

collection capteurs et instrumentation dirigée par Dominique Placko

# **Physico-chimie des interfaces solide-gaz 2**

*dispositifs pour la détection de gaz*

René Lalauze

 **hermes**

*Lavoisier*

## TABLE DES MATIÈRES

<b>Chapitre 1. Mise en forme et caractérisation de matériaux sensibles à l'action des gaz . . . . .</b>	<b>11</b>
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

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 . . . . . 73

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**

<b>de différents types de capteurs . . . . .</b>	<b>105</b>
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

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 $\text{SnO}_2$ 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
<b>Chapitre 4. Modélisation et interprétation des résultats . . . . .</b>	<b>157</b>
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
<b>Bibliographie . . . . .</b>	<b>229</b>