

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

*Synthèse par voie semi-solide d'un composite $CeO_2-x\%FC$:
caractérisation et application comme capteur d'humidité.*

Présenté par :

M^{lle} INGRACHEN Dihia

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

M^r CHAOUCHI	Ahcène	Professeur	UMMTO	PRESIDENT
M^{me} AMAOUZ	Nouara	Professeur	UMMTO	ENCADREURE
M^{lle} KENNOUR	Sadia	Docteur	UMMTO	CO-ENCADREUR
M^{me} DOUANI	Rachida	MCA	UMMTO	EXAMINATRICE
M^{me} BOZETINE	Hakima	MCA	UMMTO	EXAMINATRICE

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique (LCAGC) de l'Université Mouloud MAMMERRI de Tizi-Ouzou dirigé par le Professeur CHAOUCHI AHCÈNE.

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

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Mme LAMRANI AMAOUZ Nouara, Professeure à l'Université de MOULOUD MAMMERRI de Tizi-Ouzou pour sa confiance en me confiant le thème de recherche sur la synthèse des matériaux. Je la remercie pour sa disponibilité, sa qualité d'encadrement et ses judicieux conseils qui ont contribué à alimenter ma réflexion.

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

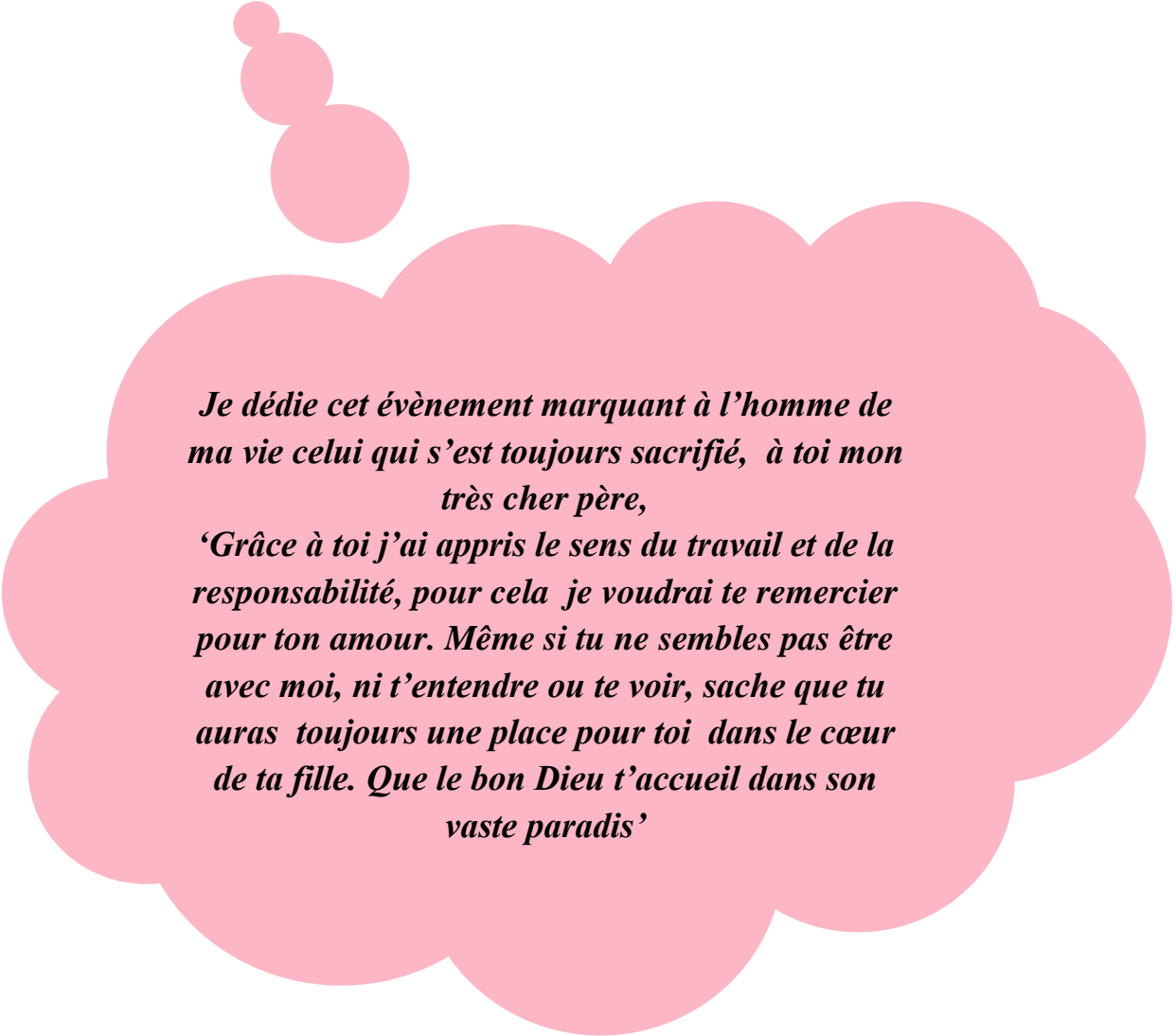
Je remercie chaleureusement Mme DOUANI Rachida et Mme BOZETINE Hakima, Maîtres de conférences à la faculté des Sciences à l'UMMTO, d'avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier aussi toute l'équipe de laboratoire, notamment M^{me} SAIDI Malika Maître de conférences à la faculté des Sciences à l'UMMTO et le doctorant M^r OUGHANEM M'hand d'avoir pris de temps pour m'aider au sein du laboratoire.

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

Mes meilleurs amis spécialement 'Brahim.Dj, Sylia. Ch, Siham.M et khaled.S' qui m'ont apporté leur soutien moral et intellectuel tout au long de ma démarche.

Dédicaces



*Je dédie cet évènement marquant à l'homme de ma vie celui qui s'est toujours sacrifié, à toi mon très cher père,
'Grâce à toi j'ai appris le sens du travail et de la responsabilité, pour cela je voudrai te remercier pour ton amour. Même si tu ne sembles pas être avec moi, ni t'entendre ou te voir, sache que tu auras toujours une place pour toi dans le cœur de ta fille. Que le bon Dieu t'accueil dans son vaste paradis'*

Sommaire

Introduction générale.

Chapitre 1 : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE.

I. INTRODUCTION AUX MATERIAUX : CONCEPTS ET FAMILLES	3
II. CAPTEURS	4
II.1. Définition	4
II. 2. Capteur d'humidité	6
II. 3. Types de capteurs d'humidité	6
II.4. Couche sensible d'un capteur d'humidité	7
III. OXIDE DE CERIUM	7
III.1. Généralités sur les terres rares	7
III.2. Dioxyde de cérium « CeO ₂ » : Propriétés et applications	8
III.2.1. Propriétés physiques	8
III.2.2. Propriétés cristallographiques	9
III.2.3. Applications	9
IV. METHODES D'ELABORATION D'OXYDE DE CERIUM	10
IV.1 Synthèse par voie solide	10
IV. 2 Synthèse par voie liquide	10
V. FIBRES DE CARBONE	12

Chapitre 2 : SYNTHÈSE DES POUDRES ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

I. PROTOCOLE DE SYNTHÈSE DES POUDRES DE CeO ₂ PURES ET DOPEES	15
I.1. Synthèse des poudres CeO ₂ pures	15
I.2. Synthèse du composite CeO ₂ X%FC	18
II. TECHNIQUES DE CARACTERISATION	19
II.1. Spectroscopie UV-visible	19
II.2. Spectroscopie Infra-Rouge à transformé de fourier (FTIR)	21
II.3. Microscopie Electronique à balayage (MEB)	21
II.4. La méthode BET	22
II.5. Spectroscopie d'impédance électrique	23
III. CONCEPTION DES CAPTEURS	24
III.1. Préparation des substrats	24

III.2. Dépôt de la couche sensible	24
IV. MESURE DES PROPRIETES DE DETECTION DE L'HUMIDITE	25
Chapitre 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS	
I CARACTERISATIONS TEXTURALES	27
I.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)	27
I.2. Mesure de la surface spécifique des poudres	27
II. CARACTERISATION STRUCTURALES PAR FTIR	29
III. PROPRIETES OPTIQUES	30
III. 1. Spectroscopie UV-Visible	30
III. 2. Détermination de l'énergie de gap	31
IV. CARACTERISATIONS ELECTRIQUES PAR SPECTROSCOPIE	32
D'IMPEDANCE	
IV.1. Variations de la capacité et de la conductivité en fonction de taux d'humidité relative	32
IV. 2. Variation de la capacité en fonction de HR% à différentes fréquences	33
IV .3. Sensibilité des capteurs	34
IV. 4. Cycle d'hystérésis	35
IV .5 Diagramme de Nyquist	36
Conclusion générale	
Références bibliographiques	

Introduction générale

Au cours de la dernière décennie, les capteurs d'humidité ont reçu une attention considérable en raison de leurs applications pratiques dans les processus industriels, ainsi que dans les domaines de la médecine et du confort humain [1,2]. Cependant, l'utilisation des capteurs d'humidité dans les applications pratiques présente plusieurs inconvénients, tels qu'une faible réponse, des temps de réponse et de récupération longs et une plage de détection étroite. Ces performances dépendent principalement des propriétés des matériaux de détection. Les matériaux utilisés sont généralement des céramiques [3], des polymères organiques [4], Des oxydes métalliques [5], des nanotubes de carbone [6], ...etc. Or les capteurs d'humidité à base de polymères organiques présentent de nombreux défauts en raison de leur faible résistance mécanique et de leur mauvaise stabilité physique et chimique [3,7]. Quant aux capteurs d'humidité en céramique composés de films structurés poreux, leurs temps de réponse et de récupération sont longs [8-10]. Des efforts scientifiques et technologiques considérables ont été consacrés au développement de matériaux sensibles à l'humidité, qui puissent répondre simultanément à toutes ces exigences. Parmi les matériaux candidats pour les capteurs, l'oxyde de cérium.

La cériine est un matériau de terre rare important sur le plan technologique en raison de ses nombreuses applications comme catalyseurs [11] et capteurs d'oxygène [12]. Dans le contexte des capteurs d'humidité, le CeO_2 est un matériau moins étudié, mais en raison de sa bonne réponse à l'humidité, il constitue un matériau sensible potentiellement intéressant. Des capteurs d'humidité à base des nanofils de CeO_2 [13], des nanofils de CeO_2 dopés au Ba [14] et des nanotiges de CeO_2 dopés au Mn [15] ont été rapportés dans la littérature.

L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés de détection de l'oxyde de cérium synthétisé par voie sol-gel et les comparées à celles du composite CeO_2 -1% fibres de carbone.

Ce mémoire s'articule autour de trois chapitres :

- ✚ Le premier chapitre exposera en premier lieu un aperçu général sur les matériaux puis une revue sur les propriétés de l'oxyde de cérium, son dopage et ses applications. On termine le chapitre par les différentes méthodes de synthèse des poudres de CeO_2 .
- ✚ Le deuxième chapitre sera divisé en deux parties :

Dans la première partie, nous présenterons le mode opératoire adopté pour la synthèse des poudres de CeO_2 pures et de composites, ainsi que les différentes techniques de caractérisations physiques et chimiques des poudres.

Dans la seconde partie, nous expliquerons la méthode de conception des capteurs à base de CeO_2 .

- ✚ Le troisième chapitre sera consacré à la présentation et à l'interprétation des résultats obtenus des différentes caractérisations.

On termine notre travail par une conclusion générale qui résume les résultats obtenus.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

Dans cette partie bibliographique nous donnerons un aperçu sur les matériaux de manière générale et leur utilisation dans le domaine des capteurs suivi de définition et propriétés des capteurs chimiques. Nous présentons brièvement, les terres rares en particulier l'oxyde métallique CeO_2 , ses propriétés et ses différentes applications suivi de quelques notions sur les fibres de carbone. En dernier, nous citerons les différentes méthodes de synthèse des oxydes métalliques.

I. INTRODUCTION AUX MATERIAUX : CONCEPTS ET FAMILLES

Depuis l'âge de pierre, les matériaux font partie du quotidien et de l'histoire de l'homme. Au fil du temps, ils sont devenus plus résistants, plus intelligents pour conférer aux objets qui nous entourent de nouvelles fonctionnalités. Ils sont différenciés selon leur **provenance** (naturelle ou synthétique) et selon leurs **propriétés**, qu'elles soient mécaniques (flexibilité ou rigidité...), chimiques (résistance à l'oxydation, à la corrosion, stabilité, réactivité...) ou encore physiques (conductibilité électrique, thermique, ionique,...etc).

D'autre part, le choix des matériaux qui constituent un objet dépend des besoins et des propriétés voulues pour ce dernier. La combinaison de certains matériaux permet de combiner plusieurs propriétés. Ainsi la nature chimique, la forme physique (phases en présence, granulométrie et forme des particules, par exemple) ou l'état de surface des différentes matières premières confèrent au matériau final des propriétés particulières. On distingue ainsi quatre grandes familles de matériaux (Figure. I.1) :

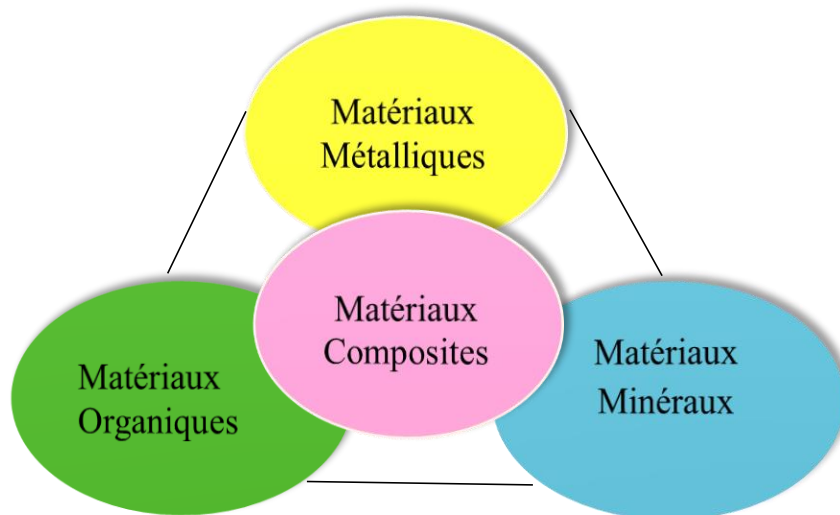


Figure I.1 : Familles des matériaux.

- **Matériaux métalliques (métaux)** : ce sont les métaux métalliques purs et leurs alliages, comportant essentiellement des liaisons métalliques.
- **Matériaux organiques (polymères)** : ce sont des matériaux d'origine biologiques, les polymères et les élastomères de synthèses comportant des liaisons covalentes et des liaisons faibles.
- **Matériaux minéraux (céramiques)** : ce sont des roches, des oxydes, des verres minéraux, comportant des liaisons ioniques ou/et des liaisons covalentes. Ils sont très durs résistant à la chaleur par contre très sensible aux chocs.
- **Matériaux composites** : ils ne forment pas une classe de matériaux à part. Ils sont obtenus par mélange de matériaux provenant chacun de l'une des trois classes précédentes. Leurs propriétés se trouvent modifiées de façon continue par la proportion de chaque composant.

Selon le domaine d'application, les matériaux sont subdivisés en matériaux structurels et fonctionnels. Les matériaux structurels (environ 80% des matériaux) sont utilisés essentiellement pour réaliser des structures résistantes dont l'intérêt prioritaire est donné pour les propriétés et les performances d'ordre mécanique. Tandis que les matériaux fonctionnels (environs 20%) sont recherchés pour des performances particulières. Exemple des matériaux pour la microélectronique ou le domaine des capteurs.

En effet, ces dernières années, les capteurs, en particulier les capteurs chimiques, ont suscité beaucoup de recherches dans divers domaines où le contrôle et la régulation de processus industriels, le contrôle sécurité et la surveillance de la qualité de l'air sont requises. La demande en méthodes de détection d'espèces chimiques, et plus particulièrement d'espèces gazeuses a considérablement augmenté. C'est dans cette optique que s'inscrit notre étude. Elle porte précisément sur l'étude d'un capteur d'humidité. Son principe repose sur l'utilisation de l'oxyde de terre rare en l'occurrence CeO_2 et son composite comme couche sensible.

II. CAPTEURS

II.1. Définition

De manière la plus générale, un capteur est défini comme un organe de prélèvement d'information qui élabore à partir d'une grandeur physique « information entrante », une autre

grandeur physique de nature différente « information sortante » très souvent électrique, les deux fonctions sont intimement liées [16].

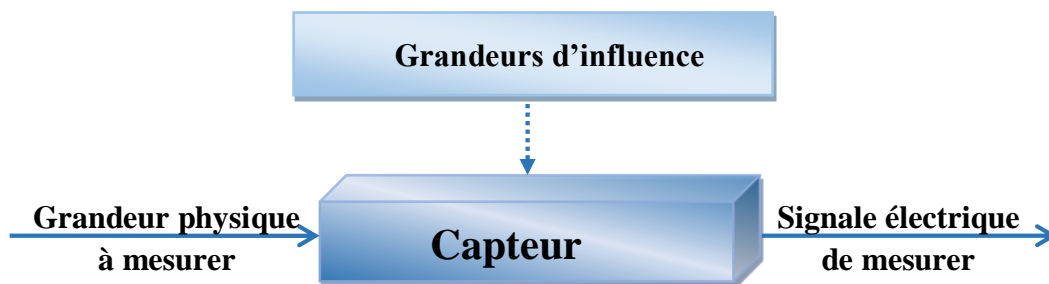


Figure I.2 : Schéma synoptique d'un capteur.

Un capteur chimique est un système qui transforme une information chimique, comme la concentration ou la composition d'un échantillon à analyser, en un signal exploitable. L'information chimique peut apparaître d'une réaction chimique de l'échantillon analysé ou d'une propriété physique du système étudié [17,18].

Un capteur chimique est constitué essentiellement de deux composantes de base reliés en série : une couche sensible et une composante physique appelée le transducteur.

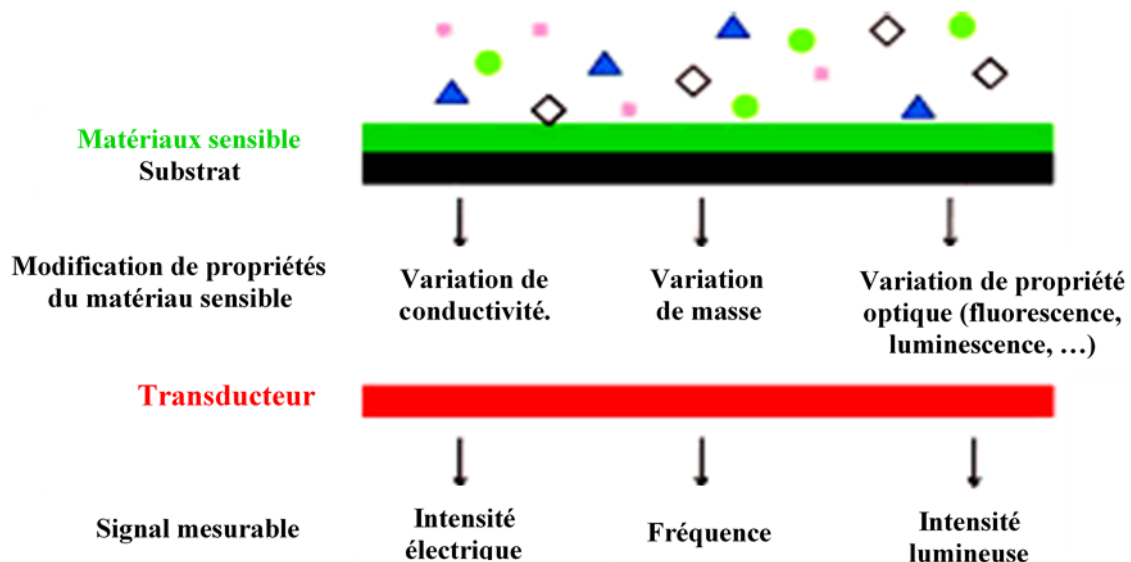


Figure I.3 : Schéma fonctionnel du capteur.

- Transducteur : il transforme la réponse chimique ou biologique en signal utilisable généralement électrique [19]. Le choix du transducteur dépend du choix du capteur, du type de la réaction et de la substance libérée ou consommée.
- La couche sensible permet la reconnaissance chimique des molécules de l'échantillon (gaz, l'humidité...). Elle peut être à base d'oxydes métalliques, polymères composites ...etc.

II. 2. Capteur d'humidité

La fabrication d'un capteur d'humidité haute performance est assez complexe. Un tel capteur doit présenter diverses propriétés, notamment une réponse alignée, une faible hystérésis, une sensibilité élevée, un temps de réponse court, une faible consommation d'énergie, une stabilité chimique et physique, une large gamme d'humidités et un faible coût [20-23]. Ces différentes propriétés sont définies ci-dessous.

- **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. 3. Types de capteurs d'humidité

Selon leur principe de fonctionnement et la grandeur mesurée, les capteurs d'humidité sont classés respectivement en capteur capacitif ou résistif.

- **Capteur capacitif :** le principe de détection de ce type de capteurs, est basé sur la mesure de la permittivité diélectrique de la 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 induit une variation de la capacité qui est directement mesurable [24].

➤ **Capteur résistif** : les capteurs résistifs sont basés sur le changement d'impédance d'une couche sensible entre deux électrodes après adsorption de l'humidité. Trois types de matériaux sont généralement utilisés : céramiques, polymères et électrolytes. Le circuit électrique est simple et de faible coût de fabrication [25].

II.4. Couche sensible d'un capteur d'humidité

Le principe de fonctionnement d'un capteur d'humidité est basé sur la variation de l'impédance électrique (résistance ou capacité) due à l'adsorption des molécules d'eau par la couche sensible. La nature et la morphologie de cette dernière jouent un rôle très important dans la réponse et la sensibilité des capteurs d'humidité. Plus la surface de contact est importante ; plus le signal résultant de l'interaction sera intense. En effet, la présence de porosité permet aux molécules d'eau de pénétrer dans le volume ce qui modifie sensiblement les propriétés électriques du capteur. Parmi les matériaux utilisés comme couche sensible à l'humidité, on cite les oxydes métalliques, les polymères et les matériaux composites... etc.

En effet, il est connu depuis très longtemps que des oxydes métalliques peuvent présenter des variations de leurs propriétés semi-conductrices en fonction de la nature de l'atmosphère gazeuse dans laquelle ils sont placés. De nombreux matériaux semi-conducteurs sont étudiés et utilisés pour la réalisation de détecteurs de gaz et d'humidité en particulier les oxydes de terres rares telles que le **dioxyde de cérium**.

III. OXYDE DE CÉRIUM

III.1. Généralités sur les terres rares

Le terme, « éléments de terres rares, ETR », désigne l'ensemble des éléments de terres rares, ils se présentent commercialement sous forme d'oxydes, de sels ou de métaux. Selon l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC), les éléments appartenant aux terres rares réelles (ETR), sont uniquement de nombres de 17. Ces éléments constituent un groupe de 15 éléments du tableau périodique appelés les lanthanides, (noté Ln) dont le numéro atomique varie de $Z=57$ (lanthane La) à $Z=71$ (lutécium Lu). Le scandium (Sc ; $Z=21$) et l'yttrium (Y ;

Z=39), bien qu'ils ne soient pas de véritables ETR, sont également inclus dans ce groupe en raison de leurs propriétés similaires aux lanthanides [26].

Les ETR possèdent des propriétés optiques et magnétiques originales qui ont permis le développement de leur utilisation comme composantes essentielles de nombreux appareils électroniques que nous utilisons au quotidien et qui servent à diverses applications industrielles notamment l'électronique, l'énergie propre, l'aérospatial, l'automobile et la défense.

Malgré leur nom, les éléments constituant les terres rares ne sont pas rares ; le plus abondant est le cérium (Ce ; Z=58). Il est plus répandu dans l'écorce terrestre que le cuivre. Le cérium est un métal gris-fer, malléable et ductile. Il ternit au contact de l'air et réagit facilement avec l'eau et les acides. Il est facilement inflammable et brûle une fois chauffé, c'est aussi un réducteur fort [27].



Figure I.4 : Poudre d'oxyde de cérium.

III.2. Dioxyde de cérium « CeO₂ » : Propriétés et applications

L'oxyde de cérium (IV) ou dioxyde de cérium CeO₂ connu sous le nom de cérine est l'un des oxydes métalliques appartenant à la famille des terres rares les plus réactifs au sien des lanthanides [28], sa masse molaire est de 172,12 g/mole et sa masse volumique est de 7,22 cm⁻¹ [29].

III.2.1. Propriétés physiques

La cérine pure est de couleur jaune pâle probablement due au transfert de charge Ce(IV) O(-II) [30]. Il présente un désaccord de maille de 0,35 % avec le silicium et une largeur de bande

interdite d'environ 6 eV et sa bonne épitaxie sur le silicium lui permet d'être considéré comme un matériau prometteur pour des applications microélectronique dans l'avenir [31].

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 [32-34] 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+} .

III.2.2. Propriétés cristallographiques

CeO_2 cristallise dans une maille cubique à face centrée de type fluorine. Les sites tétraédriques sont occupés par quatre cations Ce^{4+} et les sites octaédriques sont occupés par huit anions O^{2-} [35] (Figure I. 5).

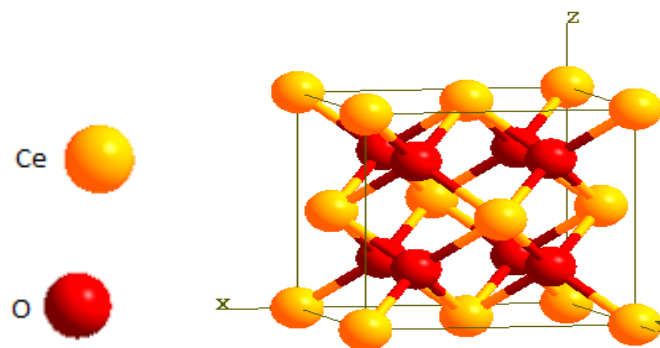


Figure I.5 : Structure cristalline de l'oxyde de cérium.

Le CeO_2 ne présente aucun changement dans sa structure cristallographique à température ambiante jusqu'à son point de fusion ($T=2750\text{ }^\circ\text{C}$) [36]. Grâce à sa structure en fluorine, il fournit des cations avec des niveaux d'oxydation variables entre Ce^{3+} et Ce^{4+} ce qui permet le stockage et la réutilisation d'énergie [28]. L'oxyde de cérium existe aussi sous une autre forme instable Ce_2O_3 , l'oxyde cérique de couleur dorée cristallisé dans le système hexagonal.

III.2.3. Applications

C'est un oxyde métallique semi-conducteur avec une conductivité de type n. Il a été largement étudié en raison de ses propriétés remarquables, qui peuvent être utilisées dans de nombreuses applications, notamment les piles à combustible à oxyde solide, les catalyseurs pour l'oxydation du CO (purification des gaz d'échappement automobile) et les capteurs [37-41]. Des capteurs

de gaz à base du CeO_2 et du CeO_2 dopé ayant des températures de fonctionnement élevées ont été étudiés [39, 41, 42], mais peu d'études se sont concentrées sur des conditions de fonctionnement basses (allant de la température ambiante à 200 °C) [40, 43, 45]. Quant au domaine de la détection de l'humidité [47], il n'existe que quelques études sur la détection de l'humidité par le CeO_2 . Par conséquent, il est important d'approfondir des recherches sur les propriétés de détection de l'humidité des capteurs résistifs à base de CeO_2 [47].

D'autre part, le dopage métallique ou le renforcement de la matrice CeO_2 avec des renforts telle que les fibres de carbone (composite) sont une stratégie prometteuse pour améliorer la détection des gaz et de l'humidité dans les capteurs résistifs. La présence de métal dopé ou le renfort peut augmenter la quantité d'oxygène vacant et induire des défauts structurels ainsi qu'une distorsion du cristal, ce qui peut finalement conduire à une amélioration des propriétés de détection.

Le dioxyde de cérium est aussi utilisé pour ses propriétés optiques, son indice de réfraction élevé associé à une densité importante et une polarisabilité électronique conséquente comme opacifiant dans l'industrie des pigments et des émaux en concurrence avec le TiO_2 et pour arrêter et filtrer les rayonnements ultra-violet [48, 49].

IV. METHODES D'ELABORATION D'OXYDE DE CERIUM

Les matériaux à base de cérium peuvent être obtenus par différentes voies de préparation, dans le but d'obtenir un matériau avec des propriétés spécifiques et intéressantes (catalytiques, électriques...etc.). La synthèse de ses matériaux se fait par réaction en phase solide ou liquide:

IV.1 Synthèse par voie solide

Ce procédé est simple à mettre en œuvre, il est et très utilisé dans l'industrie. Il consiste à faire réagir 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 [8]. La poudre obtenue est calcinée à des températures élevées, puis broyée.

IV. 2 Synthèse par voie liquide

Cette voie permet l'obtention de poudres à répartition chimique homogène, formées de grains de faible taille et ayant une distribution granulométrique étroite. Parmi les procédés les plus

courants on peut citer : la synthèse hydrothermale, la synthèse par coprécipitation et la synthèse sol-gel. [9].

a. Synthèse par voie hydrothermale

La synthèse hydrothermale 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.

b. Synthèse par coprécipitation

Cette technique est la plus ancienne méthode utilisée pour la préparation des oxydes mixtes. Elle a été développée par EYRAUD et al [50]. Son principe repose sur la coprécipitation en milieu basique des espèces solubles dans l'eau. Elle consiste à préparer une solution liquide homogène des différentes espèces et à provoquer leur insolubilité par effet d'ions communs. Le précipité est séparé de la phase aqueuse par filtration, séché puis décomposé thermiquement en oxyde mixte. La poudre des précurseurs peut être constituée d'hydroxydes, d'oxalates et/ ou de dioxydes.

c. 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 désagglomérée 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. Les principales étapes du procédé sol-gel sont résumées dans la figure (I. 8).

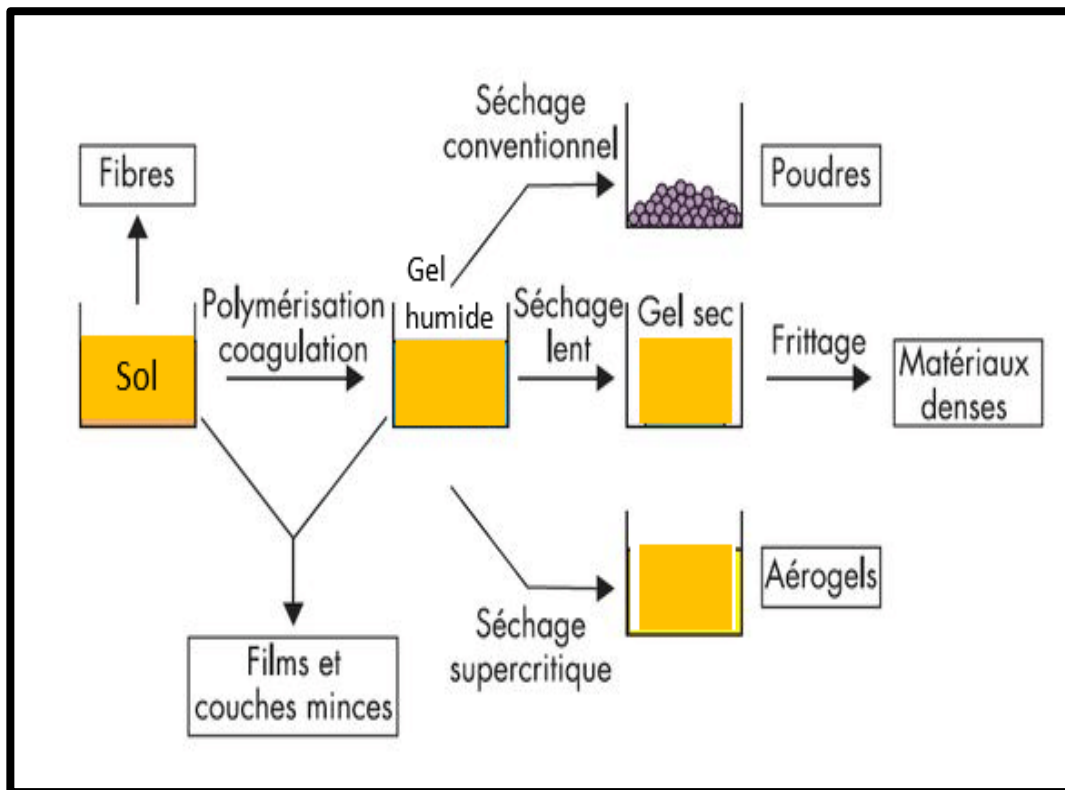


Figure I.8 : Principe de sol-gel.

V. FIBRES DE CARBONE

Apparues en 1950 initialement dans le secteur aéronautique, elles se sont depuis, fortement développées pour d'autres secteurs tels que les sports, loisirs et l'industriel.

La fibre de carbone se compose de filaments extrêmement fins, entre 5 et 7 μm de diamètre. Ces filaments de carbone sont composés à plus de 90 % d'atomes de carbone, le reste étant principalement des atomes d'azote [51, 52] (Figure.I.7). Les atomes de carbone forment des plans graphitiques organisés en cristaux microscopiques qui sont alignés plus ou moins parallèlement à l'axe long de la fibre. L'alignement des cristaux rend la fibre extrêmement résistante pour sa taille. Plusieurs milliers de fibres de carbone sont enroulées ensemble pour former un fil, qui peut être employé tel qu'il est ou tissé.

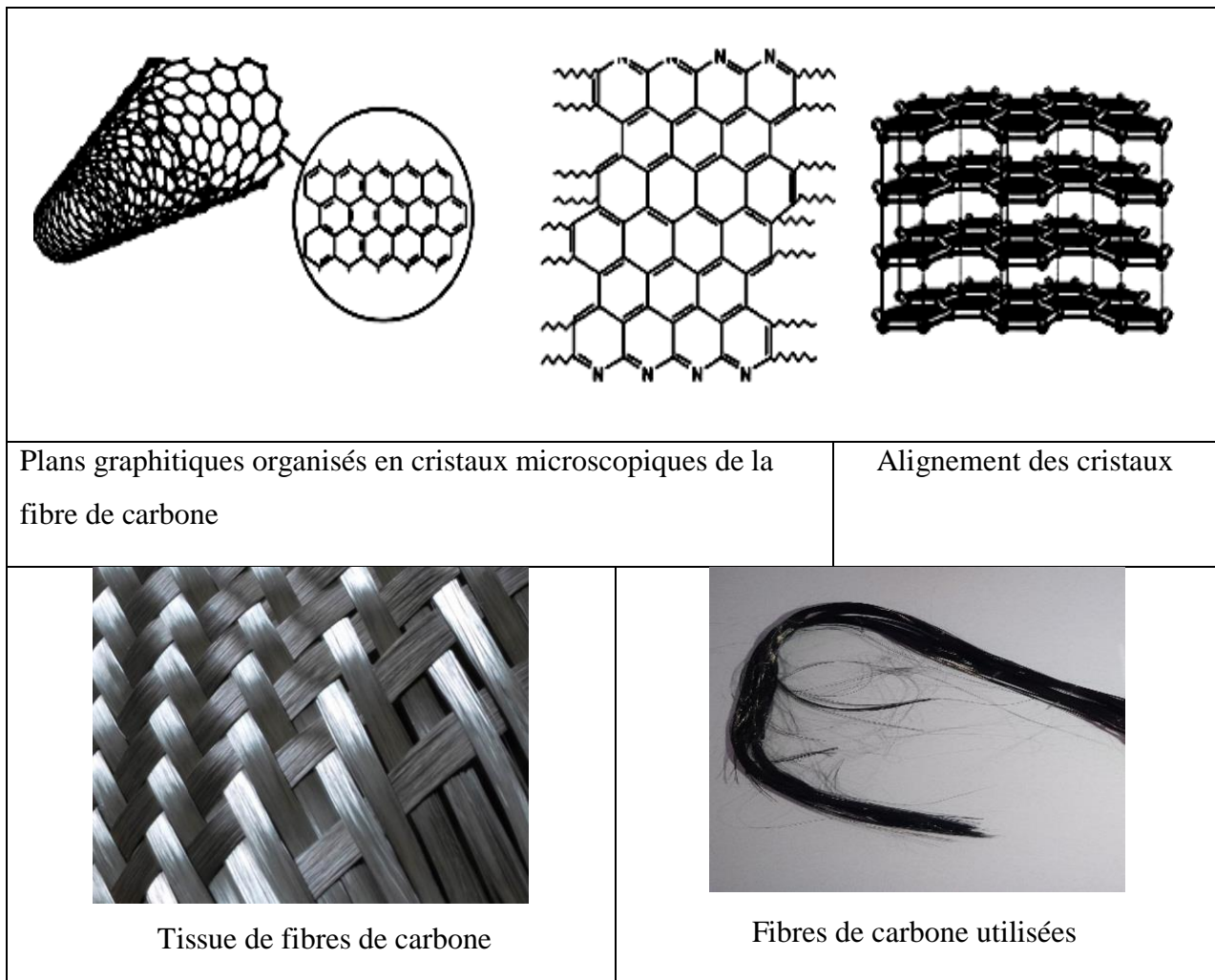


Figure I.7: Fibres de carbone [52].

La fibre de carbone est caractérisée par sa faible densité (1,7 à 1,9), sa résistance élevée à la traction et à la compression, sa flexibilité, sa bonne conductivité électrique et thermique, sa tenue en température et son inertie chimique (sauf à l'oxydation).

Les Fibres de carbone sont généralement utilisées sous forme de filaments continus, mais peuvent être employés sous la forme de filés de fibres, utilisés principalement comme renfort dans des matériaux composites à haute performance [53]. Elles se distinguent en particulier par:

- Une très bonne résistance thermique dans des conditions non oxydantes ; en effet, en présence d'oxygène, le carbone se dégrade à partir de 400 °C, alors qu'il est stable jusqu'à 3000 °C sous atmosphère inerte.
- Une bonne conductivité électrique et une bonne conductivité thermique.

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 CeO₂.

Chapitre II

Synthèse des poudres et techniques de caractérisation

Dans ce chapitre nous exposerons d'abord le mode opératoire utilisé pour la synthèse des poudres CeO₂ pures et composites. Puis, nous présenterons les différentes techniques de caractérisation utilisées et nous clôturons ce chapitre pour décrire la méthode de conception des capteurs.

I. PROTOCOLE DE SYNTHÈSE DES POUDRES

I.1. Synthèse des poudres CeO₂ pures

➤ Précurseurs utilisés et réactions

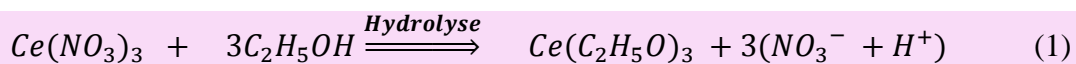
Le procédé adopté dans ce travail est le procédé sol-gel. Il repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse et de condensation à température modérée pour préparer des oxydes métalliques. Les propriétés physico-chimiques des précurseurs utilisés pour la synthèse des poudres CeO₂ pures sont regroupées dans le tableau **II.1** ci-dessous :

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

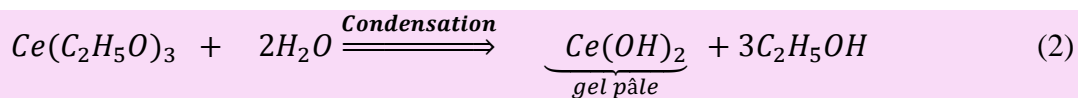
Nom du composé	la formule chimique	Etat physique	Masse molaire (g/mol)	La pureté (%)
Nitrate de cérium	Ce(NO ₃) ₃ , 6H ₂ O	Solide	434,2224	99
Acide citrique	C ₆ H ₈ O ₇ , H ₂ O	Solide	210,14	99,5
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	Liquide	46,07	99,8
Acide acétique	CH ₃ COOH	Liquide	60,05	99,7
L'eau distillée	H ₂ O	Liquide	18,015	99

Les masses des précurseurs utilisés ont été calculées suivant les réactions suivantes :

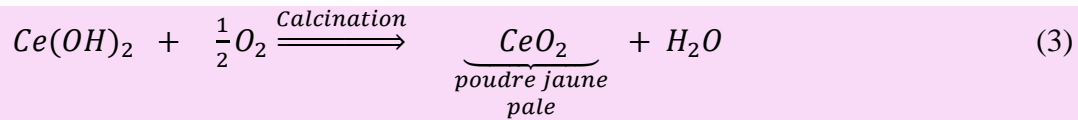
1^{ère} étape : hydrolyse



2^{ème} étape: condensation



3^{ème} étape : calcination



➤ **Mode opératoire de la synthèse de l'oxyde de cérium (CeO₂)**

Les sels métalliques et l'acide citrique sont dissous séparément dans les proportions stœchiométriques souhaitées puis mélangés selon le mode opératoire suivant :

- ✓ La solution N°1 est obtenue par dissolution d'une masse de 4,34g de nitrate de cérium dans 100mL d'eau distillée.
- ✓ La solution N°2 est obtenue par dissolution d'une masse de 2,1g d'acide citrique dans 100 mL d'eau distillée.
- ✓ Après dissolution totale, la solution d'acide citrique est ajoutée goutte à goutte à la solution N°1 sous agitation magnétique. Le mélange obtenu est maintenu à 70°C pendant une heure.
- ✓ Après une heure, on rajoute 7mL d'acide acétique et on maintient le mélange sous agitation à 80°C jusqu'à la formation du gel. Le pH du sol est fixé à 1.
- ✓ Le gel obtenu est séché à 100°C dans une étuve, le xérogel obtenu est broyé dans un mortier puis calciné à 500°C. Une poudre jaune pâle cristallisée est obtenue après calcination.

Afin d'avoir des poudres bien cristallisées et pures, nous avons appliqué un cycle de calcination composé de deux paliers. Le premier à 250°C pendant 1heure et le deuxième palier à 500°C pendant 2 heures avec une vitesse de montée de 5°C/mn (figure II.1).

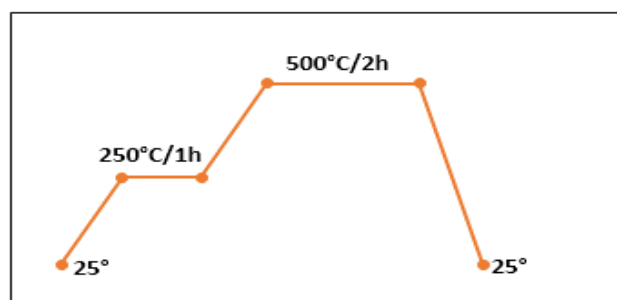


Figure II.1 : Cycle de calcination.

Les différentes étapes de synthèse de la poudre CeO_2 pure sont schématisées dans l'organigramme suivant (figure II.2) :

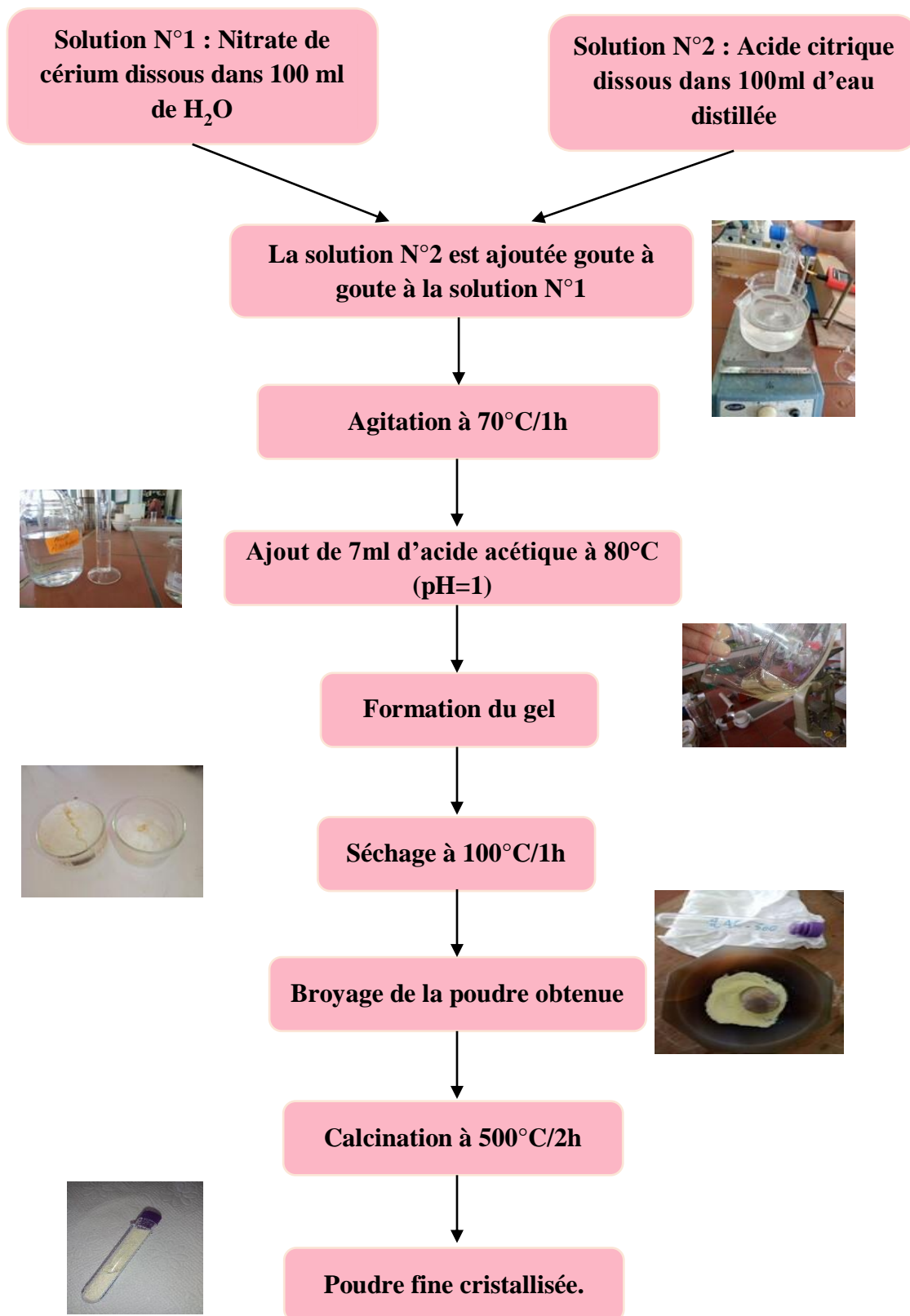


Figure II.2 : Organigramme de préparation de la poudre CeO_2 par voie Sol-Gel.

I.2. Synthèse du composite CeO₂-x % fibres de carbone

Les poudres du composite CeO₂-x% de fibres de carbone (x= 1%, 2%,3% et 4%) ont été préparées par le procédé hydrothermal. Les différentes étapes suivies sont schématisées dans l'organigramme ci-dessous (figure II.3)

- ✓ En 1^{er} lieu, dans un bécher, on fait dissoudre une masse de 0,15g de CeO₂ dans un volume de 8 mL d'éthanol, sous agitation à température ambiante jusqu'à dissolution totale « solution A ».
- ✓ D'autre part, on fait dissoudre une masse de 0,0015g de fibres de carbone, équivalent de 1% dans un volume de 2mL d'éthanol, sous agitation pendant 20 minutes à température ambiante « solution B».
- ✓ On mélange les deux solutions A et B dans un flacon en téflon bien fermé, puis ce dernier est plongé dans un bain d'huile de silicone sous agitation à 70°C pendant 2 heures.
- ✓ Après deux heures de réaction, on a récupéré la solution dans un bécher et on l'a laissé sédimenter.
- ✓ Le sédiment récupéré est séché à l'étuve à 80°C.

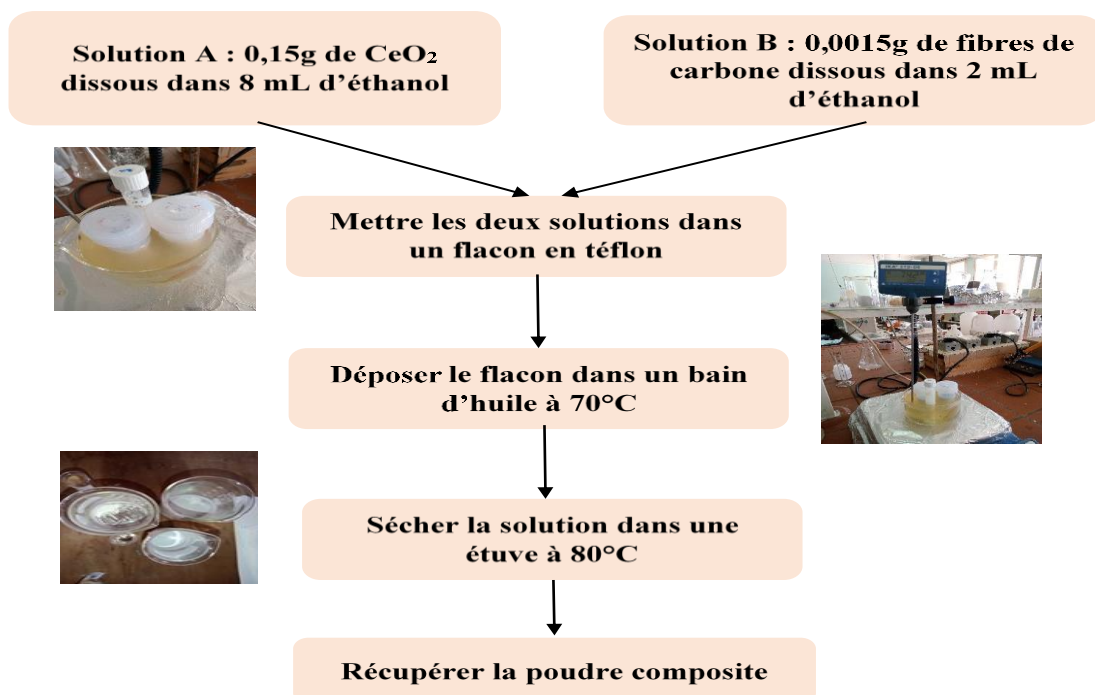


Figure II.3 : Organigramme de préparation de composite par voie hydrothermal.

II. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Une série de caractérisations est nécessaire pour étudier les propriétés structurales (morphologie de surface, taille des grains ...), optiques (la transmittance et l'absorbance) et électriques (la conductivité, la résistivité ...) des poudres de CeO₂ pures et composites. Dans ce qui suit, nous présenterons les différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce travail.

II.1. Spectroscopie UV-visible

L'UV-visible est une technique d'analyse quantitative. Généralement elle fournit peu de renseignements sur la structure chimique d'un matériau, mais elle nous renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon comme la transmission et l'absorption de la lumière ainsi que l'estimation de gap optique [54]. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre UV-Visible de type UV1800ENG240V (figure II.4).



Figure II.4: Spectrophotomètre de type UV1800ENG240V, SOFT.

➤ Principe

Le principe de cette technique repose sur l'interaction « lumière-matière » dans le domaine de longueur d'onde compris entre 180-900 nm (Ultraviolet : $200 \leq \lambda \leq 400$ nm et Visible : $400 \leq \lambda \leq 800$ nm). Elle s'intéresse aux transitions électroniques de l'état fondamental vers un état excité provoqué par l'absorption d'un rayonnement incident d'intensité « I_0 » en fonction de la longueur d'onde λ , lorsque celui-ci traverse un milieu homogène d'épaisseur « L ».

Les spectres enregistrés donnent la transmittance « T » ou l'absorbance « A » en fonction de la longueur d'onde du rayonnement.

L'intensité du rayonnement transmis « I » est donnée par la loi de BEER-LAMBERT suivante:

$$A = -\log T = -\log \frac{I}{I_0} = \epsilon C L$$

A : Absorbance ;

T : Transmittance ;

I₀ et **I**: Intensité lumineuse respectivement incidente et transmise ;

ε : Absorbance linéique (L.mol⁻¹.cm⁻¹) ;

L : Longueur du trajet optique dans la solution traversée (cm) ;

C : Concentration de la substance absorbante (mol/L).

➤ **Détermination de l'énergie de gap E_g**

La bande interdite d'un semi-conducteur correspond à l'énergie minimale entraînant le phénomène d'absorption de photon. Elle est déterminée graphiquement à partir de la courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ donnée par l'équation de Trauc [55]. L'extrapolation de la partie linéaire de cette courbe sur l'axe des abscisses donne la valeur de la bande interdite. Les relations permettant de calculer $(\alpha h\nu)^2$ et $(h\nu)$ sont rassemblées dans le tableau II.2.

Tableau II.2: Relations permettant de déterminer l'E_g.

$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n$	<p>h : Constante de Planck (6.626 x 10⁻³⁴) ;</p> <p>ν : Fréquence de radiation ($\nu = \frac{c}{\lambda}$; avec c=3.10⁸ m/s) ;</p> <p>A : Absorbance ;</p> <p>$n = \frac{1}{2}$ pour les semi-conducteurs de bande interdite direct ;</p> <p>$h\nu = E$: Energie du photon (ev) ;</p>
$\alpha = \frac{(1-R')^2}{R'}$	α : Coefficient d'adsorption ;
$R' = \frac{R}{100}$	R : Réflexion.
$R = 1 - \left[\frac{T}{e^{-A}} \right]^{1/2}$	<p>T : Transmittance.</p> <p>A : Absorbance.</p>

II.2. Spectroscopie Infrarouge à transformée de fourrier (FTIR)

L'étude des phénomènes d'absorption en infrarouge permet d'identifier certains groupements et donner des informations structurales à partir de leurs propriétés vibrationnelles. Le rayonnement infrarouge situé entre 4000 et 400 cm^{-1} excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques et caractéristiques des liaisons chimiques. La comparaison entre le rayonnement incident et celui transmis par l'échantillon permet de déterminer les groupements chimiques qu'il contient.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela dépend de la géométrie de la molécule et en particulier 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. L'appareil utilisé est de type spectromètre infrarouge à transformée de Fourier IRAffinity-1S (figure II.5).



Figure II.5 : Photographie du spectromètre infrarouge à transformée de Fourier IRAffinity-1S.

II.3. Microscopie Electronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage est un appareil qui permet d'observer et d'analyser qualitativement la morphologie de la surface de l'échantillon, la microstructure, la taille et la forme des grains élémentaires ou agglomérats.

Le principe de la microscopie électronique à balayage s'appuie sur les interactions électron - matière. Le faisceau d'électrons émis par le canon du microscope, provoque lors de son impact un ensemble d'événements dans l'échantillon, tels que l'émission des électrons secondaires (rétrodiffusés et Auger), l'émission des rayons X...etc.

Le microscope électronique à balayage utilisé est de type Philips XL30FEG

II.4. la méthode BET

La méthode BET permet de mesurer la surface spécifique d'un échantillon en se basant sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminée expérimentalement. Il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbé pour former une couche mono moléculaire sur un échantillon de poudre [56]. L'appareil utilisé est de type NOVA 2000e, Surface Area & Pore Size Analyser.

L'adsorption d'un gaz à la surface d'un solide peut être décrite par l'équation de BET suivante :

$$\frac{1}{\left[V_a \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right) \right]} = \frac{C - 1}{V_m \times C} \times \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_m \times C}$$

Avec :

P (Pa): pression de vapeur partielle du gaz adsorbé en équilibre avec la surface.

P₀(Pa) : pression saturée de gaz adsorbé, en pascals.

V_a (mL) : volume de gaz adsorbé en à température et pression normale.

V_m (mL) : volume de gaz adsorbé à température et pression normale pour produire une monocouche apparente à la surface de l'échantillon.

C: constante sans dimension qui est liée à l'enthalpie d'adsorption du gaz adsorbé sur à la surface de l'échantillon.

La surface spécifique **S** de l'échantillon est obtenue par l'équation :

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

Où :

δ : Surface occupée par une molécule d'adsorbat : 1.62 nm² à 77 k pour l'azote ;

N : Nombre d'Avogadro ;

V_m : Volume de la monocouche ;

V_r : Volume occupée par une mole de gaz : 22414cm³/mol.

II.5. spectroscopie d'impédance électrique

➤ Définition

La spectroscopie d'impédance est une technique d'analyse puissante. Elle est largement ré pondue dans différents secteurs de recherche telle que le génie électrique, électrochimie, micro-électronique, 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 : Photographie de l'impédance-mètre HP 4284A.

➤ Le principe

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
$Z' = R_s$	Z' : La partie réelle (Ω)
$Z'' = R_s / \tan\delta$	Z'' : la partie imaginaire (Ω)
$\tan\delta$: Les pertes diélectriques	R_s : Résistance en série (Ω).

III. CONCEPTION DES CAPTEURS.

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.7).

III.1. 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 b cher 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.

III.2. Dépôt de la couche sensible

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

- En 1^{er} lieu, une masse de 0,0165g 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 C pendant 25 minutes, afin d'éliminer la matrice PVA et former un film polycristallin uniforme (couche fine sur la structure).

Les figures II.7 (a et b) montrent respectivement les photographies du capteur à blanc et du capteur recouvert de la couche sensible d'oxyde CeO_2 .

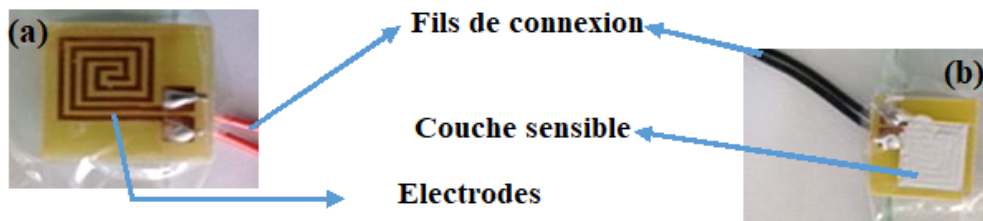


Figure II.7 : Structures électroniques sous forme spirale :

(a) structure avant dépôts et (b) structure recouverte de film d'oxyde CeO₂.

IV. MESURE DES PROPRIETES DE DETECTION DE L'HUMIDITE

Les propriétés de détection de l'humidité des capteurs conçus à base de CeO₂ pure et composite, sont mesurées à température ambiante. La tension appliquée est de 1 V pour la gamme de fréquence étudiée (100 Hz à 1 MHz). Les différents niveaux d'humidité relative sont produits à l'aide des solutions salines saturées placées dans des bouteilles hermétiques pendant 12 heures. Le tableau II.3 suivant regroupe les différentes solutions salines utilisées avec le taux d'humidité correspondant.

Tableau II.3 : Les solutions salines saturées et les taux d'humidité correspondants.

Solutions salines	Gel de silice	KOH	MgCl ₂	MgNO ₃	NH ₄ (NO ₃)	NaCl	KCl	KNO ₃
Taux d'humidité (%)	12	20	35	50	60	70	80	92

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 (C_p) et de l'impédance (Z) en fonction de RH% donnée par le thermo-hygromètre à différentes fréquences. La figure II.8 présente le dispositif de mesure de la capacité et de l'impédance.



Impédance-mètre

Figure II.8: Dispositif de mesure de la capacité et de l'impédance.

Dans ce chapitre, nous avons décrit les procédés de synthèse des poudres d'oxyde CeO_2 pur et composites CeO_2 -X%FC, 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

Nous présenterons dans ce chapitre, l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus lors de la caractérisation des nanoparticules d'oxyde de cérium pur et composite, synthétisées via les méthodes sol-gel et hydrothermal. Les résultats des mesures d'humidité ont été suivis dans la gamme de fréquence 100 Hz à 1 MHz, à température ambiante.

I. CARACTERISATIONS TEXTURALES

I.1. Par microscopie électronique à balayage MEB

Les poudres CeO_2 -pur et CeO_2 -X%FC ont été dispersées dans l'éthanol sous ultrason pendant 10 minutes afin d'avoir une bonne dispersion des grains puis déposées sur le scotch de carbone pour une observation au microscope.

Les micrographies MEB permettent de mettre en évidence des poudres d'oxyde de CeO_2 fortement agglomérées accompagnés de fibres de carbone (figure.III.1). Ces agglomérats sont constitués de petits grains de taille nanométrique reliés entre eux et forment des amas de particules sous forme d'une roche poreuse ou agrégats poreux.

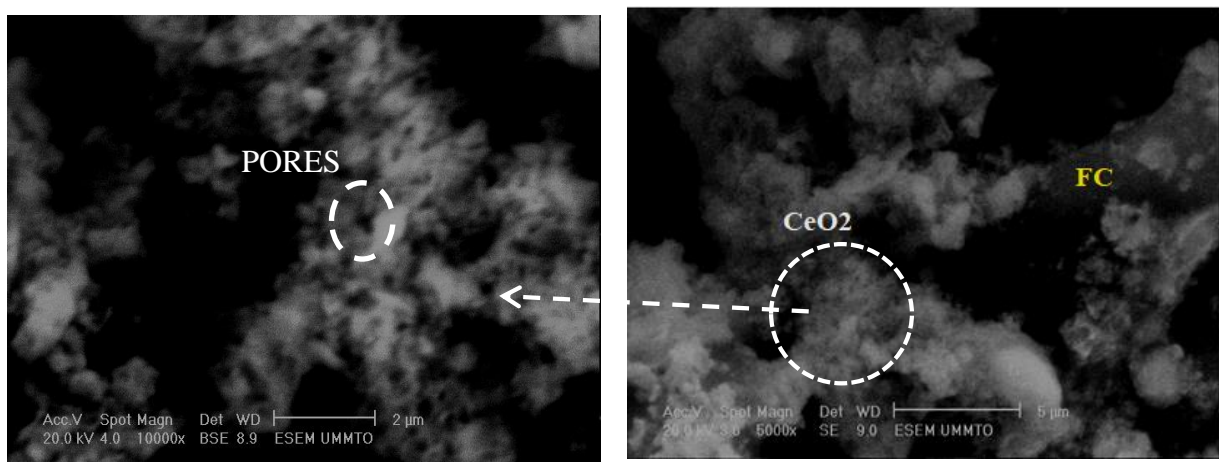


Figure III.1 : Micrographies MEB des poudres CeO_2 -1%FC.

I. 2. Mesure de la surface spécifique des poudres

La surface spécifique, le volume et le rayon des pores des poudres CeO_2 -pur et CeO_2 -1% FC sont déterminées par la théorie de BET et BJH. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau III.1 et les isothermes d'adsorption sont données dans la figure III.2.

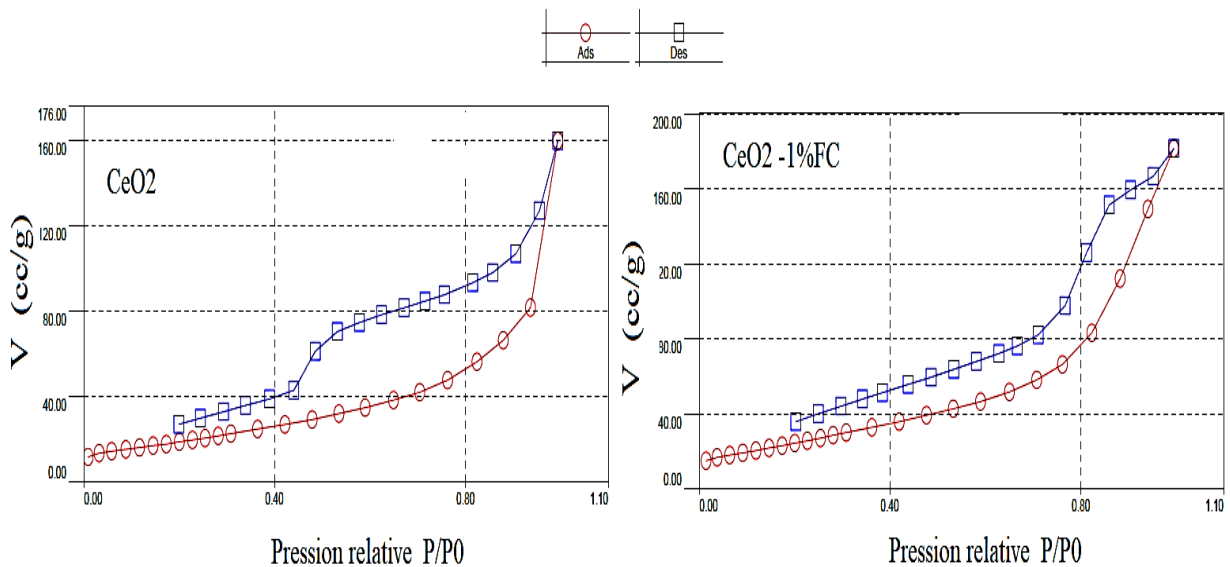


Figure III. 2 : Isothermes d'adsorption et de désorption

Les isothermes obtenues sont de type IV correspondant au remplissage de mésopores et condensation capillaire dans les pores. Ce type d'isotherme est obtenu pour des agrégats ou des particules en feuillets présentant des pores en fentes non stables. Les courbes d'adsorption et de désorption ne sont pas parallèles pour les poudres de cériine ceci correspond au phénomène de condensation capillaire dans les pores très étroits contrairement à celles du composite où les branches d'adsorption et de désorption sont quasiment parallèles caractérisant une distribution de pores plus larges [57] dû à l'incorporation des fibres de carbone. D'après les résultats du tableau III.1. L'ajout des fibres de carbone à la cériine CeO_2 entraîne une augmentation du volume et du rayon des pores ainsi que la surface spécifique ce qui peut engendrer, en conséquent, une amélioration des propriétés de détection de l'humidité du capteur conçu.

Tableau III.1 : Surface spécifique, volume et rayon des pores des poudres CeO_2 -pur et CeO_2 -1% FC

Echantillons	Surface spécifique (m^2/g)	Volume des pores (cm^3/g)	Rayon des pores (Å)
CeO_2 -pur	69	0,191	20,704
CeO_2 -1% FC	97	0,243	51,090

II. CARACTERISATIONS STRUCTURALES PAR FTIR

Les spectres FTIR pour l'ensemble des poudres synthétisées ont été enregistrés en phase solide dans la région allant de 400 à 4000 cm^{-1} . Ils sont rapportés sur la figure III.3.

Le spectre de la poudre de gel (poudre non calcinée) présente des bandes d'absorption importantes. Les bandes enregistrées au voisinage de 3700 cm^{-1} et 1589 cm^{-1} , correspondent respectivement, aux groupements OH liés [58] et à la vibration d'élongation de la double liaison C=O de l'acide citrique [59]. Les bandes observées aux environs de 1427 et 1296 cm^{-1} sont attribuées à la vibration d'élongation du groupement OH des molécules d'eau adsorbées à la surface des particules [60] quant à la bande enregistrée à 1041 cm^{-1} ; elle caractérise la liaison chimique C-C. Le pic à 601 cm^{-1} correspond à la liaison Ce-O, liaison Métal-Oxygène [58].

Après calcination, on remarque la disparition des bandes précédentes et l'apparition de nouvelles bandes d'absorption. La bande enregistrée à 587 cm^{-1} correspond au groupement Ce-O [59]. Les bandes d'étirement métal-oxygène-métal sont observées aux environs de 462 et 555 cm^{-1} . Elles correspondent aux groupements Ce-O-Ce formés à la suite de la réaction de condensation, ce qui confirme la formation de la structure fluorine de CeO_2 [61].

Le spectre IR du composite CeO_2 -x% FC, présente les mêmes pics de transmittance que ceux observés sur la poudre de CeO_2 pur. Aucun changement remarquable n'a été observé après l'incorporation des fibres de carbone dans la matrice CeO_2 , cela peut s'expliquer par l'insertion des fibres de carbone en volume non pas à la surface de la matrice CeO_2 .

Les pics enregistrés aux environs 2013 et 2052 cm^{-1} observés dans tous les spectres IR correspondent à l'absorption de CO_2 adsorbé à la surface due probablement aux conditions de préparation des poudres ou de mesure [62].

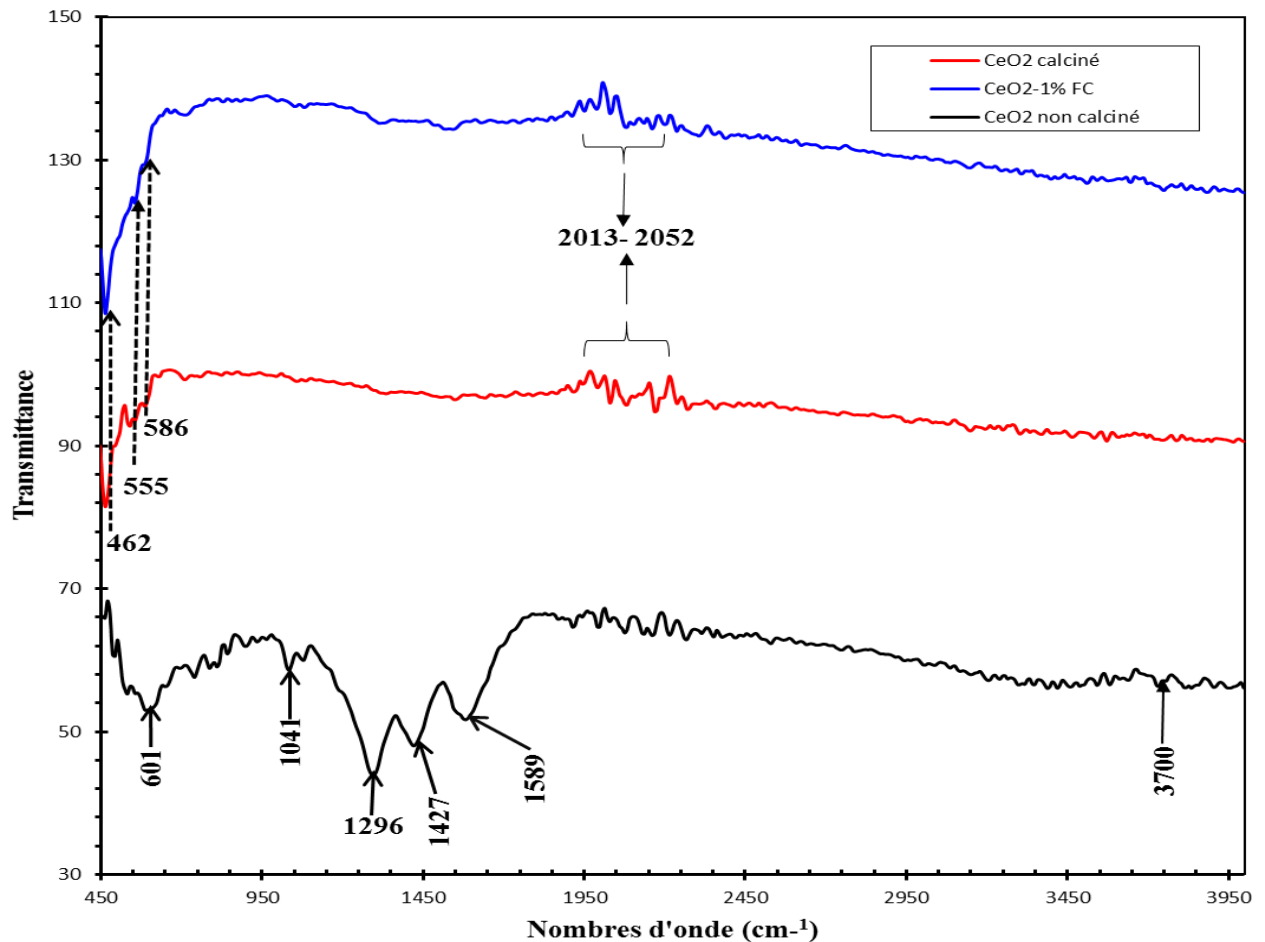


Figure III.3 : Spectres FTIR de poudre CeO_2 et composite $\text{CeO}_2\text{-X}\%\text{FC}$.

III. PROPRIETES OPTIQUES

III.1. Spectroscopie UV-Visible

Les mesures spectrophotométriques UV-Visible sont effectuées dans une gamme de longueur d'onde allant du 200 à 800 nm. Les spectres d'absorption des poudres à base de CeO_2 sont représentés dans la figure III. 4. L'analyse spectroscopique UV-visible montre un pic d'absorption dans le domaine ultraviolet à 352 nm pour CeO_2 -pur et 343 nm pour le composite $\text{CeO}_2\text{-1}\%\text{FC}$. D'après la littérature, ces pics caractérisent la structure fluorite cubique de CeO_2 [63]. En revanche, aucune absorbance dans le domaine du visible n'est enregistrée pour les deux composés. Ceci montre que la cérine n'absorbe pas dans le domaine du visible.

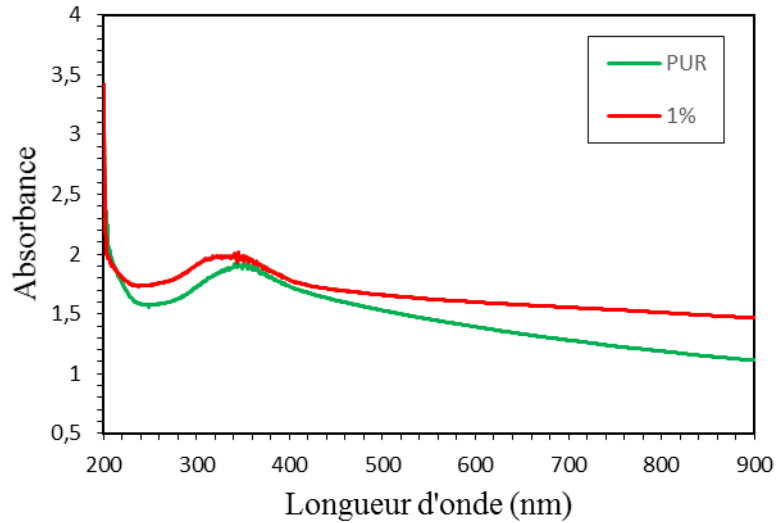


Figure III.4 : Spectres UV-visible pour les poudres CeO₂-pur et CeO₂-1% FC.

III.2. Détermination de l'énergie de gap

Les tracés de $(h\nu\alpha)^2$ en fonction de l'énergie $(h\nu)$ (figure.III.5), nous ont permis de déterminer l'énergie du gap des poudres d'oxyde et du composite CeO₂ et CeO₂-1% FC, respectivement, par l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe. Nous avons aussi calculé les valeurs de E_g en utilisant de l'équation de Planck [58] suivante :

$$E_g = \frac{hc}{\lambda_{max}}$$

Les valeurs de l'énergie de gap obtenues sont regroupées dans le tableau III.2 et comparées aux valeurs données dans la bibliographie.

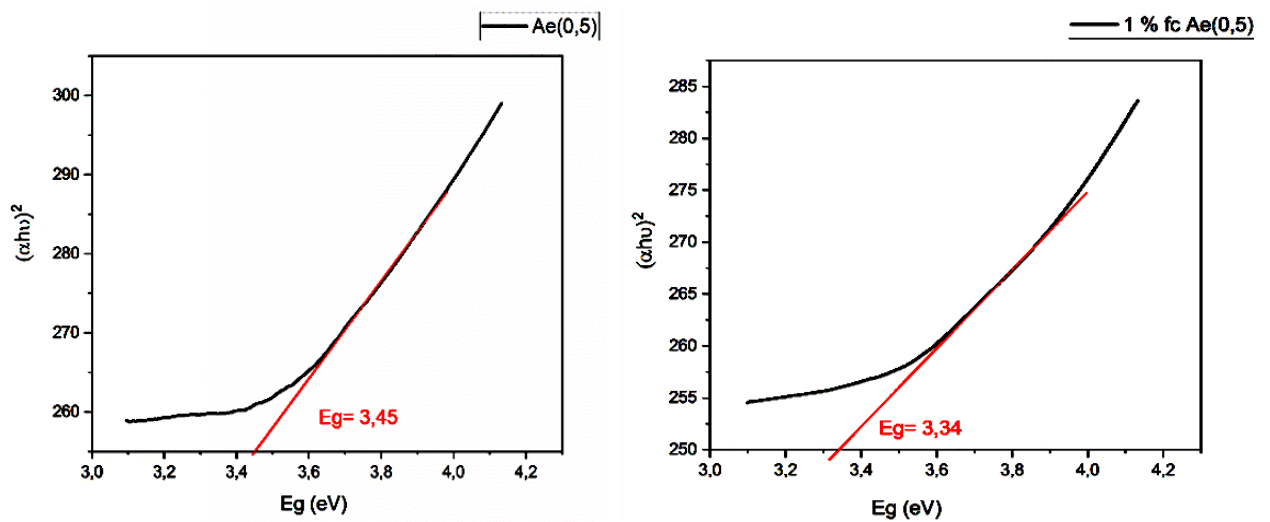


Figure III.5 : Tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$.

Tableau III.2 : Energie de gap (E_g) obtenue pour les poudres CeO_2 -pur et CeO_2 -1% FC.

	E_g (ev) graphique	E_g (ev) calculé	Théorique [54]	Théorique [31]
CeO_2 -pur	3,45	3,81	4,11	6
CeO_2 -1% FC	3,34	3,61	----	---

IV. CARACTERISATIONS ELECTRIQUES PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE

IV.1. Variations de la capacité et de la conductivité en fonction de l'humidité relative

Les variations de la capacité et de la conductivité en fonction de l'humidité relative à 100Hz des capteurs réalisés sont représentées sur les figures III .6.

D'après la figure III.6(a), on remarque que les valeurs de la capacité (C_p) sont quasiment stables pour des taux d'humidité inférieurs à 50 % de RH mais à partir de 60% de RH, les valeurs de C_p augmentent avec le taux d'humidité relative ; pour l'ensemble des capteurs. Les mêmes variations sont enregistrées avec la conductivité (Fig.III.6(b)). L'augmentation de la capacité et de la conductivité est due à l'adsorption des molécules d'eau à la surface. Les résultats montrent que le capteur d'humidité à base de CeO_2 -1% FC atteint la valeur maximale de la capacité à 90% RH en comparaison aux autres capteurs étudiés (CeO_2 -pur, CeO_2 -2% FC, CeO_2 -3% FC et CeO_2 -4% FC). L'ajout des fibres de carbone doit augmenter la conduction du matériau donc améliorer les propriétés de détection de l'humidité or ce n'est pas le cas dans notre étude. On suppose qu'une fonctionnalisation des fibres de carbone peut être une solution pour remédier à ce problème.

À partir de ces résultats, nous avons limité notre recherche à l'étude de deux capteurs à savoir les capteurs à base de CeO_2 -pur et CeO_2 -1% FC.

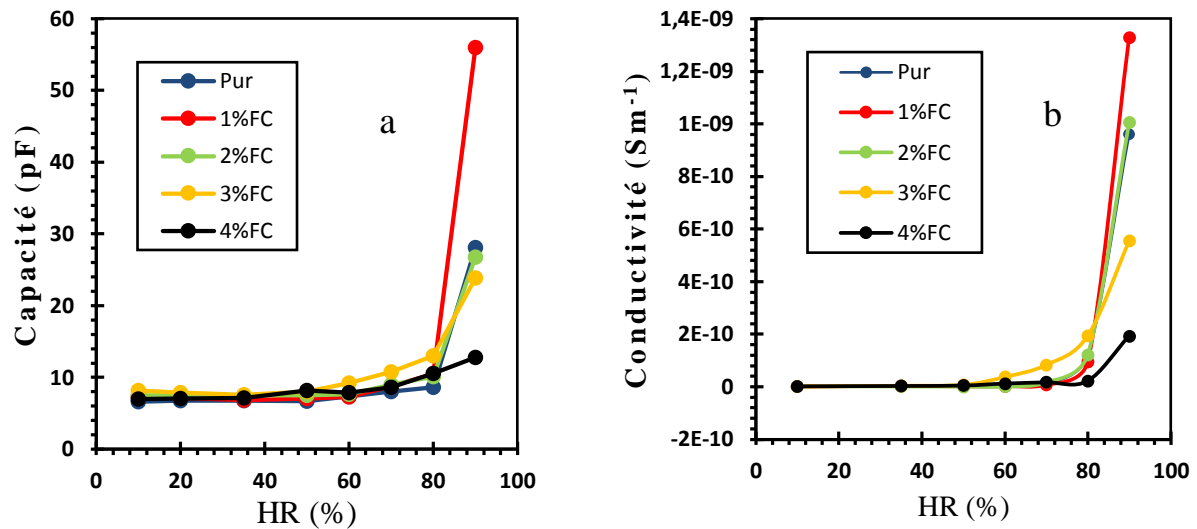


Figure III.6 : Variations de la capacité et la conductivité en fonction de RH % du capteur à base de CeO₂ à 100Hz.

IV.2. Variation de la Capacité en fonction de RH% à différentes fréquences

Les variations de la capacité en fonction de l'humidité relative des capteurs à base de CeO₂-pur et CeO₂-1% FC sont illustrées dans la figure III.7 à différentes fréquences.

La capacité diminue avec l'augmentation de la fréquence ; elles sont inversement proportionnelles. Les valeurs maximales de la capacité sont obtenues pour une fréquence de 100Hz. Ce phénomène est souvent observé pour les capteurs à base d'oxyde métallique [64], et peut être interprété par le fait que la polarisation induite des molécules d'eau adsorbée à la surface des capteurs, est difficile à maintenir stable en fonction du changement rapide du champ électrique à hautes fréquences. Par conséquent, la capacité devient indépendante de l'humidité. D'après ces résultats, la fréquence de fonctionnement des capteurs étudiés dans la suite de cette étude est 100Hz.

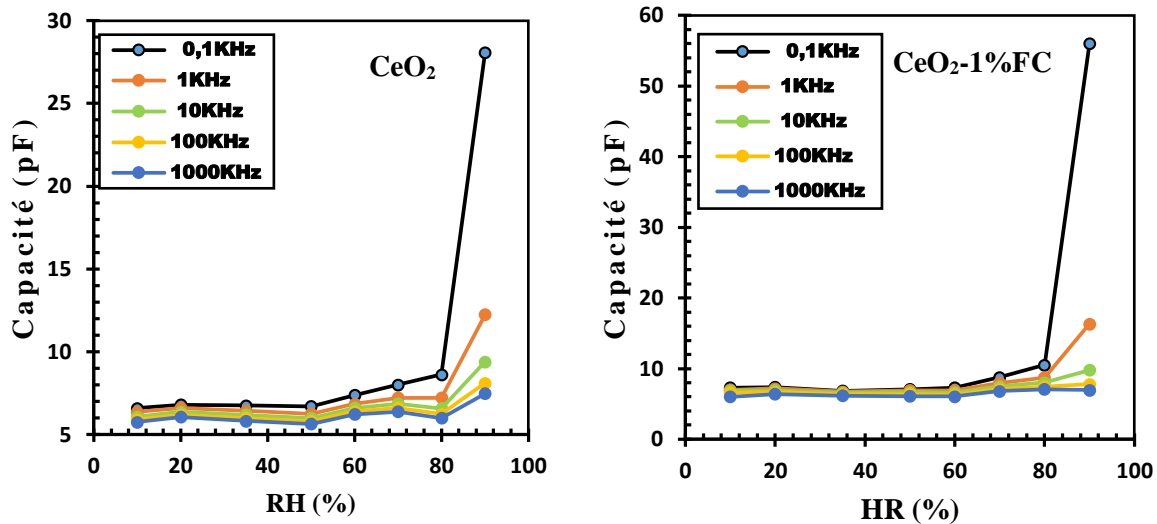


Figure III. 7 : Variations de la capacité en fonction de RH % des capteurs à différentes fréquences.

IV.3. Sensibilité des capteurs

La figure III.8 illustre les courbes de sensibilité des deux capteurs d'humidité à base de CeO_2 -pur et CeO_2 -1% FC en fonction de l'humidité relative à 100Hz. La sensibilité relative est calculée à partir de la relation suivante :

$$S(\%) = \frac{C_{p_{RH}} - C_{p_{10}}}{C_{p_{10}}} \times 100$$

Avec :

$C_{p_{RH}}$: La capacité au taux d'humidité étudié.

$C_{p_{10}}$: La capacité au taux d'humidité RH=10%.

La sensibilité des capteurs augmente lorsque le taux d'humidité augmente, ce qui est dû à l'adsorption des molécules d'eau à la surface. Cette sensibilité se manifeste à partir de 50% de RH et devient plus marquée au-delà de 70% pour le capteur à base du composite CeO_2 -FC et atteint une valeur maximale de 661% à 90% de RH contre 326% pour le capteur à base de CeO_2 pur. Ces résultats sont attendus et en parfait accord avec les analyses de la surfaces BET-BJH.

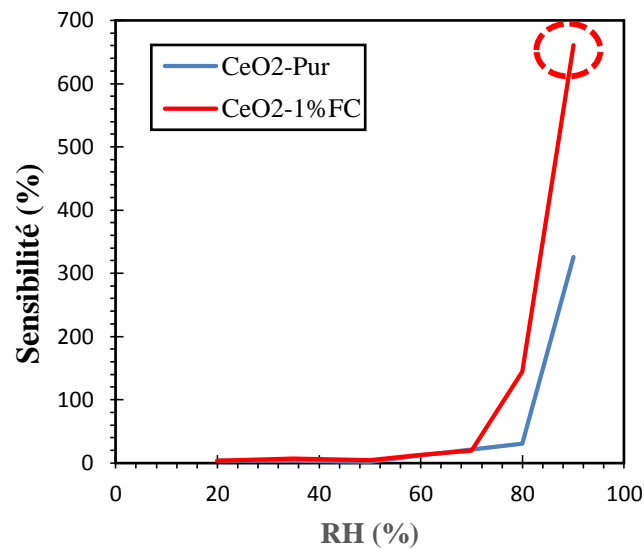


Figure III.8 : Variations de la sensibilité en fonction de l'humidité relative pour les deux capteurs CeO₂-pur et CeO₂-1% FC.

IV.4. Cycle d'hystérésis

L'hystérésis, en tant que caractéristique importante pour évaluer la fiabilité des capteurs d'humidité, est généralement définie comme la différence maximale entre les deux cycles d'adsorption et de désorption [65].

La figure III.9 illustre la caractéristique d'hystérésis des deux capteurs étudiés à 100Hz. Une faible hystérésis est observée à des taux élevés d'humidité (entre 80% et 90%). La courbe de désorption est au-dessus de celle d'adsorption ce qui correspond à un processus de désorption lent en particulier à son début, cela peut être dû à des pores de formes différentes interconnectés : la désorption y est alors retardée jusqu'à ce que l'évaporation puisse se produire dans l'entrée aux interconnexions. Au-dessous de 80% de RH, les courbes d'adsorption et de désorption se superposent, aucune hystérésis n'est marquée. Le processus est complètement réversible.

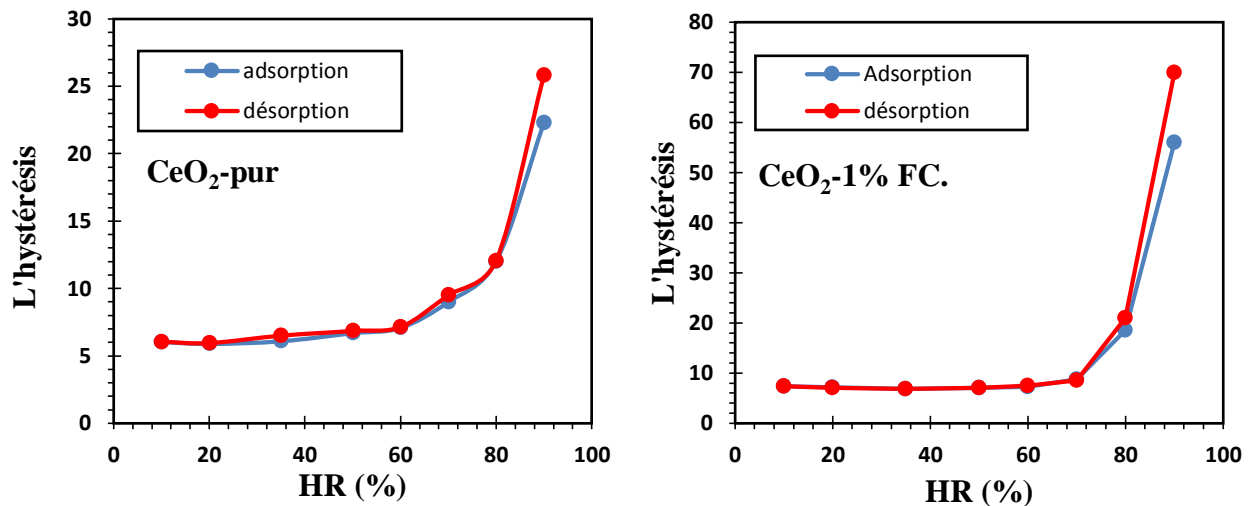


Figure III.9 : Hystérésis des capteurs.

IV.5 Diagramme de Nyquist

Les spectres d'impédance complexes (SIC) ont été utilisés pour étudier le mécanisme de détection de l'humidité des capteurs à base d'oxyde de cérium. Les SIC des capteurs ont été mesurés à différents taux d'humidité relative avec des fréquences de travail allant de 100Hz à 1MHz. Les résultats sont illustrés sur les figures III. 10 « Z' » et « $-Z''$ » sont respectivement les parties réelles et imaginaires du CIS.

D'après les spectres tracés, à 60% RH la courbe de Nyquist est une ligne droite avec des valeurs d'impédance élevées. A des niveaux d'humidité 70% et 80%, on observe un début de courbure des spectres et la valeur de l'impédance diminue. Lorsque l'humidité atteint 90%, l'allure du spectre a une forme d'un demi-cercle et une diminution importante de l'impédance est observée.

La diminution de l'impédance des capteurs d'humidité réalisés avec l'augmentation de l'humidité relative peut être attribuée à l'adsorption des molécules d'eau à la surface des couches sensibles à base de CeO₂ [66]. L'adsorption des molécules d'eau peut être divisée en deux étapes : la première étape est la chimisorption suivie la physisorption.

Dans des conditions de faible humidité, une faible quantité de molécules d'eau est chimisorbées et la couche d'eau sur la surface n'est pas continue. La conduction électrolytique est donc difficile [67]. Cependant, le transport protonique est basé sur la conduction d'un ion hydronium stable (H₃O⁺) qui libère un proton à une molécule d'eau voisine qui l'accepte tout en libérant un autre proton, et ainsi de suite, c'est une réaction en chaîne dite de Grotthuss (H₂O + H₃O⁺ → H₃O⁺ + H₂O) [3].

Lorsque le processus de chimisorption est terminé, plusieurs couches successives de molécules d'eau sont physisorbées sur la couche chimisorbée aux taux d'humidité élevés. Les molécules d'eau physisorbées se condensent sous forme liquide et les ions H^+ se déplacent librement. Le processus de conduction se produit principalement par le mécanisme de transport de Grotthuss [68]. Le libre mouvement des ions H^+ sur la couche d'eau entraîne une diminution de l'impédance du capteur.

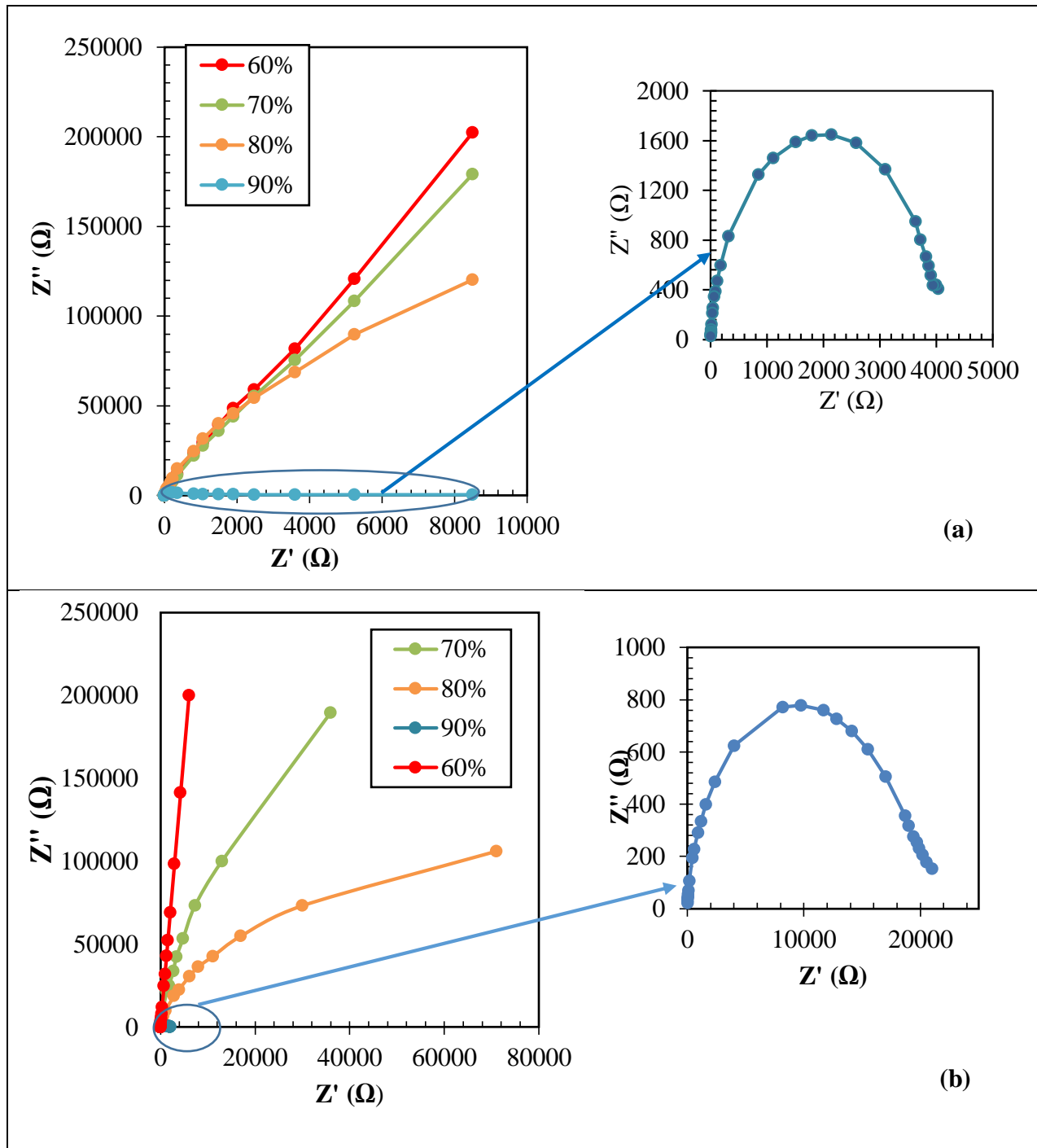


Figure III.10 : Variations de Z'' en fonction de Z' à différents taux d'humidité pour les deux capteurs : (a) CeO_2 -pur et (b) CeO_2 -1% FC.

Dans cette étude nous avons procédé à une série de mesures électriques en fonction du taux d'humidité. 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 des fibres de carbone sur les propriétés électriques du matériau CeO_2 synthétisé par voie sol-gel.

D'après les résultats obtenus dans cette étude, on conclut que les fibres de carbone ont permis d'améliorer la sensibilité du capteur d'humidité à base de l'oxyde de cérium. La meilleure sensibilité est obtenue pour le capteur à base de CeO_2 -1% de fibres de carbone, elle est de 661%.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail de mémoire de fin d'étude, nous nous sommes intéressés à la synthèse des nanopoudres de composites CeO_2 -x% fibres de carbone (FC).

La partie expérimentale s'articule autour de deux grands volets, le premier consiste à la mise au point d'un protocole de synthèse par voie sol-gel de nanopoudres de l'oxyde de cérium pur et le nanocomposite CeO_2 -x% fibres de carbone par voie hydrothermal. Le deuxième point sur l'application de ces matériaux synthétisés dans la conception des capteurs d'humidité. L'effet des fibres de carbone sur les propriétés structurales, optiques et électriques de ces nanopoudres a été étudié. La caractérisation des poudres synthétisées a été réalisée par la spectroscopie infrarouge (FTIR), la spectrophotométrie UV-visible. Les propriétés texturales ont été déterminées par la mesure d'isotherme d'adsorption-désorption de l'azote à 77 K et observées au microscope électroniques à balayage. Quant aux propriétés de détection, elles sont déterminées par la spectroscopie d'impédance électrique. Elles sont développées dans le deuxième volet.

L'observation par la microscopie électronique à balayage, a mis en évidence une structure nanométrique de l'oxyde de cérium et son composite. Les nanoparticules fortement agglomérées forment d'agrégats dont la texture mésoporeuse caractérisée par une isotherme d'adsorption de type VI et une hystérésis de type H3. Les méthodes BET –BJH ont montré que la surface spécifique, le volume et le rayon moyen des pores augmentent avec l'incorporation des fibres de carbone. La surface spécifique passe de $69 \text{ m}^2/\text{g}$ pour CeO_2 pur à $97 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le composite CeO_2 -1%FC, soit une augmentation de $28 \text{ m}^2/\text{g}$. cette augmentation de la surface spécifique entraîne une augmentation de la surface active.

La caractérisation par la spectroscopie TFIR a montré la présence de pic caractéristique de la liaison Ce-O aux environs de 587 cm^{-1} et l'apparition de deux bandes aux environs de 462 et 555 cm^{-1} qui sont attribuées aux groupements Ce-O-Ce pour l'oxyde de cérium pur et son composite CeO_2 CeO_2 -1% FC. Ce qui permet de confirmer la formation de la structure fluorine de CeO_2 .

Les résultats de l'étude des propriétés optiques (UV-Visible) ont montré une absorption des deux nanomatériaux synthétisés (CeO_2 -pur, CeO_2 -1% FC) dans le domaine d'ultraviolet. Les valeurs de l'énergie de gap de CeO_2 pur et CeO_2 -1% FC, ont été déterminée graphiquement par l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe $(h\nu\alpha)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$) et par la relation de Planck. Elle de $3,45\text{eV}$ pour CeO_2 pur comparée à la valeur de CeO_2 -1% FC qui est

Conclusion générale

de 3,34eV. Cette diminution de E_g due à l'incorporation des fibres de carbone pourra améliorer les propriétés semi-conductrices de la cérine pure.

Dans la deuxième partie nous avons étudié le comportement électrique des poudres de CeO_2 pures et des composites CeO_2 -x% FC vis-à-vis de l'humidité. Pour cela, des couches d'oxyde et de composite ont été déposées sur des structures interdigitées de forme spirales. Les mesures d'impédances ont été effectuées à des taux d'humidités relatives allant de 12 à 92% dans la gamme des fréquences allant de 100Hz à 1MHz.

L'étude des propriétés électriques et diélectrique des capteurs réalisés en fonction du taux de fibres de carbone et en fonction des fréquences a montré une sensibilité à la présence des molécules d'eau, qui se traduit par l'augmentation des valeurs de la capacité (C_p) en fonction de l'humidité relative, cependant le capteur à base de CeO_2 -1% FC est plus sensible à l'humidité comparé aux autres capteurs étudiés à une fréquence de travail égale à 100Hz. Une sensibilité de 661% est obtenue avec 1% de fibre de carbone.

Une faible hystérésis est obtenue pour capteurs à base de CeO_2 -pur et CeO_2 -1% FC conçus ce qui confirme que le processus d'adsorption et de désorption est réversible. Ce résultat était accord avec les isothermes d'adsorption de gaz.

L'ensemble des résultats obtenus dans cette étude montre que l'incorporation de 1% de fibres de carbone dans la cérine améliore les propriétés de détection de l'humidité, par conséquent le composite CeO_2 -1% FC est un candidat prometteur pour la détection d'humidité.

Références bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] B. Cheng, B. Tian, C. Xie, Y. Xiao and S. Lei, « Highly sensitive humidity sensor based on amorphous Al₂O₃ nanotubes », *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 1907-1912.
- [2] Z. Chen and C. Lu, «Humidity Sensors» A Review of Materials and Mechanisms, *Sens. Letts.* 3 (2005) 274-295.
- [3] E. Traversa «Ceramic sensors for humidity detection: the state-of-the-art and future developments», *Sens. Actuators B*, 23 [2-3] (1995) 135-156.
- [4] Y. Sakai, Y. Sadaoka and M. Matsuguchi, «Humidity sensors based on polymer thin films » *Sens. Actuators B-Chemical*, 35(1996) 85-90.
- [5] B.C. Cheng, B.X. Tian, C.C. Xie, Y.H. Xiao and S.J. Lei, « Highly sensitive humidity sensor based on amorphous Al₂O₃ nanotubes ». *J. Materials Chemistry*, 21 [6] (2011) 1907-1912.
- [6] C.L. Cao, C.G. Hu, L. Fang, S.X. Wang, Y.S. Tian, C.Y. Pan, « Humidity Sensor Based on Multi-Walled Carbon Nanotube Thin Films » *Journal of Nanomaterials*, (2011) 1-5. Doi: 10.1155/2011/707303.
- [7] S Agarwal and G L Sharma «Humidity sensing properties of (Ba, Sr) TiO₃ thin films grown by hydrothermal electrochemical method» *Sens. Actuators B* 85 (2002) 205-211.
- [8] K.S Chou, T.K Lee and F.J Liu «Sensing mechanism of a porous ceramic as humidity sensor» *Sens. Actuators B* 56 (1999) 106-111.
- [9] J. Yuk and T Troczynski «Sol–gel BaTiO₃ thin film for humidity sensors » *Sens. Actuators B* 94 (2003) 290-293.
- [10] D.U Kim and M.S Gong «Thick films of copper-titanate resistive humidity sensor» *Sens. Actuators B* 110 (2005) 321-326.
- [11] 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.
- [12] P. Jasinski, T. Suzuki and H. U. Anderson «Nanocrystalline undoped ceria oxygen sensor», *Sens. Actuators B* 95 (2003) 73-77.
- [13] X. Q. Fu, C. Wang, H. C. Yu, Y. G. Wang and T. H. Wang, « Fast humidity sensors based on CeO₂ nanowires», *Nanotechnology* 18 (2007) 145503-145507.

Références Bibliographiques

- [14] Z. Zhang, C. Hu, Y. Xiong, R. Yang and Z. L. Wang, « Synthesis of Ba-doped CeO₂ nanowires and their application as humidity sensors», *Nanotechnology* 18 (2007) 465504-465509.
- [15] C. H. Hu, C. H. Xia, F. Wang, M. Zhou, P. F. Yin and X. Y. Han, « Synthesis of Mn-doped CeO₂ nanorods and their application as humidity sensor», *Bull. Mater. Sci.* 34 (2011) 1033-1037.
- [16] F. Sella and 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», (2002) 56pages. <https://perso.imt-mines-albi.fr>.
- [17] H. H. Lua, Y. K. Rao, T. Z. Wu and Y. M. Tzeng, «Direct characterization and quantification of volatile organic compounds by piezoelectric module chips sensor» *Sens. Actuators B* 137, (2009) 741– 746.
- [18] M. M. Ayad, G. El-Hefnawey and N. L. Torad, «Quartz crystal microbalance sensor coated with polyaniline emeraldine base for determination of chlorinated aliphatic hydrocarbons» *Sens. Actuators B* 134, (2008) 887– 894.
- [19] A. Hulanicki, S. Glab and F. Ingman: « Chemical Sensors Definitions and classification ». *Pure & Appl. Chem.*, 63 (1991) 1247-1250.
- [20] P.G. Su and L.N. Huang, « Humidity sensors based on TiO₂ nanoparticles/polypyrrole composite thin films », *Sens. Actuators B* 123, (2007) 501–507.
- [21] A. Sun, Z. Li, T. Wei, Y. Li and P. Cui, «Highly sensitive humidity sensor at low humidity based on the quaternized polypyrrole composite film », *Sens. Actuators B* 142 (2009) 197–203
- [22] Y. Li, C. D.Eng, and M. Yang, «A composite of quaternized and crosslinkedpoly (4-vinylpyridine) with processable polypyrrole for the construction of humidity sensors with improved sensing properties », *Synth. Met.* 162 (2012)205–211.
- [23] W. Geng, N. Li, X. Li, R. Wang, J. Tu and T. Zhang, «Effect of polymerization time on the humidity sensing properties of polypyrrole», *Sens. Actuators B* 125 (2007)114–119.
- [24] I.Bord « Etude d'un capteur capacitif différentiel pour la détection de pluie ». Thèse de doctorat. Université de Bordeaux 1 (2006).

Références Bibliographiques

- [25] W.Ludurczak «Capteur d'humidité en Si poreux pour la fiabilité des Systèmes in Package». Thèse de Doctorat. Université de Bordeaux 1 (2008).
- [26] M.D. Nicolas. « Étude d'agrégats d'oxydes de terres rares », Thèse Doctorat. Université Claude Bernard (2007).
- [27] W.Djehboub «Nanoparticules d'or et d'argent déposées sur oxyde de cérium synthétisées sous irradiation » Mémoire magistère. Université des Frères Mentouri Constantine1 (2010).
- [28] T. Ates «Synthesis and characterization of Ag-doped CeO₂ powders», Journal of the Australian Ceramic Society 57 (2021) 615–623.
- [29] M.Mogensen, N.Sammes and G.A.Tompsett, « Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria » Solid State Ionics 129 (2000) 63-94.
- [30] L. Bourja « Etude du système CeO₂-Bi₂O₃ pour application catalytique et conductimétrique », Thèse doctorat. Université Ibn Zohr Agadir (2011).
- [31] A.Boudjemline « Etude des propriétés des matériaux oxydes », thèse doctorat, université Ferhat Abbas (2012).
- [32] 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>.
- [33] D.N. Oosthuizen and D.E. Motaung, «Swart, Gas sensors based on CeO₂ nanoparticles prepared by chemical precipitation method and their temperature-dependent selectivity towards H₂S and NO₂ gases» Appl. Surf. Sci. [505] (2020)144356. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144356>.
- [34] S. Hussain, N. Aslam, X.Y. Yang, M.S. Javed, Z. Xu, M. Wang, G. Liu and G. Qiao, «Unique polyhedron CeO₂ nanostructures for superior formaldehyde gas-sensing performances ». Ceram. Int. [44] (2018) 19624– 19630. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.212>.
- [35] U.Castanet «Contribution à l'étude des systèmes nanostructurés CeO₂, Au et AU/CeO₂.» Thèse doctorat. Université Bordeaux (2017).

Références Bibliographiques

- [36] M.GAIDI «Films minces de SnO₂ dopés au platine ou au palladium et utilisés pour la détection des gaz polluants : analyses *in-situ* des corrélations entre la réponse électrique et le comportement des agrégats métalliques». Thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG (1999).
- [37] T.Alammar, H. Noei, Y. Wang, W. Grünert, and A.-V. Mudring, «Ionic Liquid-Assisted Sonochemical Preparation of CeO₂ Nanoparticles for CO Oxidation» ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 3 (2015) 42-54.
- [38] Y.V Kaneti, Q.M.D. Zakaria, Z. Zhang, C. Chen, J. Yue, M. Liu, X. Jiang, and A. Yu, «Solvothermal synthesis of ZnO-decorated α -Fe₂O₃ nanorods with highly enhanced gas-sensing performance toward n-butanol » J. Materials Chemistry A, 2 (2014) 13283-13292.
- [39] R.Rangel, L. Chávez-Chávez, M. García-Méndez, and E. Martínez, «Study of structural and transport properties of nanostructured CeO₂, Ce_{1-x}Ru_xO₂ and Ce_{1-x}In_xO₂ thin films» J. Electroceramics, 28 (2012) 34-44.
- [40] Li, Z., X. Niu, Z. Lin, N. Wang, H. Shen, W. Liu, K. Sun, Y.Q. Fu, and Z. Wang, «Hydrothermally synthesized CeO₂ nanowires for H₂S sensing at room temperature» J. Alloys and Compounds, 682 (2016) 647-653.
- [41] V.V Kharton,., F.M. Figueiredo, L. Navarro, E.N. Naumovich, A.V. Kovalevsky, A.A.Yaremchenko, A.P. Viskup, A. Carneiro, F.M.B. Marques, and J.R. Frade, «Ceria-based materials for solid oxide fuel cells» J. Materials Science, 36 (2001) 1105-1117.
- [42] E.R López-Mena, C.R. Michel, A.H. Martínez-Preciado, and A. Elías-Zuñiga, «Simple Route to Obtain Nanostructured CeO₂ Microspheres and CO Gas Sensing Performance» Nanoscale Research Letters, 12 (2017) 169pags.
- [43] L. Liao, H.X. Mai, Q. Yuan, H.B. Lu, J.C. Li, C. Liu, C.H. Yan, Z.X. Shen, and T. Yu, «Single CeO₂ Nanowire Gas Sensor Supported with Pt Nanocrystals: Gas Sensitivity, Surface Bond States, and Chemical Mechanism» J. Physical Chemistry C, 112 (2008) 9061-9065.
- [44] K.T Alali, T. Liu, J. Liu, Q. Liu, Z. Li, H. Zhang, K. Aljebawi, and J. Wang, «Fabrication of CeO₂/ZnCO₂O₄ n-p heterostructured porous nanotubes via electrospinning technology for enhanced ethanol gas sensing performance » Rsc Advances, 6 (2016) 101626-101637.

Références Bibliographiques

- [45] Chougule, M.A., S.T. Navale, Y.H. Navale, N.S. Ramgir, F.J. Stadler, G.D. Khuspe, and V.B. Patil, «Processing temperature dependent chemiresistive performance of spin-coated cerium oxide films» *Materials Chemistry and Physics*, 224 (2019) 85-92.
- [46] J. Hu, C. Zou, Y. Su, M. Li, X. Ye, B. Cai, E.S.W. Kong, Z. Yang and Y. Zhang, «Light-assisted recovery for a highly-sensitive NO₂ sensor based on RGO-CeO₂ hybrids.» *Sens. Actuators B Chem.* 270, (2018) 119–129. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.05.027>.
- [47] T. Toloshniak, Y. Guhel, A. Besq and B. Boudart, «First results of humidity sensors based on CeO₂ thick film deposited by a new deposition technique from a suspension of nanoparticles. *Microelectron*». *Eng. [207]* (2019) 7–14. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2018.11.013>.
- [48] S. Tnunekawa, T. Fukuda and A. Kasuya, « Room-temperature homogeneous nucleation synthesis and thermal stability of nanometer single crystal CeO₂ » *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 1318–1321.
- [49] S. Tnunekawa, J.-T. Wang, Y. Kawazoe, A. Kasuya, « Linear and ultrafast nonlinear optical response of Ag: Bi₂O₃ composite films » *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 3654 3656.
- [50] <https://element6composites.com/a-comprehensive-guide-to-carbon-fiber-design-anapplication>. Consulté le 19/09/2022
- [51] G. GOMEZ. *Fibres de carbone*.
<https://tice.acmontpellier.fr/ABCDORGA/ORGANIQUE.htm> Consulté le 19/09/2022
- [52] Y. Cao, H. Luo, D. Jia. «Low-heating solid-state synthesis and excellent gas-sensing properties of α -Fe₂O₃ nanoparticles» *Sens. Actuators B: Chemical* 176 (2013) 618-624.
- [53] M. F. R Ouda, El-Kholy, M. B., Moustafa, S. A., Hussien, A. I., Wahba, M. A., El Shahat, M. F. «Synthesis and Characterization of Nanosized Fe₂O₃ Pigments» *International J. Inorganic Chemistry*, (2012) 9pages.
- [54] S. SALLARD, « Etudes électrochimiques de cinétiques de polycondensation sol-gel et de la fractalité des xérogels ». Thèse de doctorat. Ecole Normale Supérieure de Cachan (2004).

Références Bibliographiques

- [55] J. Tauc, « Optical Properties of Amorphous Semiconductors. Amorphous and Liquid Semiconductors » Ed. Plenum Publishing Company Ltd 1974, Chap. 4. (1974) 159–220.
- [56] S Brauner, P.H Emmet and E. Teller, « Adsorption of gases in Multimolecular Layers » J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309–319.
- [57] A.Suzzoni. « Evolution de la structure des minéraux argileux lors de leurs interactions avec des tensioactifs anioniques ». Thèse de doctorat. Université de Sorbonne (2019).
- [58] A.Umar, T.Almasa, A.Ibrahima, R.Kumar, M.S. AlAssiri, S. Baskoutas and M. S. Akhtar. « An efficient chemical sensor based on CeO₂ nanoparticles for the detection of acetylacetone chemical». J. Electro analytical Chemistry, 864 (2020) 114089. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114089>.
- [59] N. Sanpo, J. Wang and C. Berndt, « Influence of chelating agents on the microstructure and antibacterial property of cobalt ferrite nanopowders ». J. Aust. Ceram. Soc. [49] (2013) 84–91.
- [60] A. M. El-Sayed and S. M. Yakout, « Highly Sensing Properties Sensors Based On Ce-Doped ZnO and SnO₂ Nanoparticles to Ethanol Gas», J. Research in Nanotechnology, 2016 (2016) 14 pages. <https://doi.org/10.5171/2016.690025>.
- [61] J Wang, Li Zhijie, Sa Zhanga, Y Shengnan, B Caob, Z Wang, Yongqing Fuc « Enhanced NH₃ gas-sensing performance of silica modified CeO₂ nanostructure based sensors » Sens. Actuators B, 255 (2018) 862–870.
- [62] S. N. Naranga, N. D. Patela, V. B. Kartha, « Infrared and Raman spectral studies and normal modes of α -Bi₂O₃, » J. Molec. Struct. 327 (1994) 221-235.
- [63] A.Mawlood Maajal, S.M.Hadeel, P.Azra, and A.Ameer « Optical properties of cerium oxide (CeO₂) nanoparticles synthesized by hydroxide mediated method » AIP Conference Proceedings 1953 (2018) 030044; doi: 10.1063/1.5032379.
- [64] D. Zhang « Fabrication and Characterization of an Ultrasensitive Humidity Sensor Based on Metal Oxide/Graphene Hybrid Nanocomposite ». Sens. Actuators B [S0925-4005] (2015) 30606.
- [65] I.R. Evans, J.A.K. Howard, T. Sreckovic, « Effects of Ba concentrations and sintering temperature on dielectric properties of Ba-doped calcium titanate ». Mater Res Bull 38 (2003), 1203–1213.

Références Bibliographiques

- [66] B. M. Kulwicki. « Humidity sensor ». J. American Ceramic Society 74 [4] (1991) 697-708.
- [67] X. J. Yue, T. S. Hong, X. Xu, Z. Li. « High-performance humidity sensors based on double-layer ZnO-TiO₂ nanofibers via electrospinning » Chinese Physics Letters 28 [9] (2011) 090701.
- [68] F. M. Ernsberger. «The nonconformist ion». J. American Ceramic Society 66 [11] (1983) 747-750.

Résumé :

Notre travail est consacré à la synthèse par voie sol-gel, et l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques d'oxyde de cérium pure et composite. Les micrographies MEB permettent de mettre en évidence des poudres d'oxyde de CeO_2 fortement agglomérées accompagnés de fibres de carbone. Les mesures par la méthode BET ont montré que l'échantillon dopé en fibres de carbone développe une surface spécifique plus grande que celle de CeO_2 pure. Les résultats de la spectroscopie infrarouge ont confirmé la formation de dioxyde de cérium-pur et composite par la présence des liaisons correspondantes à la formation des liaisons Ce-O et Ce-O-Ce à 586, 555 et 462 cm^{-1} respectivement. La détermination de l'énergie de gap par la spectrophotométrie UV-Visible a révélé la diminution de E_g avec de l'incorporation de FC 3,45 à 3,34eV respectivement dans sa structure. La caractérisation électrique par spectroscopie d'impédance des couches sensibles à base de CeO_2 et $\text{CeO}_2-x\% \text{FC}$ déposées sur des structures spirales, ont montrés une sensibilité à la présence des molécules d'eau. Les résultats obtenus ont montrés que l'insertion de FC dans le réseau de CeO_2 améliore les propriétés de détection de l'humidité et la meilleure réponse a été obtenue avec $\text{CeO}_2-1\% \text{FC}$, par conséquent ce composé est un candidat prometteur comme capteur d'humidité.

Mots clés :

CeO_2 , structure fluorine, composite $\text{CeO}_2-x\% \text{FC}$, synthèse par voie sol-gel, capteur d'humidité, spectroscopie d'impédance.

Abstract:

Our work is devoted to the sol-gel synthesis, and the study of the structural, optical and electrical properties of pure and composite cerium oxide. SEM micrographs allow to highlight highly agglomerated CeO_2 oxide powders accompanied by carbon fibers. BET measurements showed that the sample doped with carbon fibers develops a larger specific surface than pure CeO_2 . Infrared spectroscopy results confirmed the formation of pure and composite cerium dioxide by the presence of the corresponding Ce-O and Ce-O-Ce bond formation at 586, 555 and 462 cm^{-1} respectively. The determination of the gap energy by UV-Visible spectrophotometry revealed the decrease of E_g with the incorporation of FC 3.45 to 3.34eV respectively in its structure. The electrical characterization by impedance spectroscopy of CeO_2 and $\text{CeO}_2-x\% \text{FC}$ based sensitive layers deposited on spiral structures, showed a sensitivity to the presence of water molecules. The results obtained showed that the insertion of FC in the CeO_2 network improves the moisture sensing properties and the best response was obtained with $\text{CeO}_2-1\% \text{FC}$, therefore this compound is a promising candidate as a moisture sensor.

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

