

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU.

FACULTE DES SCIENCES.

DEPARTEMENT DE CHIMIE.



Domaine : SCIENCES DE LA MATIERE.

Projet fin d'étude

En vue de l'obtention du diplôme de master en chimie

Spécialité : **CHIMIE PHYSIQUE**

Thème

*Élaboration d'un composite à base de $CeO_2-x\%LiF$:
caractérisation et application.*

Présenté par :

M^{lle} LEBAZ Hanane

Soutenu, le 30/09/2023, devant le Jury composé de :

M^r CHAOUCHI	Ahcène	Professeur	UMMTO	PRESIDENT
M^{me} AMAOUZ	Nouara	Professeur	UMMTO	ENCADREURE
M^{lle} KENNOUR	Sadia	MCB	UMMTO	CO-ENCADREUR
M^{me} SAIDI	Malika	MCB	UMMTO	EXAMINATRICE
M^{me} CHIKHAOUI	Imane	Doctorante	UMMTO	INVITEE

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

Je remercie Mr CHAOUCHI Ahcène, Directeur du Laboratoire LCAGC, de m'avoir offert l'opportunité de réaliser ce travail de mémoire de fin d'étude au sein de laboratoire de recherche LCAGC. Je le remercie aussi pour m'avoir honoré de sa présence en acceptant de présider le jury de ma soutenance.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Mme LAMRANI AMAOUZ Nouara, Professeur à la faculté des sciences de l'Université de MOULOUD Mammeri de Tizi-Ouzou qui fut la première à me faire découvrir le sujet. Je la remercie de m'avoir encadré, aidé et conseillé ainsi pour sa disponibilité et ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion.

Un grand merci pour Melle KENNOUR Sadia docteur à l'UMMTO, pour son accompagnement durant mon travail, ses conseils et ses critiques objectives qui m'ont permis de me remettre continuellement en question pour aller de l'avant.

Je remercie chaleureusement Mme SAIDI Malika, Maître de conférences à la faculté des Sciences à l'UMMTO, d'avoir accepté de juger mon travail.

Mes reconnaissances et mes remerciements vont aussi à Melle CHIKHAOUI Imane doctorante à l'UMMTO pour m'avoir dirigé tout au long de réalisation de ce travail ; ses orientations, ses encouragements et sa disponibilité constante m'ont été d'une précieuse aide.

Enfin je voudrais exprimer ma reconnaissance envers ma chère maman malgré que aucun mot n'est assez fort pour te remercier de m'avoir donné la vie, mes frères et toute ma famille.

Dédicaces

Chaleureusement je dédie ce modeste travail :

A ma très chère mère, qui représente pour moi l'exemple

Du sacrifice, et de l'honnêteté.

A mon père, symbole de patience et du courage.

A mes frères et mes sœurs.

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUES	
I.GENERALITES SUR LES CAPTEURS	3
I-1. Définition	3
I-2. Principaux composants d'un capteur	3
I-3. Performances des capteurs	4
II. CAPTEUR D'HUMIDITÉ	5
II-1. Principe de fonctionnement d'un capteur d'humidité	5
II-2. Types de capteurs d'humidité	6
II-3. La couche sensible d'un capteur d'humidité	6
III. CAPTEURS À BASE D'OXYDES MÉTALLIQUES	7
IV. OXYDE DE CÉRIUM	7
IV-1. Généralités	7
IV-2. Propriétés physiques	8
IV-3. Propriétés cristallographique	9
IV-4. Applications de CeO ₂	10
V. FLUORURE DE LITHIUM (LiF)	11
VI. METHODES DE SYNTHESE DES POWDERES D'OXYDES	12
VI-1 Synthèse par voie solide	12
VI-2. Synthèse par voie hydrothermale	12
VI-3. Synthèse par co-précipitation	12
VI-4. Synthèse par voie sol-gel	13
VII. OBJECTIF DE TRAVAIL	13
CHAPITRE II : SYNTHESES DES NANOPOUDRE DE CeO_{2-x}LiF ET TECHNIQUES DE CARACTIRISATION	
I. PROTOCOLE DE SYNTHESE DES POWDRES	14
I-1. Synthèse des poudres CeO ₂	14
I-1-a. Précurseurs utilisés	14
I-1-b. Mode opératoire	15
I-2. Conception du capteur	19
I-2-a. Préparation des structures	19
I-2-b. Dépôt de la couche sensible	19
I-3. Mesure des propriétés de détection de l'humidité	20
II.TECHNIQUES DE CARACTERISATION	21
II-1. Spectroscopie d'impédance électrique	21

II-2. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	22
II-3. La spectroscopie Raman.....	22
II-4. Diffraction des rayons X (DRX)	22
II-5. Microscopie électronique à balayage (MEB)	24
III. CONCLUSION	24

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

I. CARACTÉRISATIONS STRUCTURALES	25
I-1. Caractérisation par spectroscopie Infra-Rouge (FTIR)	25
I-2. Caractérisation par spectroscopie Raman	26
I-3. Analyse structurale par diffraction aux rayons	27
II. CARACTÉRISATIONS TEXTURALE	29
II-1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)	29
III. CARACTERISATION ELECTRIQUES PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEANCE	30
III-1. Variation de la capacité en fonction de la fréquence à différents taux d'humidité	30
III-2. Variations de la capacité en fonction d'humidité relative à différentes fréquences	31
III-3. Variations de la capacité en fonction d'Humidité Relative à 500 Hz	32
III-4. Sensibilité en fonction d'Humidité Relative pour les différents capteurs à 500 Hz	34
IV. CONCLUSION	35
CONCLUSION GENERALE	36

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Introduction générale

L'eau est une substance vitale qui imprègne tous les aspects de notre planète, de la nature à la technologie. L'humidité, ou la présence d'eau sous forme de vapeur ou de liquide, est une variable omniprésente qui influence notre environnement, notre confort et nos processus industriels. La détection et le contrôle de l'humidité de l'environnement sont importantes dans notre vie quotidienne particulièrement pour le stockage des marchandises, le contrôle des procédés industriels, ainsi que ses effets néfastes sur notre environnement, notre santé et notre économie [1]. La surveillance de l'humidité repose de plus en plus sur des technologies avancées, notamment les capteurs, qui nous permettent de recueillir des données précises et en temps réel [2]. Pour mieux comprendre et gérer ces paramètres cruciaux.

Les capteurs d'humidité, sont conçus pour mesurer avec précision la teneur en eau dans l'air, les matériaux et les organismes. Ils sont devenus des outils indispensables dans divers domaines, de la météorologie à l'agriculture et l'industrie en passant par la surveillance de la qualité de l'air intérieur.

À cet effet, ces dernières décennies, de nombreux efforts de recherches scientifiques et technologiques ont été déployés dans le domaine des capteurs d'humidité. Leur conception et l'amélioration des performances de leurs couches sensibles sont devenues l'un des domaines de recherche les plus actifs ; en termes de sensibilité élevée, la réponse linéaire et la vitesse de réponse rapide [3]. Le développement de nouveaux matériaux à haute capacité de détection se poursuit avec un taux élevé. Plusieurs matériaux ont récemment été développés pour fabriquer la partie sensible des capteurs d'humidité, tels que les matériaux polymères organiques, les matériaux céramiques et les oxydes métalliques. [4, 5, 6].

Parmi les matériaux candidats utilisés dans les capteurs d'humidité, l'oxyde de cérium (CeO_2) est un oxyde métallique semi-conducteur qui présente de nouvelles opportunités pour améliorer les propriétés et les performances de ces capteurs.

Le cérium est un élément chimique appartenant aux métaux des terres rares « légers ». Il est important sur le plan technologique en raison de ses nombreuses applications, telles que les catalyseurs et les capteurs d'oxygène [7,8]. En présence d'oxygène, le cérium est instable et s'oxyde rapidement, donnant les oxydes Ce(III) (CeO) et Ce(IV) (CeO_2). La forme oxyde la plus stable est le CeO_2 . En raison de sa bonne réponse à l'humidité, l'oxyde de cérium (CeO_2)

est utilisé dans la fabrication des couches sensibles, notamment des capteurs d'humidité à base de nanofils de CeO_2 [9]. Ces capteurs offrent une sensibilité élevée, une réponse linéaire et une vitesse de réponse rapide, ce qui les rend adaptés à une variété d'applications dans les domaines industriels, médicaux et de confort humain.

Aujourd'hui, l'élaboration de nanomatériaux et de nanocomposites est en fort développement et fait l'objet d'une recherche intensive. Elle permet la plupart du temps, d'améliorer certaines propriétés mais également d'apporter des propriétés nouvelles.

L'objectif de cette étude est l'amélioration des performances de détection d'humidité des nanoparticules de CeO_2 par l'ajout le fluorure de lithium sous forme composite. Pour cela, nous avons procédé d'abord à la synthèse des nanoparticules de CeO_2 par la méthode sol-gel, ensuite à l'élaboration du nano composite CeO_2 - x%LiF par l'incorporation le fluorure de lithium dans la poudre de CeO_2 par la méthode hydrothermale.

Notre mémoire est subdivisé en trois chapitres.

❖ Le premier chapitre est une synthèse bibliographique.

Il aborde en premier lieu l'humidité et les capteurs ; nous présentons une revue des propriétés de l'humidité et des différents types de capteurs utilisés pour la détection et la surveillance de l'humidité. Puis une description des matériaux étudiés et enfin les différentes méthodes de synthèse des matériaux.

❖ Le deuxième chapitre sera divisé en deux parties principales :

Dans la première partie, nous détaillerons les procédés de synthèse des nanoparticules de CeO_2 . Ensuite, nous aborderons la synthèse du composite CeO_2 -LiF. Dans la seconde partie, nous décrirons les différentes techniques physico-chimiques utilisées dans la caractérisation des nanopoudres synthétisées. Ces techniques comprennent les caractérisations structurales par DRX, FTIR et Raman, texturale par MEB et les caractérisations électriques par spectroscopie d'impédance électrique. Nous expliquerons également la méthode de conception des capteurs d'humidité à base de CeO_2 .

❖ Enfin le troisième chapitre sera dédié à la discussion et l'interprétation des résultats obtenus des différentes analyses effectuées sur les poudres élaborées.

❖ On termine notre travail par une conclusion générale et des perspectives.

CHAPITRE I

Synthèse bibliographique

Dans ce chapitre, nous donnerons un aperçu sur les capteurs de manière générale et les capteurs d'humidité en particulier et les capteurs à base d'oxyde métallique. Nous présentons l'oxyde métallique CeO_2 constituant la couche sensible, ses propriétés et ses différentes applications suivi de quelques notions sur le fluorure de lithium (LiF). En dernier, nous citons les différentes méthodes de synthèse des oxydes métalliques.

I. GENERALITES SUR LES CAPTEURS

Les capteurs sont des composants fondamentaux de notre monde moderne, jouant un rôle clé dans la collecte de données, la surveillance, le contrôle et la prise de décision dans une grande variété de domaines. Ils sont omniprésents dans notre vie quotidienne, même si nous ne les remarquons souvent pas.

I-1. Définition

Un capteur est un dispositif qui détecte ou mesure une grandeur physique et la convertit en une forme utilisable, généralement un signal électrique, une tension ou un courant. Ces grandeurs physiques peuvent être très diverses, allant de la température, de la pression et de la lumière à des paramètres plus spécialisés tels que la concentration d'un gaz spécifique ou la présence d'une substance chimique particulière [10] (figure I-1).

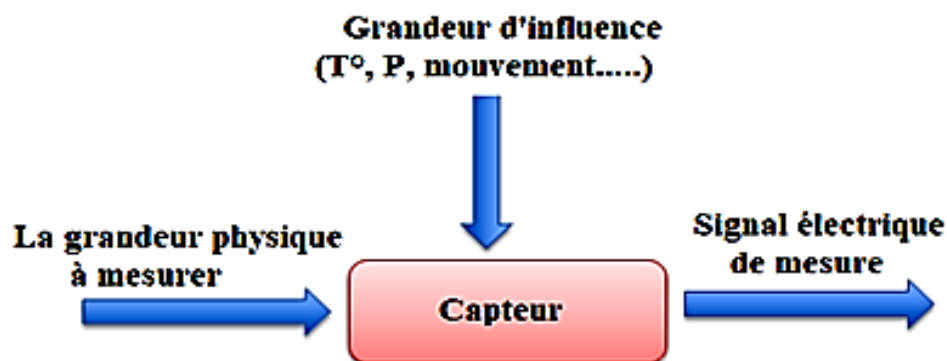


Figure I-1 : Schéma synoptique d'un capteur.

I-2. Principaux composants d'un capteur

La majorité des capteurs sont composés de 3 parties, chacune ayant un rôle bien défini [11] (figure I-2) :

- **Corps d'épreuve** : C'est un élément qui réagit sélectivement aux variations de la grandeur à mesurer. Son rôle est de transformer cette grandeur en une autre grandeur physique dite mesurable.
- **Transducteur** : C'est un élément lié au corps d'épreuve traduisant ses réactions en une grandeur électrique exploitable.
- **Système de conditionnement** : Son rôle est d'amplifier et de faire un traitement sur le signal électrique.

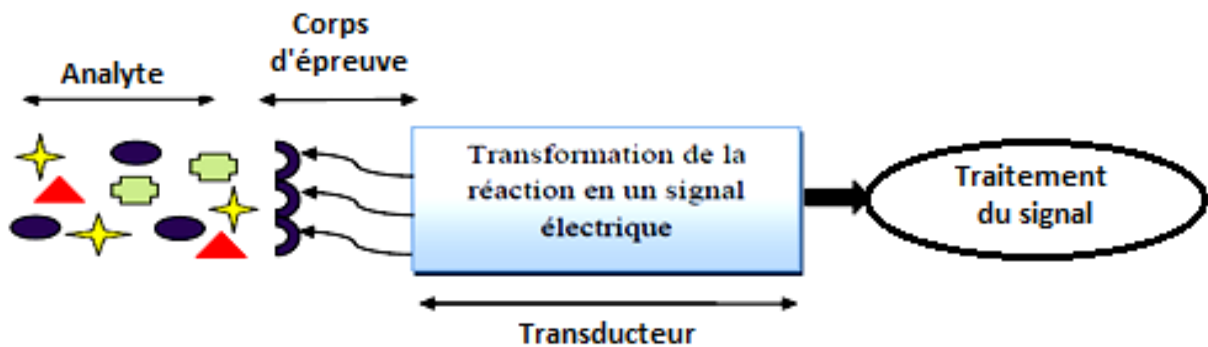


Figure I-2 : Structure d'un capteur.

I-3. Performances des capteurs

Les principales caractéristiques des capteurs sont :

- **La réponse d'humidité (La sensibilité)** : c'est la variation de la capacité (C_p) ou l'impédance (Z) par rapport aux valeurs de l'humidité relative.
- **La limite de la sensibilité** : c'est la concentration maximale détectée en humidité.
- **La répétabilité** : appelée aussi la sensibilité à long terme. Elle exprime la mesure de l'impédance (Z) du film exposé à une humidité relative de la plus petite à la plus grande.
- **La réversibilité** : définit la capacité du capteur à revenir à son état initial lorsqu'on supprime l'excitation gazeuse.
- **Le temps de récupération** : c'est le temps requis pour revenir à la valeur de base du signal.
- **Le temps de recouvrement** : c'est le temps pris par le film pour réaliser 90 % de sa variation totale de capacité (ou l'impédance).
- **L'hystérésis** : c'est la propriété d'un film où le cycle d'adsorption suit ou pas celui de désorption.

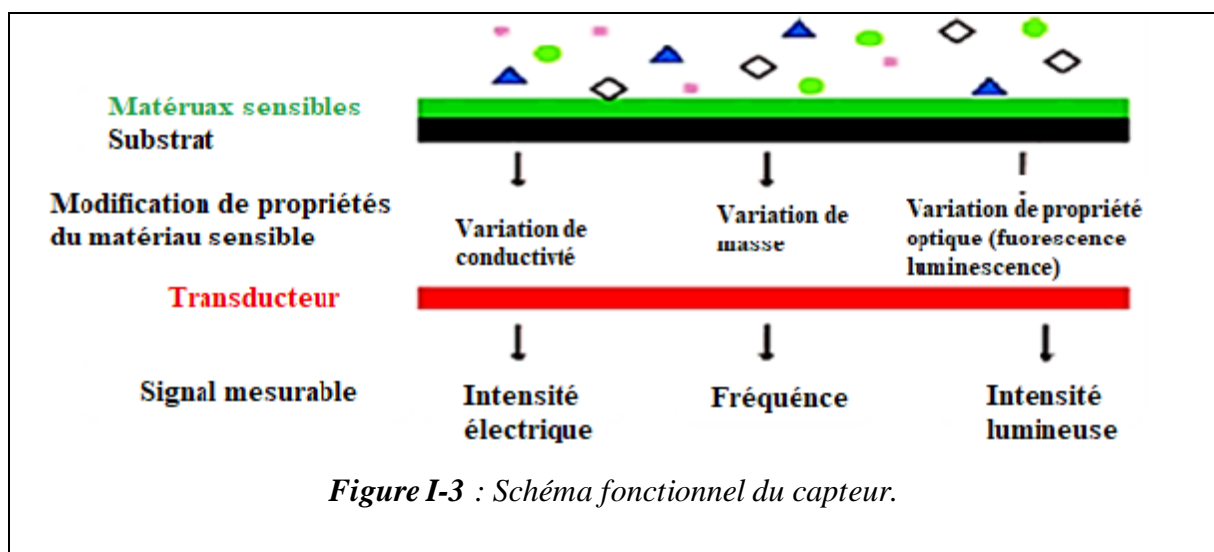
II. CAPTEUR D'HUMIDITÉ

L'humidité est un paramètre aussi important que la pression ou la température, elle exprime la présence d'un mélange d'air sec et de vapeur d'eau dans l'air ambiant. Elle affecte les caractéristiques électriques des matériaux et influe sur le fonctionnement des systèmes. En raison de la distribution asymétrique des charges électriques de l'eau (vapeur d'eau), les molécules d'eau sont facilement adsorbées sous forme de couche mono ou multimoléculaire.

Il existe différentes méthodes pour mesurer l'humidité. Elle se base sur le changement de diverses propriétés mécanique, électrique, optiques et chimiques des matériaux en présence d'eau ou de vapeur d'eau [12]. Chacune de ces méthodes a ses avantages et ses limites, et le choix de la méthode dépend des exigences spécifiques de l'application, de la précision nécessaire et de l'environnement dans lequel la mesure est effectuée. Parmi les méthodes couramment utilisées pour mesurer l'humidité, on trouve : la méthode basée sur le changement de la capacité et de l'impédance d'un matériau sensible.

II-1. Principe de fonctionnement d'un capteur d'humidité

Les capteurs d'humidité ont pratiquement tous le même principe de base : sur un substrat est déposée une couche de matériau actif qui interagit avec l'humidité de l'air, ce qui entraîne la modification d'une propriété physique de cet ensemble « *substrat-couche active* ». La propriété ainsi modifiée peut être électrique (variation de l'impédance électrique ou la capacité), thermique (température) ou massique (variation de la masse d'une couche sensible), ou optique (variation de l'intensité lumineuse) [13].



II-2. Types de capteurs d'humidité

Suivant la variation des propriétés électriques des capteurs d'humidité en fonction des molécules d'eau, nous pouvons distinguer plusieurs types de capteurs : hygrométriques, gravimétriques, optiques, capacitifs ou résistifs ; ces derniers sont les plus utilisés [14].

➤ Les capteurs résistifs

Parmi les différents types de capteurs d'humidité développés, les capteurs résistifs ont reçu beaucoup d'attention à cause de leurs avantages tels que : la sensibilité élevée, la réponse rapide, la préparation facile et le faible coût. Son principe est basé sur le changement d'impédance de la couche sensible (céramiques, polymères ou électrolyte) après l'adsorption de l'humidité.

➤ Capteurs capacitifs

Le principe de détection de ce type de capteurs, est basé sur la variation de la constante diélectrique d'une couche sensible exposée à un changement du taux d'humidité. La permittivité varie avec l'adsorption des molécules d'eau sur cette couche. Cette variation de la constante diélectrique ou permittivité induit une variation de la capacité qui est directement mesurable [15].

II-3. La couche sensible d'un capteur d'humidité

Les couches sensibles doivent être hydrophiles et hydrophobes au même temps, insolubles dans l'eau, capables d'adsorber les molécules d'eau sous forme de vapeur avec une désorption rapide, et doivent être chimiquement et thermiquement stables. Toutes ces propriétés permettent au capteur d'avoir une petite hystérésis et une sensibilité élevées. Ainsi ces dernières années, les chercheurs ont accentué leurs investigations dans le développement des nouvelles couches sensibles pour l'élaboration des capteurs d'humidité.

Parmi les matériaux utilisés comme couche sensible à l'humidité, on cite les oxydes métalliques, les polymères et les matériaux composites...etc.

III. CAPTEURS À BASE D'OXYDES MÉTALLIQUES

Les céramiques d'oxydes métalliques de types pérovskite tels que BaTiO_3 , AlSiO_3 ainsi que les céramiques hybrides [16, 17] sont utilisés en couches minces ou épaisses comme couche sensible dans les capteurs d'humidité. Ces matériaux présentent des propriétés importantes comme la résistance élevée à l'attaque chimique, la stabilité thermique, une bonne réversibilité, une haute résistance mécanique et une large plage de température de travail.

D'autre part les oxydes métalliques semi-conducteurs tels SnO_2 , ZnO , ZnO_2 [18, 19] sont très utilisés comme éléments de détection d'humidité dans les capteurs MO_x à cause de leur surface poreuse et leurs propriétés électriques. Ce type de capteurs cible la mesure de l'humidité qui déclenche des réactions avec les atomes d'oxygène de l'oxyde métallique grâce à la liaison H des molécules d'eau. Cette réaction entraînant une diminution de la barrière énergétique que doivent franchir les électrons aux joints de grains, elle provoque une diminution de la résistance électrique de la couche semi-conductrice.

Le présent travail porte précisément sur l'étude des propriétés de détection de l'humidité du capteur d'humidité à base de semi-conducteur CeO_2 (dioxyde de cérium).

IV. OXYDE DE CÉRIUM

IV-1. Généralités

Les terres rares sont un groupe de 17 éléments chimiques métalliques qui sont inclus dans le tableau périodique de Mendeleïev. Ils se composent de 15 lanthanides (lanthane, cérium, praséodyme, néodyme, prométhium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium et lutétium) et de deux autres éléments, le scandium et l'yttrium, qui sont inclus en raison à leurs propriétés chimiques similaires à celles des lanthanides [20].

Le cérium a été découvert en 1803 par Jöns Jakob Berzelius et Wilhelm Hisinger (Suède) et par Martin Heinrich Klaproth (Allemagne). Parmi les métaux rares, le cérium est le plus courant [21]. On le trouve dans divers minerais tels que le sable de monazite (CePO_4). Étant un agent réducteur fort, il a une forte tendance thermodynamique à se former à l'état oxydé. L'oxyde de cérium trouve également d'importantes applications industrielles telles que les catalyseurs, les

piles à combustible, les inhibiteurs de corrosion et les revêtements pour divers métaux et alliages métalliques [22].

Le cérium est un élément chimique appartenant à la famille des lanthanides, également appelés métaux des terres rares. Cet élément a été identifié comme l'un des éléments de terres rares "légers". Selon sa configuration électronique $[\text{Xe}] 4f^1 6s$, le cérium peut avoir deux états d'oxydation stables : +III et +IV. Il est thermodynamiquement instable en présence d'oxygène et s'oxyde rapidement avec la température et la pression partielle P_{O_2} pour donner les oxydes Ce(III) (CeO) et Ce(IV) (CeO₂). La forme oxyde la plus stable est CeO₂ [23]. Le tableau I-1 regroupe les principales caractéristiques de la cérine CeO₂.

Tableau I-1 : Principales caractéristiques du cérium [23]

Cérium (Ce)	Les valeurs
Numéro atomique	58 (groupe f : Lanthanides)
Configuration électronique	$[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$
Valence	3 et 4
Masse atomique	140,12 g/mole
Masse volumique	6,76 g/cm ³ à 20 °C
Électronégativité	1,12
Température de Fusion	1027 K
Température d'ébullition	3716 K
Densité	6,77 g.cm ⁻³
Potentiel standard	-2,48V (Ce ⁺³ /Ce) 1,74V (Ce ⁺⁴ /Ce ⁺³)
Structure cristallin	Cubique à face centrée
Indice de réfraction	2,1 visible/ 2,2 IR

IV-2. Propriétés physiques

La cérine pure est de couleur jaune pâle probablement due au transfert de charge Ce(IV) O(-II) [24]. Elle présente un désaccord de maille de 0,35 % avec le silicium et une largeur de bande interdite « E_g » d'environ 4,11 eV [25]. La valeur précise de l'énergie de bande interdite dans CeO₂ peut varier légèrement en fonction de la structure cristalline spécifique, de la préparation du matériau et d'autres facteurs. Cependant, dans la plupart des cas, elle se situe dans la plage « 3 à 4,5 eV » mais le calcul théorique donne une valeur de 6eV [26]. Son énergie de bande interdite joue un rôle essentiel dans la détermination de ces propriétés et de ses performances dans différentes applications. De plus, sa bonne épitaxie sur le silicium lui permet d'être

considéré comme un matériau prometteur pour des applications microélectronique dans l'avenir [27].

L'oxyde de cérium (CeO_2) est un composé de terre rare incontournable qui possède des propriétés uniques telles qu'une bonne résistance à la corrosion chimique, une non-toxicité, une oxydation facile, une mobilité ionique élevée, une grande stabilité et des vacances d'oxygène abondantes [28, 29, 30] d'où une capacité élevée de stockage de l'oxygène et la capacité d'adsorber et de libérer l'oxygène via la transformation entre Ce^{3+} et Ce^{4+} .

IV-3. Propriétés cristallographique

L'oxyde de cérium, appelé "cérine", cristallise dans une structure de type fluorine (CaF_2) appartenant au groupe d'espace cubique $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. Cette structure est caractérisée par des empilements cubiques face à face d'ions Ce^{4+} avec huit ions O^{2-} occupant toutes les positions tétraédriques (Fig. I-4). Ainsi, chaque réseau cubique a 4 modèles simples. Les paramètres de réseau de CeO_2 et CaF_2 soient très proches ($5,41$ et $5,46 \text{ \AA}$, respectivement) [23]. Quelques données cristallographiques [23] propres à la structure fluorine dans laquelle cristallise l'oxyde de cériums sont résumées dans le tableau I.3.

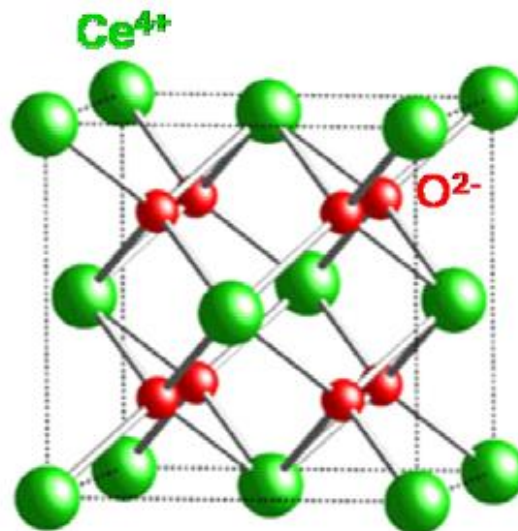


Figure I-4 : Schéma de la structure de type fluorine du CeO_2 [31]

Tableau I-2 : les propriétés cristallographiques de CeO₂ [23]

Les propriétés	Les données
Système cristallin	Cubique
Groupe spatial	Fm $\bar{3}$ m
Paramètre de maille (nm)	0,5411
Coordonnées atomiques	Ce (0,0,0) O (1/4, 1/4, 1/4) O (1/4, 3/4, 1/4)

IV-4. Applications de CeO₂

En raison de ses propriétés physiques et chimiques particulières, l'oxyde de cérium combine un large éventail d'applications, notamment en tant que catalyseur, électrolyte solide dans les piles à combustible. Ci-dessous, nous citons quelques applications possibles :

- Applications anticorrosion : Le cérium, élément de terre rare sous forme ionique (sel) ou oxyde, intéresse de plus en plus les chercheurs dans le domaine de la protection anticorrosion des surfaces métalliques, d'autant plus que les bains de chromate et de phosphate sont très toxiques. En effet, des études récentes montrent que les cations de cérium peuvent apporter une stabilité à la corrosion comparable aux chromates [32].

- Élimination de l'oxyde de soufre (SO) : L'oxyde de soufre, une substance hautement toxique dans l'atmosphère, est produite principalement par la combustion de carburant [33]. Il est impliqué dans la formation des pluies acides. Plusieurs travaux visant à trouver des moyens de réduire les oxydes de soufre en soufre élémentaire ont été rapportés. Un autre agent réducteur testé dans ce domaine est l'oxyde de cérium. En effet, grâce à un mécanisme d'oxydoréduction détaillé, M. Mohammed et al [34] montrent dans leurs travaux que CeO₂ agit comme un très bon précurseur pour favoriser la réduction en SO : soufre en présence de lacunes d'oxygène et de CO.

- Élimination des eaux usées et des déchets toxiques : La contamination de nos eaux par des métaux lourds et des déchets organiques a des effets néfastes à long terme sur la santé publique et l'environnement et a conduit au développement de nouvelles méthodes de traitement. Dans cet esprit, la science des capteurs et des catalyseurs a connu une croissance remarquable.

V. FLUORURE DE LITHIUM LiF

Le fluorure de lithium (LiF) est un composé inorganique qui appartient à la famille des halogénures de métaux alcalins. C'est un solide cristallin ionique blanc, très soluble dans l'eau et transparent aux rayons X et à lumière ultraviolette. Il est non toxique, chimiquement stable.

Le fluorure de lithium (LiF) a une structure cristalline typique d'un composé ionique. Il cristallise dans une structure cubique à faces centrées, également appelée structure cristalline de type halite (**Fig. I.4**) de paramètre de maille $4,027 \text{ \AA}$ [35]. Dans cette structure, les ions lithium (Li^+) et fluorure (F^-) sont arrangés de manière régulière et alternée pour former un réseau cristallin tridimensionnel.

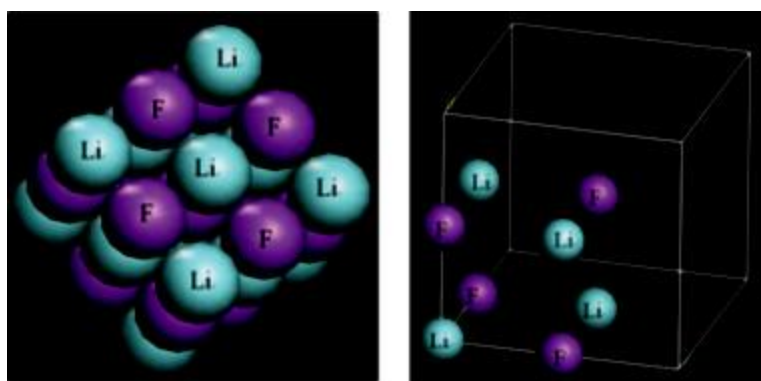


Figure I-5 : La structure CFC du LiF (à gauche) et sa maille unitaire (à droite [35]).

Le fluorure de lithium (LiF) a une largeur de la bande interdite qui dépend de sa structure cristalline. Elle est d'environ $12,6 \text{ eV}$ pour cubique à faces centrées [36]. Cette large bande interdite, fait de LiF un excellent matériau pour les appareils optiques et électroniques. La grande largeur de la bande interdite du LiF indique qu'il s'agit d'un isolant électrique. La constante diélectrique du fluorure de lithium (LiF) est d'environ $9,0$ à température ambiante [37]. Cette valeur indique la capacité du matériau à polariser en réponse à un champ électrique extérieur.

Grace à son point de fusion de 870°C , le LiF est très utilisé comme fondant dans la production de céramiques, telles que les émaux, les verres et les glaçures céramiques c

Le fluorure de lithium est un composé chimique polyvalent qui trouve des applications dans divers domaines de la science et de la technologie en raison de ses propriétés uniques. Parmi

ces applications citons : les batteries au lithium phosphore hexafluorure, la fabrication de lentilles et de fenêtres optiques, détecteurs de rayonnement et les réacteurs nucléaires...

VI. METHODE DE SYNTHÈSE DES POUDERES D'OXYDES

La maîtrise de la technique de synthèse des poudres d'oxydes et le dépôt des couches minces est très important dans le domaine des matériaux semi-conducteurs. En effet, les propriétés finales du composant élaboré dépendent de la pureté, de l'homogénéité et de la distribution granulométrique de la poudre et sa répartition sur le support. Il existe plusieurs méthodes de synthèse, citons ci-dessous quelques-unes.

VI-1 Synthèse par voie solide

Ce procédé est simple à mettre en œuvre et très utilisé dans l'industrie. Il consiste à faire réagir à hautes températures un mélange d'oxydes et/ou de carbonates des différentes espèces à introduire. Le mélange des espèces s'effectue en milieu alcoolique dans des bols en téflon à l'aide d'un broyeur en présence de billes de zircone, pour obtenir une poudre plus homogène. Après calcination à des hautes températures la poudre est broyée.

VI-2. Synthèse par voie hydrothermale

La synthèse hydrothermale est un processus de synthèse en phase liquide. Elle est caractérisée par un traitement thermique sous pression dans un autoclave contenant une solution aqueuse en présence d'oxyde ou d'hydroxyde. Typiquement la réaction se produit à une température voisine de 350 °C et à une pression à l'intérieur de l'autoclave qui peut atteindre 15 MPa. La synthèse hydrothermale des poudres d'oxydes possède des avantages principaux parmi eux : utilisations de précurseurs relativement moins coûteux.

VI-3. Synthèse par co-précipitation

La synthèse par co-précipitation est une méthode de synthèse de la chimie douce classique qui est développée dans l'industrie chimique. Son principe consiste à précipiter deux cations simultanément dans un milieu. Après précipitation sous formes d'oxalate ou hydroxyde le précipité subit des étapes de décantation, rinçage et filtration puis un lavage pour éliminer les impuretés organiques. Le précipité obtenu est séché puis calciné pour obtenir une phase

cristalline. Les principaux avantages de cette technique sont son faible coût, la diffusion des réactifs et une bonne homogénéité.

VI-4. Synthèse par voie sol-gel

Le procédé sol-gel, correspondant à l'abréviation « solution gélification », la technique sol gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques, et de composées hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Il permet de réaliser des couches minces constituées d'empilements de nanoparticules d'oxydes métalliques.

Le principe de base de cette technique est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques, le plus souvent à basses températures, d'où le terme de chimie « douce ». La transformation se fait par des réactions chimiques d'hydrolyses, de condensations et de polymérisations à basses températures. Le solide obtenu est un réseau tridimensionnel à viscosité infinie appelé gel. Le gel humide est généralement séché puis désaggloméré dans un mortier avant d'être calciné. La calcination ou le chauffage intense sert aussi à décomposer les groupes alcoxydes ou les carbonates et permet le réarrangement de la structure du solide et sa cristallisation.

VII. OBJECTIF DE TRAVAIL

Dans ce chapitre nous avons présenté, un état d'art sur les matériaux oxydes métalliques utilisés comme couche sensible d'un capteur d'humidité à base de $\text{CeO}_2\text{-x\%LiF}$ et les différentes méthodes de synthèse de matériaux.

CHAPITRE II

*Synthèse des nanopoudres de
CeO₂-x%LiF et techniques de
caractérisation*

Dans ce chapitre nous allons détailler les procédés de synthèse des poudres des nanoparticules de CeO₂ pures et les nano-composites CeO₂/LiF (fluorure de lithium) et nous avons présenté les différentes techniques de caractérisation utilisées pour étudier leurs propriétés.

I. PROTOCOLE DE SYNTHÈSE DES POUDRES

I-1. Synthèse des poudres CeO₂

I-1-a. Précurseurs utilisés

L'objectif de ce travail est de synthétiser des nanoparticules d'oxyde de cérium pures en utilisant le procédé sol-gel. Le procédé est couramment utilisé pour préparer les oxydes métalliques. Ce processus implique une série de réactions d'hydrolyse et de condensation qui se produisent simultanément à température ambiante. Les précurseurs utilisés pour la synthèse des poudres sont regroupés dans le tableau II-1.

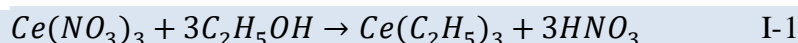
Tableau II-1 : Tableau récapitulatif des propriétés des précurseurs utilisés

Nom du composé	La formule chimique	Etat physique	Masse molaire (g/mole)	La pureté (%)
Nitrate de cérium	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	Solide	434,22	99
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	Liquide	46,07	99.5
L'acide nitrique	HNO ₃	Liquide	63.01	
L'eau distillée	H ₂ O	Liquide	18.01	99

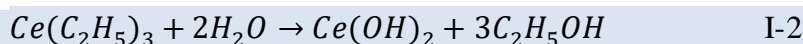
Les réactions

Les réactions suivantes ont été utilisées pour déterminer les masses des précurseurs utilisés :

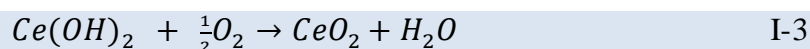
Etape 1 : hydrolyse



Etape 2 : condensation



Etape 3 : calcination



I-1-b. Mode opératoire

➤ Synthèse des nanoparticules CeO_2 pur

La poudre de nanoparticule (CeO_2) a été préparée par la voie sol-gel en utilisant les précurseurs suivants : Nitrate de cérium ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), Acide nitrique (HNO_3), Eau distillée (H_2O)

- Dans un bécher, une masse de 3.78g de Nitrate de cérium ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) est dissoute dans 15 ml d'éthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ avec agitation. Le mélange est laissé jusqu'à ce que la température atteigne 50°C .
- Après 30 minutes d'agitation à 50° , 2 ml d'acide nitrique (HNO_3) sont ajoutés à la solution comme catalyseur pour activer la réaction d'hydrolyse.
- Après 30 minutes d'agitation à 70°C , on ajoute 6 ml d'eau distillée (H_2O) et cela pour activer la réaction de condensation.
- Pour obtenir un gel, il est recommandé de chauffer à 75°C pendant environ une demi-heure tout en veillant à obtenir une couleur jaune pâle.
- Le gel formé est ensuite séché dans une étuve pendant 24 heures à une température de 100°C . Cette étape permet l'élimination de l'eau jusqu'à la formation d'un xérogel. Le xérogel obtenu est ensuite broyé dans un mortier pour obtenir des poudres pures. Les poudres obtenues sont calcinées. Nous avons choisi un cycle de calcination comprenant deux paliers. Le premier palier est maintenu à 250°C pendant une heure, suivi du deuxième palier à 500°C pendant deux heures.

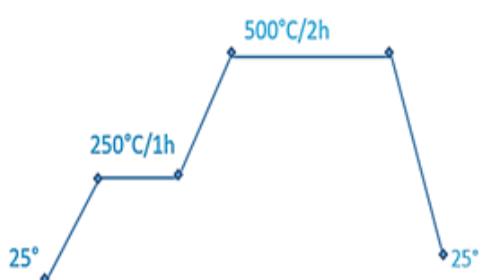


Figure II-1 : Cycle de calcination et le four et cycle de calcination

Les différentes étapes de synthèse de la poudre CeO_2 pure sont représentées dans l'organigramme suivant :

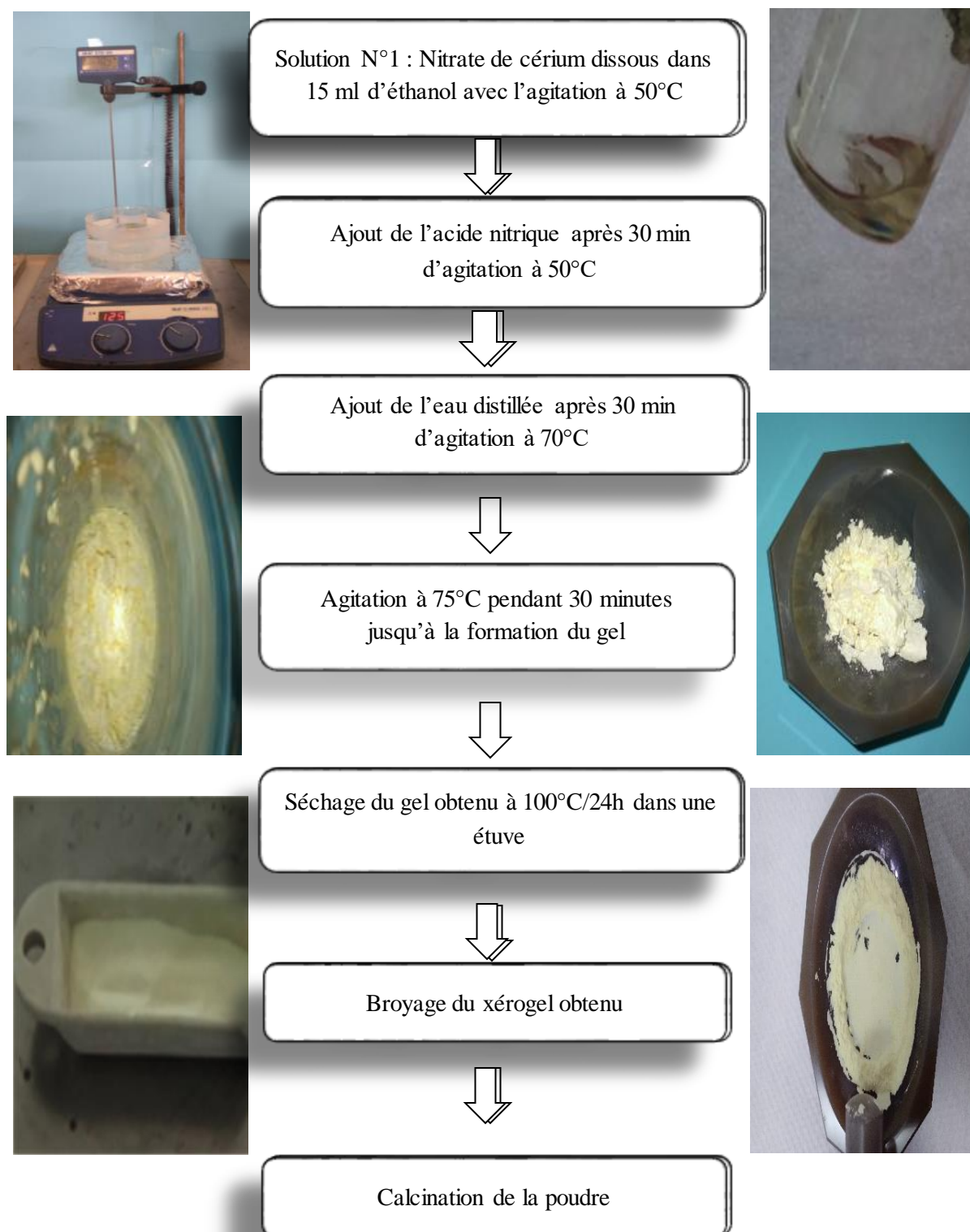


Figure II-2 : Organigramme de préparation de la poudre CeO_2 par voie Sol-Gel.

➤ Synthèse des nano-composites CeO_2

Les poudres du nano-composite $\text{CeO}_2\text{-x\%LiF}$ (fluorure de lithium), avec des concentrations de fluorures de lithium de $x=5\%$ et $x=10\%$ ont été synthétisées par la méthode hydrothermal. Pour la synthèse des poudres nano-composite, nous avons suivi les étapes suivantes :

- La solution N°1 : dans un bécher, une masse de 0,3 g d'oxyde de cérium CeO_2 pur est dissoute dans 30 ml d'eau distillée. Le mélange est agité pendant 5 minutes.
- La solution N°2 : Dans un bécher, une quantité de 0.015g pour 5% de LiF de fluorures de lithium est dissoute dans 10 ml d'eau distillée. Le mélange est ensuite agité de manière continue pendant une durée de 5 minutes afin d'assurer une dissolution homogène.
- Les deux solutions précédentes, à savoir la solution N°1 et la solution N°2, sont mélangées ensemble dans un flacon en téflon.
- Ensuite, le mélange est plongé dans un bain d'huile de silicone.
- Le mélange est agité à une température constante de 160°C pendant une période de 6 heures.
- Après les 6 heures d'agitation à 160°C , le mélange est prêt pour l'étape de séchage à 100°C afin d'obtenir les poudres finales du nano-composite $\text{CeO}_2\text{-x\%LiF}$.
- Les différentes étapes suivies sont schématisées dans l'organigramme ci-dessous (figure II-3).

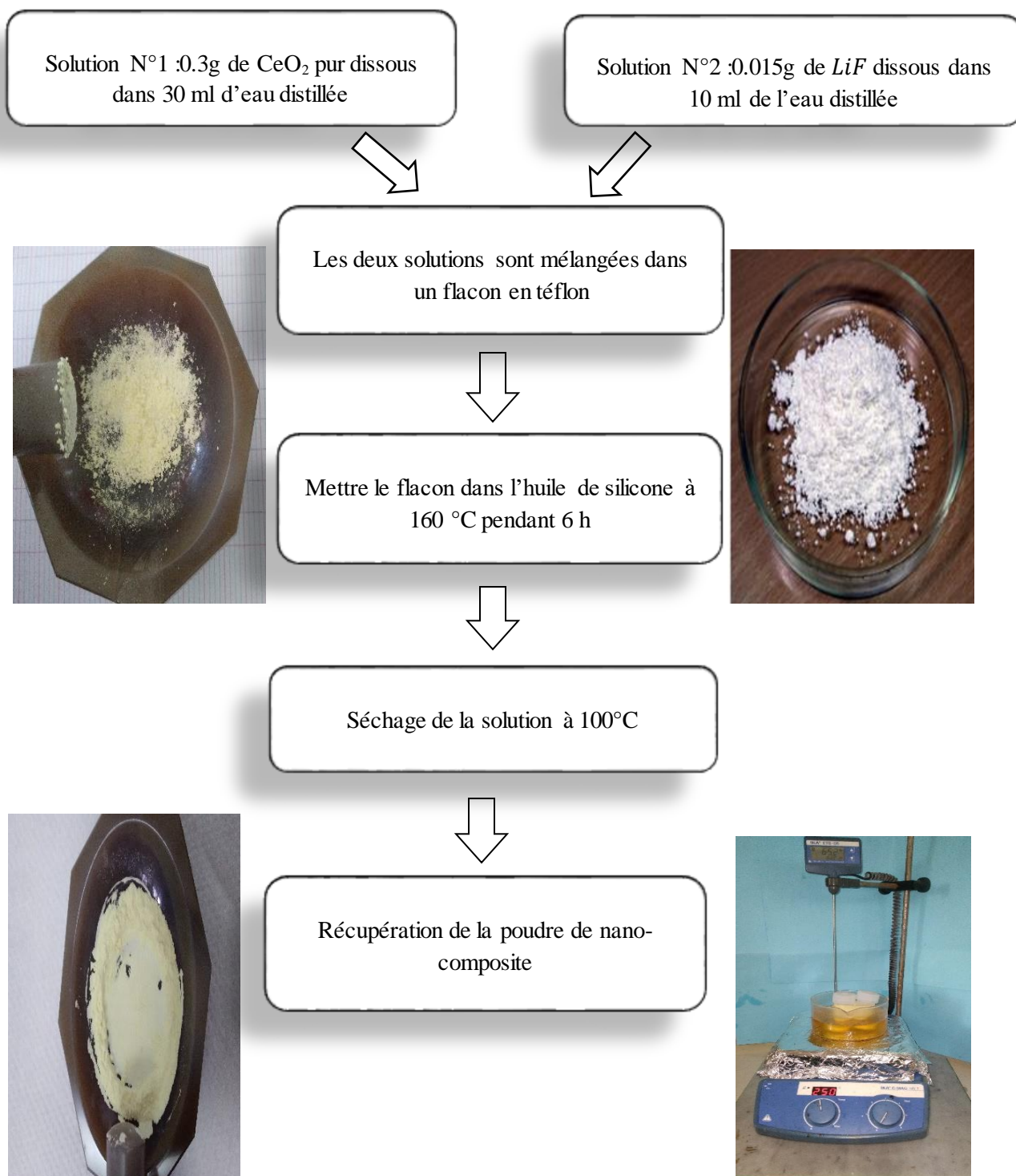


Figure II-3 : Organigramme de préparation de les composite $CeO_2-5\%LiF$ par voie hydrothermal.

I-2. Conception du capteur

La réalisation des capteurs d'humidité à base de CeO_2 a été réalisée par le dépôt d'une couche d'oxyde sur des structures électroniques de forme spirale (figure II.4).

I-2-a. Préparation des structures

Avant de déposer la couche d'oxyde, il est recommandé de nettoyer les structures pour éliminer les impuretés présentes à la surface et susceptibles d'interférer les mesures de la capacité ou de l'impédance.

Le nettoyage se fait selon les étapes suivantes :

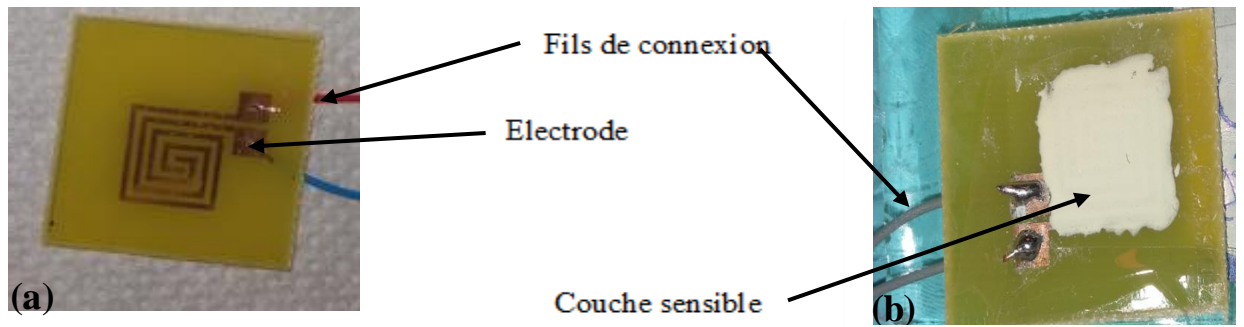
- D'abord, on rince les structures avec de l'eau distillée,
- Ensuite, on trempe les structures dans un béccher contenant de l'éthanol pendant 15 minutes pour dégraisser la surface,
- Enfin, on récupère les structures, puis on les laisse sécher à l'air libre.

I-2-b. Dépôt de la couche sensible

Les principales étapes de fabrication des capteurs d'humidité à base des poudres de CeO_2 (pure et nano-composite) sont :

- En 1er lieu, une masse de 0,05g de poudre est mélangée avec une goutte de l'alcool polyvinylique (PVA) pour former une solution homogène.
- Ensuite, cette solution est déposée par simple coulage sur une structure électronique propre.
- Enfin, le capteur obtenu est séché à $150^{\circ}C$ pendant 25 minutes, afin d'éliminer la matrice PVA et former un film polycristallin uniforme (couche fine sur la structure).

Les figures II.4 (a et b) montrent respectivement les photographies du capteur à blanc et du capteur recouvert de la couche sensible d'oxyde CeO_2 .

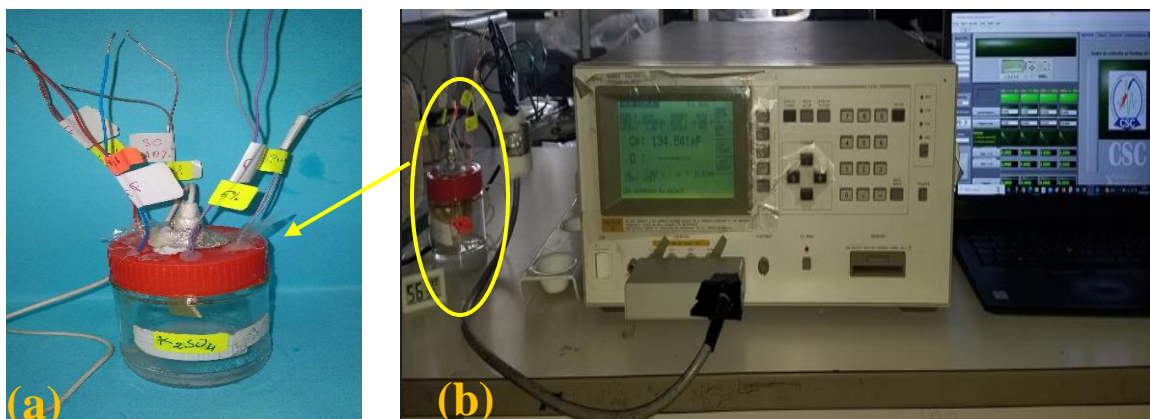


La figure II-4 : Structures électroniques sous forme spirale :
(a) avant dépôts et (b) structure recouverte de film d'oxyde CeO_2 .

I-3. Mesure des propriétés de détection de l'humidité

Les propriétés de détection de l'humidité des capteurs conçus à base de CeO_2 pure et nano-composite, sont mesurées à température ambiante. La tension appliquée est de 1 V pour la gamme de fréquence étudiée (500 Hz à 900 KHz). Les différents niveaux d'humidité relative sont produits à l'aide des solutions salines saturées placées dans des bouteilles hermétiques pendant 12 heures.

Le capteur est placé dans une cellule de mesures contenant une solution saline de taux d'humidité RH% défini. La cellule est connectée à l'impédance-mètre qui permet de suivre les variations de la capacité (Cp) et de l'impédance (Z) en fonction de RH% donnée par le thermohygromètre à différentes fréquences. La figure II.5 présente le dispositif de mesure de la capacité et de l'impédance.



La figure II-5 : Photographies (a) une cellule solution saline et (b) de l'appareil de mesure de mesure de la capacité

II. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Pour étudier les propriétés structurales, optiques et électriques des poudres de CeO₂ pures et nanocomposites, une série de caractérisations est nécessaire. Les techniques de caractérisation suivantes ont été utilisées dans ce travail.

II-1. Spectroscopie d'impédance électrique

La spectroscopie d'impédance est une technique d'analyse puissante. Elle est largement répandue dans différents secteurs de recherche tels que le génie électrique, l'électrochimie, la micro-électronique, l'industrie pharmaceutique, ...etc. Elle relie les résultats des mesures aux propriétés physiques et chimiques du matériau à travers une modélisation de la réponse en fréquence de l'échantillon, par des circuits électriques équivalents adaptés. Ces derniers sont composés de résistances et de condensateurs traduisant le caractère résistif ou capacitif du matériau. L'appareil utilisé est de type Impédance-mètre HP 4284A (20Hz-1MHz) (figure II.6).



Figure II-6 : Impédance-mètre de type HP 4284A (20Hz-1MHz).

La spectroscopie d'impédance consiste à mesurer l'impédance électrique Z et la capacité C_p en fonction des fréquences d'entrée. Dans cette étude la gamme des fréquences étudiée est de 100Hz à 1MHz. L'impédance peut être décrite comme une quantité composée d'une partie réelle (Z') et une partie imaginaire (Z''), telle que : $Z = Z'(\omega) + jZ''(\omega)$

Cette technique nous permet de tracer dans le plan, les variations de « $Z''(\omega)$ et $Z'(\omega)$ » pour différentes valeurs de la pulsation « ω ». Cette représentation est appelée diagramme de Naquist. Avec :

$\omega = 2\pi f$	ω : La pulsation
$Z' = Rs$	Z' : La partie réelle (Ω)
$Z'' = \frac{Rs}{\tan\delta}$	Z'' : la partie imaginaire (Ω)
$\tan\delta$: Les pertes diélectriques	Rs : Résistance en série (Ω).

II-2. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Le spectromètre infrarouge est utilisé pour analyser les modes de vibration spécifiques des liaisons chimiques dans un échantillon à l'aide du rayonnement infrarouge (l'étude de la façon dont les molécules absorbent le rayonnement infrarouge). Les bandes d'absorption observées dans le spectre fournissent des informations sur les groupements chimiques présents et permettent d'identifier le matériau étudié. Des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques aux liaisons chimiques sont excités par le rayonnement infrarouge situé entre 4000 et 400 cm⁻¹

Ce n'est pas toutes les vibrations qui sont absorbées, cela dépend de la géométrie de la molécule et plus précisément de sa symétrie. La position des bandes d'absorption dépend de la différence d'électronégativité des atomes et de leurs masses. Alors pour un matériau de composition chimique et de structure donnée, le spectre d'absorption comprend un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant de l'identifier.

II-3. La spectroscopie Raman

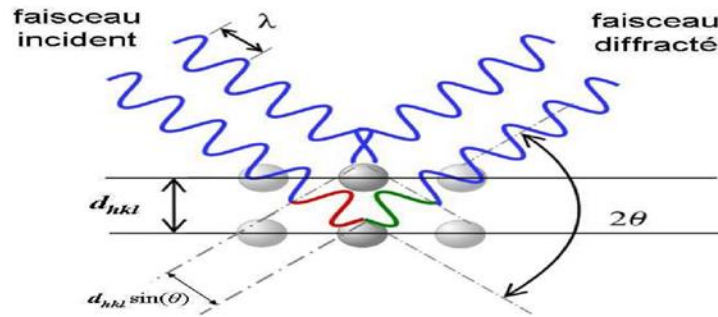
La spectroscopie Raman est une technique optique non destructive qui permet d'analyser rapidement une large gamme de matériaux, notamment les matériaux carbonés, et de recueillir un grand nombre de spectres en une seule mesure. Elle fournit des informations spécifiques sur les échantillons en fonction des modes de vibration fondamentaux des molécules. L'appareil utilisé est de type In Via spectrometer de Renishaw à l'aide d'un laser visible avec une longueur d'onde de 632.8 nm.

II-4. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode traditionnelle de caractérisation structurale des matériaux. Elle permet de déterminer l'arrangement atomique et les distances interatomiques

dans les réseaux cristallins et d'estimer la taille moyenne des domaines de diffraction cohérents ou cristallites.

Un faisceau incident de rayons X monochromatique irradie l'échantillon puis mesure l'intensité du faisceau diffracté par les plans réticulaires (hkl) du matériau étudié équidistants d'une distance « **d** ».



FigureII-8 : principe de la diffraction de rayons X par un réseau cristallin.

Lors de la diffraction des rayons X par un réseau cristallin la relation de Bragg est vérifiée [38].

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

Où :

θ : Angle incident entre le rayon et le plan de l'échantillon.

λ : Longueur d'onde du rayonnement.

n : Ordre de réflexion (entier).

d_{hkl} : Distance inter-réticulaire entre deux plans cristallographiques.

L'analyse du diagramme de diffraction en fonction de l'angle permet de déterminer la phase cristallographique du matériau et d'estimer la taille moyenne des cristallites « **ϵ** » par le calcul de la largeur à mi-hauteur « **H** » des pics de diffraction en appliquant la formule de Debye-Scherrer

$$\epsilon = \frac{k \cdot \lambda}{H \cdot \cos \theta}$$

ϵ : Taille moyenne des cristallites (Å) et **k** : Constante de Scherrer.

II-5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est principalement utilisée pour déterminer la morphologie des particules et estimer leurs tailles, ainsi que pour déterminer les éléments présents dans l'échantillon. Il dépend de l'interaction des électrons avec la matière.

Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à utiliser un faisceau d'électrons très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon. Ces derniers provoquent de nombreux phénomènes dans l'échantillon lors de la collision, tels que l'émission d'électrons secondaires, Auger, et l'émission de rayons X. Le microscope électronique à balayage utilisé est de type Philips XL30FEG.



Figure II.7 : Le microscope électronique à balayage utilisé est de type Philips XL30FEG.

III. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons décrit les procédés de synthèse des poudres d'oxyde CeO_2 pur et composites $\text{CeO}_2\text{-x}\%\text{LiF}$, les principales techniques de caractérisation utilisées dans notre étude et les différentes étapes de conception d'un capteur suivie de la technique de mesure des propriétés d'humidité.

Chapitre III

Résultats et discussions

Ce chapitre se divise en deux parties distinctes. La première section est consacrée à la présentation et l'analyse des résultats issus des caractérisations structurale et texturale réalisées à l'aide de techniques telles que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). La seconde partie du chapitre se concentre sur les résultats des caractérisations électriques, obtenues par la mesure de la réponse des différents capteurs exposés à divers niveaux d'humidité à température ambiante.

I. CARACTÉRISATIONS STRUCTURALES ET TEXTURALE

I-1. Caractérisation par spectroscopie Infra-Rouge (FTIR)

L'analyse infrarouge (IR) est une technique d'analyse spectroscopique qui permet d'identifier les liaisons chimiques d'un composé organique ou inorganique en mesurant l'absorption de la lumière infrarouge par l'échantillon. Les spectres IR de l'oxyde de cérium (CeO_2) avant et après la calcination et du composite CeO_2 -x%LiF.

➤ Spectres IR de l'oxyde de cérium (CeO_2).

Le spectre de la poudre de l'oxyde de cérium pur calcinée, présente des bandes d'absorption bien définies correspondant à différentes vibrations moléculaires. Le spectre d'adsorption présente deux pics à 3765 cm^{-1} et 1589 cm^{-1} qui peuvent être attribuées aux vibrations d'étirement des liaisons de groupements OH liés ; dues à l'humidité adsorbée à la surface des nanoparticules de CeO_2 [39]. Les bandes d'absorption observées entre 2361 et 2029 cm^{-1} peuvent être attribuées au CO_2 gazeux de l'atmosphère [40]. La présence de dioxyde de carbone peut être due aux conditions de préparation des poudres ou de mesure [41]. La bande IR située à 532 cm^{-1} est due aux modes vibrationnels d'étirement métal-oxygène Ce-O tandis que la large bande large au voisinage de 463 cm^{-1} est due à l'étirement de Ce=O. ce qui indique la formation de la liaison CeO dans CeO_2 [39,42]. Ces résultats doivent être confirmés par l'analyse spectroscopique Raman et diffraction X

➤ Spectres IR du composite CeO_2 -10%LiF

Le spectre IR présente les mêmes bandes d'absorption que celles observées sur la poudre de CeO_2 pur. Aucun changement remarquable n'a été observé après l'incorporation de fluorure de lithium dans la matrice CeO_2 . Les résultats de cette étude suggèrent que l'ajout de LiF n'a pas eu d'impact significatif sur les vibrations moléculaires de l'échantillon CeO_2 .

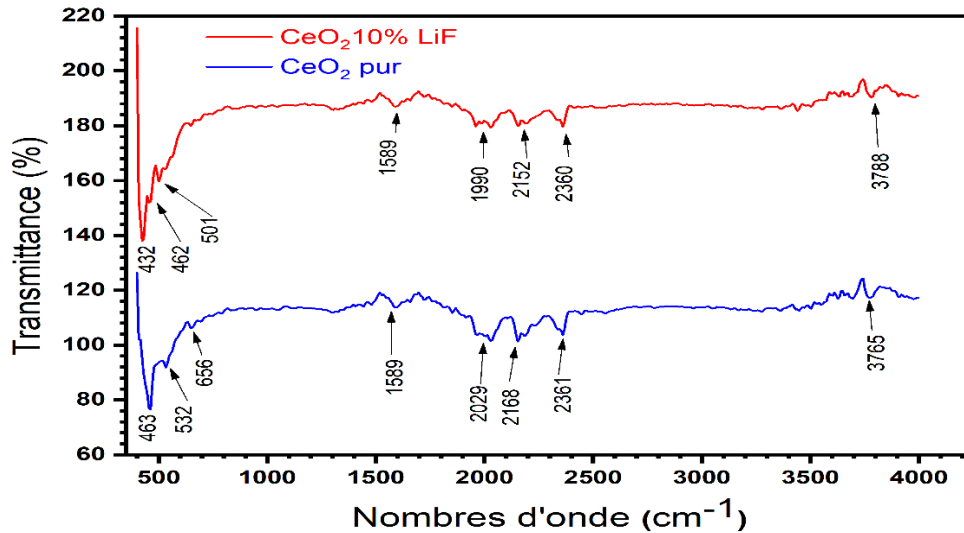


Figure III-1 : Les spectres FTIR de la poudre CeO_2 pur et le composite CeO_2 -10% LiF.

I-2. Caractérisation par spectroscopie Raman

Le figure 2 affichent l'analyse spectroscopiques Raman des échantillons de CeO_2 pur et composite à différents pourcentages de LiF.

D'après ces figures, on remarque que le spectre Raman de l'oxyde de cérium pur présente une seule bande située aux environ de 463 cm^{-1} . Cette bande correspond au mode F_2G de la structure de fluorite de CeO_2 , attribuée à la vibration symétrique des atomes d'oxygène autour du Ce^{+4} [43]. Sur les spectres Raman, des composites 5 et 10% de LiF, on distingue quatre bandes supplémentaires positionnées à 603, 825, 1172 et 1100 cm^{-1} respectivement. Les deux premières bandes sont observées par Sorokin, A. Vet col. [44] dans le spectre raman de LiF contenant des lacunes. Dont été déjà observées lors de l'ajout de LiF [44].

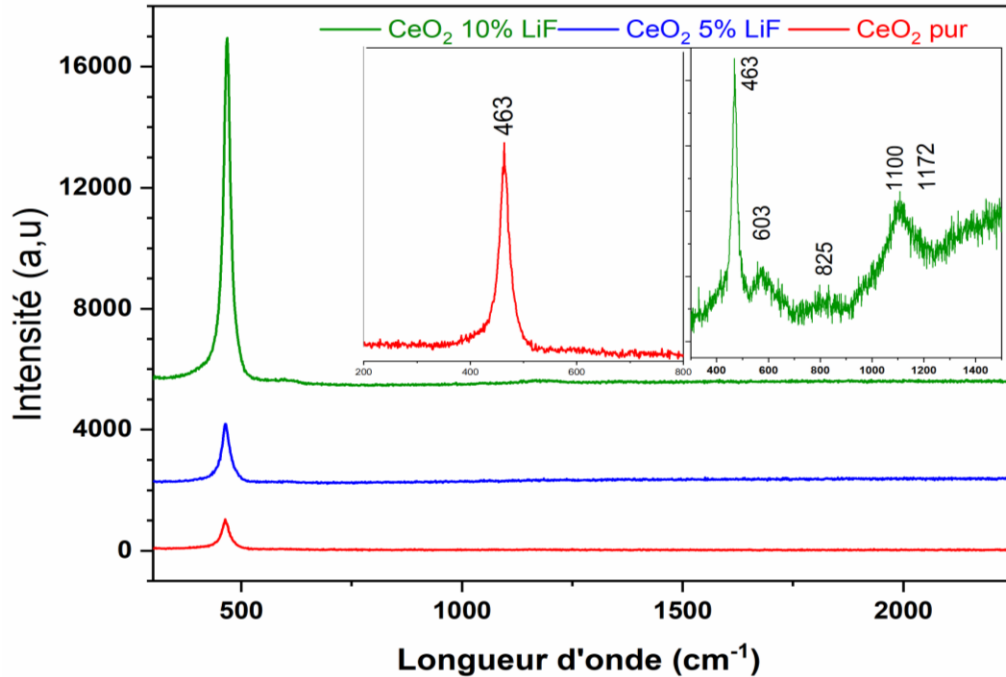


Figure III-2. : Les spectres RAMAN de la poudre CeO_2 pur et les composites CeO_2 -5% LiF et CeO_2 -10% LiF

I-3. Analyse structurale par diffraction aux rayons

Les profils de diffraction aux rayons X des poudres de CeO_2 -x%LiF sont représentés dans la figure III-3 Le diagramme de rayons X de l'oxyde de cérium pur montre des pics clairs et nets correspondant aux valeurs de 2θ égale à 29, 33, 48, 57, 70, 77 et 78. L'indexation de ces pics correspond respectivement, aux plans cristallins (111), (200), (220), (311), (400), (331) et (420) de la phase cubique du CeO_2 de structure fluorite [98-002-8709]. Cette observation indique que la poudre est de grande pureté, sans présence de phase secondaire [45]. Le paramètre de réseau calculé à partir de l'affinement Rietveld est $a = 5,383 \text{ \AA}$,

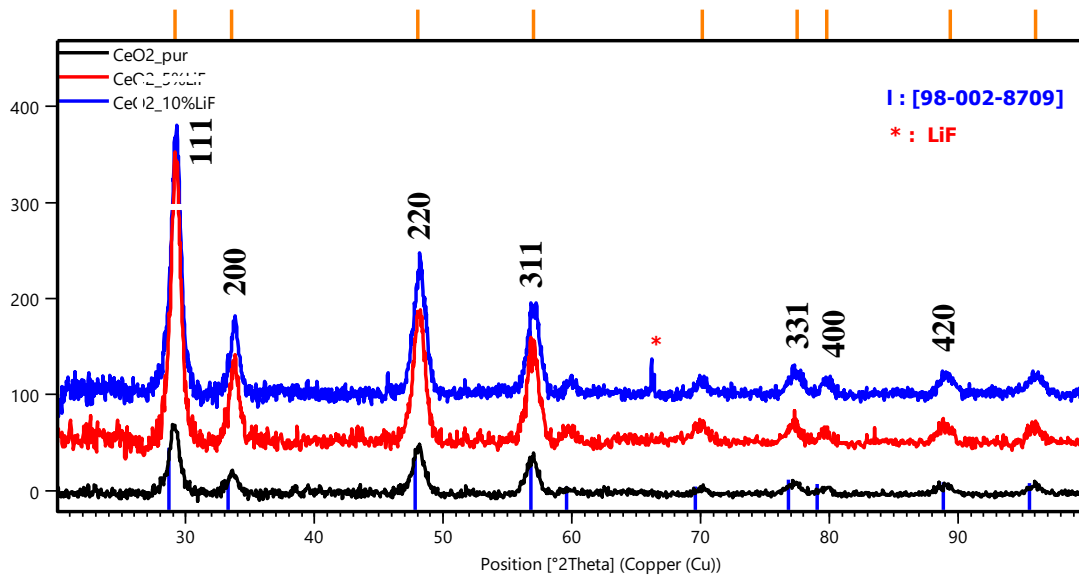


Figure III-3 : Diagrammes de diffraction des $\text{CeO}_2\text{-x\%LiF}$.

Les diffractogrammes X des composites schéma XRD montrent que l'incorporation de LiF dans la maille cristalline de CeO_2 ne change pas sa structure cristalline. Toute fois on remarque l'apparition d'un pic à 2θ égale à $66,347^\circ$, qui peut être attribué au LiF [47].

On remarque que des pics de diffraction des composites sont plus intenses comparés à ces de CeO_2 pur ; ceci est dû au traitement hydrothermal. À cet effet, un léger rétrécissement du paramètre de maille et une augmentation de la taille des cristallites sont enregistrés. Le tableau III.1 regroupe les paramètres de maille et les tailles de cristallites calculés.

Tableau III. 1 : Paramètres de maille et tailles des cristallites.

$\text{CeO}_2\text{-x\%LiF}$	Taille des cristallites (Å)	Paramètre de maille (Å)
0	69	5.3830
5	74	5.3798
10	159	5.3759

II. CARACTERISATION TEXTURALES

La caractérisation texturale a été réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les figures (III-4) montre les différents résultats obtenus par microscopie électronique à balayage des poudres de CeO_2 pur, CeO_2 -5% LiF et CeO_2 -10% LiF.

Toutes les poudres ont été dispersées dans de l'éthanol pendant 10 minutes sous ultrason, pour obtenir une bonne dispersion des grains, elles ont été ensuite déposées sur le scotch de carbone pour une observation au microscope.

L'image MEB obtenue à partir des nanoparticules de CeO_2 pur montre que la poudre est fortement agglomérée, (Fig. III-4-1). Nous remarquons que ces agglomérats sont formés à partir des petits grains nanométriques formant des amas sous forme d'agrégats poreux.

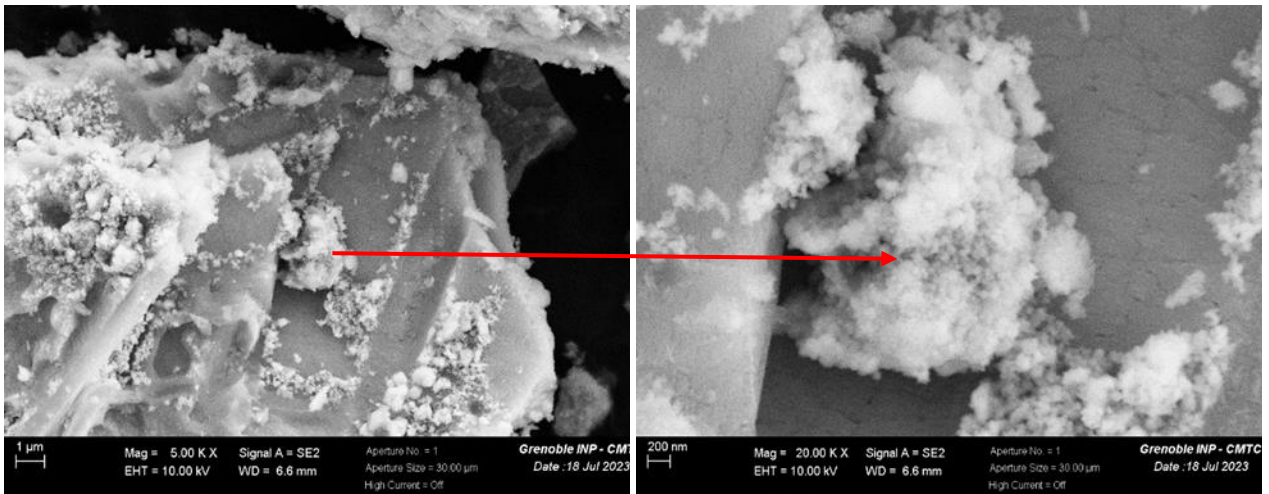


Figure III-4-1 : micrographies de MEB de poudre CeO_2 pur.

Les figures (III-4-2) et (III-4-3) représentent les micrographies MEB des nanoparticules de l'oxyde de cérium du composite CeO_2 -5% LiF et CeO_2 -10% LiF respectivement.

Ces figures mettent en évidence une forte agglomération des poudres du composite CeO_2 -5% LiF et CeO_2 -10% LiF entraînant la formation d'amas de grains de taille 1 µm. Sans la cartographie, il n'est pas possible de distinguer les grains car le LiF ne présente ni une morphologie ou même une nuance différente de celle du CeO_2 .

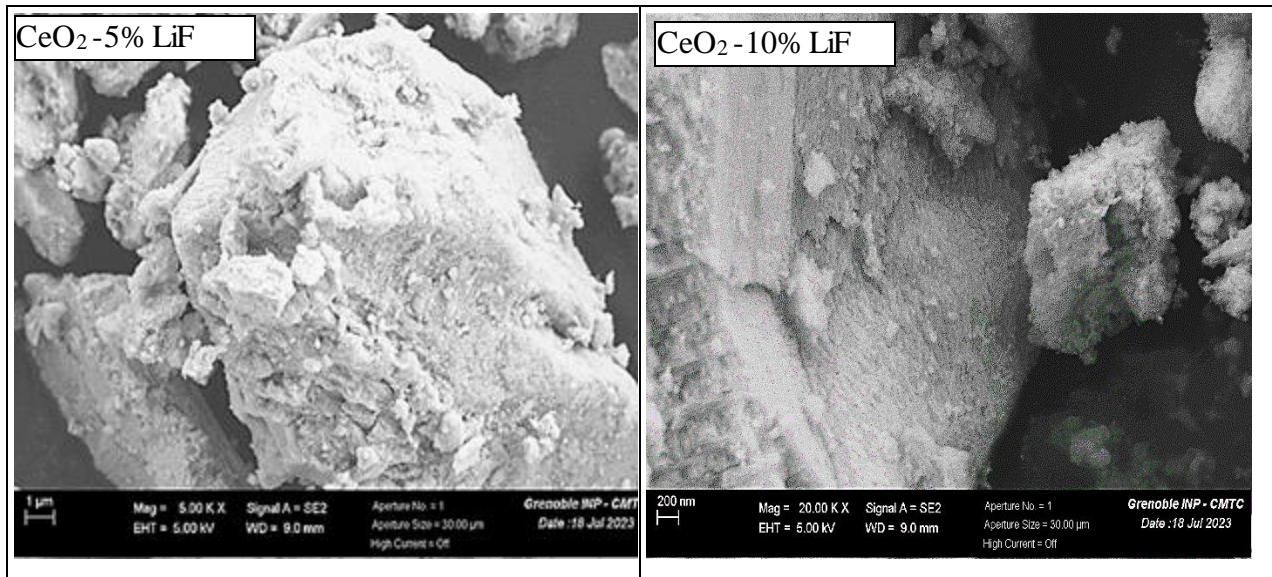


Figure (III-4-2) : Micrographies de MEB de poudre composites :CeO₂-x% LiF

III. CARACTERISATION ELECTRIQUES PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEANCE

III-1. Variation de la capacité en fonction de la fréquence à différents taux d'humidité

Pour mettre en évidence l'influence de la fréquence sur le comportement électrique des capteurs à base de CeO₂-x%LiF, nous avons tracé la variation de la capacité en fonction des fréquences appliquées (de 500 Hz à 900 KHz) avec des taux d'humidité variant de 10 à 90 %. Les résultats obtenus montrent des variations similaires pour les différentes couches sensibles pures et composites (Fig.III.5). La capacité diminue avec l'augmentation de la fréquence. Ce phénomène est souvent observé pour les capteurs à base d'oxyde métallique. La capacité tend vers une valeur stable dans le domaine des hautes fréquences (100 KHz-900 KHz) quel que soit le niveau d'humidité du milieu. Cela suggère que la capacité devient indépendante de l'humidité et dépend uniquement des propriétés électriques du matériau constituant le capteur. Cette observation peut être interprétée par le fait que la polarisation induite de la vapeur d'eau adsorbée à la surface des capteurs CeO₂ est difficile à maintenir stable en fonction du changement rapide du champ électrique à hautes fréquences. En conséquence, la capacité du capteur devient indépendante de l'humidité et ne dépend que des propriétés électriques du matériau constituant le capteur.

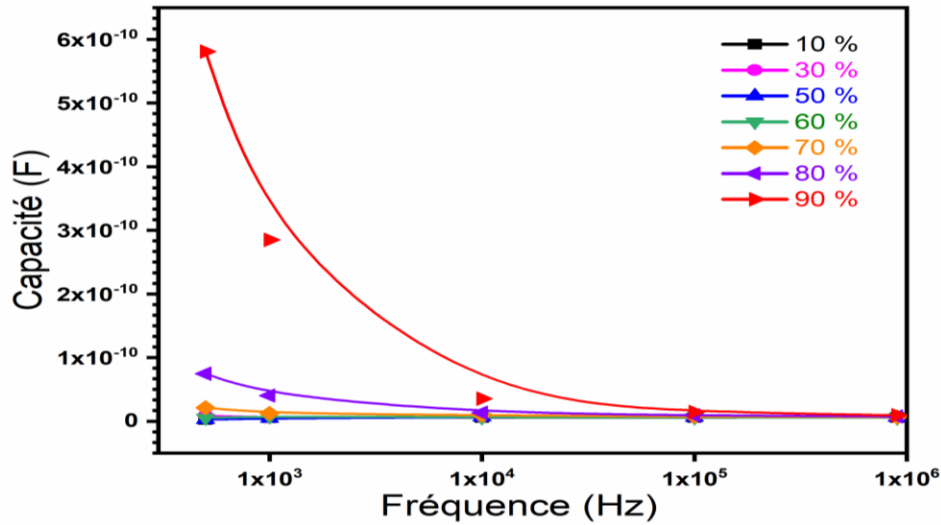


Figure III-5 : variation de la capacité en fonction de la fréquence à différents taux d'humidité relative (HR (%)) CeO₂5%LiF.

III-2. Variations de la capacité en fonction d'humidité relative à différentes fréquences

Les variations de la capacité en fonction de l'humidité relative des capteurs à base des nanoparticules CeO₂ pur et composites, à différentes fréquences, sont représentés dans les figures (III-6-a, b, c).

On constate que la variation de la capacité dans la plage de l'humidité considérée est d'autant plus importante à faibles fréquences. Cette variation est plus marquée à une fréquence de 500Hz, par conséquent cette fréquence a été adoptée comme fréquence de travail pour la suite de cette étude

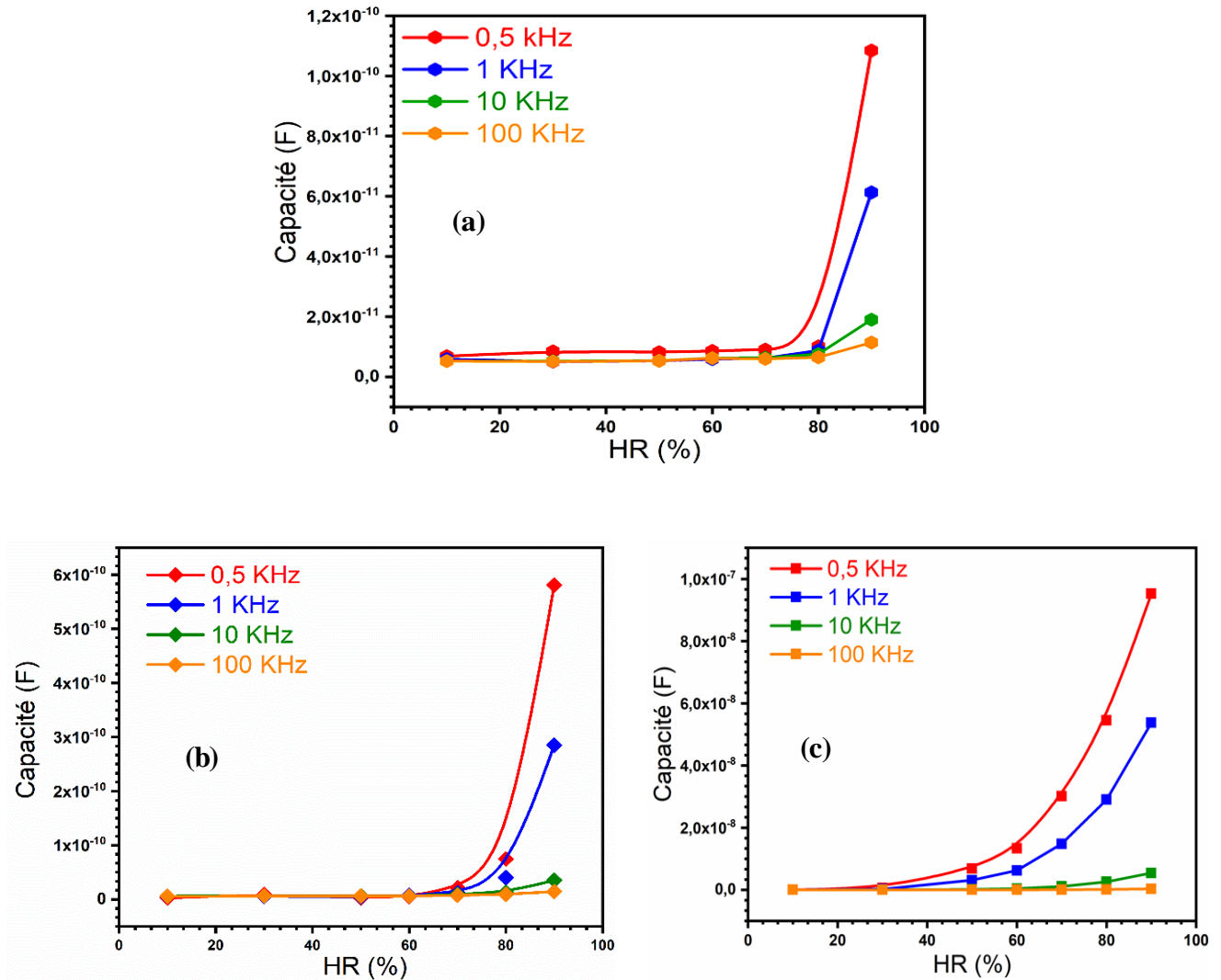


Figure III-6 : les variations de la capacité en fonction d'Humidité Relative à différentes fréquences :
 (a) CeO₂ pur , (b) CeO₂-5% LiF , (c) CeO₂-10% LiF.

III-3. Variations de la capacité en fonction d'Humidité Relative à 500 Hz.

Les variations de la capacité en fonction de l'humidité relative des capteurs à base des nanoparticules de CeO₂ pur et composite, à 500 Hz, sont représentés dans la figure (III-7).

Pour des taux d'humidité inférieurs à 30% de RH, les valeurs de la capacité sont quasiment stables ce qui indique absence de conduction. À partir de 35% de RH, les valeurs de la capacité augmentent avec le taux d'humidité relative en raison de l'adsorption des molécules d'eau à la surface. Le

capteur d'humidité à base de CeO_2 -10%LiF atteint la valeur maximale de la capacité à 90% RH, largement supérieur aux autres capteurs étudiés (CeO_2 -pur, CeO_2 -5%LiF).

La capacité reste stable jusqu'à ce qu'à 80% de RH pour le capteur à base de CeO_2 -pur, puis elle augmente légèrement pour atteindre une valeur de $(5,80 \cdot 10^{-10} \text{ F})$. En revanche, pour le CeO_2 -5%LiF la capacité commence à augmenter à partir de 65% de RH et atteint la valeur maximale de $6 \cdot 10^{-10} \text{ F}$ à 90% RH. L'ajout de fluorure de lithium augmente la conduction du matériau et améliore les propriétés de détection de l'humidité. En effet, l'ajout de 10%LiF entraîne une augmentation précoce de la capacité. Cette augmentation est enregistrée avant de 30% de RH et atteint une valeur maximale de $\approx 9,52 \cdot 10^{-8} \text{ F}$. En résumé, l'ajout de fluorure de lithium améliore les propriétés de détection de l'humidité en augmentant la conduction du matériau, ce qui permet au capteur d'humidité à base de CeO_2 -10%LiF d'atteindre la valeur maximale de la capacité à 90% RH, contrairement aux autres capteurs étudiés [46].

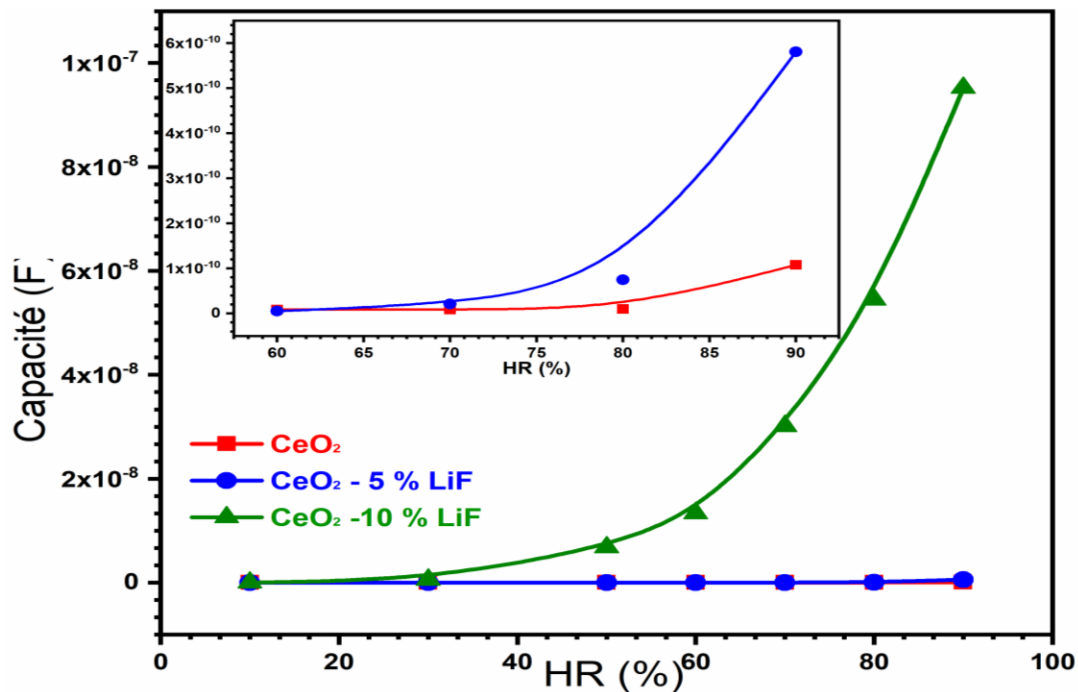


Figure III-7 : les variations de la capacité en fonction d'Humidité Relative à la fréquence 500 Hz.

III-4 : Sensibilité en fonction d'Humidité Relative pour les différents capteurs à 500 Hz.

La figure III-8 illustre les courbes de sensibilité des capteurs d'humidité à base de CeO₂-pur, CeO₂-5%LiF et CeO₂-10%LiF, en fonction de l'humidité relative à 100Hz. La sensibilité de couches sensibles est calculée à partir de la variation de leurs capacités selon la relation ci-dessous

$$S_{(\%)} = \frac{Cp_{RH} - Cp_{10}}{Cp_{10}} \times 100\% \quad \text{III-1}$$

Avec :

S (%) : la sensibilité du capteur elle est donnée en pourcentage

Cp_{RH} : la capacité du capteur au taux d'humidité X en en F

Cp_{10} : la capacité du capteur à 10% d'humidité en F

On observe que la sensibilité des capteurs augmente avec l'augmentation de l'humidité relative, ce qui est forcément dû à l'adsorption des molécules d'eau sur leurs surfaces. On remarque une réponse tardive à partir de 80% de RH pour le capteur à base de CeO₂ pur. Après l'ajout de LiF et la formation de composite on assiste à une augmentation de la sensibilité accompagnée d'une réponse rapide avec l'augmentation de taux de LiF dans le composite, cela peut être expliqué par l'augmentation de nombre de sites d'adsorption actifs après l'ajout de LiF ce qui induit une augmentation de nombre de molécules d'eau et engendre une forte réponse électrique.

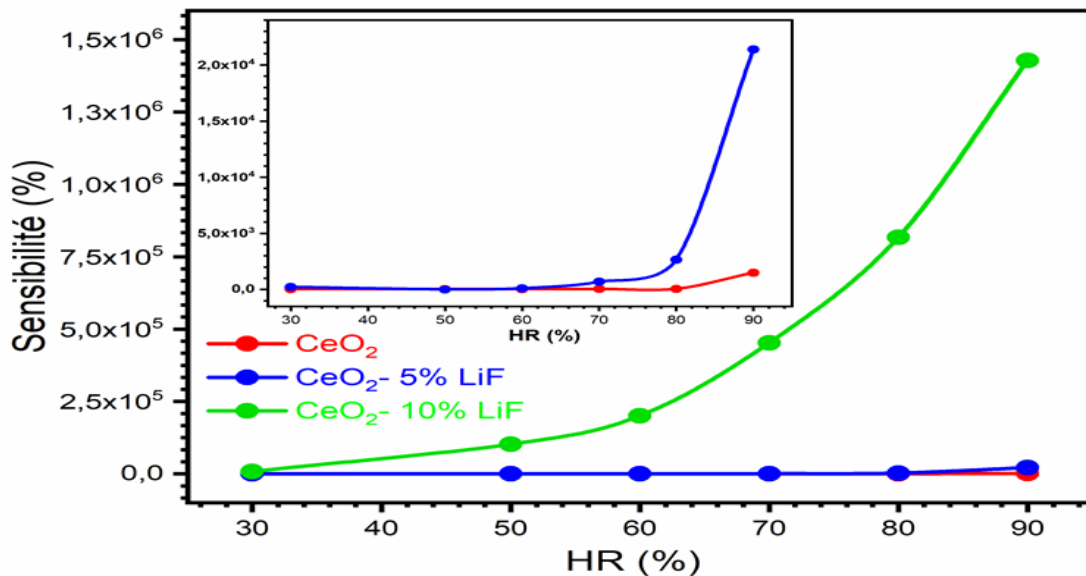


Figure III-8 : variation de la sensibilité en fonction d'Humidité Relative à différents capteurs à 500 Hz

IV. CONCLUSION

Dans cette étude nous avons procédé à une série de mesures électriques en fonction du taux d'humidité et la fréquence. Nous avons constaté que la capacité varie en fonction de l'humidité et de la fréquence. Dans ce chapitre nous avons mis en évidence l'effet de fluorure de lithium sur les propriétés électriques du matériau CeO_2 synthétisé par voie sol-gel.

D'après les résultats obtenus dans cette étude, on conclut que le fluorure de lithium a permis d'améliorer la sensibilité du capteur d'humidité à base de l'oxyde cérium. La meilleure sensibilité est obtenue pour le capteur à base de CeO_2 -10% LiF.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Dans ce travail de mémoire de fin d'étude, nous nous sommes intéressés à la synthèse des nanopoudres de CeO_2 et des nano-composites $\text{CeO}_2\text{-LiF}$.

L'objectif mené au cours de ce travail, nous avons élaboré des capteurs à base de nano-composites d'oxyde de cérium $\text{CeO}_2\text{-x}\%\text{LiF}$, destinés à la détection d'humidité.

Plusieurs étapes ont été entamées dans cette étude :

- ❖ La première étape a porté sur la synthèse des nano-poudres de CeO_2 pur par voie sol-gel et la synthèse des nano-composites $\text{CeO}_2\text{-x}\%\text{LiF}$ par la méthode hydrothermale.
- ❖ La deuxième étape a détaillé le procédé de conception des capteurs a abordé leur application en tant que capteurs d'humidité
- ❖ La deuxième étape a consisté à développer le processus de conception des capteurs et leur application en tant que dispositifs de détection de l'humidité
- ❖ La troisième étape a consisté en la caractérisation des poudres synthétisées du point de vue structural par diffraction X, Raman et Infra-rouge à transformée de Fourier et la caractérisation texturale, elle a été réalisée microscopie électronique à balayage, quant aux propriétés électriques de ces nanomatériaux, elles ont été étudiées en suivant la variation de leur capacité en fonction de l'humidité. Les mesures de la capacité ont été effectuées dans la plage des fréquences allant de 500 Hz à 900 kHz.

La caractérisation par spectroscopie IRTF a révélé plusieurs bandes d'absorption caractéristiques de l'oxyde de cérium pur. Deux bandes distinctes à 463 et 532 cm^{-1} ont été observées, caractéristiques des vibrations d'étirement de la liaison métal-oxygène de Ce-O. Cette observation pourrait confirmer la formation de la structure fluorine de CeO.

La spectroscopie RAMAN a permis de mettre en évidence la présence d'un pic caractéristique de la liaison Ce-O aux environs de 463 cm^{-1} , confirmant ainsi la présence de l'oxyde de cérium pur. De plus, l'apparition de trois nouvelles bandes aux environs de 603, 1100 et 1172 cm^{-1} a été observée sur le spectre des composites, elles sont attribuées aux groupements spécifiques du composite $\text{CeO}_2\text{-LiF}$.

L'analyse par la diffraction des rayons X a montré que le CeO_2 et le composite $\text{CeO}_2\text{-}\%\text{LiF}$ synthétisés se cristallisent dans une structure fluorine, sans présence de phase secondaire. La présence de LiF est confirmée par l'apparition du pic à $2\theta=66^\circ$.

Conclusion générale

Les clichés MEB ont révélé que les nanoparticules de CeO_2 pur obtenues par la méthode sol-gel se forment à partir de petits grains nanométriques qui forment des amas sous forme d'agrégats poreux.

Dans cette partie nous avons étudié le comportement électrique des poudres de CeO_2 pures et des composites CeO_2 -x% LiF vis-à-vis de l'humidité. Pour cela, des couches d'oxyde et de composite ont été déposées sur des structures électroniques en forme spirales. Les mesures de la capacité ont été effectuées à des taux d'humidités relatives allant de 10 à 90 % RH dans la gamme des fréquences allant de 500Hz à 900 KHz. La variation de la capacité en fonction de la fréquence à différent taux d'humidité, a permis de fixer la fréquence de travail à 500Hz.

Les tracés des courbes de sensibilités en fonction de RH%, ont montré que la sensibilité des capteurs augmente avec l'augmentation du pourcentage de LiF. L'incorporation de 10%en LiF dans la matrice de CeO_2 entraîne une augmentation spectaculaire de la sensibilité. Une sensibilité de l'ordre de $10^6\%$ est obtenue. L'ensemble des résultats obtenus montre que l'ajout de LiF améliore, très significativement, les propriétés de détection de l'humidité.

En perspective

Calculer l'hystérésis, le temps de réponse/recouvrement, et suivre la stabilité à long terme.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] K.M. Willett, N.P. Gillett, P.D. Jones & P.W. Thorne, « Attribution of observed surface humidity changes to human influence », *Nature*, 449 (2007) 710–712.
- [2] B.C. Cheng, B.X. Tian, C.C. Xie, Y.H. Xiao & S.J. Lei, « Highly sensitive humidity sensor based on amorphous Al_2O_3 nanotubes », *J. Mater. Chemistry*, 21 [6] (2011) 1907-1912.
- [3] J. Liu, M. Agarwal, K. Varahramyan, E. S. Berney IV & W. D. Hodo, « Polymer-based microsensor for soil moisture measurement », *Sens. Actuators*, 129 [2] (2008) 599– 604.
- [4] E. Traversa « Ceramic sensors for humidity detection : the state-of-the-art and future developments », *Sens. Actuators B*, 23 [2-3] (1995) 135-156.
- [5] Y. Sakai, Y. Sadaoka, M. Matsuguchi, « Humidité sensors based on polymer thin films » *Sens. Actuators B-Chemical*, 35 (1996) 85-90.
- [6] M. Lunderg, B. Skaerman, F. Cesar & L. R. Wallenberg, « Mesoporous thin films of high surface-area crystalline cerium dioxide ». *Microporous Mesoporous Mater.* 54 (2002) 97-103.
- [7] P. Jasinski, T. Suzuki, H. U. Anderson « Nanocrystalline undoped ceria oxygen sensor », *Sens. Actuators B* 95 (2003) 73-77.
- [8] X. Q. Fu, C. Wang, H. C. Yu, Y. G. Wang & T. H. Wang, « Fast humidity sensors based on CeO_2 nanowires», *Nanotechnology* 18 (2007) 145503-145507.
- [9] F. Sella, X. Moghrabi. « La fabrication des écrans à cristaux liquides à matrice active : l'amélioration visent à diminuer les couts pour prendre les grands formats accessibles un public plus large », janvier (2002).
- [10] T. Cherifa. « Etude, simulation électrothermique d'un micro capteur de gaz à base d'oxyde semi-conducteur ». (2010). Thèse de doctorat. Université de Boumerdés.
- [11] W. Qu, J. U. Meyer. « A novel thick film ceramic humidity sensitive characteristics of α - Fe_2O_3 ceramic sensor », *J. of the Amer. Ceram. Soc.* 75 (1992): 546-551.
- [12] T. T. Nguyen, K. A. Dao, V. P. Phan, T. M. H. Pham & M. Le Hoang, « Study and performance of humidity sensor based on the mechanical–optoelectronic principle for the measurement and control of humidity in storehouses ». *Sensors &actuators B, chemical*, 66 [1-3] (2000) 200-202.
- [13] M. Grégory. « Absorption de l'eau par les polymères ». (2009). Thèse de doctorat, Université de Savoie.

Références Bibliographiques

- [14] I. Bord. « Étude d'un capteur capacitif différentiel pour la détection de pluie ». (2006). Thèse de doctorat. Université Sciences et Technologies-Bordeaux I.
- [15] G. Woyessa, K Nielsen, A Stefani, C Markos & O Bang « Temperature insensitive hysteresis free highly sensitive polymer optical fiber Bragg grating humidity sensor. ». *Optics express*, 24 [2] (2016) 1206-1213.
- [16] T.A. Blank, L.P. Eksperiandova, K.N. Belikov «Recent trends of ceramic humidity sensors development». A review. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 228 (2016) 416-442.
- [17] F. Parret « Méthode d'analyse sélective et quantitative d'un mélange gazeux à partir d'un microcapteur a oxyde métallique nanoparticulaire », (2006) Thèse de doctorat, Institut national polytechnique, Toulouse.
- [18] H. Chalabi « Conception et réalisation d'une plate-forme multi capteur de gaz conductimétrique, Vers le nez électronique intégré », (2007) Thèse de doctorat, Université de Paul Cézanne.
- [19] B. SEHOUL, « Contribution à l'étude des propriétés physiques des matériaux à base de terre rares méthode de premier principe », (2019) Thèse de doctorat, Université de Djillali Liabes.
- [20] C. FERAL-MARTIN. « Influence de la morphologie d'oxydes à base de cérium sur les relations (micro)structures / propriétés », (2010) Thèse de doctorat, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I.
- [21] K. OUZAOUIT « Matériaux bi-fonctionnels pour la catalyse et la piézoélectricité à base de cérium, d'oxyde de lanthane et de langasite (2007) Thèse de Doctorat, l'Université du Sud Toulon Var en cotutelle avec L'Université Ibn Zohr d'Agadir.
- [22] Ch. BEN MOUHOU, « Élaboration électrochimique de matériaux composites à base de films de Polypyrrole et de nanoparticules d'Oxyde de Cérium (PPy/CeO₂) Application à la protection du Fer contre la corrosion » (2015) Thèse de doctorat, Université de Tizi Ouzou.
- [23] L. Bourja « Étude du système CeO₂-Bi₂O₃ pour application catalytique et conductimétrique » (2011) Thèse doctorat. Université Ibn Zohr Agadir.
- [24] J. Tauc, « Optical Properties of Amorphous Semiconductors. Amorphous and Liquid Semiconductors » Ed. Plenum Publishing Company Ltd 1974, Chap. 4. (1974) 159–220.

Références Bibliographiques

- [25] Z. Chafi , N. Ouafek, E. Boudjennad, N. Keghouche, & C. Mino « Etude Par Dft+u De L'interaction Ni-CeO₂ » Sciences & technologie. A, sciences exactes. (2010) 15-20.
- [26] A. Boudjemline « Étude des propriétés des matériaux oxydes » (2012) thèse doctorat, université Ferhat Abbas.
- [27] J. Wang, Z. Li, S. Zhang, S. Yan, B. Cao, Z. Wang and Y. Fu, «Enhanced NH₃ gas sensing performance of silica modified CeO₂ nanostructure based sensors». Sens. Actuators B Chem. [255] (2008) 862– 870 <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.08.149>.
- [28] D.N. Oosthuizen, D.E. Motaung, H.C. Swart «Gas sensors based on CeO₂ nanoparticles prepared by chemical precipitation method and their temperature-dependent selectivity towards H₂S & NO₂ gases» Appl Sur S505 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144356>.
- [29] S. Hussain, N. Aslam, X.Y. Yang, M.S. Javed, Z. Xu, M. Wang, G. Liu & G. Qiao « ique polyhedron CeO₂ nanostructures for superior formaldehyde gas-sensing performances » [44] (2018) 19624-19630, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.212>.
- [30] Laurianne TRUFFAULT « Synthèse et caractérisation de nanoparticules à base d'oxydes de cérium et de fer pour la filtration des UV dans les produits solaires » (2010), Thèse de doctorat, Université d'Orléans.
- [31] A. J. Davenport, H. S. Isaacs, M. W. Kendig « XANES investigation of the role of cerium compounds as corrosion inhibitors for aluminum » 32 (1991) 653. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(91\)90113-4](https://doi.org/10.1016/0010-938X(91)90113-4).
- [32] A. Trovarelli «Catalytic Properties of Ceria and CeO₂-Containing Materials» Catalysis Reviews 38 (1996) 439-520. <https://doi.org/10.1080/01614949608006464>.
- [33] M. Muhammed, Y. Zhang, S. Andersson, «Nanophase catalytic oxides: I. Synthesis of doped cerium oxides as oxygen storage promoters» Appl. Catal. B, 6 (1995) 325.
- [34] L. Mei, X. Cai, D. Jiang, J. Chen, W Guo & W. Xiong «Investigation of thermal neutron scattering data for BeF₂ and LiF crystals» Nucl Scie & Tech 50 [4] (2013) 419-424, <http://dx.doi.org/10.1080/00223131.2013.773169>.
- [35] R.C. Chaney, C.E. Lafon, C.C. Lin « Structure des bandes d'énergie des cristaux de fluorure de lithium par la méthode de la liaison étroite » *Phys Revi B*, 4[8] (1971) 2734-2741. Doi :10.1103/physrevb.4.2734.

Références Bibliographiques

- [36] X.Q. Song, K. Du, J. Li, X.K. Lan, W.Z. Lu, X.H. Wang & W. Lei «Céramiques diélectriques micro-ondes à fluorure à faible perte diélectrique» 45 (2019) 279-286.
- [37] M.M. Hassana, W. Khana, A. Azam & A.H. Naqvi « Influence of Cr incorporation on structural, dielectric and optical properties of ZnO nanoparticles » *Indus & Eng Chem*, 21(2015) 283–291.
- [38] A. Umar, T. Almasa, A. Ibrahima, R. Kumar, M.S. AlAssiri, S. Baskoutas & M. S. Akhtar. « An efficient chemical sensor based on CeO₂ nanoparticles for the detection of acetylacetone chemical» *J. Electro analytical Chemistry*, 864 (2020) 114089.
- [39] M.R. Mohammadi, D.J. Fray « Nanostructured TiO₂–CeO₂ mixed oxides by an aqueous sol–gel process: Effect of Ce: Ti molar ratio on physical and sensing properties » *Sens and Actua B* 150 (2010) 631–640.
- [40] S. N. Naranga, N.D. Patela, V. B. Kartha « Infrared and Raman spectral studies and normal modes of α -Bi₂O₃» *J. Molec. Struc.* 327 [2-3] (1994) 221-235. [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(94\)08160-3](https://doi.org/10.1016/0022-2860(94)08160-3).
- [41] S. Ansaria, M.Sh. Ansari, N. Dev, S P. Satsangee « CeO₂ nanoparticles based electrochemical sensor for an anti-anginal drug» 18 (2019) 1210–1219
- [42] J. Zimou, K. Nouneh, R. Hsissou, A. El-Habib, L. El Gana, A. Talbi, M. Beraich, N. Lotfi, & M. Addou « Structural, morphological, optical, and electrochemical properties of Co-doped CeO₂ thin films», 135 (2021) 106049.
- [43] F. Liu, G. Wang, G. Chengs « Raman scattering from fractal structure of LiF nanocluster-assembled films» 57 [5] (1996) 507-512. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(95\)00297-9](https://doi.org/10.1016/0022-3697(95)00297-9).
- [44] A.V. Sorokina, S. Piskunova, I. Isakovičaa, I. Makarenkob, I. Karbovnykc & A.I. Popova. «Raman spectra of vacancy-containing LiF: Predictions from first principles» 480 (2020) 33-37. doi.org/10.1016/j.nimb.2020.07.025.
- [45] J. Jones « Etude des interfaces électrodes/électrolyte et des phénomènes de solubilité dans l'accumulateur lithium-ion » (2010) Thèse docteur. Université François-Rabelais de Tours.
- [46] T. Toloshniak¹, Y. Guhel, A. Besq, & B. Boudart « First results of humidity sensors based on CeO₂ thick film deposited by a new deposition technique from a suspension of nanoparticles » *Micro Engin* 207 (2019) 7-14.

Résumé :

L'objectif du présent travail est de la synthèse la nano-poudre de CeO_2 par voie sol-gel et le nano-composite CeO_2 -x%LiF par voie hydrothermale. Les poudres ont été caractérisées d'un point de vue structurel, textural et électrique. Les résultats de la spectroscopie infrarouge ont confirmé la formation de CeO_2 pur par la présence de liaisons correspondantes pour la formation de liaisons Ce-O et Ce=O à 532 et 463 cm^{-1} , respectivement. L'analyse par spectroscopie Raman d'échantillons de CeO_2 pur et composites a confirmé que le spectre Raman de l'oxyde de cérium pur présente une bande unique située autour de 463 cm^{-1} . Sur les spectres Raman des composites à 5% et 10% LiF, quatre bandes supplémentaires ont été observées à 1172, 1100, 825 et 603, respectivement. Les analyses effectuées par diffraction des rayons X (DRX) ont indiqué la formation d'une seule phase cubique de la structure fluorine du CeO_2 . L'observation par microscopie électronique à balayage (MEB) a montré la formation d'agglomérats de nanoparticules de CeO_2 et la formation d'amas de grains d'une taille de 1 μm pour le composite. La caractérisation par spectroscopie d'impédance pour le CeO_2 pur et le composite CeO_2 -x%LiF déposés sous forme de couches minces sur des structures spirales a montré une sensibilité à la présence de molécules d'eau. Les résultats obtenus ont montré que le capteur à base de CeO_2 -x%LiF donnait la meilleure sensibilité en améliorant les propriétés de CeO_2 grâce à l'ajout de LiF.

Mots clés :

CeO_2 , composite CeO_2 -x%LiF, synthèse par voie sol-gel, capteur d'humidité, structure fluorine, spectroscopie d'impédance.

Abstract :

The objective of the present work is to synthesize the CeO_2 nano-powder by sol-gel route and the CeO_2 -x%LiF nano-composite by hydrothermal route. The powders were characterized from a structural, textural and electrical point of view. The infrared spectroscopy results confirmed the formation of pure CeO_2 by the presence of corresponding bonds for the formation of Ce-O and Ce=O bonds at 532 and 463 cm^{-1} , respectively. Raman spectroscopy analysis of pure CeO_2 and composite samples confirmed that the Raman spectrum of pure ceria exhibits a single band located around 463 cm^{-1} . On the Raman spectra of the 5% and 10% LiF composites, four additional bands were observed at 1172, 1100, 825, and 603, respectively. Analyses carried out by X-ray diffraction (XRD) indicated the formation of a single cubic phase of the fluorite structure of CeO_2 . Observation by scanning electron microscopy (SEM) showed the formation of agglomerates of CeO_2 nano-particles and the formation of clusters of grains with a size of 1 μm for the composite. Characterization by impedance spectroscopy for

pure CeO₂ and the CeO₂-x%LiF composite deposited as thin layers on spiral structures showed sensitivity to the presence of water molecules. The results obtained showed that the sensor based on CeO₂-x%LiF gave the best sensitivity by improving the properties of CeO₂ thanks to the addition of LiF.

Keywords:

CeO₂, CeO₂-x%LiF composite, sol-gel synthesis, humidity sensor, fluorite structure, impedance spectroscopy.

