

collection capteurs et instrumentation dirigée par Dominique Placko

Physico-chimie des interfaces solide-gaz 2

dispositifs pour la détection de gaz

René Lalauze

hermès

Lavoisier

TABLE DES MATIÈRES

Chapitre 1. Mise en forme et caractérisation de matériaux sensibles à l'action des gaz	11
1.1. Introduction	11
1.2. Le dioxyde d'étain	12
1.2.1. La compression des poudres	12
1.2.1.1. Procédé de mise en forme et propriétés structurales	12
1.2.1.2. Influence des paramètres morphologiques sur les propriétés électriques	13
1.2.2. L'évaporation réactive	15
1.2.2.1. Le dispositif expérimental	16
1.2.2.2. Mesure de la température de la source	18
1.2.2.3. Mesure de l'épaisseur	19
1.2.2.4. Procédure expérimentale	20
1.2.2.5. Structure et propriétés générales des couches	21
1.2.3. Le dépôt chimique en phase vapeur : dépôt compris entre 50 et 300 Å	32
1.2.3.1. Généralités	32
1.2.3.2. Description de l'appareillage	34
1.2.3.3. Caractérisation structurale des matériaux	39
1.2.3.4. Influence des paramètres expérimentaux sur les caractéristiques physico-chimiques des couches	41
1.2.3.5. Influence des paramètres structuraux sur les propriétés électriques des couches	47
1.2.4. Elaboration par sérigraphie en couches épaisses	49
1.2.4.1. Description de la méthode	49
1.2.4.2. Elaboration de l'encre	50
1.2.4.3. Caractéristiques structurales des couches épaisses de dioxyde d'étain	51

6 Physico-chimie des interfaces solide-gaz 2

1.3. L'alumine bêta	52
1.3.1. Généralités	52
1.3.2. Elaboration du matériau	54
1.3.3. Mise en forme du matériau	58
1.3.3.1. La compression mono-axiale	59
1.3.3.2. Le dépôt sérigraphique	59
1.3.4. Caractérisation des matériaux	60
1.3.4.1. Caractérisation physico-chimique des matériaux frittés sous forme de pastilles	60
1.3.4.2. Caractérisation physico-chimique des couches épaisses	63
1.3.5. Caractérisation électrique	70

Chapitre 2. Rôle des éléments métalliques sur la réponse électrique d'un capteur

2.1. Introduction	73
2.2. Aspects généraux	74
2.2.1. Méthodes d'implantation ou de dépôt des éléments métalliques au contact de l'élément sensible	74
2.2.2. Mise en évidence du rôle des éléments métalliques sur la réponse des capteurs	75
2.2.3. Rôle du métal : aspects catalytiques	78
2.2.3.1. Mécanisme par <i>spill-over</i>	79
2.2.3.2. Mécanisme par <i>reverse spill-over</i>	80
2.2.3.3. Mécanisme par effet électronique	81
2.2.3.4. Influence de la nature du métal sur la nature du mécanisme concerné	83
2.3. Etude de cas : le dioxyde d'étain	85
2.3.1. Choix des échantillons	85
2.3.2. Description du réacteur	86
2.3.3. Résultats expérimentaux	88
2.3.3.1. Influence de la pression d'oxygène sur la conductivité électrique	88
2.3.3.2. Influence des gaz réducteurs sur la conduction électrique	92
2.4. Etude de cas : l'alumine bêta	93
2.4.1. Dispositif et protocole expérimental	94
2.4.2. Influence de la nature des électrodes sur la tension mesurée	95
2.4.2.1. Etude de différents couples d'électrodes métalliques	96
2.4.2.2. Réponse électrique aux gaz polluants	98

2.4.3. Influence de la taille des électrodes	100
2.4.3.1. Description des dispositifs étudiés	101
2.4.3.2. Etude de la réponse électrique en fonction des conditions expérimentales.	101
2.5. Conclusion	104
 Chapitre 3. Développement et exploitation de différents types de capteurs	105
3.1. Généralités	105
3.2. Exemples de développement de capteurs de gaz	106
3.2.1. Capteurs réalisés à partir de matériaux sensibles sous forme frittée	106
3.2.2. Capteurs réalisés à partir de matériaux sensibles sérigraphiés.	108
3.3. Dispositifs pour l'évaluation laboratoire des éléments sensibles et/ou des capteurs à l'action des gaz.	113
3.3.1. Cellule de mesure pour matériaux sensibles	113
3.3.2. Banc de mesure pour capteurs complets	116
3.3.3. Mesure du signal	116
3.3.3.1. Mesure de la conductance électrique	116
3.3.3.2. Mesure du potentiel	119
3.4. Evaluation des performances en laboratoire	119
3.4.1. Evaluation des performances du dioxyde d'étain à l'action de certains gaz	119
3.4.2. Evaluation des performances de l'alumine bêta à l'action de l'oxygène	124
3.4.2.1. Dispositif et protocole expérimental	124
3.4.2.2. Réponses électriques à l'action de l'oxygène	124
3.4.3. Evaluation des performances de l'alumine bêta à l'action du monoxyde de carbone	126
3.4.3.1. Dispositif de mesure	126
3.4.3.2. Résultats électriques	126
3.5. Evaluation des capteurs sur des sites d'application	130
3.5.1. Détection des fuites d'hydrogène sur un moteur cryogénique.	130
3.5.1.1. Contexte de l'étude	130
3.5.1.2. Etude des performances à l'hydrogène	130
3.5.1.3. Tests réalisés sur sites réels.	134
3.5.2. Application du capteur résistif à la mesure des polluants atmosphériques en milieu urbain	138
3.5.2.1. Campagne de mesures réalisées à Lyon en 1988	139
3.5.2.2. Campagne de mesures réalisées à St-Etienne en 1998	142

8 Physico-chimie des interfaces solide-gaz 2

3.5.3. Application du capteur potentiométrique au contrôle des gaz à l'échappement d'un véhicule automobile	144
3.5.3.1. Stratégie pour le contrôle des émissions des oxydes d'azote	144
3.5.3.2. Stratégie pour le contrôle des pièges à oxydes d'azote . .	146
3.5.3.3. Résultats relatifs aux pièges à oxydes d'azote.	147
3.6. Amélioration des propriétés sélectives.	148
3.6.1. Amélioration des propriétés de détection sélective des capteurs de type SnO_2 à partir de filtres métalliques	148
3.6.1.1. Développement d'un capteur utilisant un filtre de rhodium	149
3.6.1.2. Développement d'un capteur utilisant un filtre de platine	151
3.6.2. Développement de filtres mécaniques	152
3.6.2.1. Développement d'un capteur sélectif à l'hydrogène . .	152
3.6.2.2. Développement d'une couche protectrice pour capteur de type potentiométrique	153
Chapitre 4. Modélisation et interprétation des résultats	157
4.1. Introduction	157
4.2. L'oxyde de nickel	158
4.2.1. Modèle cinétique	161
4.2.2. Simulation d'un modèle cinétique à l'aide de circuits électriques analogiques	166
4.2.2.1. Simulation des courbes à maximum	166
4.2.2.2. Simulation des courbes à palier	174
4.2.3. Signification physique de la conductivité électrique mesurée	177
4.3. L'alumine bêta	177
4.3.1. Aspects physico-chimiques et physiques des phénomènes aux électrodes	177
4.3.1.1. Bilan des espèces oxygénées présentes à la surface du dispositif	177
4.3.1.2. Origine du potentiel électrique	181
4.3.2. Expression du modèle	183
4.3.2.1. Le potentiel d'électrode	183
4.3.2.2. Expression du taux de recouvrement	187
4.3.2.3. Expression de la différence du potentiel théorique aux bornes du dispositif	191
4.3.3. Simulation des résultats obtenus sous oxygène	192

4.3.3.1. Comportement en fonction de la température et de la pression	192
4.3.3.2. Comportement en fonction de la taille des électrodes	195
4.3.3.3. Evolution du potentiel de surface	197
4.3.4. Simulation des phénomènes en présence de CO.	199
4.3.4.1. Description des mécanismes envisagés.	199
4.3.4.2. Mécanismes d'oxydation du monoxyde de carbone	200
4.3.4.3. Résultats de la simulation.	203
4.4. Le dioxyde d'étain	208
4.4.1. Introduction	208
4.4.2. Proposition d'un modèle physico-chimique	208
4.4.3. Phénomène aux électrodes et rôle de l'épaisseur de la couche sensible.	214
4.4.3.1. Calcul de la conductance G en fonction de l'épaisseur de la couche.	215
4.4.3.2. Simulations mathématiques	223
Bibliographie	229