre FTIR IRAffinity-1S

2-Spectroscopie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-Visible est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique et la longueur d'onde d'absorption maximale d'une substance chimique donnée, généralement en solution. Cette technique repose

ANNEXES

sur l'absorption d'une substance chimique du rayonnement électromagnétique dans la gamme de l'ultraviolet (185-400 nm) et du visible (400-700 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques. L'absorbance est fonction de la concentration du soluté comme le montre la loi de Beer– Lambert [224] :

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon C l$$

Nos échantillons ont été pesés à l'aide d'une balance de précision puis dispersés dans (5ml) d'éthanol sous agitation afin de dissoudre les grains de la poudre. La concentration des solutions utilisées pour les mesures d'absorbance est de 10 mol/l. Nos échantillons sont analysés en utilisant un Spectrophotomètre UV-1800 SHIMADZU.



Figure-2- Spectrophotomètre UV-1800 SHIMADZU

3-Microscopie électronique à balayage MEB

La microscopie électronique à balayage est principalement utilisée pour déterminer la morphologie des particules et estimer leurs tailles, mais aussi les éléments présents au sein de l'échantillon. 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 [131]. Nos échantillons ont été analysés en utilisant un appareil de marque Philips ESEM XL 30.



Figure -3 – microscopie électronique à balayage de marque Philips ESEM XL 30

4-Méthode de BET (Brunauer-Emmett-Teller)

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, PVC... 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, en relation avec sa pression, à la température d'ébullition de l'azote liquide et sous une pression atmosphérique normale [131]. Les résultats obtenus sont exploités selon l'équation établie par Brunauer, Emmet et Teller suivante:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0}$$

Avec :

- **P** et **P₀** : pression d'équilibre et la pression de vapeur saturante de l'adsorbat, respectivement
- **V** et **V_M** : sont respectivement : volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression *P* et 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 évaluée à l'aide de l'équation suivante:

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

- **δ** : Surface occupée par la molécule d'adsorbat : 1.62 nm² à 77 K pour l'azote

ANNEXES

- N : Nombre d'Avogadro
- V_m : Volume de la monocouche
- V_r : Volume occupée par une mole de gaz $22414 \text{ cm}^3 / \text{mol}$

L'appareil utilisé pour la mesure de la surface spécifique de nos échantillons est de marque Quanta chrome instrument piloté par un logiciel Nova Win.



Figure-4 Appareil BET de marque Quanta chrome

5-Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons-X (DRX) est une technique utilisée pour l'analyse quantitative et qualitative des matériaux cristallisés massifs sous forme de poudre ou aux échantillons massifs. Elle consiste à enregistrer les rayons diffractés par un échantillon en fonction de l'angle entre le rayonnement incident et l'échantillon [55].

Les diffractogrammes des matériaux existants sont répertoriés dans le fichier JCPDF. Le logiciel de dépouillement utilisé pour l'indexation des différentes raies est l'X'Pert HighScore. Les analyses par DRX ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre de marque Rigaku Mini Flex 600.

6- Spectroscopie d'impédance

Les mesures diélectriques sont effectuées à l'aide d'un impédancemètre de marque HP 4284A (20Hz-1MHz).

ANNEXES



Figure-5- impédencemètre de marque HP 4284A (20Hz-1MHz).