

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
--------------------------	----------

CHAPITRE 1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	4
------------------------------------	----------

A \ Le transport automobile et la pollution atmosphérique	4
A.I Le moteur thermique.....	4
A.II Les principaux polluants	6
A.III Les normes européennes d'émissions de gaz polluants	7
B \ Les systèmes de post-traitement des gaz d'échappement	9
B.I Chronologie des systèmes de post-traitement dans l'automobile	9
B.II Le pot catalytique	10
B.III Le traitement des oxydes d'azote (Catalyse DéNOx)	12
B.IV Le traitement des particules solides.....	15
B.V Les limites des systèmes de post-traitement actuels.....	15
C \ Capteurs de gaz et contrôle des émissions de gaz en ligne d'échappement automobile.....	16
C.I Introduction / Généralités sur les capteurs.....	16
C.II Technologies des capteurs de gaz en ligne d'échappement automobile	18
D \ Conclusion du chapitre 1	37

CHAPITRE 2

ELABORATION, MOYENS D'ESSAIS ET OPTIMISATION DES CAPTEURS DE GAZ	39
---	-----------

A \ Elaboration des capteurs	39
A.I La sérigraphie.....	39
A.II Pâtes utilisées	40
A.III Etapes de fabrication	42
A.IV Connectique et encapsulation des capteurs	45
B \ Bancs de tests capteurs.....	46
B.I Bancs d'essais à « Faibles Débit et Température de gaz »	46

B.II Bancs d'essais à « Débit et Température de gaz élevés ».....	48
B.III Dispositif de mesure statistique de la conductance des capteurs.....	63
C \ Protocoles de tests	64
C.I Tests « statiques monogaz »	64
C.II Tests « statiques en mélanges binaires de gaz »	65
C.III Tests « dynamiques »	66
D \ Choix de la configuration des capteurs.....	66
D.I Élément sensible SnO ₂	67
D.II Couche protectrice passive	76
E \ Conclusion du chapitre 2	89

CHAPITRE 3

ETUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMETRES GAZEUX ET D'UTILISATION DES CAPTEURS POUR L'APPLICATION EN LIGNE D'ECHAPPEMENT	91
---	----

A \ Présentation et tri des capteurs.....	91
A.I Reproductibilité des résistances de chauffage des capteurs.....	92
A.II Sélection d'un lot de capteurs	93
B \ Influence de l'élaboration des capteurs sur leurs propriétés de détection.....	95
B.I Position des capteurs sur la plaquette alumine.....	96
B.II Ordre de passage des plaquettes alumine dans le temps	98
B.III Conclusion	99
C \ Etude de l'influence des variations des paramètres expérimentaux.....	100
C.I Effet de la concentration en vapeur d'eau.....	102
C.II Vitesse gaz : Température et débit total des gaz.....	103
C.III Température des capteurs	108
D \ Etude du temps de réponse des capteurs	111
D.I Réponses dynamiques sous monoxyde de carbone (CO).....	112
D.II Réponses dynamiques sous dioxyde d'azote (NO ₂).....	113
E \ Influence des couches catalytiques	115
E.I Présentation	115
E.II Etude sur « Banc Gaz Chauds EMSE »	116

F \ Etude du vieillissement en laboratoire des capteurs.....	120
G \ Application en conditions réelles : Tests sur « Banc à Rouleaux ».....	124
G.I Le « Banc à Rouleaux »	124
G.II Tests et résultats des capteurs en ligne d'échappement.....	127
H \ Conclusion du chapitre 3	142

CHAPITRE 4

MODELISATION DES REPONSES DES CAPTEURS EN FONCTION DES CONCENTRATIONS GAZEUSES	143
---	-----

A \ Modélisation pour un seul gaz : « MONOGAZ ».....	144
A.I Préambule.....	145
A.II Influence de l'oxygène.....	145
A.III Réponse des capteurs sous gaz réducteur dans l'air.....	149
A.IV Réponse des capteurs sous gaz oxydant dans l'air	152
A.V Conclusion	155
B \ Réponses sous mélanges binaires de gaz	156
B.I Réponse en mélange de deux gaz réducteurs (CO et C ₃ H ₈) dans l'air.....	156
B.II Réponse en mélange d'un gaz réducteur (C ₃ H ₈) et d'un gaz oxydant (NO ₂).....	159
C \ Conclusion du chapitre 4.....	163

CONCLUSION GENERALE.....	165
---------------------------------	------------

Annexes	169
<u>Annexe 1</u> : Programme Labview de gestion des tests sur « Banc Gaz Chauds EMSE »	169
<u>Annexe 2</u> : Propriétés thermodynamiques et cinétiques des NOx (NO/NO ₂).....	172
<u>Annexe 3</u> : Méthodes statistiques utilisées (82) (83) (84).....	175

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	180
--	------------

INTRODUCTION

Le transport automobile est à l'origine d'une part importante de la pollution atmosphérique. En effet, les véhicules à moteurs thermiques (Essence ou Diesel), qui représentent la majorité du parc automobile mondial, rejettent des gaz polluants (CO, HC, NO_x,...) nocifs aussi bien pour l'homme que pour l'environnement.

La mise en vigueur de normes d'émissions de gaz polluants, et leur durcissement, a contraint les constructeurs automobiles à produire des véhicules de moins en moins polluants. Pour cela, des améliorations ont été apportées au niveau du fonctionnement du moteur et par l'intégration de systèmes de post-traitement en ligne des gaz d'échappement. Cependant, il est aujourd'hui nécessaire de rendre les véhicules encore plus « propres » et donc de perfectionner les stratégies de dépollution. Il faut ainsi continuer la recherche et le développement des systèmes de post-traitement des gaz d'échappement, mais également des capteurs de gaz permettant de contrôler le bon fonctionnement de ces systèmes et d'agir sur les différents paramètres du moteur et des systèmes de post-traitement.

Mon contrat de thèse Cifre est une collaboration entre le constructeur automobile Renault et le département MICC de l'Ecole des Mines de Saint Etienne sur le sujet des capteurs résistifs de gaz à base de dioxyde d'étain (SnO₂) pour le contrôle des émissions de gaz d'échappement automobile, en vue de respecter les futures normes d'émissions européennes (Euro 6 et Euro 7).

Le département MICC (Microsystèmes, Instrumentation et Capteurs Chimiques) du centre de recherche SPIN (Sciences des Processus Industriels et Naturels) de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne s'implique depuis de nombreuses années dans l'étude et le développement de capteurs chimiques de gaz en technologie microélectronique sur substrat silicium ou en technologie céramique sur substrat alumine. Le département a ainsi travaillé sur l'élaboration de capteurs résistifs de gaz à base de dioxyde d'étain (SnO₂) par la technique de sérigraphie. Ces capteurs sont utilisés pour différentes applications, dans des domaines assez variés : contrôle de pollution atmosphérique, sécurité domestique et industrielle (CO, H₂), contrôle de procédé.

Le laboratoire « Dépollution » de la Direction de l'Ingénierie des Matériaux (DIMat) de Renault, installé au centre technique de Lardy dans l'Essonne, a pour mission d'étudier les émissions de gaz des véhicules pour le respect des normes européennes d'émissions (Normes Euro). Le laboratoire est équipé de « bancs gaz synthétiques » pour tester les capteurs commerciaux de gaz

(Bosch, Delphi, Siemens,...) en vue d'optimiser la stratégie de post-traitement des gaz d'échappement.

Le dioxyde d'étain (SnO_2) est l'oxyde métallique le plus utilisé pour la détection de gaz dans de nombreuses applications. Les capteurs à base de SnO_2 fonctionnent généralement sur un intervalle de température ne dépassant pas 500°C , pour des raisons de désorption totale des gaz en interaction aux plus hautes températures. Les températures élevées d'une ligne d'échappement automobile, en particulier en sortie moteur, font que les capteurs à base de SnO_2 ont été peu étudiés pour l'application en ligne d'échappement jusqu'à maintenant. Cependant, l'évolution des moteurs thermiques et l'intégration de nouveaux systèmes de post-traitement font que la température des gaz a diminué, et que le besoin en capteurs de gaz s'oriente sur des zones de la ligne d'échappement dont la température des gaz est peu élevée. Cela nous amène à reconsidérer l'intérêt des capteurs de gaz à base de dioxyde d'étain, qui sont sensibles à de nombreux gaz, pour le contrôle des échappements automobiles. Grâce aux recherches effectuées dans le domaine des capteurs de gaz, notamment envers les capteurs de type potentiométrique, ceux-ci sont aujourd'hui équipés de couches filtrantes sélectives qui ont le rôle d'améliorer la sélectivité des capteurs à un gaz donné, au détriment des autres, et qui peuvent être facilement adaptées pour les capteurs à base de SnO_2 .

L'objectif de ce travail de doctorat est d'étudier et d'optimiser des capteurs résistifs de gaz à base de dioxyde d'étain (SnO_2) dans l'environnement agressif d'une ligne d'échappement automobile (vitesse et température des gaz élevées).

Pour cela, nous allons dans le chapitre 1 présenter la bibliographie de post-traitement des gaz d'échappement automobile et les capteurs de gaz associés pour leur contrôle. Nous terminerons ce chapitre par un état de l'art des capteurs semi-conducteurs à base de dioxyde d'étain (SnO_2).

Nous présenterons dans le chapitre 2, d'une part le procédé d'élaboration de nos capteurs en vue de respecter le cahier des charges établi pour leur fonctionnement en ligne d'échappement, et d'autre part les moyens d'essais utilisés au cours de notre travail. Ce chapitre sera conclu par la définition de la configuration d'élaboration de nos capteurs optimisés pour l'application spécifique au contrôle des gaz d'échappement automobile.

L'environnement gazeux des échappements automobiles étant complexe et variable, nous consacrerons le chapitre 3 à l'étude, sur bancs de tests laboratoires, de la réponse électrique de nos capteurs en fonction des différents paramètres gazeux (température, vitesse, composition). Nous définirons également la configuration de nos capteurs (couche protectrice, filtre catalytique), pour

finalement tester nos capteurs dans les conditions réelles d'une ligne d'échappement automobile à travers des essais sur « Banc à Rouleaux » au centre technique de Lardy.

Enfin, en vue d'obtenir une information quantitative de nos capteurs sur la composition gazeuse d'une ligne d'échappement automobile, nous proposerons dans le dernier chapitre une modélisation de la réponse des capteurs soumis à un mélange de gaz polluants.

Rapport-Gratuit.com

Chapitre 1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

A \ Le transport automobile et la pollution atmosphérique

A.I Le moteur thermique

L'industrie automobile a vu le jour grâce à l'invention du moteur thermique au 19^{ème} siècle qui repose sur la réaction chimique de « combustion » pour produire de l'énergie, c'est le moteur à « combustion interne ». Il existe aujourd'hui deux types de moteurs à combustion interne :

→ *les moteurs à allumage commandé (Essence)* pour lesquels un mélange d'air et de carburant (essence) est introduit dans la chambre de combustion du cylindre (Figure 1) avant d'être enflammé par l'étincelle d'une bougie lors de la compression du mélange par un piston,

→ *les moteurs à allumage par compression (Diesel)* qui fonctionnent par auto-inflammation du carburant (gazole) lorsque celui-ci est injecté dans la chambre de combustion du cylindre, en fin de compression de l'air par le piston.

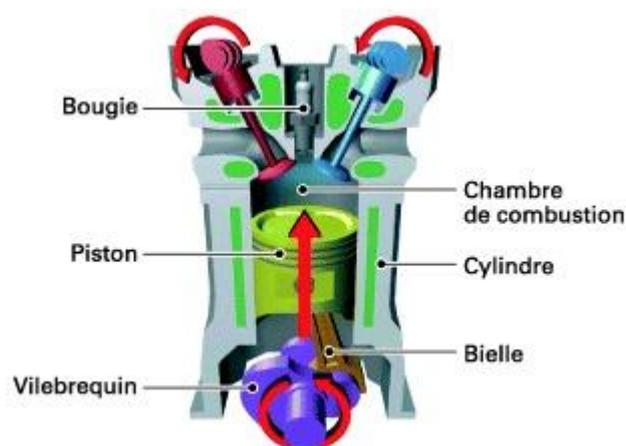


Figure 1: Cylindre d'un moteur

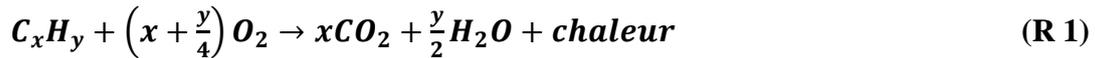
Le principe du moteur à « combustion interne » repose sur le cycle d’Otto, équivalent au cycle de Beau de Rochas, pour les moteurs Essence, et sur le cycle de Diesel pour les moteurs Diesel, suivant le schéma général suivant : Admission → Compression → Combustion/Détente → Echappement (Tableau 1).

Les moteurs automobiles utilisent un ou plusieurs cylindres pour effectuer la combustion. Dans chaque cylindre, un piston effectue un mouvement rectiligne alternatif qui est transformé en rotation par un vilebrequin relié au piston par une bielle. L’arrivée du mélange air/carburant et l’échappement des gaz brûlés sont gérés par deux soupapes dans la chambre de combustion du cylindre.

Motorisation Temps	Moteur à essence	Moteur diesel
Temps 1 : 0 → 1 Le cycle débute au point le plus élevé du piston	Admission du mélange air/carburant par l’ouverture de la soupape d’admission et descente du piston.	Admission d’air par l’ouverture de la soupape d’admission et descente du piston.
Temps 2 : 1 → 2	Compression : fermeture de la soupape d’admission et remontée du piston	Compression : fermeture de la soupape d’admission et remontée du piston.
Temps 3 : 2 → 3 et 3 → 4	Combustion : En fin de compression, le mélange est enflammé par une bougie et l’onde générée force le piston à redescendre (détente). Ce dernier temps est le seul temps moteur produisant de l’énergie mécanique utilisable.	Combustion : En fin de compression, injection du carburant qui s’auto-enflamme grâce à la température élevée de l’air comprimé. L’onde générée fait redescendre le piston (temps moteur).
Temps 4 : 4 → 5 et 5 → 0	Echappement : Ouverture de la soupape d’échappement et remontée du piston qui permet d’évacuer les gaz brûlés.	Echappement : Ouverture de la soupape d’échappement et remontée du piston qui permet d’évacuer les gaz brûlés.

Tableau 1: Quatre temps du cycle de fonctionnement des moteurs à essence et des moteurs diesel

La réaction complète de combustion ne produit que du dioxyde de carbone et de l'eau (R1).



Le mélange idéal comburant/carburant est dit « stœchiométrique » et ne devrait émettre que du gaz carbonique et de la vapeur d'eau à l'échappement d'un véhicule. Cependant, il est difficile de maintenir la stœchiométrie du mélange air/carburant à cause de l'imperfection de la mécanique du moteur et des changements rapides de régime moteur provoqués par le « comportement du conducteur » qui rendent difficile un dosage parfait du carburant et de l'air admis dans les cylindres. Seuls les moteurs à essence fonctionnent dans des conditions oscillant aux alentours de la stœchiométrie, les moteurs diesel, eux, fonctionnent en excès d'air. Les différences entre un moteur à essence et un moteur diesel engendrent donc des émissions de gaz polluants différentes et donc des stratégies de post-traitement différentes.

A.II Les principaux polluants

La composition des gaz polluants émis à l'échappement dépend principalement de celle du carburant utilisé et de celle de l'air admis. Malgré les progrès techniques des moteurs et la mise en œuvre d'un post-traitement des gaz d'échappement, les véhicules automobiles d'aujourd'hui continuent à émettre une certaine quantité de polluants et la pollution liée au transport automobile reste donc problématique. Les principaux polluants émis par les véhicules à moteur à « combustion interne » sont :

→ *Le dioxyde de carbone (CO₂)* qui, avec l'eau, est le principal produit de la combustion complète des carburants. Le CO₂ est un gaz à effet de serre et n'est pas réglementé à l'heure actuelle.

→ *Le monoxyde de carbone (CO)*, résultant de la combustion incomplète du carburant due à un apport d'air insuffisant, est un gaz toxique, mortel à faible dose.

→ *Les hydrocarbures (HC)*, principaux composés des carburants, sont issus de la combustion incomplète des carburants. Certains provoquent des irritations ou sont cancérigènes.

→ *Les oxydes d'azote NO_x (NO et NO₂)* : le monoxyde d'azote (NO) se forme lors des combustions à température élevée puis s'oxyde lentement au contact de l'air aux plus faibles températures pour former le dioxyde d'azote (NO₂). Ces polluants, en particulier le

NO_2 , sont irritants pour le système respiratoire. Ils jouent aussi un rôle dans la formation de l'ozone.

→ *Le dioxyde de soufre (SO_2)*, dû à de faibles quantités de soufre dans les carburants.

→ *Les particules diesel carbonées*, provenant de la combustion incomplète du gazole. Elles accroissent les risques de maladies respiratoires et probablement de cancer.

Les normes d'émissions de polluants ne concernent actuellement que le monoxyde de carbone (CO), certains hydrocarbures (HC), les oxydes d'azote (NO_x) et les particules. La quantité de gaz polluants générée par la combustion du carburant varie très sensiblement avec l'écart à la stœchiométrie du mélange air/carburant (Figure 2). Un mélange riche en carburant ($R^1 > 1$ ou $\lambda < 1$) produit du monoxyde de carbone et des hydrocarbures, alors qu'un mélange pauvre en carburant ($R < 1$ ou $\lambda > 1$) produit des oxydes d'azote

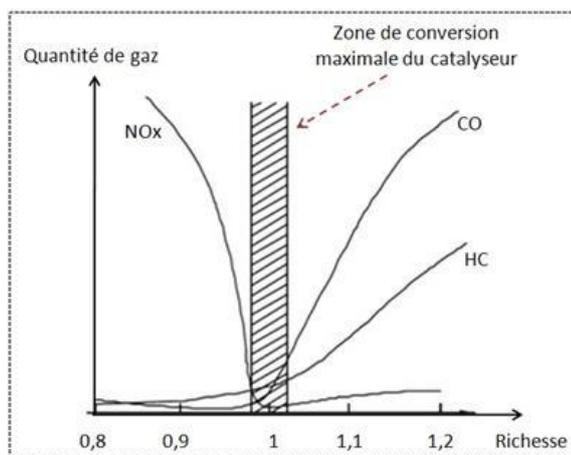


Figure 2: Concentrations de gaz polluants en sortie moteur, en fonction de la richesse du mélange carburant/air

A.III Les normes européennes d'émissions de gaz polluants

Depuis le début des années 1990, l'union européenne a mis en place des normes réglementaires d'émissions des gaz polluants par les véhicules. Les réglementations concernent le monoxyde de carbone, les hydrocarbures, les oxydes d'azote et les particules et sont actuellement définies à partir d'un cycle de conduite normalisé appelé « NEDC » (New European Driving Cycle). Ce cycle simule un parcours typique comprenant un roulage urbain et extra-urbain. Les normes dépendent essentiellement du type de motorisation (Diesel (Tableau 2) et Essence (Tableau 3)).

¹ R=Richesse du mélange de combustion

	Euro 1 (1993)	Euro 2 (1996)	Euro 3 (2000)	Euro 4 (2005)	Euro 5 (2010)	Euro 6 (2015)
Oxydes d'azote (NOx)			500	250	180	80
Monoxyde de carbone (CO)	2720	1000	640	500	500	500
Hydrocarbures (HC) + NOx	970	900	560	300	230	170
Particules	140	100	50	25	5	5

Tableau 2: Normes européennes d'émissions de gaz polluants pour les motorisations diesel en mg/km [source : www.euractiv.com, europa.eu, fr.wikipedia.org]

	Euro 1	Euro 2	Euro 3	Euro 4	Euro 5	Euro 6
Oxydes d'azote (NOx)			150	80	60	
Monoxyde de carbone (CO)	2720	2200	2200	1000	1000	
Hydrocarbures non méthaniques					68	
Hydrocarbures totaux			200	100	100	
Particules					5 ^(*)	

Tableau 3 : Normes européennes d'émissions de gaz polluants pour les motorisations essence en mg/km [source : www.euractiv.com, europa.eu, fr.wikipedia.org]

(*) Réglementation uniquement pour les voitures à injection directe fonctionnant en mélange pauvre

Ce sont les Etats-Unis, et plus particulièrement la Californie, qui ont en premier mis en place des lois drastiques sur les émissions de gaz polluants. Les premiers systèmes de dépollution ont vu le jour avec le pot catalytique au milieu des années 1970 pour respecter les normes américaines. L'Europe, puis le Japon à moindre mesure, ont également adopté des normes d'émissions de polluants (Figure 3).

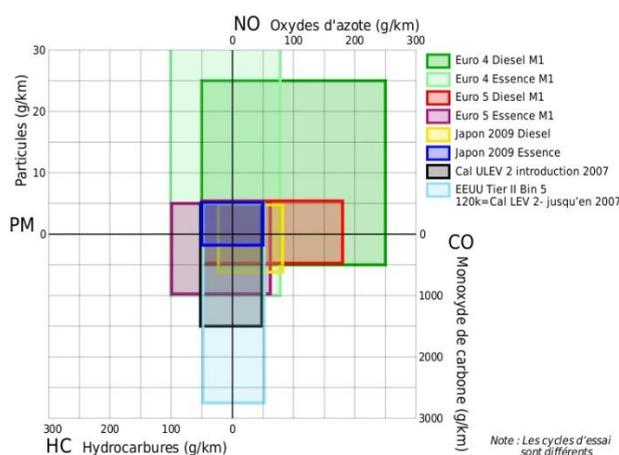


Figure 3: Comparatif des normes d'émissions de polluants par les véhicules en vigueur en Europe, au Japon et aux Etats-Unis [source : fr.wikipedia.org]

B \ Les systèmes de post-traitement des gaz d'échappement

La réglementation des émissions de polluants a amené les constructeurs automobiles à introduire sur les véhicules des systèmes capables de « dépolluer les lignes d'échappement ». L'implantation sur véhicule de systèmes de post-traitement s'est faite progressivement depuis une vingtaine d'années. Les performances de dépollution se sont considérablement améliorées par l'incorporation de nouveaux systèmes capables de traiter les différents polluants ciblés. Cependant le bon fonctionnement des systèmes actifs de post-traitement demande un contrôle précis de leurs performances par l'intégration de capteurs de gaz.

B.I Chronologie des systèmes de post-traitement dans l'automobile

Le post-traitement des échappements automobiles a vu le jour grâce à l'utilisation du pouvoir catalytique des métaux nobles pour transformer les gaz polluants en gaz inertes. Cependant il a fallu attendre le durcissement des normes d'émissions de gaz polluants pour voir apparaître des systèmes catalytiques de post-traitement plus efficaces et pouvant traiter plus de gaz polluants (Tableau 4).

Aux USA	1975	Catalyseur d'oxydation sur les véhicules à essence
	1981	Catalyseur trois voies
Au Japon	Vers 1980	Catalyseur trois voies sur les véhicules à essence
	Vers 1995	Catalyseur DéNOx
En France et en Europe	1992	Catalyseur trois voies (CO, HC, NOx) sur les véhicules à essence
	1996	Catalyseur d'oxydation (CO, HC) sur les véhicules Diesel
	2000	Filtre à particules
	2003	Filtre à particules catalytique
	2003	Catalyseur quatre voies (CO, HC, particules, NOx)

Tableau 4: Introduction des différents systèmes de post-traitement des gaz d'échappement aux Etats-Unis, au Japon et en Europe

B.II Le pot catalytique

Le pot catalytique est le premier système de dépollution à avoir été intégré en ligne d'échappement automobile au milieu des années 1970, sur les véhicules nord américains.

Ce système de post-traitement utilise la « catalyse hétérogène » pour dépolluer les lignes d'échappement. Un catalyseur a pour seule fonction d'augmenter la vitesse d'une réaction chimique qui est thermodynamiquement possible.

Le pot catalytique est constitué d'une chambre en acier inoxydable dans laquelle un support céramique dit en « nid d'abeille » est traversé par les gaz d'échappement. Le support céramique est généralement en cordiérite et est composé de nombreux canaux (62 canaux/cm^2) dans lesquels est déposé le matériau actif (Figure 4). L'effet catalytique est assuré par un métal précieux (généralement platine, palladium ou rhodium) dispersé sur de l'alumine (« Wash-coat »).

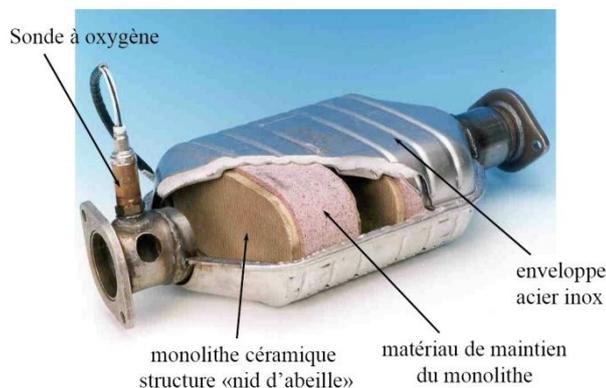


Figure 4: Photo de la structure d'un pot catalytique

L'efficacité de conversion des gaz polluants par le catalyseur dépend de la température des gaz et/ou du catalyseur et du rapport air/carburant lors de la combustion (Figure 2). Il existe aujourd'hui deux types de catalyseurs suivant la motorisation des véhicules (essence ou diesel) :

→ *Le catalyseur dit « trois voies »* pour les moteurs à essence, qui permet le traitement des hydrocarbures, du monoxyde de carbone et des oxydes d'azote grâce à un fonctionnement moteur le plus proche possible de la stœchiométrie,

→ *Le « Catalyseur d'Oxydation Diesel » (DOC)* pour les moteurs diesel, qui permet uniquement le traitement des hydrocarbures et du monoxyde de carbone du fait que les moteurs diesel fonctionnent en excès d'air. Le catalyseur est donc inefficace envers les NOx (Figure 5). Le DOC est associé à un filtre à particules (FàP) depuis la mise en vigueur des normes Euro 4 et Euro 5.

Le traitement des hydrocarbures et du monoxyde de carbone se fait par une réaction d'oxydation catalysée par du platine ou du palladium, alors que le traitement des oxydes d'azote est réalisé par une réaction de réduction catalysée par du rhodium (Tableau 5).

$2CO + O_2 = 2CO_2$ $C_xH_y + \left(x + \frac{y}{4}\right) O_2 = xCO_2 + \frac{y}{2} H_2O$	Réaction d'oxydation par l'oxygène (Catalyseur Pt ou Pd)
$2NO + 2CO = N_2 + 2CO_2$ $\left(2x + \frac{y}{2}\right) NO + C_xH_y = \left(x + \frac{y}{4}\right) N_2 + xCO_2 + \frac{y}{2} H_2O$	Réaction de réduction par le CO et les HC (Catalyseur Rh)

Tableau 5: Principe de fonctionnement des catalyseurs trois voies ou d'oxydation Diesel

Le taux de conversion du catalyseur dépend fortement de la quantité d'oxygène présente dans les gaz d'échappement, qui elle-même dépend de la richesse du moteur, c'est-à-dire du rapport entre le volume de carburant et le volume d'air lors de la combustion (Figure 5). Le catalyseur n'est donc efficace que sur une étroite fenêtre autour de la stœchiométrie du mélange air/carburant. C'est pourquoi une sonde à oxygène (ou sonde Lambda) est intégrée en amont du pot catalytique pour contrôler en permanence la quantité d'oxygène qui est directement reliée au ratio air/carburant. Cela permet, via un calculateur, d'ajuster la quantité de carburant nécessaire pour garder un mélange air/carburant proche de la stœchiométrie lors de la combustion et donc d'optimiser la conversion des gaz polluants par le catalyseur. Les moteurs diesel fonctionnant toujours en excès d'air (mélange pauvre), il est donc inutile d'utiliser un catalyseur trois voies et seule l'oxydation du CO et des HC est effectuée par le catalyseur d'oxydation diesel (DOC).

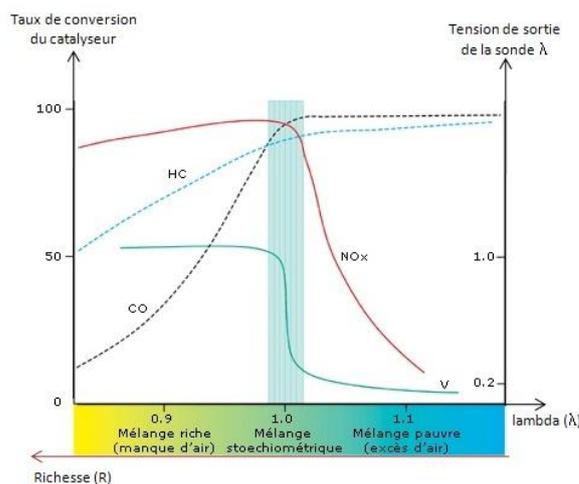


Figure 5: Taux de conversion du catalyseur en fonction de la richesse du mélange air/carburant

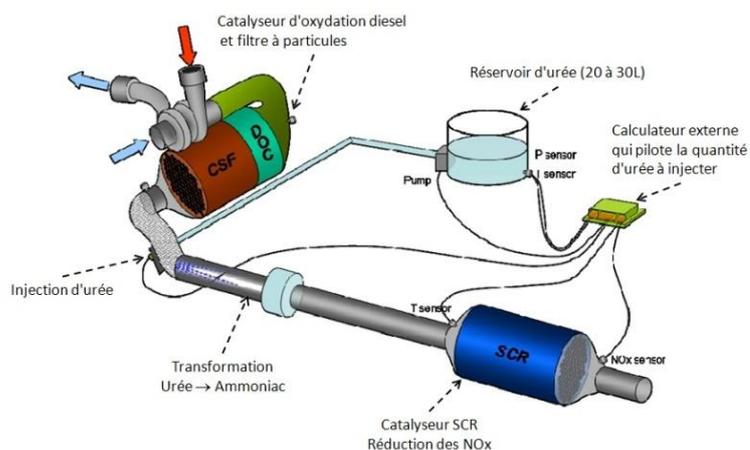


Figure 6: Fonctionnement du système SCR de réduction des NOx par l'ammoniac (Injection d'une solution d'urée)

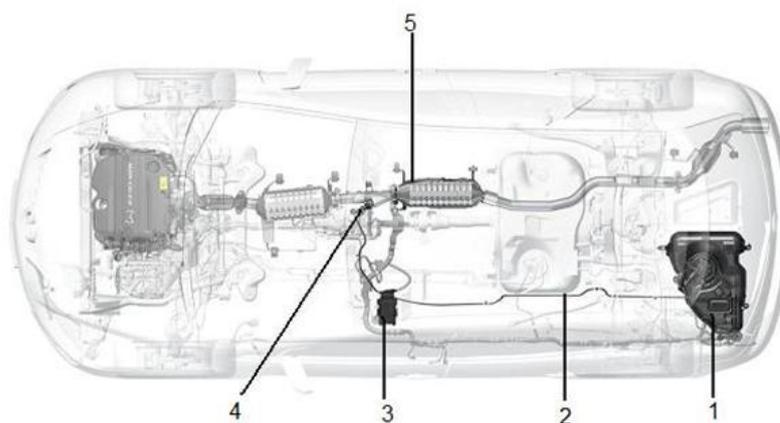
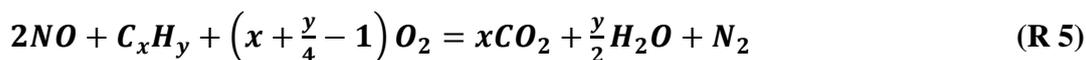


Figure 7: Schéma d'implantation du système SCR sur véhicule avec 1=Réservoir d'urée, 2= canalisations, 3=Calculateur, 4=Injecteur, 5=Catalyseur

L'ammoniac étant un gaz nocif pour l'homme, il fera l'objet d'une réglementation par les futures normes d'émissions de gaz. Les constructeurs qui utiliseront ce système devront donc veiller à contrôler à la fois l'efficacité du catalyseur envers les NOx, mais également le dosage de l'urée dont une quantité trop importante pourrait entraîner des fuites de NH_3 en sortie de la ligne d'échappement. L'utilisation de capteurs de NOx et de NH_3 pourra donc s'avérer utile en vue de garantir le respect des normes d'émissions.

B.III.1.2) Réduction des NOx par les hydrocarbures (HC-SCR)

Le système SCR par les hydrocarbures est possible grâce à des propriétés structurales spéciales du revêtement catalytique qui permettent aux hydrocarbures de réduire les oxydes d'azote (R5) alors que les gaz d'échappement sont en excès d'air (mélange pauvre).



Les hydrocarbures intervenant dans la réaction sont issus des gaz d'échappement d'origine, mais dans le cas où la proportion de HC ne suffit pas, une quantité supplémentaire de carburant est injectée pour augmenter cette proportion. La réduction par les HC a l'avantage de ne pas nécessiter de source additionnelle comme l'urée mais ce système n'est actuellement pas aussi performant que le système SCR à l'ammoniac. De plus, il peut entraîner une légère surconsommation en carburant.

B.III.2) Le piège à NOx (NOx-Trap)

Le piège à NOx est un système de dépollution à régénération périodique, comme le filtre à particules (FàP). La différence est que le filtre à particules piège mécaniquement les particules alors que le NOx-Trap piège chimiquement les oxydes d'azote.

Le pain catalytique du piège à NOx a la particularité d'être imprégné à la fois de platine et de rhodium pour l'oxydation du NO, et aussi de baryum pour le stockage des NOx sous forme de nitrates de baryum. Le système opère en deux phases (Tableau 6). Le NOx-Trap suit donc alternativement une phase de stockage des NOx et une phase de purge.

1. Phase pauvre (R<1) de stockage en conditions oxydantes	Formation du NO ₂ accélérée par le platine	$NO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow NO_2$
	Stockage du NO ₂ sur le baryum	$2NO_2 + BaO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow Ba(NO_3)_2$
2. Phase riche (R>1) de réduction des NOx en conditions réductrices	Déstockage	$Ba(NO_3)_2 \rightarrow NOx + Ba$
	Réduction	$NOx + \text{réducteurs (HC, CO, H}_2) \rightarrow N_2 + (H_2O, CO_2, \dots)$

Tableau 6: Mécanismes de transformation des NOx par le NOx trap

B.IV Le traitement des particules solides

Les particules (ou PM : Particulate Matter) représentent les suies qui naissent au cours de la combustion dans les zones trop riches, c'est-à-dire dans les zones trop concentrées en carburant (gazole). Ces particules sont constituées d'un noyau de carbone qui sert de support aux différents résidus solides ou liquides environnants (huile, eau). Le mode de combustion par diffusion du carburant utilisé dans les moteurs diesel est naturellement générateur de suies du fait de zones dépourvues d'oxygène au niveau de l'injecteur de carburant qui conduisent à la formation des suies par pyrolyse des hydrocarbures.

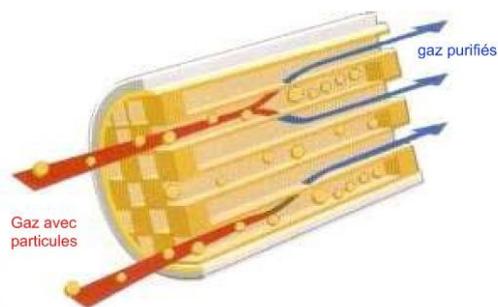


Figure 8: Structure en nid d'abeilles d'un Filtre à particules

La solution actuelle de traitement de ces particules à l'échappement est la mise en place d'un filtre en aval du catalyseur d'oxydation (DOC) sur les véhicules diesel. Ce « Filtre à Particules » (FàP) (Figure 8) stocke les particules grâce à sa structure en nid d'abeilles jusqu'à un certain taux de remplissage avant de les brûler (phase de régénération), et ainsi de suite.

B.V Les limites des systèmes de post-traitement actuels

Tous ces moyens de réduction des émissions de polluants en sortie d'échappement automobile, couplés à d'autres procédés, comme l'EGR (Exhaust Gas Recirculation), et aux améliorations techniques apportées aux moteurs (1) (2), ont permis de diminuer considérablement les émissions de gaz polluants en sortie des véhicules automobiles. Cependant, la réduction de la pollution automobile reste l'un des objectifs principaux pour l'avenir et doit donc faire l'objet de nouveaux développements technologiques, notamment en termes de contrôle des performances de ces systèmes, d'où la nécessité de développer de nouveaux capteurs de gaz.

C \ Capteurs de gaz et Contrôle des émissions de gaz en ligne d'échappement automobile

C.I Introduction / Généralités sur les capteurs

Nous allons nous intéresser dans la suite de ce travail aux capteurs chimiques de gaz. Par opposition aux analyseurs, les capteurs de gaz sont des dispositifs bas coût et robustes qui peuvent être utilisés en milieux confinés de part leur miniaturisation. Les capteurs chimiques de gaz sont basés sur l'interaction entre un gaz cible et un système solide (élément sensible), ce qui va entraîner une modification des propriétés électriques de ce solide. Un signal électrique correspondant à la réponse du capteur peut alors être mesuré.

Les critères pris en compte pour définir les performances des capteurs de gaz dépendent de l'application visée. D'une manière générale, les capteurs doivent répondre à trois critères fondamentaux qui sont la Sensibilité, la Stabilité et la Sélectivité (« règle des 3S ») :

→ **La Sensibilité** d'un capteur de gaz est la capacité du capteur à fournir un signal plus ou moins important pour une concentration donnée du gaz considéré. La sensibilité est définie par le rapport de la variation de la réponse électrique du capteur sur celle de la concentration en gaz (soit $\Delta S/\Delta C$). Cependant, pour l'exploitation de nos résultats, nous utiliserons plutôt la réponse relative $\Delta S/S_S$, avec $\Delta S=(S_S-S_0)$ (les indices S et 0 représentant respectivement la mesure sous gaz et la mesure de référence sous base gazeuse²). Ces réponses relatives, sans dimension, permettent de faire facilement des comparaisons de performances. De plus, nous avons choisi de représenter la réponse relative des capteurs soit en conductance $(G_S-G_0)/G_0$ dans le cas de la réponse à un gaz réducteur, soit en résistance $(R_S-R_0)/R_0$ dans le cas de la réponse à un gaz oxydant. La réponse relative sous gaz oxydant revient à multiplier sa réponse relative en conductance $(G_S-G_0)/G_0$ par un coefficient $-\frac{G_0}{G_S}$ qui sera supérieur à 1 du fait de la diminution de conductance de nos capteurs sous l'effet d'un gaz oxydant.

² La base gazeuse est le mélange de gaz de référence, dans lequel est introduit le gaz cible à étudier. Cela permet d'étudier l'effet du gaz cible sur la réponse électrique du capteur, indépendamment des gaz de la « base gazeuse », même si ceux-ci présentent un certain effet sur la réponse du capteur. Dans le cas des tests dans des conditions traduisant celles d'une ligne d'échappement, cette base gazeuse contient principalement de l'azote, entre 0% et 20% d'oxygène, et de la vapeur d'eau.

→ **La Stabilité** d'un capteur caractérise la dérive dans le temps du signal du capteur. L'utilisation au long terme d'un capteur et/ou les conditions d'utilisation du capteur entraînent un vieillissement du capteur et donc une dérive de son signal. La stabilité est un critère essentiel pour pouvoir développer l'électronique de gestion des capteurs.

→ **La Sélectivité** est la capacité d'un capteur à mesurer la concentration d'un gaz cible indépendamment des variations de concentrations des autres gaz susceptibles d'être présents. C'est un paramètre très important pour la détection d'un gaz donné dans les échappements automobiles contenant de nombreux gaz interférents. Dans certains cas, seule une sélectivité partielle, ou sélectivité relative, peut être atteinte. On peut alors détecter un gaz de façon préférentielle par rapport à un autre mais ce dernier présentera toujours une réponse plus ou moins importante. Ainsi, si l'on dispose de plusieurs capteurs qui répondent à tous les gaz susceptibles d'être présents, mais de façon différente, alors il existe une solution mathématique au problème à condition d'exploiter les signaux de tous les capteurs. C'est l'approche « multi-capteurs », ou de façon plus générale « multivariables ».

Dans l'application particulière du contrôle des gaz d'échappement automobile, les capteurs de gaz doivent bien sûr répondre à « la règle des 3 S », mais également à des critères plus spécifiques dus à l'intégration des capteurs en ligne d'échappement automobile pour le contrôle des émissions de gaz polluants :

→ **La Miniaturisation** des capteurs pour leur intégration en ligne d'échappement, et minimisation de la consommation électrique des capteurs,

→ **La Robustesse** des capteurs pour résister mécaniquement et de façon durable aux conditions difficiles d'une ligne d'échappement. Cette fonction est souvent assurée par une enveloppe métallique du système et également par des couches poreuses protectrices directement déposées sur l'élément actif du capteur,

→ **La Facilité de conception** des capteurs pour une production industrielle de masse,

→ **Le Faible coût,**

→ **Le temps de réponse** des capteurs, qui est défini comme étant le temps requis pour atteindre 90% de la réponse en régime stationnaire après la mise en contact avec le gaz cible,

→ **Le temps de récupération**, qui est le temps requis pour revenir à la valeur de base de la réponse après évacuation du gaz cible,

→ **La durée de vie.**

C.II Technologies des capteurs de gaz pour l'application en ligne d'échappement automobile

Le premier capteur de gaz introduit en ligne d'échappement automobile, en association avec le pot catalytique, est la sonde Lambda (ou sonde à oxygène), inventée par Robert Bosch GmbH dans les années 1970 (3) puis commercialisée pour la première fois en 1976. La sonde lambda a été inventée pour améliorer l'efficacité de conversion du pot catalytique par un contrôle du mélange de combustion carburant/air. La mise en vigueur de normes d'émissions de polluants par véhicule au début des années 90 et leur durcissement par la suite ont entraîné le développement de moteurs plus performants et moins polluants, ainsi que de systèmes de post-traitement des gaz d'échappement (Recirculation des Gaz d'Echappement (EGR), le pot catalytique, le filtre à particules, le piège à NOx). Cependant, une meilleure réduction des émissions de gaz passe par un contrôle précis et rapide du fonctionnement et de l'efficacité de ces systèmes de post-traitement. De ce fait, de nouveaux capteurs basés sur la technologie des sondes lambda ont vu le jour et permettent aujourd'hui la mise en œuvre, d'une part, d'un contrôle adéquate de certains paramètres du moteur, et d'autre part d'un système de diagnostic en temps réel des systèmes de dépollution (On Board Diagnosis, OBD) (Figure 9). L'EOBD (European On Board Diagnosis) est un diagnostic embarqué de l'efficacité de dépollution du véhicule, et il est imposé aux constructeurs depuis 2000 par la directive CE 98/69 du Parlement Européen. L'EOBD permet de détecter les défaillances de dépollution des véhicules, et d'en informer le conducteur. Ce diagnostic embarqué accompagne les normes européennes d'émissions de polluants (normes Euro) citées au paragraphe A.III de ce chapitre.

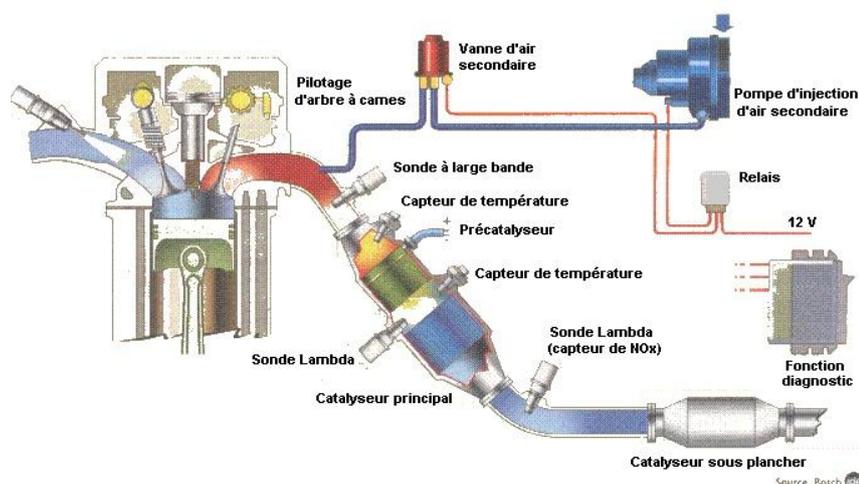


Figure 9: Représentation du système OBD

C.II.1) Les capteurs à électrolyte solide

A l'heure actuelle ce sont les capteurs les plus largement utilisés dans le contrôle des émissions de gaz d'échappement automobile. Ces capteurs sont constitués de deux électrodes séparées par un électrolyte solide et sont de géométries et de configurations variées (tubulaire, planaire). Basés sur la conduction ionique de certains matériaux, les capteurs à électrolyte solide sont divisés en deux catégories suivant leur mécanisme d'utilisation : les capteurs de type « potentiométrique » et les capteurs de type « ampérométrique ». L'association de ces deux mécanismes a permis de développer des capteurs plus complexes qu'une sonde Lambda, permettant la détection de gaz spécifiques comme les oxydes d'azote NO_x ou l'ammoniac NH₃.

C.II.1.1) Les capteurs potentiométriques

Ces capteurs reposent sur l'apparition d'une force électromotrice (fem) entre deux électrodes métalliques séparées par un électrolyte solide (comme la Zircone Yttrée YSZ) à conduction ionique, et soumises à des réactions électrochimiques différentes. La dissymétrie entre les électrodes génère le déplacement des charges mobiles (ou plutôt des défauts) de l'électrolyte qui tendent à compenser la différence de potentiel. La fem correspond à la différence des potentiels électrochimiques des électrons aux deux électrodes, qui eux mêmes dépendent du potentiel chimique du gaz cible (ou de sa pression partielle) dans la phase gazeuse.

Les différentes réactions électrochimiques pouvant être mises en jeu simultanément lors du fonctionnement des capteurs rendent la classification de ce type de capteurs difficile. Pour simplifier la tâche, nous distinguons deux types de capteurs potentiométriques, suivant les mécanismes mis en jeu, et qui font l'objet de recherches pour le contrôle des gaz d'échappement automobile (4) : les capteurs à comportement Nernstien pour lesquels la fem suit la loi de Nernst et ceux à comportement Non-Nernstien pour lesquels la loi de Nernst ne peut plus être appliquée.

a) Capteurs Nernstiens

Ces capteurs sont dits à comportement « Nernstien » du fait que la force électromotrice générée aux électrodes suit la loi de Nernst (EQ.1) fonction uniquement de la pression du gaz cible. Ces capteurs sont généralement constitués d'une électrode de

référence soumise à l'air extérieur, d'une électrode de mesure soumise à l'environnement gazeux des échappements, et d'un électrolyte solide conducteur ionique, généralement en zirconite yttrée. Ces capteurs sont également munis d'un dispositif de chauffage afin d'amener l'électrolyte solide à une température suffisamment élevée (500°C-800°C) pour que le mécanisme de conduction ionique soit significatif.

Dans le cas d'un simple équilibre (R6) entre l'oxygène gazeux, les ions oxygène mobiles de la zirconite yttrée et les électrons aux interfaces électrode/électrolyte, la force électromotrice (fem) résultante entre les deux électrodes s'exprime en fonction des pressions partielles d'oxygène dans le milieu de référence et dans le milieu à analyser (EQ.2).



Avec

$V_{O^{\cdot\cdot}}$ Une lacune d'oxygène doublement ionisée de l'électrolyte solide (zirconite yttrée)

O_O^* Un oxygène du réseau de la zirconite yttrée

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\text{activité de l'oxygène à l'état oxydé } (O_2)}{\text{activité de l'oxygène à l'état réduit } (O^{2-})} \right) \quad (EQ\ 1)$$

$$fem = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P_{O_2\text{mesure}}}{P_{O_2\text{référence}}} \right) \quad (EQ\ 2)$$

La connaissance de la pression d'oxygène du gaz de référence et la mesure de la force électromotrice permettent donc de déterminer la pression partielle d'oxygène du gaz d'échappement. C'est sur ce principe que reposent les sondes à oxygène, ou sondes lambda. Cependant, du fait de la présence de gaz réducteurs et/ou oxydants dans les échappements automobiles, les mécanismes de détection ne sont pas aussi simples que le seul équilibre de l'oxygène gazeux avec l'électrode et l'électrolyte. Les capteurs à oxygène utilisés dans l'automobile fonctionnent à une température élevée et avec des électrodes judicieusement choisies pour éviter les réactions interférentes et donc avoir une fem qui suit la loi de Nernst.

b) Capteurs Non Nernstiens

Comme on l'a dit, la présence de gaz réducteurs et/ou oxydants en échappement automobile peut poser un problème pour la détection de l'oxygène par les sondes lambda. Au contraire, la réactivité des autres gaz avec les électrodes du capteur est recherchée pour la détection même de ces autres gaz. Dans ce cas l'électrode de mesure est dite à

« potentiel mixte », du fait que plusieurs réactions électrochimiques ont lieu simultanément.

Les recherches actuelles se focalisent beaucoup sur les types d'électrodes utilisées pour le développement de nouveaux capteurs plus sélectifs et plus rapides (5).

C.II.1.2) Les capteurs ampérométriques

Le principe de fonctionnement de ces capteurs est celui de la voltamétrie ou ampérométrie. Dans le cas de la détection d'oxygène, qui est le cas le plus simple, le capteur se compose d'un électrolyte solide, généralement en Zircone Yttriée (YSZ), et de deux électrodes. L'une des deux électrodes est soumise à un environnement gazeux dont le volume d'interaction est restreint soit par un orifice de diffusion, soit par une couche poreuse (Figure 10). En polarisant la cathode négativement, l'oxygène gazeux du volume restreint s'y réduit en ions O^{2-} qui vont se déplacer vers l'anode et s'y réoxyder. Cela génère un courant d'ions proportionnel à la variation de pression partielle d'oxygène dans le volume restreint. Lorsque le pompage de l'oxygène gazeux du volume restreint devient plus important que la diffusion de l'oxygène au travers de la barrière de diffusion, alors le courant d'ions O^{2-} dans l'électrolyte atteint une limite directement proportionnelle à la pression partielle d'oxygène dans les gaz d'échappement.

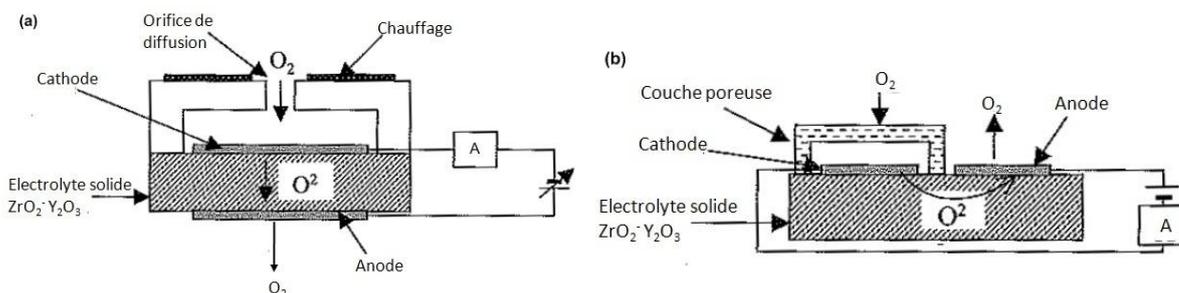


Figure 10: Représentation schématique d'un capteur d'oxygène ampérométrique avec orifice de diffusion (a) et avec couche poreuse (b)

C.II.1.3) Capteurs intégrés en ligne d'échappement et/ou en voie de développement

Aujourd'hui, en plus des sondes lambda, d'autres capteurs à électrolyte solide pour la détection de gaz polluants, comme les oxydes d'azote (NO_x) ou l'ammoniac (NH_3), ont été développés et commercialisés (Bosch, NGK, Delphi), et certains constructeurs les ont

intégrés en ligne d'échappement (6). Ces capteurs sont essentiels pour mesurer la concentration d'un gaz donné, ce qui permet ensuite, via le calculateur, de régler les paramètres optimaux de combustion, ainsi que ceux des différents systèmes de dépollution, de façon à limiter au maximum les émissions de gaz polluants.

a) La sonde à oxygène ou sonde Lambda

Comme indiqué précédemment, le premier capteur à oxygène utilisé pour le contrôle des échappements automobiles a été élaboré par Bosch dans le but d'optimiser l'efficacité du pot catalytique des véhicules essence. Ce capteur est appelé « sonde Lambda » (Figure 11). Le premier capteur de la gamme à avoir vu le jour est la sonde lambda dite « à bande étroite ». C'est un capteur de type potentiométrique et la fem qu'il délivre suit une loi logarithmique (loi de Nernst) en fonction de la pression partielle d'oxygène (Figure 12). Ce capteur est dit « à bande étroite » du fait que sa fem varie très fortement sur une fenêtre étroite autour de la stœchiométrie du mélange air/carburant, ce qui empêche le capteur de fournir une information précise lorsque l'on s'éloigne des conditions stœchiométriques.



Figure 11: Sonde Lambda Bosch - Coupe de la sonde chauffée et image de la sonde commercialisée (7)

La sonde lambda est donc utilisée pour ajuster le ratio air/carburant constamment autour de la stœchiométrie par ajustement de la quantité de carburant injectée dans le cylindre de combustion (Figure 1) et ainsi pour optimiser l'efficacité du catalyseur (voir chapitre 1 section B.2). Ces capteurs sont donc inappropriés pour les moteurs fonctionnant à mélange pauvre, comme cela est le cas des moteurs diesel, et sont donc essentiellement destinés au contrôle des échappements des véhicules essence qui fonctionnent constamment autour de la stœchiométrie.

C'est pourquoi, pour le contrôle de l'oxygène à l'échappement des moteurs diesel, des capteurs d'oxygène de type ampérométrique ont été développés. Ces capteurs donnent une réponse linéaire en fonction de la pression partielle d'oxygène (Figure 13), ce qui leur

vaut la dénomination de « sonde proportionnelle » pour les différencier des capteurs potentiométriques à réponse logarithmique (Figure 12). La linéarité de la réponse des capteurs ampérométriques en fonction de la pression partielle d'oxygène permet de travailler sur une plage de mesure plus importante et donc d'obtenir une précision plus importante lors des mesures sur véhicules diesel, pour lesquels le mélange de combustion est en excès d'air (mélange pauvre).

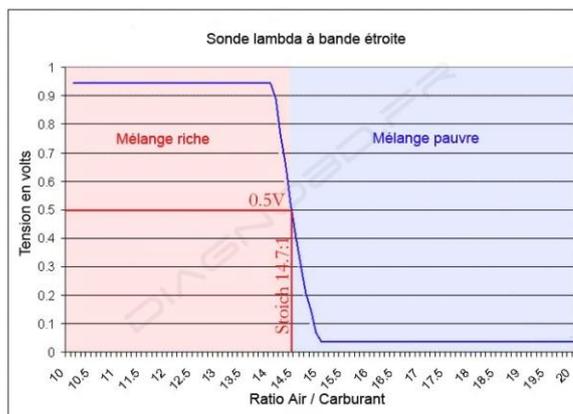


Figure 12: Tension délivrée par une sonde lambda potentiométrique (ou à « bande étroite ») en fonction du ratio Air/Carburant (8)

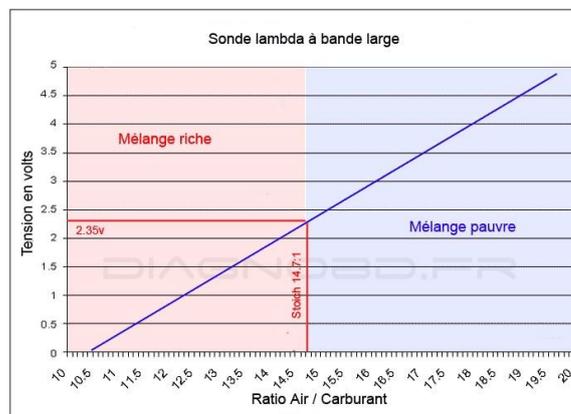


Figure 13: Tension délivrée par une sonde lambda ampérométrique (ou à « bande large ») en fonction du ratio Air/Carburant (8)

b) Le « capteur NO_x »

Afin d'optimiser le fonctionnement du catalyseur NO_x et de contrôler les performances du système SCR sur les véhicules diesel, des capteurs NO_x à électrolyte solide ont été développés (9) (10). Le capteur NO_x de NGK est composé de deux chambres à volume restreint et comporte deux cellules ampérométriques et une cellule potentiométrique (Figure 14). Dans le premier volume restreint, créé par une barrière de diffusion, une cellule ampérométrique a le rôle de pomper l'oxygène vers l'extérieur. Cette cellule est gérée par une cellule potentiométrique qui mesure la quantité d'oxygène de ce premier volume restreint dans le but de rétroagir sur la cellule ampérométrique et de maintenir la quantité d'oxygène constante dans cette première chambre. Dans le deuxième volume restreint, séparé du premier par une autre barrière de diffusion, la cathode de mesure de la deuxième cellule ampérométrique consomme entièrement l'oxygène, et le NO se dissocie totalement en oxygène et en azote. Le « courant limite » de diffusion de la deuxième cellule ampérométrique est donc proportionnel à la somme de la pression partielle d'oxygène issue de la première chambre (valeur constante et connue puisque fixée

par la cellule potentiométrique de la première chambre), et de celle résultant de la dissociation du NO (Figure 15), ce qui permet la mesure des NOx.

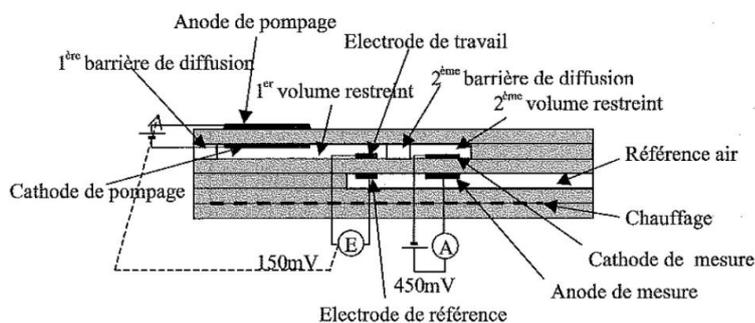


Figure 14: Schéma de principe d'un capteur NOx (Exemple du capteur développé par NGK)

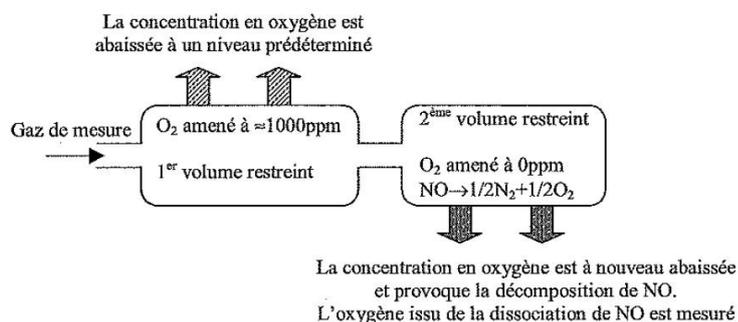


Figure 15: Schéma de principe de fonctionnement du capteur NOx

c) Le capteur d'ammoniac

Le système SCR par l'ammoniac, pour la réduction des oxydes d'azote dans les lignes d'échappement des véhicules Diesel, demande un dosage précis de l'urée pour éviter les excès d'ammoniac en sortie d'échappement (section B.III.1.1 du chapitre 1). Ce dosage demande donc, en plus d'un capteur NOx pour le contrôle du traitement des NOx, un capteur ammoniac afin de réguler la quantité d'urée introduite en amont du SCR, et d'éviter les fuites d'ammoniac en aval du catalyseur. Le premier capteur d'ammoniac a été annoncé par Delphi en 2007 (11), en vue d'une commercialisation en 2013.

Le capteur ammoniac est un capteur potentiométrique de type non-Nernstien du fait de la compétition entre la réaction d'oxydation et la réaction de réduction aux électrodes. La réaction d'oxydation de l'électrolyte solide (YSZ) (R7) est en compétition avec la réaction de réduction de YSZ par l'ammoniac (R8).



Avec

- e^- Un électron de l'électrode
- $V_{O^{\cdot\cdot}}$ Une lacune d'oxygène doublement ionisée du YSZ
- O_{O^*} Un atome d'oxygène du réseau du YSZ

Par conséquent, une différence de tension V_s (EQ.3), dépendant de la quantité d'ammoniac (NH_3) de l'environnement gazeux à analyser, apparaît entre les deux électrodes.

$$V_s = \frac{K_B T}{2e} \left(\frac{2}{3} \ln P_{NH_3} - \frac{1}{2} \ln P_{O_2} - \ln P_{H_2O} \right) \quad (EQ\ 3)$$

Les pressions d'oxygène et de vapeur d'eau étant corrélées par la valeur lambda, c'est-à-dire le ratio air/carburant, il est possible d'obtenir une sensibilité des capteurs à l'ammoniac, sans interférences dues à l'oxygène et la vapeur d'eau.

C.II.2) Les capteurs résistifs à base d'oxydes métalliques

Quelques années après l'invention du transistor (1947) par J. Bardeen, W. Shockley et W. Brattain de la compagnie Bell Telephone, l'effet d'une atmosphère gazeuse sur la conductance électrique des semi-conducteurs a été décrit par Heiland (1954) (12), Bielanski et al. (1957) (13). L'utilisation des oxydes métalliques pour la détection des gaz a été menée par Seiyama et al. en 1962 (14) et par N. Taguchi (15) avec de l'oxyde métallique de zinc (ZnO). Puis, c'est en 1968 que N. Taguchi utilise le dioxyde d'étain (SnO_2) pour la détection du méthane, et commence la production en masse de capteurs de gaz avec la création de la première entreprise à produire et à commercialiser des capteurs de gaz : « Figaro Engineering Inc. » (16). Durant ces trente dernières années, les capteurs de gaz à semi-conducteur, et particulièrement à base de dioxyde d'étain (SnO_2), ont provoqué un engouement par leur faculté de détection de nombreux gaz, réducteurs et oxydants, et ont fait l'objet d'un grand nombre de recherches et de développements. Les capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques ont ainsi été largement utilisés pour des applications telles que le contrôle environnemental, la sécurité domestique, le contrôle de procédés industriels, etc.

Les très nombreuses recherches sur les oxydes métalliques ont permis de comprendre certains mécanismes physico-chimiques de la détection des gaz par ces matériaux, mais tous les phénomènes ne sont malgré tout pas clairement expliqués. En particulier, les effets de la microstructure de la couche sensible et de la nature des électrodes, et les réponses au gaz dans les mélanges complexes, typiquement ceux des gaz d'échappement, ne sont pas totalement prévisibles et expliquent la difficulté à avoir des capteurs stables et sélectifs.

C.II.2.1) Capteurs de types résistifs pour application automobile

Les capacités de détection de gaz polluants par des capteurs à base d'oxydes métalliques font de ces capteurs de bons candidats pour le contrôle des émissions de gaz en ligne d'échappement automobile. Cette application nécessite un matériau sensible capable de résister aux conditions d'une ligne d'échappement et de délivrer un signal électrique fonction de la concentration en gaz polluant cible. En vue de réduire les émissions de polluants gazeux des véhicules automobiles, l'objectif majeur est de développer un capteur peu encombrant et robuste, et capable de mesurer les concentrations de différents gaz polluants dans les conditions difficiles d'une ligne d'échappement automobile. Certains matériaux semi-conducteurs ont déjà été étudiés dans cet objectif (Tableau 7), mais il n'existe toujours pas, à notre connaissance, de capteurs de gaz semi-conducteurs commercialisés pour le contrôle des gaz d'échappement automobile.

Gaz détecté	Matériau semi-conducteur	Température de travail du capteur	Année/Référence
O ₂	SrTiO ₃	[900°C - 1000°C]	1994/ (17)
			1997/ (18)
	1999/ (19)		
O ₂	CeO ₂	[900°C-1000°C]	1994/ (20)
	TiO ₂	650°C	1980/ (21) 2005/ (22)
NO _x	V ₂ O ₅		1994/ (17)
	AlVO ₄		1994/ (17)
NO	Bi ₂ O ₃		2004/ (23)
HC	Ga ₂ O ₃	[700°C – 800°C]	1994/ (17)
NH ₃	WO ₃		1994/ (17)

Tableau 7: Liste non exhaustive d'oxydes métalliques étudiés pour l'application en ligne d'échappement automobile

Cependant, le fort potentiel des capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques permettrait de garantir les futures normes d'émissions de gaz polluants. L'engouement, dans les années 1970-1980, envers le dioxyde d'étain (SnO_2) pour la détection de nombreux gaz a entraîné le dépôt de brevets qui n'ont pas eu de réels débouchés dans l'industrie automobile (24) (25). L'évolution de l'automobile durant ces dernières années, et les besoins d'aujourd'hui font que le SnO_2 peut désormais être envisagé pour la détection de gaz polluants en ligne d'échappement.

C.II.2.2) Principe de fonctionnement des capteurs SnO_2

a) Propriétés générales du dioxyde d'étain

A l'état naturel, l'étain est oxydé préférentiellement sous la forme d'oxyde stannique (Sn(IV)O_2), plutôt que sous la forme d'oxyde stanneux (Sn(II)O). Le dioxyde d'étain cristallise en structure quadratique de type rutile (cassitérite dans sa forme minérale) et son groupe d'espace est $P4_2/mnm$. La maille élémentaire (Figure 16) se compose de deux atomes d'étain et de quatre atomes d'oxygène et les paramètres de maille sont $a=b=4,737\text{\AA}$ et $c=3,185\text{\AA}$. Chaque ion étain Sn^{4+} est au centre d'un octaèdre presque régulier formé par six ions oxygène O^{2-} , tandis que chaque ion O^{2-} est entouré par trois ions étain Sn^{4+} situés aux sommets d'un triangle isocèle. Le cation Sn^{4+} et l'anion O^{2-} ont respectivement un rayon ionique de 0,071nm et 0,14nm.

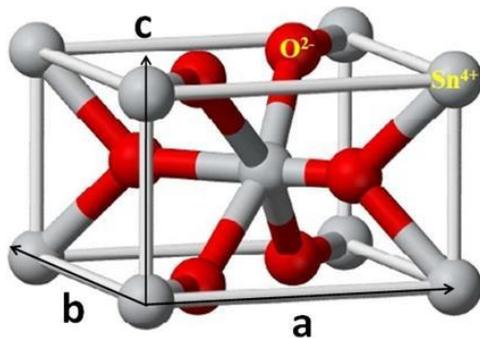


Figure 16: Maille élémentaire du réseau de dioxyde d'étain SnO_2 (26)

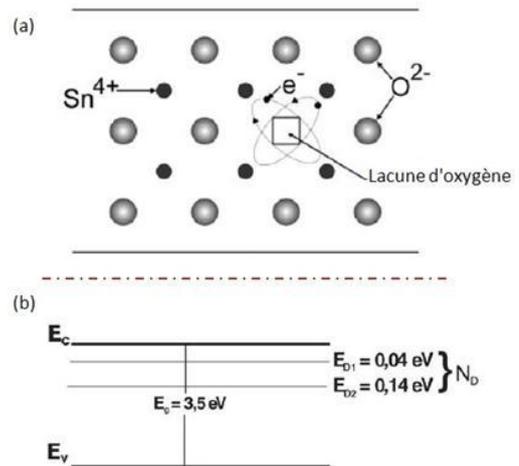


Figure 17: (a) Schéma de la structure du SnO_2 avec des lacunes d'oxygène présentes dans le matériau, et (b) modèle des bandes d'énergie du dioxyde d'étain (IV) (27)

Le dioxyde d'étain, sous sa forme stœchiométrique, c'est-à-dire pour un cristal parfait, est un isolant. Le cristal réel présente des défauts anioniques intrinsèques assimilés à des lacunes d'oxygène dans le réseau. Ces lacunes entraînent une déficience en oxygène (SnO_{2-x}), ce qui confère au dioxyde d'étain un comportement semi-conducteur de type n avec un gap (bande interdite) d'environ 3,6eV. La conduction du SnO_2 est de type électronique, et la concentration en électrons est directement proportionnelle à celle des lacunes. Une lacune d'oxygène dans le réseau possède deux électrons qu'elle peut céder sous l'effet de la température. On a alors une ionisation simple (V_{O}°) ou double ($V_{\text{O}}^{\circ\circ}$) de la lacune d'oxygène. Les électrons libérés peuvent se fixer sur des cations d'étain Sn^{4+} qui deviennent alors Sn^{2+} et se comportent ainsi comme des donneurs d'électrons (Figure 17) (28) (29) (30).

Au contact de l'air ambiant, un équilibre thermodynamique s'établit entre l'oxygène et le matériau (R9) :



Avec

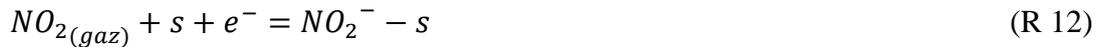
e^-	Un électron du SnO_2
V_{O}°	Une lacune d'oxygène simplement ionisée
O_{O}^*	Un atome d'oxygène du réseau du SnO_2

La surface de SnO_2 est le siège des interactions avec l'environnement gazeux. Les molécules de surface du SnO_2 possèdent des liaisons dites « pendantes » qui vont permettre aux molécules gazeuses de s'y chimisorber et d'interagir avec le matériau. Le principe de fonctionnement des capteurs de gaz à base de dioxyde d'étain repose sur les variations de conductivité du matériau engendrées par l'adsorption de différentes espèces gazeuses sur la surface du matériau sensible. On distingue deux types de gaz suivant leur aptitude à oxyder (tels que O_2 , O_3 , NO_2 ,...) ou à réduire (tels que CO , NO ,...) le SnO_2 .

→ *Un gaz oxydant (par exemple NO_2)*, suivant les auteurs, peut s'adsorber (R10) et se réduire pour ensuite être désorbé et laisser un ion oxygène adsorbé en surface du SnO_2 (R11), ou encore peut s'adsorber sous forme d'ion NO_2^- (R12) pour ensuite se désorber et laisser un électron (R13). Dans tous les cas, le piégeage des électrons par les états de surface du matériau tend donc à augmenter l'accumulation de charges négatives en surface et à limiter le nombre d'électrons disponibles pour la conduction électronique du matériau. Par conséquent, un gaz oxydant entraîne l'augmentation de la résistance électrique du matériau sensible (SnO_2).



ou



Avec

s Un site d'adsorption en surface du dioxyde d'étain (SnO₂)

e⁻ Un électron du SnO₂

→ Dans le cas d'*un gaz réducteur (par exemple CO)*, celui-ci s'adsorbe en surface du SnO₂ (R14) et s'y oxyde par association avec un ion oxygène adsorbé en surface du SnO₂ (R15), libérant ainsi un électron (dans le cas d'un oxygène adsorbé ionisé une fois O⁻). L'électron libéré contribue à la conduction électronique du SnO₂ et entraîne une augmentation de la conductivité, et donc de la conductance, du SnO₂.



b) Discussion sur les mécanismes de détection

Les performances des capteurs à base d'oxydes métalliques sont fortement influencées par la morphologie du matériau sensible, la nature du matériau sensible et des électrodes, ainsi que de la géométrie des différents éléments du capteur (31) (32).

La morphologie et la structure de l'élément sensible sont les points essentiels qui conditionnent les performances des capteurs à base d'oxydes métalliques. Le procédé d'élaboration et les différents traitements thermiques sont à l'origine de la microstructure du matériau. On peut distinguer deux types de morphologie entraînant des mécanismes différents (Figure 18) (33) :

→ *Les couches compactes*, qui sont très denses et dont seule la surface directe avec l'environnement extérieur est en interaction avec les gaz,

→ Les couches poreuses, pour lesquelles le gaz environnant interagit avec la surface des grains sur une certaine épaisseur de la couche accessible par la porosité. Cette morphologie est celle de nos couches de SnO₂ déposées par sérigraphie.

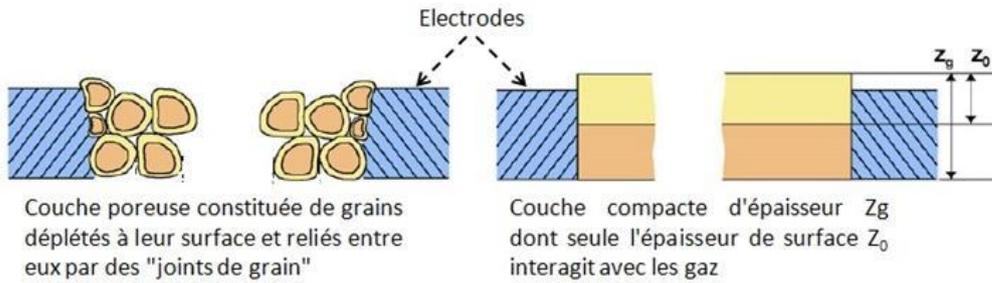


Figure 18: Représentation schématique d'une couche poreuse (à gauche) et d'une couche compacte (à droite) d'oxyde métallique (33)

c) Conduction électronique du SnO₂

Comme on l'a vu ci-dessus, le dioxyde d'étain établit un équilibre avec l'oxygène de l'atmosphère environnante. L'adsorption de l'oxygène sur les grains de dioxyde d'étain entraîne une accumulation de charges en surface du SnO₂ qui modifie le potentiel énergétique de surface par rapport à celui du volume du SnO₂. Ceci se représente par une courbure des bandes sur le diagramme énergétique du SnO₂ (Figure 19).

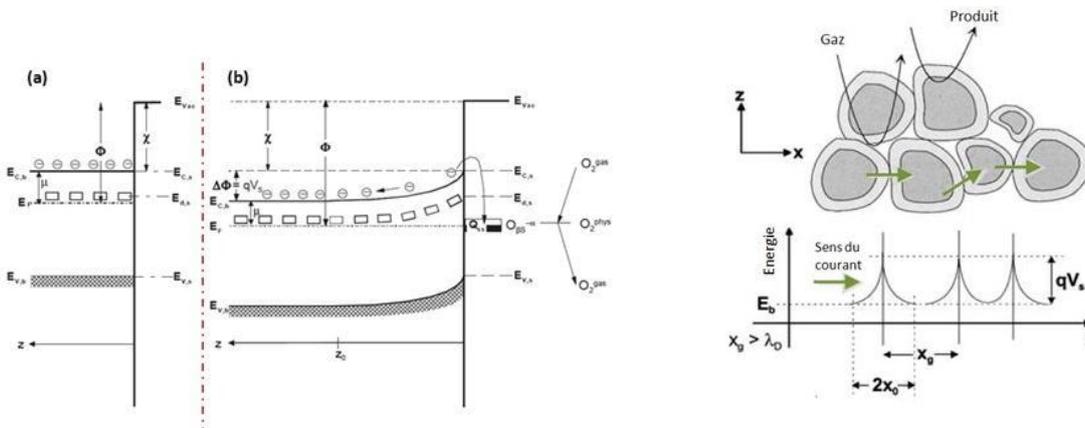


Figure 19: (a) Schéma de bandes plates du SnO₂ et (b) schéma de bandes après adsorption de l'oxygène (34)

Figure 20: Schéma de grains de SnO₂ et leurs zones d'accumulation d'électrons du fait de l'adsorption de l'oxygène en surface, créant ainsi des barrières de potentiel (33) - λ_D = Longueur de Debye, x_g = Diamètre des grains, x_0 = Largeur de déplétion

L'accumulation de charges de surface se manifeste par une zone de charges d'espace en surface de tous les grains accessibles aux gaz. Cette zone de charges d'espace est une barrière de potentiel (ou barrière de Schottky) qui s'oppose au déplacement du

courant électrique dans le matériau (Figure 20). La largeur δ de la zone de charge d'espace est directement proportionnelle au rapport de la concentration en espèces adsorbées et de celle en défauts du SnO₂ (EQ.4).

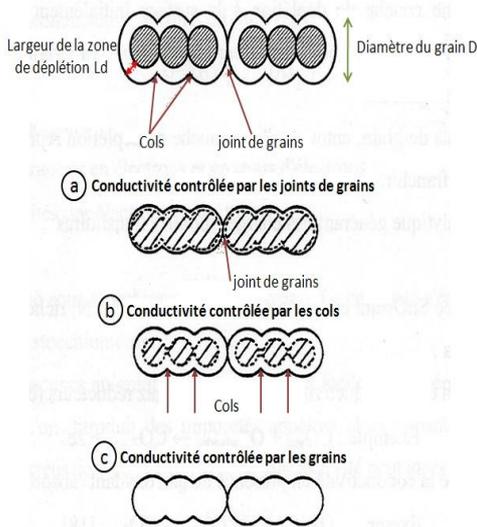
$$\delta \propto \frac{n(\text{gaz})}{[\text{Défauts}]} \quad (\text{EQ } 4)$$

Avec

$n(\text{gaz})$ et $[\text{Défauts}]$ respectivement les concentrations en espèces chimisorbées en surface de l'oxyde métallique et en défauts accepteurs ou donneurs de l'oxyde.

La géométrie des grains de SnO₂ et en particulier leur taille joue un rôle déterminant sur la conductivité électronique du matériau. La littérature fait référence à trois cas possibles suivant la taille des grains (Figure 21) (35). Cette classification des conceptions électroniques du SnO₂ en fonction de la taille des grains est déduite des résultats expérimentaux (35) de la sensibilité des capteurs en fonction du diamètre des grains (Figure 22).

Modèle de conduction électronique en fonction de la taille des grains de SnO₂



(a) $D \gg 2L_D$: Les zones de résistance les plus importantes sont situées aux joints de grains du matériau. Les processus de surface n'ont alors que très peu d'effet sur la conductivité du SnO₂

(b) $D > 2L_D$: La résistance au niveau des cols entre les grains devient plus importante que celle présente aux joints de grains et la conductivité du matériau est alors contrôlée par les cols qui peuvent devenir brusquement « bloquants » ou « passants » en fonction des gaz adsorbés

(c) $D < 2L_D$: Les grains sont entièrement « déplétés », la conductivité du matériau est ainsi contrôlée par le grain. C'est dans cette configuration qu'il est possible d'obtenir les meilleures sensibilités aux gaz

Figure 21: Modèle de conduction électronique en fonction de la taille des grains de SnO₂ et de la largeur de déplétion engendrée par l'adsorption de l'oxygène

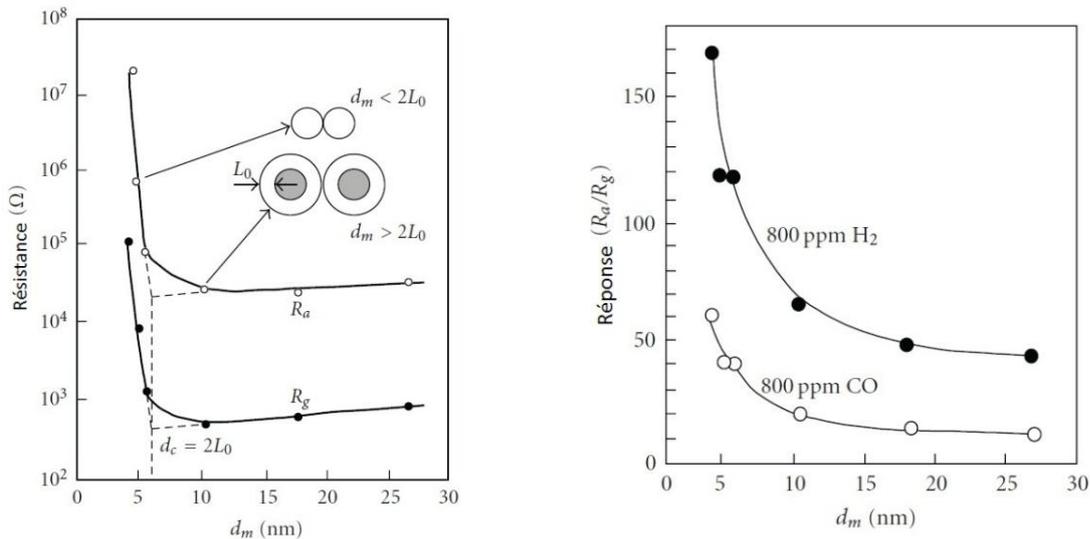


Figure 22: Effet de la taille des grains de SnO₂ sur la résistance sous air (R_a) et sous gaz (R_g) des capteurs et sur leur sensibilité (R_a/R_g), avec R_g la résistance sous l'effet d'un gaz réducteur (H₂ et CO) dans l'air, selon (35)

Les capteurs de gaz à base de dioxyde d'étain sont composés de l'élément sensible et de deux électrodes métalliques pour la mesure électrique du signal. Ces électrodes forment une hétérojonction avec le SnO₂ qui crée une barrière de potentiel et modifie donc la conductance du capteur (36). L'influence de la nature et de la géométrie des électrodes a été étudiée (34) pour tenter d'expliquer les mécanismes mis en jeu lors de l'interaction des gaz avec le système {SnO₂; Electrodes métalliques}. Ces études montrent que les électrodes jouent un rôle sur la sensibilité des capteurs envers certains gaz cibles, et elles doivent être adaptées au type d'application visée par les capteurs (37) (38).

d) Influence de différents paramètres

→ *Influence de l'oxygène*

Du fait de la combustion du carburant avec de l'air, on trouve dans les gaz d'échappement une quantité plus ou moins importante d'oxygène selon la richesse du mélange lors de la combustion. Les moteurs diesel émettent plus d'oxygène que les moteurs à essence du fait de leur fonctionnement en excès d'air (mélange pauvre). De ce fait il est important de connaître les mécanismes d'interaction entre le dioxyde d'étain et l'oxygène.

L'état d'ionisation de l'oxygène adsorbé (O₂⁻, O⁻, O²⁻) en surface du SnO₂ dépend de la température, et d'après la littérature (39) les espèces oxygène adsorbées en surface du SnO₂ sur l'intervalle de températures [200°C-700°C] sont les espèces ioniques O⁻ et O²⁻

(Figure 23). Les espèces oxygènes adsorbées en surface réagissent avec le SnO_2 et ont un effet sur la concentration en porteurs de charges du matériau, ce qui a pour conséquence de modifier la conductivité du matériau. Aux températures qui nous intéressent pour notre application (c'est-à-dire $>200^\circ\text{C}$), suivant que l'oxygène adsorbé se trouve dans un état atomique simplement ionisé (O^-) ou doublement ionisé (O^{2-}), l'accumulation de charges en surface des grains de SnO_2 sera plus ou moins importante et la résistance au passage du courant sera plus ou moins élevée. Le rôle déterminant de l'oxygène sur la conductance du SnO_2 engendre une dépendance importante de la réponse des capteurs à différents gaz cibles en fonction de la quantité d'oxygène présente dans le flux de gaz environnant (40).

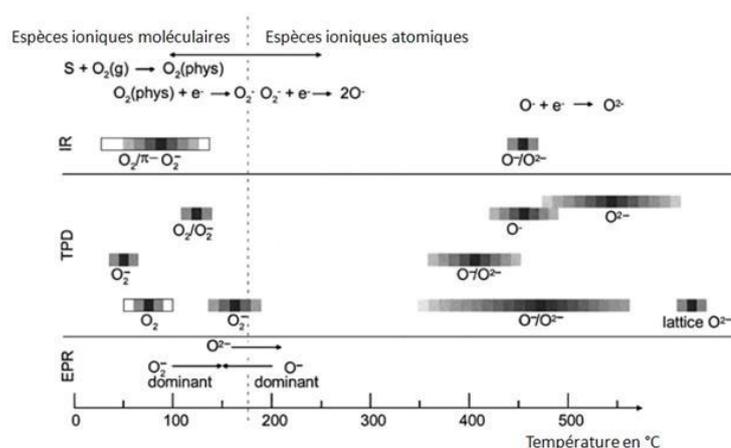


Figure 23: Récapitulatif issu de la littérature des espèces oxygènes détectées à différentes températures en surface du SnO_2 par analyse infrarouge (IR) (41), par Désorption à température programmée (TPD) (42) (43), et par Résonance paramagnétique électronique (EPR) (44)

→ Influence de la vapeur d'eau

La vapeur d'eau est un élément incontournable dans la composition des gaz d'échappement. En effet, de l'eau est produite directement à partir de la combustion du mélange carburant/air, mais également au fur et à mesure des différentes réactions de post-traitement des gaz. La vapeur d'eau agit donc comme un gaz interférent pour la détection des gaz polluants et son interaction avec la surface du SnO_2 est donc d'un grand intérêt pour notre étude.

Comme le montrent les résultats issus de la littérature et résumés sur la Figure 24, aux températures qui nous intéressent, c'est-à-dire au dessus de 200°C , l'eau s'adsorbe en surface du SnO_2 sous forme de groupements hydroxyles HO^- . Cependant les mécanismes d'interaction de l'eau adsorbée avec le SnO_2 ne sont pas encore totalement établis et différents mécanismes ont été avancés par Heiland et Kohl (45). Un premier mécanisme

considère que l'eau a pour effet d'augmenter le nombre de porteurs de charges libres disponibles pour l'adsorption de l'oxygène, alors qu'un second mécanisme considère que l'adsorption de l'eau peut être vue comme l'injection d'un électron combinée à l'apparition de nouveaux sites disponibles pour la chimisorption de l'oxygène.

Toutefois, il est admis que la présence d'eau a pour effet d'augmenter la conductance de surface du SnO₂ de par son interaction avec l'oxygène adsorbé (R16) qui entraîne la libération d'un électron, d'après (46). La vapeur d'eau est donc un gaz de type « réducteur » sur la réponse des capteurs SnO₂.



Avec

O_{ad}⁻ Un ion oxygène adsorbé en surface du SnO₂

S Un site d'adsorption

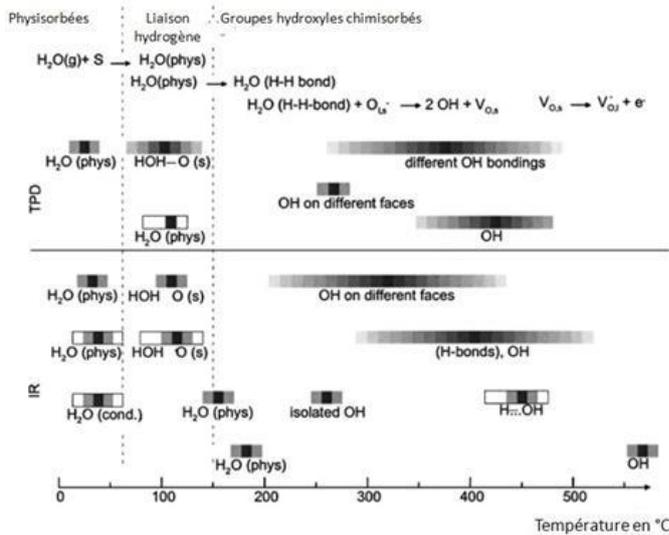


Figure 24: Récapitulatif issu de la littérature des espèces issues de l'eau formées à différentes températures en surface du SnO₂ par analyse infrarouge (IR) (47) (48) (49) (50) et par Désorption à température programmée (TPD) (42) (51) (52)

→ Influence de la température de travail des capteurs

Les capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques sont généralement munis d'une résistance de chauffage, souvent en platine, destinée à porter le matériau sensible à une température de travail judicieusement choisie. Ceci vient du fait que l'interaction des gaz avec la surface du SnO₂ et les propriétés électroniques du matériau sont dépendantes de la

température du matériau. En effet, comme on l'a vu précédemment, la nature des espèces oxygène adsorbées en surface du SnO₂, qui sont le siège des interactions avec les autres espèces gazeuses, dépend de la température du matériau, et va donc conditionner la sensibilité des capteurs. La détection sélective de différents gaz polluants peut donc être obtenue par l'application d'une température de travail spécifique à chaque gaz. De plus, l'adsorption et surtout la désorption sont des phénomènes activés, et les temps de réponse de ces capteurs sont beaucoup trop importants à température ambiante. Par ailleurs, la conductance des semi-conducteurs utilisés augmente exponentiellement avec la température absolue. Ainsi, la résistance du capteur peut être extrêmement élevée, et donc difficile à mesurer, à une température trop faible.

Williams et Coles (53) donnent une température de travail favorable à la détection des espèces réductrices comme le CO au dessus de 400°C alors que celle favorable au NO₂ (gaz oxydant) est inférieure à 300°C.

Ruhland et al. (54) ont étudié le comportement de micro-capteurs à base de dioxyde d'étain sous l'effet du CO, du NO et du NO₂ : leurs expériences montrent, dans le cas du CO et du NO, que leur comportement est de type réducteur et que le maximum de sensibilité est obtenu pour des températures élevées (400°C-600°C). Dans le cas du NO₂, le comportement est de type oxydant et fait donc diminuer la conductivité du SnO₂, mais les interactions avec la surface du SnO₂ sont beaucoup plus complexes. Ruhland et al. montrent également que le temps de réponse et le temps de régénération des capteurs dépendent fortement de la température de travail des capteurs.

Comme nous allons le voir dans la section suivante, certains matériaux catalytiques sont couplés au matériau sensible en vue de modifier les réactions entre l'atmosphère gazeuse et le matériau sensible. L'efficacité de ces matériaux catalytiques est fortement dépendante de la température. Cela est présenté par Lantto et al. (55) avec des capteurs de gaz à base de dioxyde d'étain dopés au platine qui, suivant leur température de fonctionnement, sont capables de détecter les gaz CO et HC aux hautes températures (500°C) alors qu'aux plus basses températures (200°C-300°C) la détection du NO est privilégiée au détriment des deux autres.

→ *Influence du dopage et des filtres catalytiques*

La présence d'un matériau catalytique modifie la cinétique des réactions de surface. Cette propriété a beaucoup été étudiée pour l'application des capteurs de gaz en vue

d'améliorer leur sélectivité, et différents mécanismes (Spill-Over, Reverse Spill-Over, Electronique) ont été proposés pour expliquer l'impact de ces catalyseurs sur la réponse des capteurs de gaz. L'utilisation de ces matériaux catalytiques peut être effectuée de deux manières différentes : par dopage de la couche sensible d'oxyde métallique avec une certaine proportion de matériau catalytique dispersée en surface ou en volume du matériau sensible, ou par dépôt d'une couche à base du matériau catalytique superposée à la couche sensible d'oxyde métallique.

➤ *Dopage des couches sensibles*

Afin d'améliorer la sélectivité des capteurs, de nombreux travaux ont proposé l'addition de dopants catalytiques dans la composition du matériau sensible. Le dopage du dioxyde d'étain se fait typiquement par l'ajout de petites quantités de métaux nobles comme le platine, le palladium ou l'argent. Cependant la concentration en métal noble influence la taille des grains du SnO₂ suivant la température de recuit, modifiant ainsi la sensibilité des capteurs. Différentes techniques sont utilisées pour l'élaboration précise et adéquate des matériaux. Il apparaît, d'après Eastwood et al. (56), que des capteurs soumis à un mélange gazeux, à une température de travail de 500°C (typiquement celle des gaz d'échappement des véhicules automobiles en aval du pot catalytique) présentent des sensibilités plus importantes sans dopage que lorsqu'ils sont dopés en surface par différentes quantités de platine. Ceci est en accord avec la théorie selon laquelle l'augmentation de l'activité catalytique du capteur diminue le signal disponible. Torvela et al. (57) ont étudié la réponse de capteurs à base de couches épaisses de dioxyde d'étain dopées au palladium pour la détection sélective du CO dans un flux de gaz de combustion, et ont montré qu'une température de travail des capteurs au dessus de 500°C et l'introduction d'une certaine quantité de palladium dans la composition du SnO₂ permet d'obtenir les meilleures réponses au CO sans interférence du SO₂ et du NO.

➤ *Dépôt de couches catalytiques (58)*

Une autre méthode, afin d'améliorer la sélectivité des capteurs, consiste à déposer une couche catalytique poreuse directement sur l'élément sensible ou sur une couche isolante, telle que de l'oxyde de silicium (59), déposée sur l'élément sensible. De la même façon que pour le dopage de la couche sensible, la nature du matériau catalytique doit être choisie en fonction du gaz cible à détecter. Nous pouvons citer les travaux de thèse de P.Montmeat (60) qui ont consisté à étudier le rôle d'une couche mince de platine sur la réponse des capteurs à base de dioxyde d'étain. Cette étude a montré que le filtre catalytique de platine permet d'éliminer la réponse des capteurs au monoxyde de carbone

(CO) et à l'éthanol (C_2H_5OH), pour privilégier celle au méthane (CH_4). Les travaux de Benard et al. (61) ont mis en évidence une couche catalytique oxydante pour la détection des NO_x . Cette couche consiste à disperser du platine dans du SiO_2 par une méthode d'imprégnation à partir d'une solution de $Pt(NH_3)_4Cl_2$. Ce type de catalyseur permet de garder l'équilibre thermodynamique d'oxydation du NO sur toute la gamme de températures 300°C-500°C afin d'améliorer la sélectivité des capteurs aux NO_x . En effet ce type de couche catalytique permet de fixer une valeur du ratio NO/NO_2 en surface de l'élément sensible. Dans la même optique de détection des oxydes d'azote (NO_x), Logothetis et Soltis (25) ont conçu un capteur de gaz à base de dioxyde d'étain (ou de ZnO) sur substrat alumine, dont l'élément sensible est surmonté d'une couche catalytique oxydante d'alumine poreuse (ou de spinelle) imprégnée de platine ou de palladium. Cette couche a pour effet d'oxyder les espèces réductrices, comme le CO, les HC, l' H_2 et le NO, et donc d'empêcher l'interaction de ces gaz avec la surface du matériau sensible pour ainsi privilégier la détection de gaz oxydants tel que le NO_2 .

D \ Conclusion du chapitre 1

La pollution atmosphérique liée au transport automobile est aujourd'hui un problème de santé publique majeur et doit être traité à la source, c'est-à-dire directement en sortie des échappements. Depuis une vingtaine d'années, les efforts des constructeurs automobiles pour répondre aux normes européennes d'émissions de gaz polluants en sortie des véhicules ont permis de réduire ces émissions, notamment par l'amélioration des moteurs thermiques, mais également par l'intégration de systèmes de post-traitement des gaz en sortie du moteur. Le pot catalytique « trois voies » pour les motorisations essence ou le catalyseur « DOC » pour les motorisations diesel, accompagnés de la sonde à oxygène (sonde Lambda) ont été les premières technologies utilisées à cet effet, et ont révolutionné le post-traitement des gaz d'échappement. Le durcissement des normes a ensuite entraîné le développement de nouvelles technologies telles que la SCR, le piège à NO_x , l'EGR, ou encore le filtre à particules pour les motorisations diesel, qui elles-mêmes ont entraîné le développement de capteurs de gaz capables de contrôler leur bon fonctionnement (capteur NO_x , capteur ammoniac, sonde proportionnelle,...). Cependant, les véhicules à moteur thermique continuent d'émettre une certaine quantité de gaz polluants, et de nouvelles technologies doivent être trouvées pour répondre aux futures normes. Cela passe par le développement de nouveaux capteurs plus performants dont le

but est de contrôler plus finement les systèmes de post-traitement actuels. Le constructeur automobile Renault a fait le choix de se tourner vers les capteurs de gaz résistifs à base de dioxyde d'étain du fait de leurs capacités de détection de nombreux gaz. Ces capteurs ont déjà un historique important dans de nombreuses applications (contrôle de la pollution de l'air, contrôle de procédés industriels, sécurité domestique,...) mais ont été, à notre connaissance, peu étudiés pour le contrôle des gaz d'échappement des véhicules automobiles. Ce travail de thèse se focalise donc sur l'utilisation des capteurs SnO₂ en conditions d'une ligne d'échappement automobile.

Chapitre 2

ELABORATION, MOYENS D'ESSAIS ET OPTIMISATION DES CAPTEURS SnO₂

A \ Elaboration des capteurs

La majorité des critères du cahier des charges que doivent respecter les capteurs pour le contrôle des gaz d'échappement, est définie par l'élaboration des capteurs. Ainsi, les capteurs étudiés dans ce travail sont des capteurs planaires élaborés en totalité par la technique de sérigraphie (« miniaturisation » et « facilité de conception ») sur un substrat en alumine (« robustesse »). L'élément sensible utilisé pour la détection des composés gazeux est l'oxyde métallique de dioxyde d'étain (SnO₂) dont les propriétés microstructurales déterminent la « sensibilité » et la « stabilité » des capteurs.

A.I La sérigraphie

La technique d'élaboration par sérigraphie permet le dépôt de tout type de matériaux (isolants, conducteurs, semi-conducteurs) se présentant sous forme de pâtes. Le procédé consiste à déposer successivement les différents éléments constitutifs des capteurs. Les matériaux, sous forme d'encres de rhéologie contrôlée, sont déposés sur le substrat par impression du motif géométrique souhaité à l'aide d'une raclette forçant le passage du matériau au travers d'un écran (Figure 25).

Les dépôts ont été effectués à l'aide d'une machine semi-automatique « Aur'el Model C890 » qui demande à l'utilisateur de procéder à des réglages visant à optimiser la qualité des dépôts. En effet, outre le positionnement du substrat par rapport au motif de l'écran, l'utilisateur doit ajuster la hauteur de la raclette au dessus du masque (écran), la pression exercée par la raclette pour forcer l'encre à passer au travers les mailles de l'écran, la vitesse de passage de la raclette, et le parallélisme de la raclette.

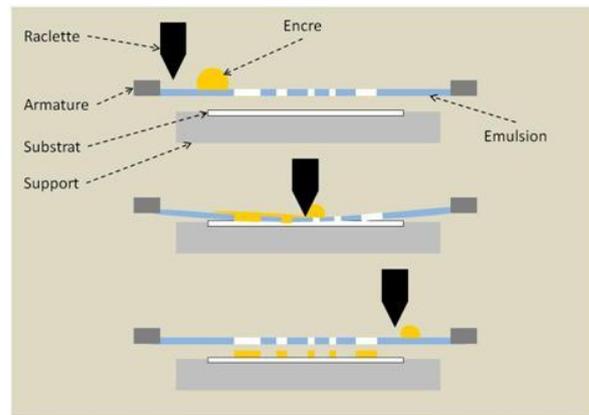


Figure 25: Principe de dépôt par la technique de sérigraphie



Figure 26: Machine de sérigraphie semi-automatique "Aur'el Model C890"

A.II Pâtes utilisées

Les matériaux à déposer sur le substrat alumine se présentent sous forme de pâtes (aussi appelées encres) qui doivent présenter les caractéristiques rhéologiques adéquates pour pouvoir être déposées en couches épaisses par sérigraphie. Les pâtes que nous utilisons pour la conception des capteurs sont d'origine commerciale, sauf celle de l'élément sensible de dioxyde d'étain qui est élaborée par nos soins. Les encres sont généralement composées de trois constituants :

- *Le matériau « actif »* à déposer (métal, oxyde, verre,...),
- *Un liant vitreux et/ou un liant organique*, destiné à assurer de bonnes propriétés de cohésion et d'adhésion de la couche sur le support,
- *Un solvant* qui permet de « fluidifier » l'encre et d'homogénéiser les constituants.

Dans les applications spécifiques faisant appel aux propriétés électriques du matériau actif, la présence d'un liant vitreux entraîne la dégradation des performances électriques du matériau actif, et il faut donc privilégier l'utilisation d'un liant organique.

Les couches épaisses obtenues après dépôt des encres par sérigraphie sont étuvées à 120°C pour sécher le dépôt par évaporation du solvant, avant de subir un recuit à haute température (température standard de 850°C).

Les encres utilisées pour les différents éléments constitutifs des capteurs sont le fruit de travaux antérieurs (62) qui ont permis d'optimiser le dispositif, et sont listés ci-dessous :

→ **Résistance de chauffage** : Encre à base de platine « ESL 5545 » de la société « ESL (ElectroScience Laboratory) » dont la température optimale de recuit est donnée à 980°C,

→ **Pistes conductrices** : Encre à base d'or « ESL 8880-G », sans cadmium, sans plomb et sans nickel, de la société « ESL » dont la température optimale de recuit est donnée à 850°C,

→ **Couche isolante déposée sur la résistance de chauffage** : Encre diélectrique « ESL 4907 » de la société « ESL » dont la température optimale de recuit est donnée à 850°C,

→ **Plots de soudure** : Encre cermet d'argent et de palladium, sans cadmium et sans nickel, de la société « ESL » dont la température optimale de recuit est donnée à 850°C,

→ **Electrodes de mesure** : Encre organométallique à 20% d'or de la société « Heraeus » dont la température optimale de recuit est donnée à 850°C,

→ **Élément sensible** : Encre élaborée à partir de poudre commerciale Prolabo de dioxyde d'étain + 15% en poids d'éthylhexanoate d'étain + 15% en poids de liant organique.

L'encre de SnO₂ est développée au laboratoire de l'Ecole des Mines, et sa composition a été optimisée grâce aux travaux de thèse de B. Rivière (62) pour assurer de bonnes propriétés électriques et d'adhérence (présence d'éthylhexanoate d'étain) des couches de SnO₂ sur substrat silicium. D'autres études (63) (64) ont permis de valider cette composition d'encre de SnO₂ pour les dépôts sur substrat alumine, et ont également montré l'amélioration apportée par des électrodes organométalliques d'or par rapport à d'autres matériaux.

A.III Etapes de fabrication

La fabrication des capteurs suit un protocole spécifique afin de tenir compte des différentes températures de recuit nécessaires aux différents éléments déposés. Les dépôts sont réalisés par lots de dix capteurs sur un substrat en alumine alpha prédécoupé au laser de la société CoorsTek (Figure 27 et Figure 28). Les dimensions des capteurs sont de 38×5×0,4mm³.

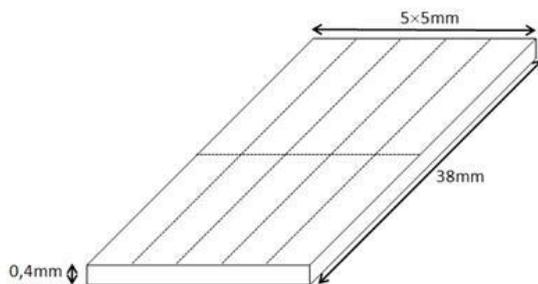


Figure 27: Substrat en alumine alpha prédécoupé au laser pour l'élaboration de dix capteurs

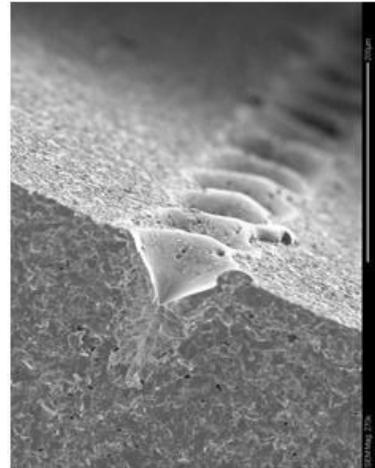


Figure 28: Image MEB du prédécoupage au laser des plaquettes alumine

L'élaboration complète d'une plaquette de dix capteurs « standards » par sérigraphie nécessite six étapes (Figure 29) dont trois pour l'élaboration de la face dédiée au « chauffage » des capteurs et trois pour l'élaboration de la face « sensible ». De chaque côté du substrat les pistes en or permettent d'acheminer le courant électrique vers les plots de soudure sur lesquels est effectuée la connectique associée (section A.IV du chapitre 2). La couche de diélectrique déposée sur la résistance de platine a pour but de protéger la résistance et d'éviter les effets catalytiques du platine sur les gaz.

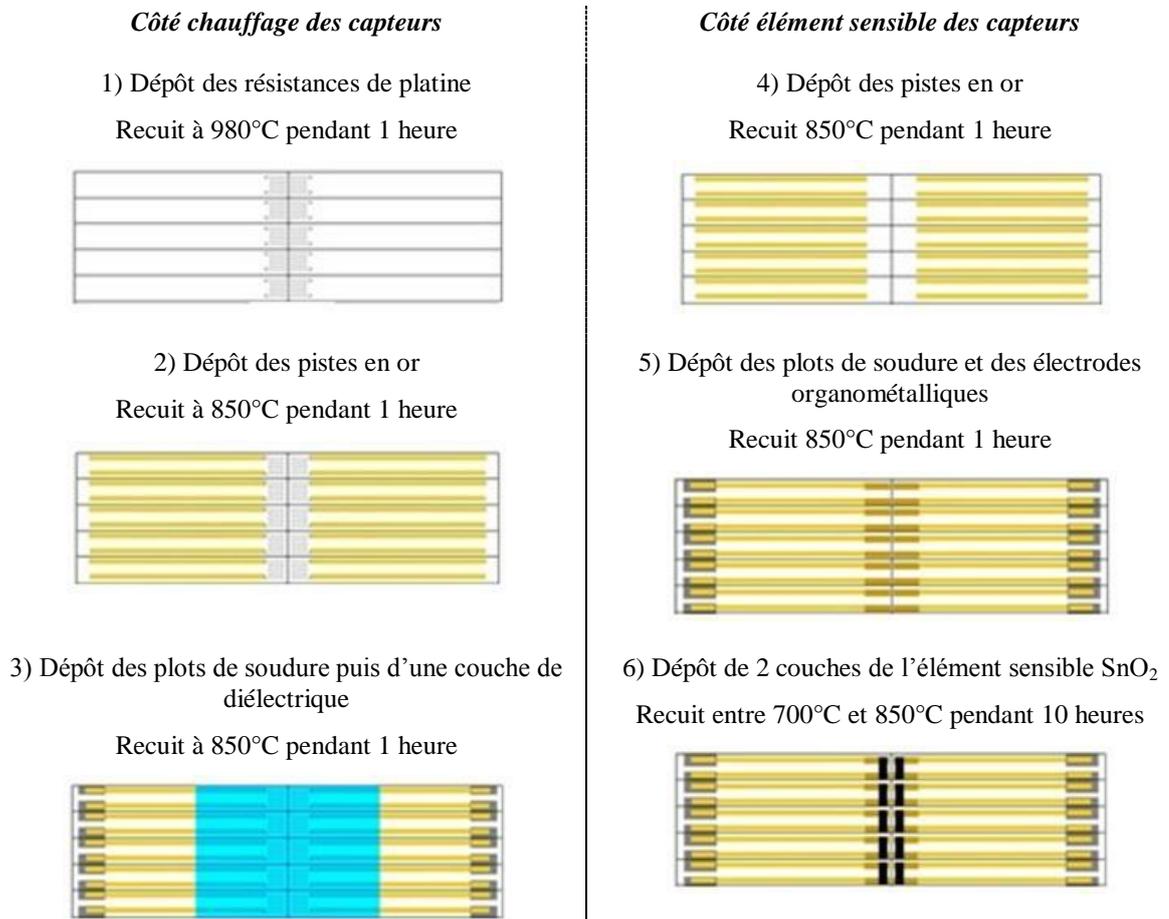


Figure 29: Etapes de fabrication des capteurs par sérigraphie

La qualité des dépôts dépend fortement des réglages imposés à la machine de sérigraphie et de la rhéologie des encres. La Figure 30 représente une plaquette de dix capteurs (côté chauffage et côté sensible) en fin d'élaboration par sérigraphie. La rugosité de la couche de SnO₂ (Figure 31) est la conséquence du retrait du masque de sérigraphie lors de l'impression du motif. La présence plus ou moins prononcée de cette irrégularité de surface dépend de la rhéologie de l'encre lors de son dépôt.

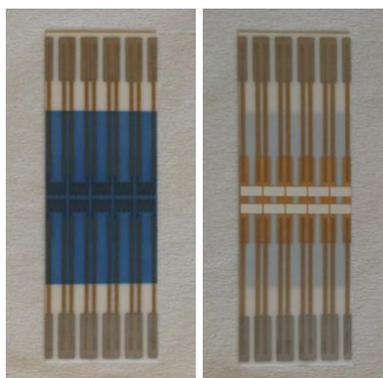


Figure 30: Plaquette de dix capteurs après toutes les étapes de sérigraphie et de recuits : Côté chauffage et côté élément sensible

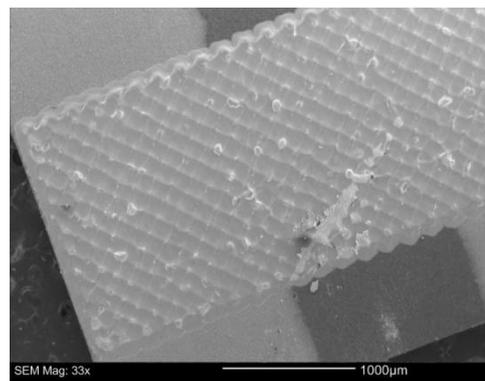


Figure 31: Image MEB de la surface de l'élément sensible SnO₂

L'épaisseur des couches déposées est définie par l'épaisseur de l'émulsion du masque de sérigraphie. Dans le cas du dépôt de deux couches de dioxyde d'étain, nous obtenons une épaisseur comprise entre 20µm et 40µm.

L'étude de la température de recuit des couches de SnO₂ a fait l'objet d'une partie du travail de cette thèse (partie D du chapitre 2) afin de trouver la meilleure configuration de nos capteurs pour l'application automobile en ligne d'échappement.

En plus des six étapes standards d'élaboration des capteurs, nous avons travaillé sur l'ajout d'une couche poreuse chimiquement inerte (Figure 32), déposée sur l'élément sensible SnO₂, et qui est destinée à protéger l'élément sensible des différentes particules présentes en ligne d'échappement et pouvant le détériorer. Ce travail sur les couches protectrices sera discuté dans le paragraphe D de ce chapitre 2.

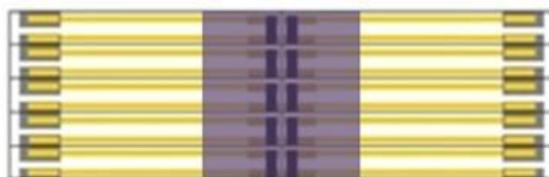


Figure 32: Dépôt d'une couche protectrice passive sur l'élément sensible SnO₂

Nous avons également étudié l'ajout d'un filtre actif (« catalytique ») déposé par sérigraphie sur la couche sensible SnO₂ (Figure 33), en vue d'améliorer la sélectivité des capteurs à certains gaz. Les résultats seront discutés en section E du chapitre 3.

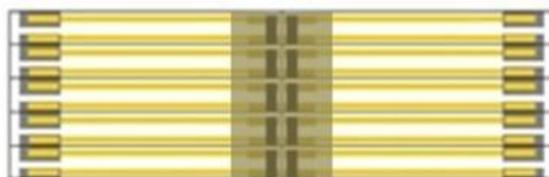


Figure 33: Dépôt d'une couche filtre catalytique sur l'élément sensible SnO₂

A.IV Connectique et encapsulation des capteurs

Afin de nous permettre plus facilement d'alimenter la résistance de chauffage des capteurs et de mesurer le signal de l'élément sensible, nous ajoutons une connectique soudée sur les plots de soudure des deux côtés des capteurs. Ces connectiques sont reliées à un support qui permet ensuite de connecter les capteurs à une carte électronique (Figure 34).

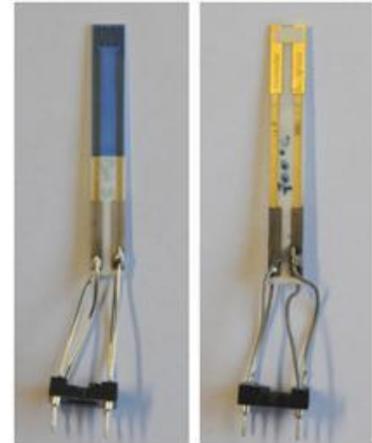


Figure 34: Côtés chauffage et élément sensible d'un capteur muni d'une connectique reliée à un support

Cette connectique est suffisante pour tester les capteurs sur un banc d'expériences de type laboratoire mais elle ne constitue pas une solution industrielle. C'est pourquoi, pour l'application finale et pour les tests en conditions réelles, le capteur devra être encapsulé et muni d'un capot de protection métallique pour assurer son maintien mécanique et le protéger. Les capteurs sont donc cimentés dans une encapsulation métallique, et un capot de protection muni de fentes pour laisser entrer le flux de gaz extérieur est vissé sur l'encapsulation (Figure 35).

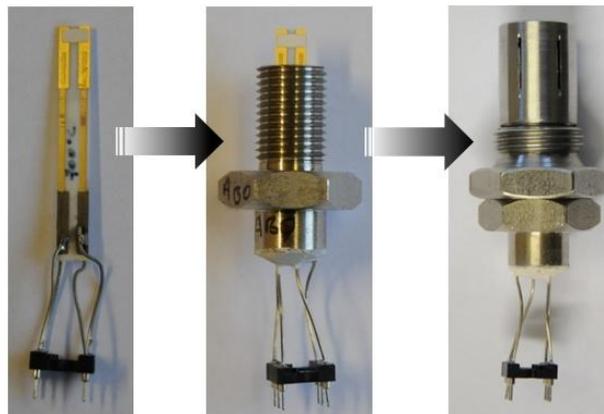


Figure 35: Cimentation d'un capteur dans son encapsulation métallique, et ajout du capot de protection muni de fentes pour laisser entrer le flux de gaz extérieur

B \ Bancs de tests capteurs

Nous présentons dans cette partie les différents bancs de tests utilisés pendant la thèse. Nous pouvons les classer en deux catégories, suivant les conditions de tests qu'ils nous permettent d'obtenir :

→ D'une part, les bancs de tests simples qui permettent d'étudier les capteurs en conditions « atmosphériques », c'est-à-dire dans un flux gazeux non chauffé (température ambiante) et de faible vitesse,

→ D'autre part, les bancs de tests plus complexes qui sont capables d'approcher les conditions d'une ligne d'échappement automobile, en générant un flux de gaz à température et vitesse élevées.

B.I Bancs d'essais à « Faibles Débit et Température des gaz »

B.I.1) « Banc EMSE quatre cellules »

Ce banc de tests (Figure 36) est un dispositif composé de quatre cellules d'analyse vers lesquelles sont acheminés les gaz, et de quatre cartes électroniques d'alimentation et de mesure du signal des capteurs. Les cartes électroniques sont conçues pour permettre le chauffage des capteurs et la mesure de leur résistance R.

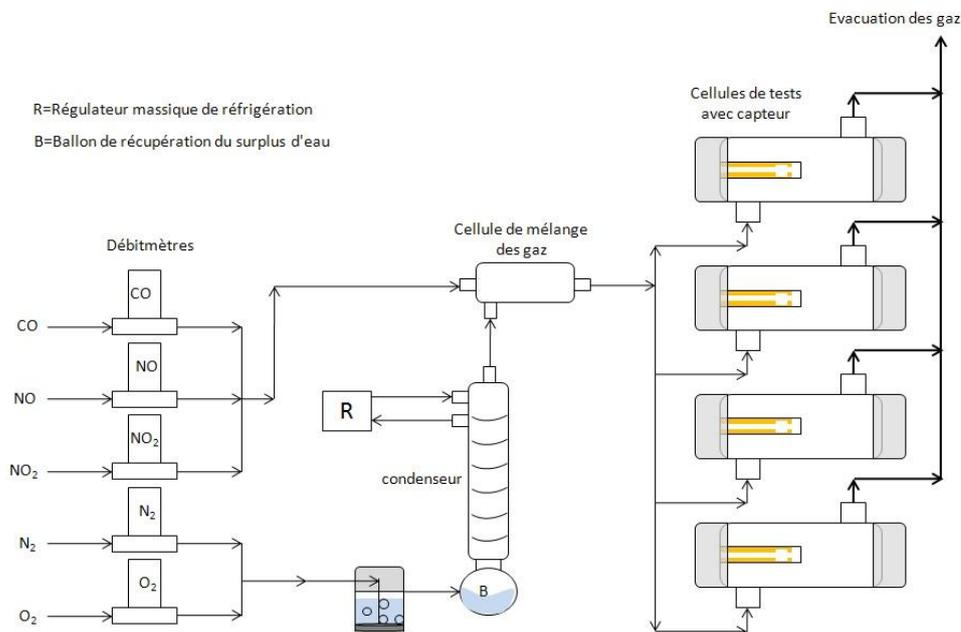


Figure 36 : Schéma du « Banc EMSE quatre cellules »

→ *Les capteurs sont chauffés par effet Joule grâce à un générateur électrique aux bornes de la résistance de platine du capteur. La puissance électrique délivrée suit un profil périodique d'impulsions (toutes les 100ms) qui permet une régulation, de type PI (Proportionnelle Intégrale), du temps d'impulsion. En effet, nous considérons que la résistance électrique du platine suit une loi linéaire en fonction de sa température (EQ.6), et la mesure de la résistance de platine permet donc de rétroagir sur l'alimentation électrique de chauffage du capteur (Figure 37).*

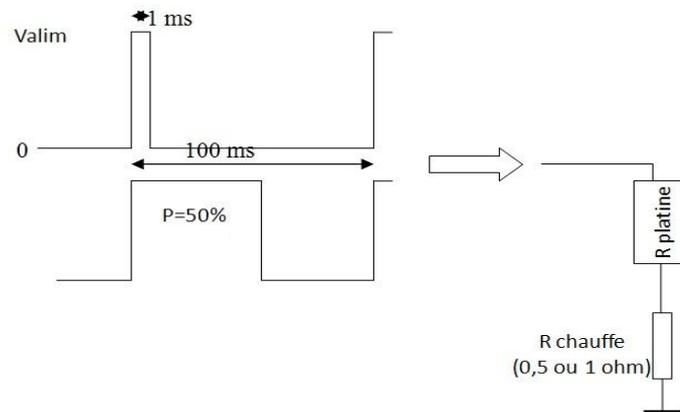


Figure 37: Schéma de principe du chauffage des capteurs via leur résistance de platine

→ *La conductance G des capteurs (EQ.5) est déduite de la tension V aux bornes d'une résistance de valeur connue R_m , en série avec le capteur.*

$$G = \frac{V}{(E-V)R_m} \quad (\text{EQ 5})$$

Avec

E La tension d'alimentation

Les cartes électroniques sont reliées à un ordinateur sur lequel a été développé un programme de gestion des essais avec le logiciel Labview. Des débitmètres régulateurs permettent de réguler les débits des différents gaz utilisés, et un système d'humidification contrôle le taux d'humidité introduit dans les gaz grâce à un point froid contrôlé.

Les caractéristiques techniques du « banc EMSE quatre cellules » sont les suivantes :

→ *Débit de gaz = 5L/h par cellule*

→ *Vitesse des gaz = Débit/Section \approx 0,15cm/s*

→ *Température des gaz \approx Température ambiante*

→ *Gaz polluants étudiés : Monoxyde de carbone (CO), Monoxyde d'azote (NO) et Dioxyde d'azote (NO₂)*

B.I.2) « Banc Auto »

Le banc de tests dit « Banc Auto » permet d'obtenir la courbe de conductance de deux capteurs successivement sous plusieurs gaz, en fonction de leur température de fonctionnement ($G=f(T)$). Le principe consiste à stabiliser le capteur sous le gaz cible souhaité à la température maximale de tests (500-600°C) et à mesurer ensuite l'évolution de conductance lors d'une descente de température jusqu'à l'ambiante. On procède de façon séquentielle pour chaque gaz. Les caractéristiques techniques du « Banc Auto » sont les suivantes :

→ *Débit de gaz sec* $\approx 3\text{L/h}$

→ *Vitesse des gaz* = Débit/Section $\approx 0,1\text{m/s}$

→ *Température des gaz* \approx Température ambiante

→ *Gaz polluants étudiés* : Monoxyde de carbone (CO), Ethanol (C₂H₅OH) et Méthane (CH₄)

Ce banc de tests nous a permis d'évaluer le vieillissement des performances des capteurs lors de notre étude à ce sujet qui sera développée en partie F du chapitre 3.

B.II Bancs d'essais à « Débit et Température des gaz élevés »

B.II.1) Banc Gaz Synthétique Renault (BGS)

Le banc dit « Banc Gaz Synthétique Renault » est le banc de tests du laboratoire dépollution du centre technique Renault à Lardy utilisé pour les tests des divers capteurs commerciaux (sondes lambda, capteur NO_x,...). Ce banc d'essais tente de reproduire au mieux les conditions gazeuses d'une ligne d'échappement automobile :

→ *Diamètre de la conduite de gaz* = 24mm

→ *Débit total humide de gaz* jusqu'à 100L/min soit 6000L/heure

→ *Température des gaz* jusqu'à 450°C

→ *Vitesse des gaz* pouvant atteindre près de 10m/s

Ce banc de tests, illustré par la Figure 38, permet de tester deux capteurs sous différents gaz polluants (CO, C₃H₈, NO, NO₂) à des concentrations différentes dans un débit d'air humide. Différents protocoles de tests peuvent être utilisés suivant l'information que l'on veut obtenir. Ces protocoles seront présentés au paragraphe C de ce chapitre.

Tous les gaz polluants, sauf le NO₂, sont générés à partir de bouteilles de gaz purs ou dilués dans un gaz inerte tel que l'azote (N₂). La génération de NO₂ est effectuée à partir de la réaction d'oxydation du NO par l'oxygène à température ambiante : $NO + \frac{1}{2}O_2 = NO_2$. Un certain débit de NO et un excès d'oxygène sont mélangés puis acheminés jusqu'au banc de tests par un tuyau de longueur suffisamment importante pour assurer une conversion satisfaisante du NO en NO₂. Le banc est relié à une baie d'analyse de gaz qui permet de connaître la composition en continu des gaz présents à proximité du capteur lors des tests.

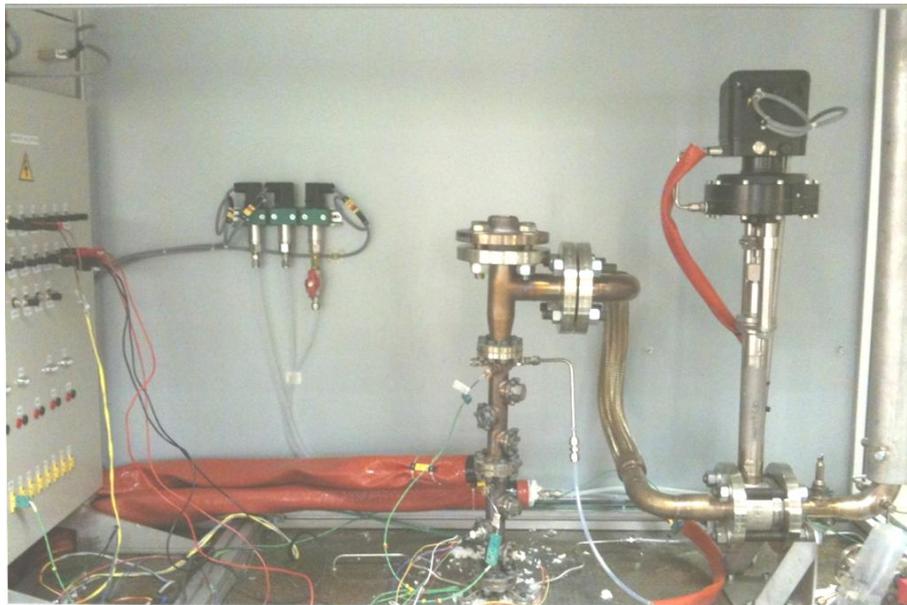


Figure 38: « Banc Gaz Synthétique » avec piquages capteurs de pression et de température, et de prélèvement des gaz pour analyse

B.II.2) « Banc Gaz Chauds EMSE » (BGC)

Le laboratoire du département MICC de l'École des Mines était équipé, au début de la thèse, de bancs d'essais simples munis de cellules en verre dans lesquelles pouvaient être testés des capteurs (« Banc EMSE 4 cellules » ou « Banc Auto » présentés en B.1.1). Ces bancs offraient des possibilités restreintes en termes de conditions gazeuses. En effet, le débit total de gaz par cellule ne dépassait pas 5L/h, ce qui correspond à des vitesses de gaz faibles compte tenu du volume des cellules de tests, et il n'était pas possible de chauffer les gaz.

Nous avons donc développé, dans le cadre de cette thèse, un nouveau banc de tests au laboratoire de l'École des Mines (Figure 39 et Figure 40) nous permettant de tester les

capteurs dans des conditions proches de celles du « Banc Gaz Synthétique Renault », et donc proches de celles d'une ligne d'échappement automobile.

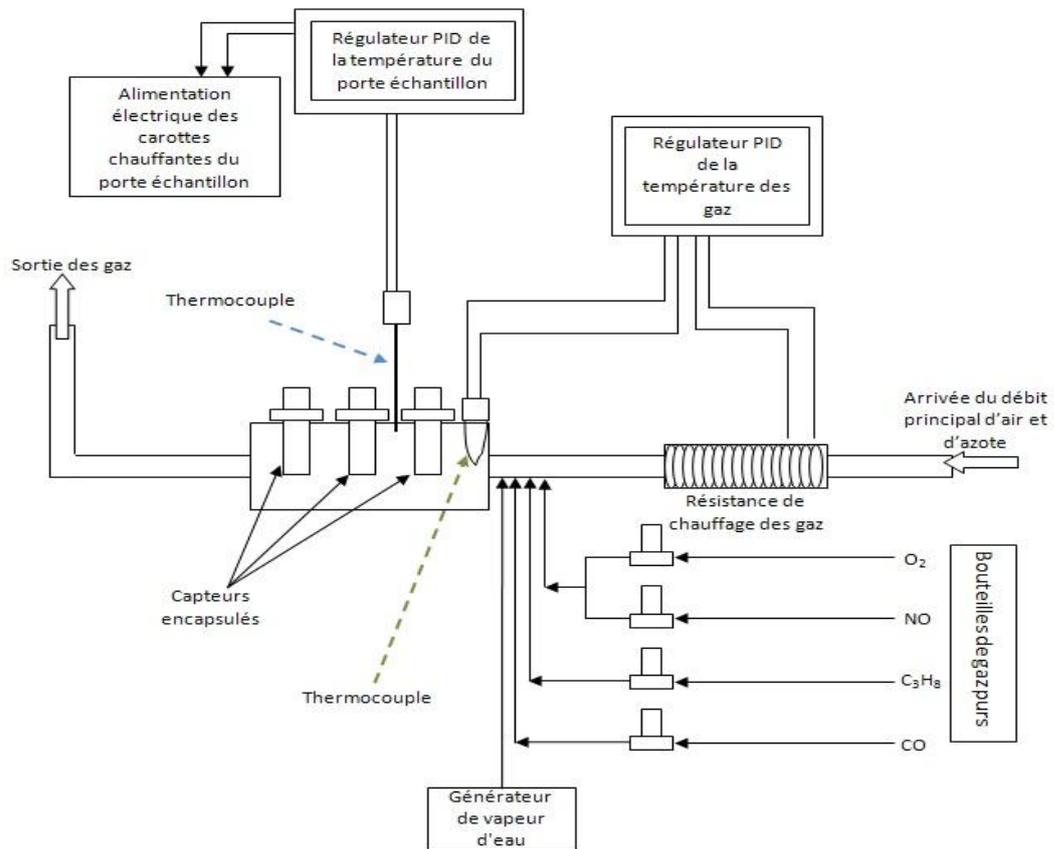


Figure 39: Schéma général du "Banc Gaz Chauds EMSE"



Figure 40: Vue d'ensemble du "Banc Gaz Chauds EMSE"

Ce banc de tests a pour objectif de fournir un moyen d'essai des capteurs au préalable d'une validation sur « Banc Gaz Synthétique Renault ». En effet, le « Banc Gaz Chauds EMSE » nous a permis de tester facilement « beaucoup » de capteurs afin de les évaluer sous différents gaz et de les sélectionner pour être testés sur BGS. Cette approche « statistique » n'aurait pas pu être possible à Lardy, compte tenu du taux d'occupation dont nous disposons, et des facilités de programmation sur le banc EMSE.

B.II.2.1) Conception du « Banc Gaz Chauds EMSE »

a) Vitesse des gaz

La vitesse des gaz est à la base de la géométrie du banc. Nous avons conçu le banc de tests de façon à obtenir une vitesse constante dans la conduite de gaz du porte échantillon. Cette géométrie tient compte de l'encapsulation des capteurs et de leur capot de protection (Figure 41 et Figure 42).

La régulation des débits de gaz est gérée par des débitmètres régulateurs massiques dont les caractéristiques techniques définissent le débit massique total de gaz dans le banc, lequel peut atteindre 0,5L/s. Ce débit total maximal de gaz pouvant être généré par les débitmètres est le paramètre qui nous a amenés à définir le diamètre de la conduite de gaz du banc, ou plutôt la section de passage des gaz, afin d'obtenir les vitesses de gaz désirées, c'est-à-dire des vitesses de l'ordre de 5m/s à température ambiante, ou 8m/s à 250°C (Vitesse typiques des gaz en ligne d'échappement automobile, en aval du pot catalytique). Le diamètre de la section de passage des gaz a donc été fixé à 10mm (Figure 42).



Figure 41: Porte échantillon du banc de tests avec une section intérieure de passage des gaz adaptée à la géométrie des capteurs pour garder une vitesse des gaz constante tout au long de leur passage

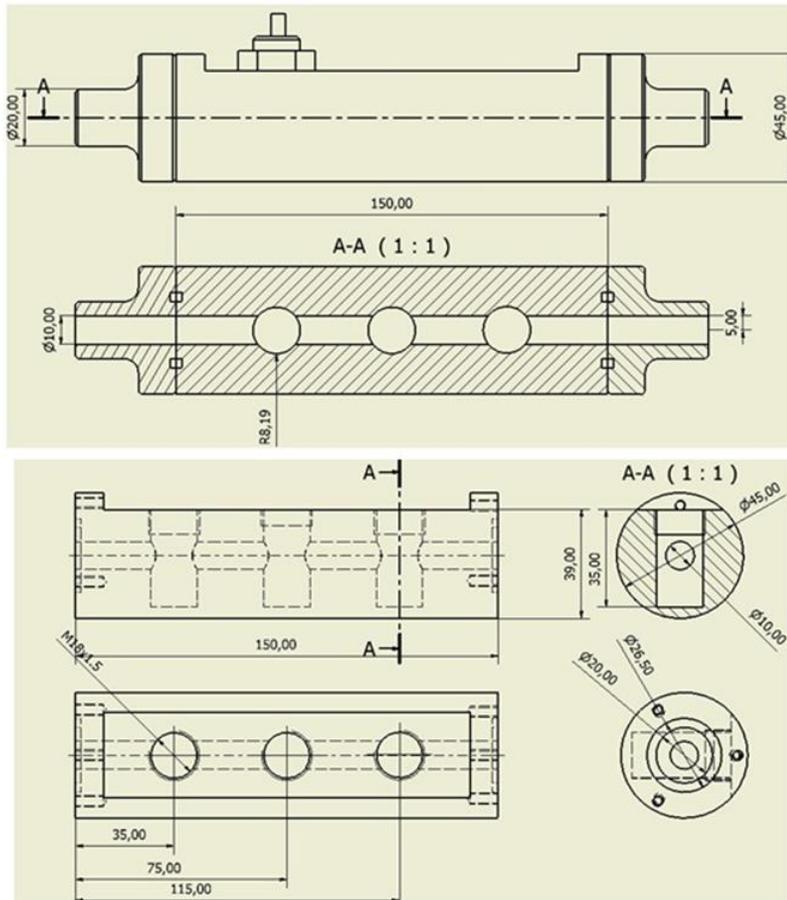


Figure 42: Géométrie et dimensions du porte échantillon du "Banc Gaz Chauds EMSE" (valeurs indiquées en millimètres)

b) Température des gaz

Le chauffage des gaz est effectué à l'aide d'une résistance de chauffage (Figure 43) située en amont des capteurs et de la zone d'introduction des gaz polluants. Seuls l'air et l'azote, dont le mélange représente le gaz vecteur, passent à travers la résistance de chauffage et sont donc chauffés. Un thermocouple est placé dans le flux de gaz en aval de la résistance de chauffage et de l'arrivée des autres gaz, et en amont des capteurs et est connecté à un régulateur PID (Proportionnel Intégrale Dérivée) permettant de contrôler la température des gaz en agissant sur la puissance d'alimentation de la résistance de chauffage.

De plus, afin de résoudre des problèmes importants dus à la dissipation de chaleur dans le porte échantillon en acier INOX, nous avons introduit dans ce dernier des carottes chauffantes afin de le chauffer et donc de diminuer les pertes de chaleur et d'accélérer les changements de température de gaz. La température du porte échantillon est également contrôlée par un régulateur PID à une valeur légèrement inférieure à celle du gaz.



Figure 43: Résistance de chauffage des gaz incorporée dans une structure INOX

c) Génération des gaz

Le gaz vecteur utilisé est un mélange d'air et d'azote à 12% en volume d'oxygène. Le débit principal est l'air et une quantité d'azote adéquate est ajoutée pour obtenir le bon pourcentage d'oxygène. Cette valeur de la concentration en oxygène a été définie par le constructeur Renault pour une étude des capteurs dans les conditions d'une motorisation Diesel pour laquelle la concentration en oxygène dans les gaz d'échappement est estimée à environ 12%.

Les gaz polluants que nous voulons étudier sont le monoxyde de carbone (CO), le propane (C₃H₈) caractérisant les hydrocarbures légers, le monoxyde d'azote (NO) et le dioxyde d'azote (NO₂). Le CO, le C₃H₈ et le NO sont générés à partir de bouteilles de gaz purs, fournies par la société « Air Liquide », puis sont dilués dans le gaz vecteur. Pour le NO₂, nous avons opté pour une génération à partir du NO et de l'oxygène, à température ambiante, par la réaction (R17).



Pour ce faire, nous avons créé une ligne commune pour le NO et l'oxygène en sortie des débitmètres d'une longueur adaptée afin d'obtenir un temps de séjour des gaz efficace pour la conversion du NO en NO₂. Le tuyau d'acheminement du NO₂ jusqu'au banc, qui est muni d'une zone en serpentín, fait une longueur d'environ 370cm (Figure 44).

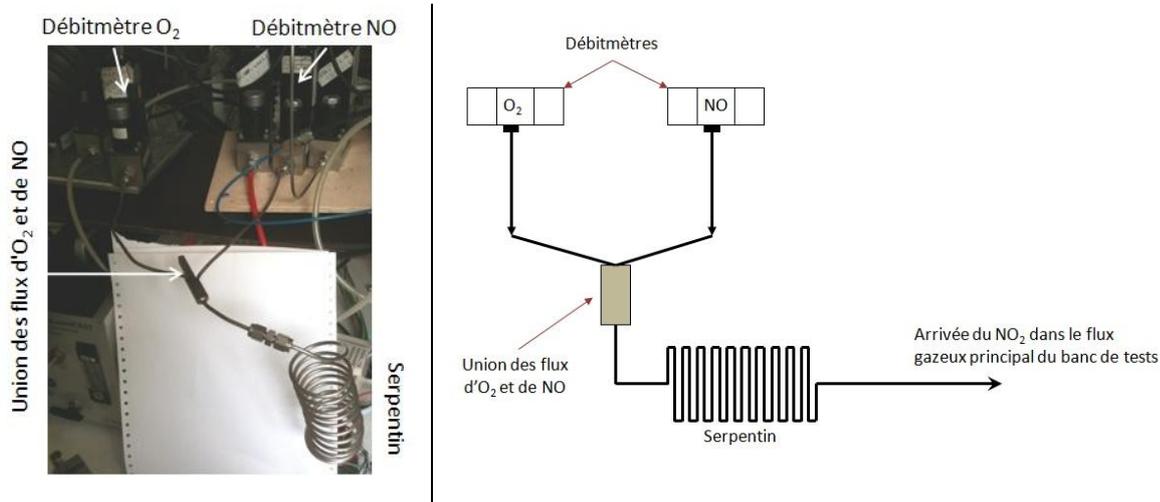


Figure 44 : Génération du NO₂: Réaction $O_2+2NO=2NO_2$ dans une longueur de tuyau adéquate

De plus, afin d'améliorer l'homogénéisation des gaz dans le banc, nous avons introduit une portion de conduite de gaz de diamètre inférieur (8mm) au diamètre principal (10mm) qui permet d'entrer dans le domaine des écoulements turbulents et donc de mélanger les différents constituants arrivants dans la conduite de gaz principale (Figure 45), avant leur interaction avec les capteurs.

Rappel : le caractère turbulent ou laminaire d'un régime d'écoulement est défini par la constante de Reynolds (Re) de la façon suivante :

$$Re = \frac{\rho u D}{\eta} < 3000 \quad \rightarrow \text{Régime laminaire}$$

$$Re > 3000 \quad \rightarrow \text{Régime turbulent}$$

Avec

- ρ La masse volumique du fluide [kg/m³]
- u La vitesse du fluide [m/s]
- D Le diamètre de la conduite [m]
- η La viscosité dynamique du fluide [Pa.s]

Dans notre cas, en considérant que le fluide est de l'air, pour une température des gaz de 20°C, et un débit total des gaz de 1200L/h, nous obtenons un nombre de Reynolds supérieur à 4000 :

$$Re = \frac{1,3 \times 7 \times 8 \times 10^{-3}}{1,8 \times 10^{-5}} \sim 4100$$

Avec

$$\rho_{\text{air}} = 1,3 \text{ Kg/m}^3$$

La masse volumique de l'air à 20°C et 1atm

$$\eta_{\text{air}} = 1,8 \times 10^{-5} \text{ Pa.s}$$

La viscosité dynamique de l'air à 20°C et 1atm

$$u = \frac{(1200/1000/3600)}{\pi \left(\frac{8 \times 10^{-3}}{2}\right)^2} \times \left(\frac{20 + 273}{273}\right)$$

La vitesse de l'air dans la conduite de diamètre 8mm, pour un débit de 1200L/h et une température des gaz de 20°C



Figure 45: Rétrécissement d'une portion de la conduite de gaz en amont des capteurs pour l'homogénéisation du mélange de gaz

d) Humidité des gaz

Du fait de la production d'eau lors de la combustion, de l'humidité de l'air et de la conversion des gaz polluants en eau par les différents systèmes de post-traitement, de la vapeur d'eau est présente en quantité non négligeable dans la composition des gaz d'une ligne d'échappement automobile. Or, le taux d'humidité des gaz joue un rôle important dans les phénomènes d'adsorption des gaz à la surface du matériau sensible de dioxyde d'étain des capteurs, comme cela a été mentionné en partie C.II.2.2.2)d) du chapitre 1 et sera vérifié lors de nos essais sur le « Banc Gaz Chauds EMSE ».

Nous nous sommes donc munis d'un générateur de vapeur d'eau de marque « Bronkhorst » qui nous permet de contrôler la quantité d'eau introduite dans le débit de gaz total et d'obtenir la teneur en humidité souhaitée. Le système d'humidification est composé d'un débitmètre régulateur massique d'air, d'un débitmètre régulateur massique de liquide et d'un évaporateur. Le principe est d'imposer un certain débit d'eau liquide, suivant le taux d'humidité souhaité, qui sera ensuite évaporé dans un petit flux d'air et enfin introduit dans le flux principal du banc (Figure 46).



Figure 46: Système de génération de vapeur d'eau dans le "Banc Gaz Chauds EMSE"

La quantité maximale d'eau pouvant être délivrée par le générateur est :

$D_{m_{H_2O}} = 25g/h$, ce qui correspond à un débit volumique $D_{V_{H_2O}} = \frac{D_m \times V_m}{M_{H_2O}} \approx 60L/h$ pour une température des gaz de 250°C.

Avec

D_m Le débit massique d'eau en g/L

$V_m = \frac{RT}{P}$ Le volume molaire défini par l'équation des gaz parfaits

$M_{H_2O}=18g/mol$ La masse molaire de l'eau

e) Analyse des gaz

Pour contrôler la fiabilité des tests effectués en termes de concentrations gazeuses, nous avons fait l'acquisition d'un analyseur de gaz PG 250 de la société Horiba que nous avons positionné en aval des capteurs. L'analyseur pompe un débit de gaz d'environ 0,4L/min dont il analyse la concentration en O₂, en CO et en NO_x (NO et NO₂). Pour cela l'analyseur est équipé de différents systèmes de mesure suivant le gaz à mesurer :

→ *Chimiluminescence pour l'analyse des NO_x* : le monoxyde d'azote (NO) réagit avec de l'ozone pour s'oxyder et se transformer en dioxyde d'azote (NO₂) à l'état excité (NO₂^{*}) (R18), et c'est le retour à l'état fondamental du NO₂^{*} (R19), caractérisé par l'émission d'une intensité lumineuse proportionnelle à la quantité de NO transformé, qui permet la mesure du NO.





En vue de mesurer le NO et le NO₂ présents dans les gaz, l'analyseur dispose de deux lignes séparées : l'une pour la transformation du NO₂ en NO par un catalyseur de NOx qui permet la mesure de l'ensemble des NOx (NO+NO₂), et l'autre pour la mesure de la concentration en NO uniquement. La mesure du NO₂ se fait donc par différence de la mesure totale de NOx et de la mesure de NO.

→ *Analyse Infrarouge pour l'analyse du CO* : le détecteur infrarouge reçoit un rayonnement dont l'intensité est dépendante du gaz contenu dans la cellule de mesure. Ainsi, le signal détecté par l'analyseur résulte du taux d'absorption du signal par le gaz à mesurer et permet donc de donner la concentration du gaz.

→ *Analyseur paramagnétique d'O₂* : un haltère en matériau diamagnétique est placé dans un champ magnétique et l'introduction d'oxygène, qui est para-diamagnétique, dans la cellule, modifie l'effort exercé sur l'haltère dont le déplacement est compensé par l'injection d'un courant dans une spire entourant l'haltère. Le courant requis pour rétablir l'haltère dans sa position initiale est linéairement proportionnel à la concentration en oxygène présente dans le gaz à analyser.

f) Electronique du Banc

Le « Banc Gaz Chauds EMSE » est équipé de divers systèmes électroniques ou instruments qui doivent être pilotés et contrôlés par l'utilisateur. Pour cela nous avons développé un programme à l'aide du logiciel Labview qui nous permet de gérer toutes les entrées et sorties de données avec les instruments. Les systèmes en question sont les débitmètres, les régulateurs de température PID (Proportionnel Intégrale Dérivée), le générateur d'humidité et la carte de chauffage des capteurs. Ces instruments sont connectés soit à un bornier National Instrument (NI) qui est lui-même relié à une carte électronique NI 6024E gérée par le logiciel Labview (annexe 1), soit à une liaison RS485.

→ *Chauffage des capteurs* :

La valeur de la résistance de platine R à une température donnée T est calculée à partir d'un modèle linéaire simple (EQ.6). Ainsi, la connaissance de la résistance du platine à une température de référence T₀ (température ambiante ≈ 22°C) et du coefficient de

température α du platine permet de calculer la valeur de la résistance de chauffage pour une température T donnée.

$$R = R_0(1 + \alpha(T - T_0)) \tag{EQ 6}$$

Avec

R_0 La valeur de la résistance de platine mesurée à température de référence T_0

$\alpha=0,0033^\circ\text{C}^{-1}$ Le coefficient de température du platine

Le chauffage des capteurs se fait via une électronique qui permet de fournir une tension V d'alimentation à la résistance de platine de plusieurs capteurs (Figure 47). La régulation de température se fait à l'aide d'un sous-programme développé sous Labview, de la façon suivante :

Soit $V(t_1)$ la tension d'entrée délivrée par le boîtier de chauffage du capteur au temps t_1 , équivalente à la température T_1 du capteur. Alors, la tension au temps t_2 ($t_2 > t_1$) est donnée par la relation (EQ.7).

$$V(t_2) = V(t_1) \times \left(1 + k \frac{(T_C - T_1)}{(T_1 - T_0)} \right) \tag{EQ 7}$$

Avec

k Paramètre dont le réglage permet une régulation précise sans oscillations

T_C Température de consigne

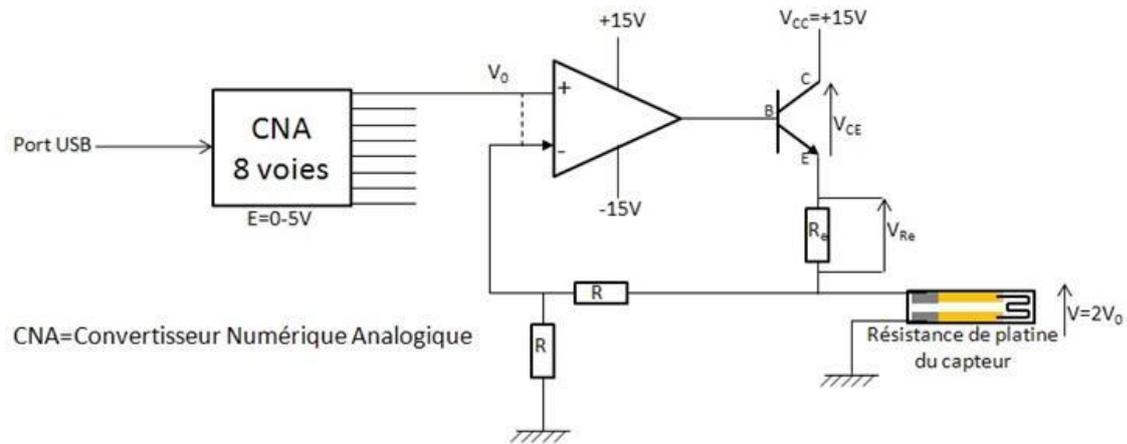


Figure 47: Schéma d'alimentation de la résistance de chauffage des capteurs

→ *Mesure de la conductance des capteurs :*

La conductance des capteurs est calculée à partir de la mesure de la tension aux bornes d'une résistance de mesure (R_m) connue (Figure 48). La tension aux bornes de la résistance de mesure (V_m) est mesurée par la carte électronique NI et la valeur de la conductance des capteurs est ensuite calculée par le programme Labview à l'aide de l'équation (EQ.8).

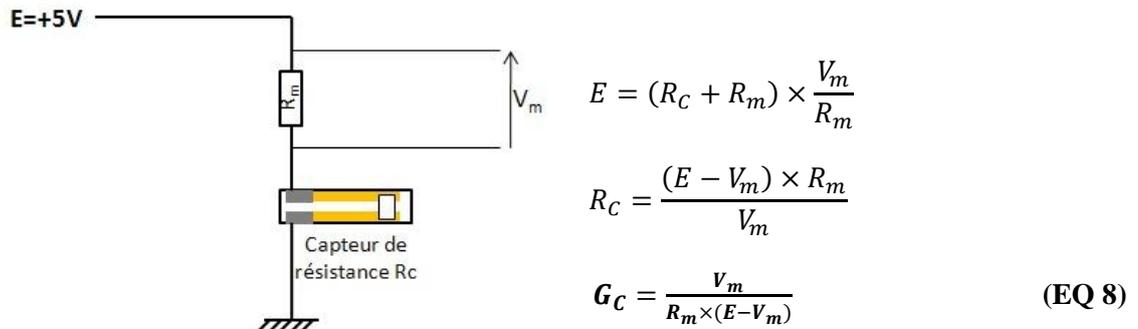


Figure 48: Schéma électrique de mesure de la conductance des capteurs

Après avoir entré « la matrice » des tests à effectuer au programme, celui-ci exécute les tests et gère toutes les données du banc de tests (Entrées et sorties). Toutes les informations nécessaires pour l'exploitation des résultats (la conductance des capteurs, leur température théorique, le temps, la consigne de concentration en gaz, ...) sont enregistrées en continue sur un fichier au format Excel.

B.II.2.2) Tests de validation du « Banc Gaz Chauds EMSE » :

a) *Validation des concentrations de NOx*

Comme nous l'avons vu précédemment, la génération de NO₂ se fait par réaction du NO avec l'oxygène (R17) (Figure 49). Or, du fait de l'équilibre thermodynamique entre NO et NO₂ (annexe 2), il est difficile de connaître la concentration précise de NO₂. Il s'agit donc dans cette partie de valider la génération du NO₂ à partir du NO et de l'oxygène par la mesure des concentrations de NOx en aval des capteurs.

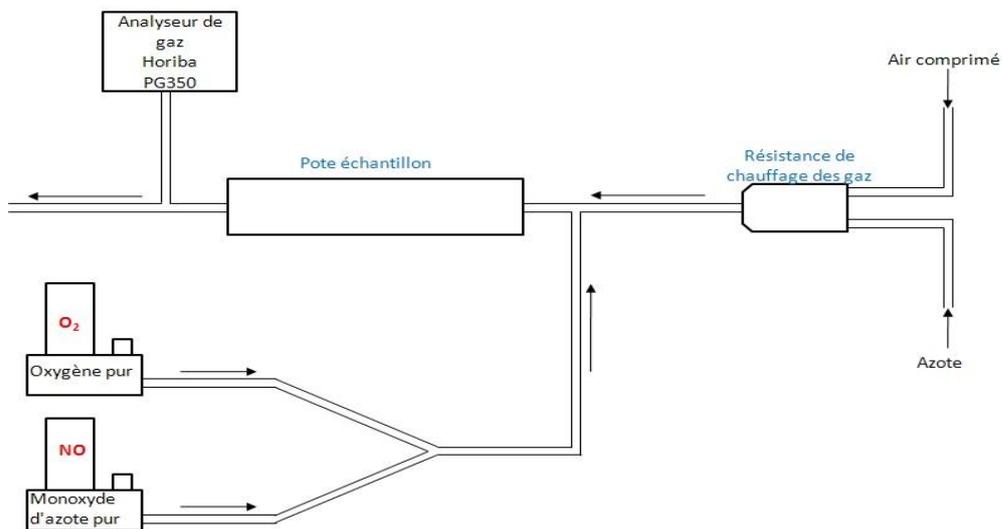


Figure 49: Schéma de génération du NO₂ par réaction du NO avec l'oxygène

Les mesures de concentrations des NO_x ont été effectuées par l'analyseur de gaz PG 250 Horiba, présent lors de tous nos tests sur « Banc Gaz Chauds » et placé juste en aval des capteurs.

Les conditions de tests des capteurs, lors de l'étude de leur réponse aux différents gaz sur « Banc Gaz Chauds EMSE », font que nous nous trouvons en excès d'oxygène (12% vol. d'O₂) et que la température des gaz n'excède pas 300°C. Du fait de l'équilibre entre NO et NO₂ et de la transformation d'une des deux espèces dans le banc en amont des capteurs, dans les conditions de pression et de température des gaz lors de nos tests (annexe 2), il est possible que l'on ait du NO₂ lors de l'injection de NO seul, ou dans une moindre mesure, l'inverse. Ainsi, l'objectif de cette partie est de déterminer, dans nos conditions de tests, la proportion de NO₂ présente lors des tests sous NO, et inversement la présence de NO lors des tests sous NO₂. Ces informations sur les concentrations de NO et de NO₂ seront nécessaires pour interpréter les réponses des capteurs sous ces gaz.

Dans un débit total de gaz de 1200L/h, avec un pourcentage d'oxygène de 12% en volume, nous introduisons successivement du NO puis du NO₂, ce dernier étant généré à partir de débits égaux de NO et d'oxygène. Ces tests ont été effectués aux températures de gaz de 25°C et de 250°C et les mesures de concentrations sont données par l'analyseur Horiba. Ces essais sont le moyen d'évaluer les concentrations de NO_x (NO et NO₂) lors des tests, et ainsi de les corrélérer aux résultats des capteurs. Les tests ont été effectués sous deux concentrations de NO et de NO₂, soient 500ppm et 1000ppm.

On constate, d'après la Figure 50 et la Figure 51, donnant les concentrations de NO_x lors des tests aux températures des gaz respectives de 25°C et de 250°C, que la génération du NO₂ à partir de l'oxydation du NO par l'oxygène est effective et satisfaisante (Partie droite des graphiques). La teneur résiduelle en NO est de l'ordre de 8ppm pour environ 500ppm de NO₂ et de 18ppm pour 1000ppm de NO₂.

Pour la génération de NO, on observe que l'élévation de la température des gaz a pour conséquence d'augmenter la quantité de NO₂ présente lors des tests sous NO (1% à 25°C et jusqu'à 20% à 250°C), ce que nous pouvons interpréter comme un effet cinétique.

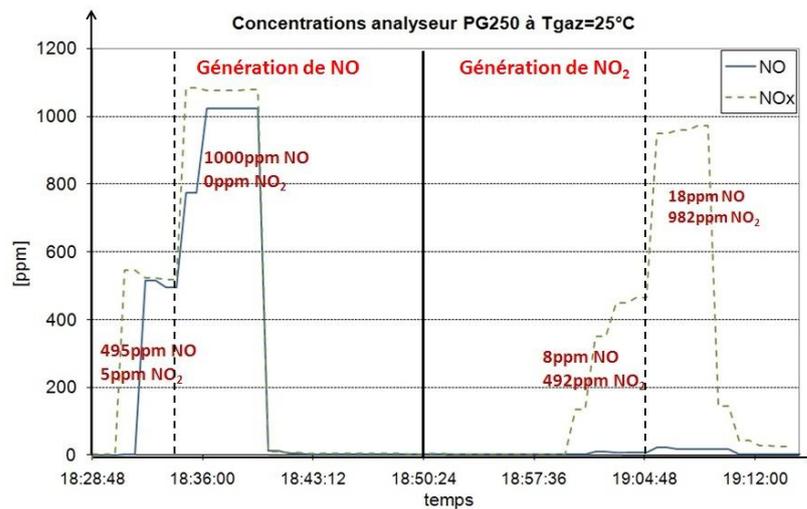


Figure 50: Concentrations de NO et de NO₂ mesurées par l'analyseur Horiba dans un gaz vecteur d'air et d'azote à 12% vol. d'oxygène, et à une température des gaz de 25°C (Tamb)

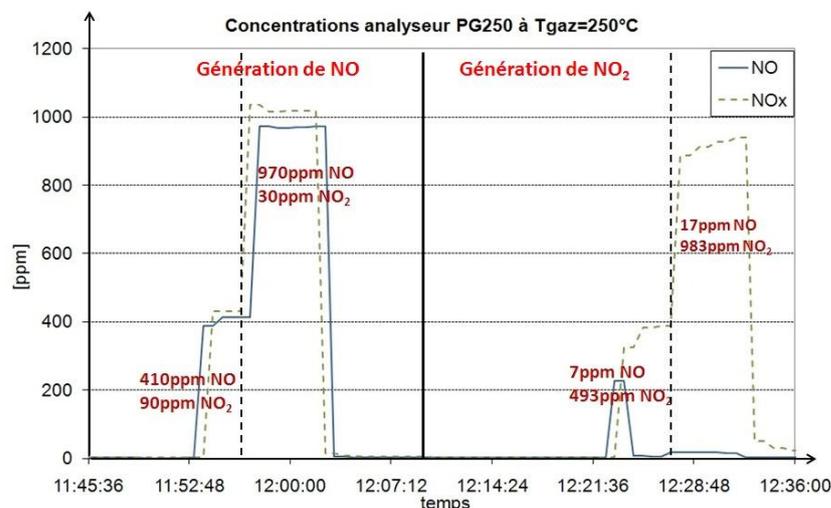


Figure 51: Concentrations de NO et de NO₂ mesurées par l'analyseur Horiba dans un gaz vecteur d'air et d'azote à 12% vol. d'oxygène, et à une température des gaz de 250°C

b) Comparaison des concentrations mesurées en NO_x sur « Banc Gaz Chauds EMSE » et sur « Banc Gaz Synthétique Renault »

Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus sur le « Banc Gaz Chauds EMSE » et sur le « Banc Gaz Synthétique Renault », il nous faut évaluer les concentrations de NO_x présentes dans les conditions de tests des capteurs sur ces deux bancs de tests.

Le Tableau 8 récapitule à titre indicatif les concentrations de NO_x (NO et NO₂) mesurées lors des tests sous chacun des deux gaz. On constate que la proportion de monoxyde d'azote et de dioxyde d'azote respectivement lors des tests sous NO₂ et sous NO est sensiblement la même sur les deux bancs de tests. On constate également que plus la concentration désirée d'un des deux gaz est élevée, et moins il y a la présence de l'autre gaz. Cela est particulièrement vrai pour les tests sous NO : en effet, la cinétique de transformation du NO en NO₂ est favorisée pour de faibles concentrations en gaz cible. Ces écarts de proportions sont aussi le résultat de l'incertitude de l'analyseur.

	« BGC EMSE »		« BGS Renault »	
	Tgaz=250°C ; Débit=1200L/h		Tgaz=250°C ; Débit=4800L/h	
Concentration théorique désirée	Concentrations de NO _x	Proportion du gaz interférent	Concentrations de NO _x	Proportion du gaz interférent
50ppm NO			48ppm NO 2ppm NO ₂	4% de NO ₂
500ppm NO	413ppm NO 87ppm NO ₂	17% de NO ₂		
1000ppm NO	972ppm NO 28ppm NO ₂	2,8% de NO ₂	1009ppm NO 29ppm NO ₂	2,8% de NO ₂
50ppm NO₂			8ppm NO 48ppm NO ₂	14% de NO
350ppm NO₂			30ppm NO 323ppm NO ₂	8,5% de NO
500ppm NO₂	6ppm NO 494ppm NO ₂	1,2% de NO		
1000ppm NO₂	16ppm NO 984ppm NO ₂	1,6% de NO	14ppm NO 900ppm NO ₂	1,5% de NO

Tableau 8: Récapitulatif des concentrations de NO_x mesurées sur « Banc Gaz Chauds EMSE » et sur « Banc Gaz Synthétique Renault ». Les concentrations indiquées sont issues d'une seule mesure et sont donc une indication de la concentration de NO_x lors des tests sur les deux bancs de tests.

c) Conclusion

Nous avons vu que la génération du NO₂ par réaction du monoxyde d'azote et de l'oxygène est effective en se plaçant en excès d'air. Cependant, nous avons également constaté qu'il est impossible d'avoir du NO ou du NO₂ seul, ce qui posera un problème de véricité des réponses capteurs sous l'un ou l'autre des deux gaz, et notamment lors des tests sous NO, dans la mesure où l'on verra que les capteurs sont plus sensibles à NO₂.

B.III Dispositif de mesure statistique de la conductance des capteurs

Afin de réaliser des campagnes de tri statistique des capteurs (Chapitre 3), pour des raisons de reproductibilité des capteurs, il a fallu mesurer la conductance d'un grand nombre de capteurs à l'aide d'un banc de mesure simplifié, dans des conditions de tests données. Les valeurs des conductances des capteurs mesurées permettront de trier les capteurs en différentes classes.

Le dispositif adopté (Figure 52) pour ces mesures de conductances consiste à chauffer dix capteurs à peu près à la même température et à les soumettre plusieurs fois, sur une durée assez longue pour que les capteurs se stabilisent, à un débit d'air puis à un débit de méthane (CH₄). Dans une enceinte fermée mais non étanche, les capteurs sont disposés sur une plaquette munie de supports reliés à une alimentation électrique stabilisée pour le chauffage et à un multimètre scrutateur Keithley pour les mesures de conductance. La plaquette est composée de deux rangées de cinq supports, chacune alimentée par un générateur de tension différente. Pour une rangée donnée, la tension de chauffage de chaque capteur est la même, ce qui implique qu'il faut s'arranger pour disposer cinq capteurs dont les valeurs des résistances de platine sont proches les unes des autres afin de chauffer chaque capteur à une température la plus proche possible de la température désirée (600°C±30°C). Les données de conductance sont enregistrées dans des fichiers Excel à l'aide d'un programme écrit sous Labview.



Figure 52: (à gauche) = Dispositif de tri statistique des capteurs sous une concentration de gaz et une température des capteurs données
(à droite) = Plaquette munie de deux rangées de cinq supports pour le chauffage des capteurs et la mesure de leur signal

C \ Protocoles de tests

L'étude des capteurs en conditions d'une ligne d'échappement automobile nous a amenés à tester les capteurs suivant trois types de protocoles de tests :

- Un protocole pour l'étude de la réponse des capteurs sous l'action d'un seul gaz polluant : « *Tests statiques monogaz* »,
- Un protocole pour l'étude de la réponse des capteurs en mélanges de gaz polluants : « *Tests statiques en mélanges de gaz* »,
- Un protocole pour l'étude du temps de réponse et du temps de récupération des capteurs : « *Tests dynamiques* ».

Les différents tests effectués ont consisté à étudier la réponse des capteurs en fonction de leur température de travail et/ou en fonction de la concentration en gaz cible.

C.I Tests « statiques monogaz »

La première étude des capteurs semi-conducteurs à base de dioxyde d'étain est celle de leurs réponses sous un gaz donné en fonction de la température des capteurs et/ou de la concentration en gaz cible. Cette étude est réalisée par des tests dits « statiques monogaz » qui consistent à exposer les capteurs d'abord à une base gazeuse sans polluant (pendant 10 minutes) puis à une certaine concentration de gaz cible dilué dans cette même base gazeuse (pendant 10 minutes), pour une température donnée des capteurs (Figure 53). Les gaz

cibles étudiés sont le monoxyde de carbone, le propane, le monoxyde d'azote et le dioxyde d'azote, et la gamme de températures étudiée est [250°C-700°C].

Ces tests nous permettent d'obtenir les courbes des réponses relatives des capteurs sous un gaz donné en fonction de la température des capteurs ou de la concentration du gaz. Les réponses relatives $(G-G_0)/G_0$ sont obtenues par la mesure de conductance des capteurs sous la base gazeuse (G_0) et par la mesure de conductance sous le gaz cible dilué dans la base gazeuse (G).

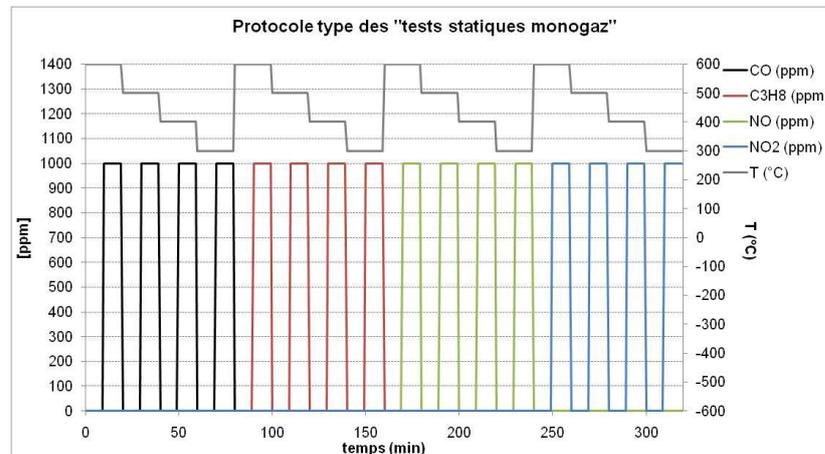


Figure 53: Exemple de protocole pour les "tests statiques monogaz"

C.II Tests « statiques en mélanges binaires de gaz »

La deuxième étude des capteurs est celle de leur comportement en mélanges de gaz polluants. Pour ce faire, nous procédons à des tests dits « statiques en mélanges de gaz » qui consistent à exposer les capteurs d'abord à une base gazeuse sans polluant puis à une certaine concentration d'un gaz polluant A dilué dans la base gazeuse et enfin à un mélange du gaz polluant A et d'un autre gaz polluant B dilués dans la base gazeuse, pour une température des capteurs donnée. Nous avons donc établi un protocole de tests en mélanges binaires (Voir l'exemple de la détection du propane en mélange binaire avec un autre gaz sur la Figure 54).

Ces tests nous permettent de vérifier les réponses des capteurs sous un gaz donné et d'étudier le comportement des capteurs dans un mélange de deux gaz polluants (« mélanges binaires »).

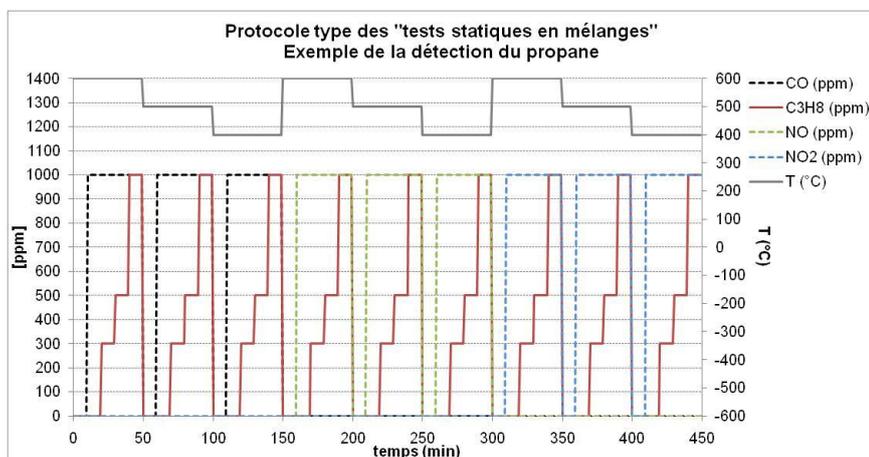


Figure 54: Exemple de protocole pour les "tests statiques en mélanges": Cas particulier de la détection du propane en mélanges

C.III Tests « dynamiques »

Une dernière étude des capteurs est celle de leur temps de réponse et de leur temps de récupération sous un gaz donné, ou en mélanges de gaz. Ces tests sont dits « dynamiques » et consistent à soumettre les capteurs à une base gazeuse dans laquelle on introduit un gaz polluant à une certaine fréquence, pour une température donnée des capteurs. Ces tests sont effectués sur « Banc Gaz Synthétique Renault » qui est équipé d'électrovannes permettant l'introduction périodique d'un gaz cible ($0,025\text{Hz} < f < 0,1\text{Hz}$ pour les tests des capteurs SnO₂).

D \ Choix de la configuration des capteurs

Les différentes études menées durant plusieurs années au sein du laboratoire MICC du centre SPIN de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne ont permis de tester et de mettre au point différents procédés d'élaboration des capteurs (couches minces, épaisses,...) et différentes configurations d'élaboration des capteurs, suivant l'application visée. Le contrôle des gaz d'échappement nécessite des capteurs robustes pouvant supporter de hautes températures (jusqu'à 800°C), et la voie d'élaboration sur substrat céramique est privilégiée. Les capteurs sont élaborés sur un substrat en alumine alpha, dont un côté est dédié à la détection des gaz par le dépôt de l'élément sensible SnO₂ et l'autre côté est dédié au chauffage des capteurs par le dépôt d'une résistance de platine (Voir Chapitre 2, paragraphe A.III).

Au début de ma thèse, compte tenu du cahier des charges spécifique pour l'application en ligne d'échappement automobile, une étude d'optimisation des paramètres d'élaboration (température de recuit de l'élément sensible) a été conduite, ainsi qu'une étude sur le développement d'une couche protectrice déposée sur l'élément sensible.

D.I Élément sensible SnO₂

La composition de l'encre de dioxyde d'étain a été déterminée suite aux travaux de thèse de B. Rivière (62). La composition de l'encre utilisée est la suivante :

→ 70% en poids de poudre commerciale Prolabo de dioxyde d'étain SnO₂ + 15% en poids de liant organique commercial ESL + 15% en poids d'éthyl-2-hexanoate d'étain (Sn(OOCC₇H₁₅)₂) qui est un précurseur du matériau actif

Cette composition remplace celle qui consistait à mélanger uniquement un liant organique à la poudre de dioxyde d'étain. L'ajout d'un précurseur de l'élément actif, en l'occurrence l'oxyde d'étain, permet d'améliorer l'accrochage des couches sur le substrat alumine sans trop affecter les propriétés électriques des couches.

La température de recuit de la couche de dioxyde d'étain avait été fixée à 700°C pendant 10 heures suite à une étude réalisée au département MICC (63) sur l'influence de la température de recuit (700°C et 900°C) des couches de SnO₂, malgré une meilleure tenue mécanique des couches de SnO₂ recuites aux plus hautes températures. En effet, le critère des « propriétés électriques » conduisait à privilégier 700°C. Cependant, comme nous le verrons à la section D.II, les matériaux étudiés pour l'élaboration d'une couche protectrice ont des températures de recuit optimales de 850°C. Le recuit de l'élément sensible étant réalisé avant celui de la couche protectrice, il serait préférable qu'il soit fait à une température proche du recuit de celle-ci. Ainsi, nous avons étudié l'influence de l'augmentation de la température de recuit du SnO₂ (700°C, 750°C, 800°C et 850°C) sur les réponses électriques des capteurs.

D.I.1) Analyse morphologique des couches de dioxyde d'étain

La microstructure des couches de dioxyde d'étain déposées par sérigraphie et recuites est un paramètre fondamental du mécanisme de conduction électrique. Nous avons étudié la surface de nos couches de SnO₂ recuites à différentes températures (700°C,

750°C, 800°C et 850°C) par microscopie électronique à effet de champ (MEB-FEG) afin de comparer la taille des grains formés suivant le recuit du matériau (Figure 55 à Figure 58).

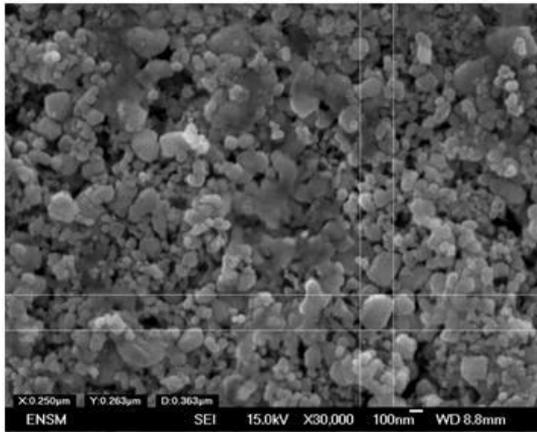


Figure 55: Image MEB des grains de surface d'une couche de SnO₂ recuite à 700°C-10h

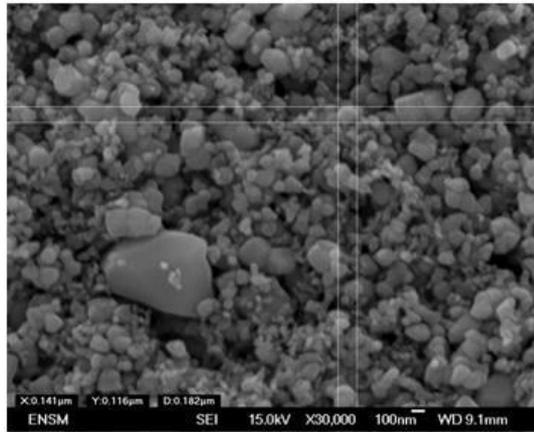


Figure 56: Image MEB des grains de surface d'une couche de SnO₂ recuite à 750°C-10h

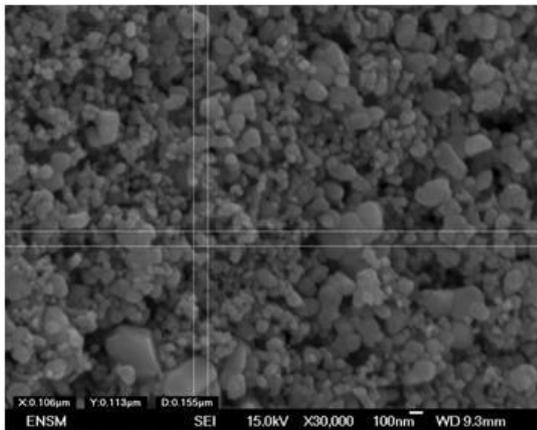


Figure 57: Image MEB des grains de surface d'une couche de SnO₂ recuite à 800°C-10h

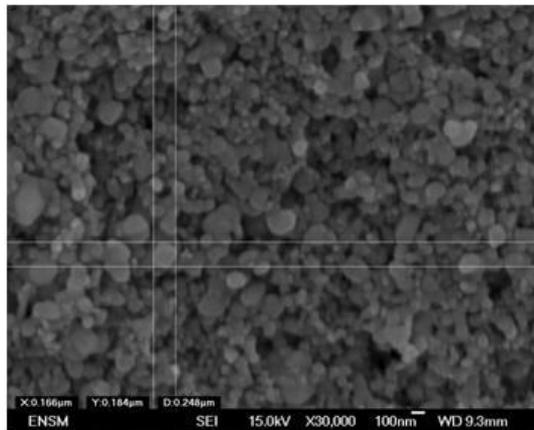


Figure 58: Image MEB des grains de surface d'une couche de SnO₂ recuite à 850°C-10h

Les images MEB de la surface des couches de SnO₂ ne montrent pas de différences majeures en fonction de la température de recuit des couches. En effet, les couches présentent la même porosité apparente, et sont composées de grains plus ou moins gros, c'est-à-dire typiquement une majorité de grains dont le diamètre est d'environ 100nm, et quelques grains de taille plus importante avec un diamètre pouvant dépasser le micromètre.

D.I.2) Etude de l'influence de la température de recuit du SnO₂

Cette étude de l'influence de la température de recuit de l'élément sensible sur la réponse électrique des capteurs a été effectuée, dans un premier temps, en début de thèse, alors que le « Banc Gaz Chauds EMSE » n'était pas encore développé. Nous avons donc, pour cette étude, testé les capteurs sur le « Banc EMSE 4 cellules » en guise d'étude préliminaire à celles sur « Banc Gaz Chauds EMSE » (BGC) et sur « Banc Gaz Synthétique Renault » (BGS). Les tests sur « Banc EMSE 4 cellules », effectués en conditions « normales » par rapport aux conditions de tests sur « BGC » et sur « BGS », sont un bon aperçu du bon fonctionnement des capteurs sous un gaz donné. Nous présentons dans ce qui suit les résultats obtenus sur « Banc EMSE 4 cellules », complétés de ceux obtenus plus tard au cours de la thèse sur les bancs dits en « conditions proches d'une ligne d'échappement », c'est-à-dire sur « BGC EMSE » (Débit de 1200L/h et température des gaz de 250°C) et sur « BGS Renault » (Débit des gaz de 4800L/h et température des gaz de 250°C).

Nous présentons, sur chaque banc de tests, les résultats d'un seul capteur, pour chacune des températures de recuit du SnO₂. Les capteurs testés sur chacun des bancs, bien que faisant partie de la même série de production, ne sont pas forcément les mêmes, ce qui peut expliquer pourquoi les résultats présentent certaines différences d'un banc de tests à l'autre. Par contre, les résultats sous les différents gaz testés, présentés sur un banc de tests donné, sont issus des mêmes capteurs. De plus, les concentrations de gaz étudiées sur « BGC » et « BGS » sont plus élevées que celles sur « Banc EMSE 4 cellules ».

→ *Les résultats sous « base gazeuse »* (Figure 59 à Figure 61) montrent que la température de recuit n'a globalement pas d'effet significatif sur la conductance G_0 sous « Base Gazeuse ». On observe, d'après les résultats sur « Banc EMSE 4 cellules » (faibles débit et température des gaz) (Figure 59) que seule la température de recuit la plus élevée (850°C) entraîne une diminution importante de la conductance. Cet effet n'est pas reproduit sur les résultats issus du « Banc Gaz Chauds » (Figure 60) pour lesquels on constate une légère diminution de la conductance aux températures de recuit supérieures à 700°C. Les résultats obtenus sur « BGS Renault » (Figure 61), pour deux températures de fonctionnement des capteurs, ne confirment ni la tendance de ceux obtenus sur « Banc EMSE 4 cellules », ni ceux obtenus sur « BGC EMSE ». Nous pouvons donc considérer que les différences observées en fonction de la température de recuit du SnO₂ sont plus le

fait de la « non reproductibilité » des capteurs qu'une influence réelle de la température de recuit.

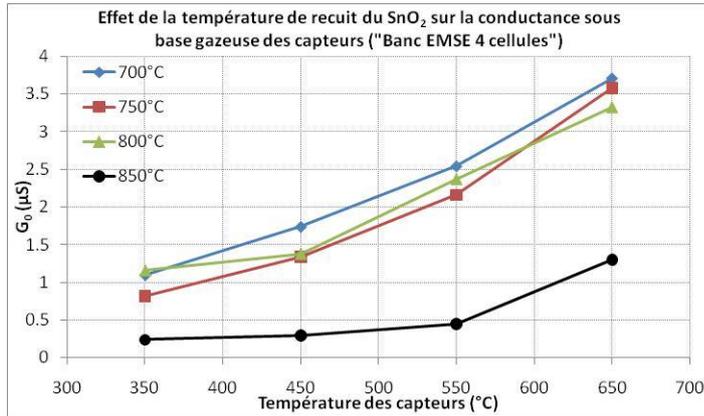


Figure 59: Résultats des tests effectués sur « Banc EMSE 4 cellules » - Conductances des capteurs sous « base gazeuse » en fonction de la température de fonctionnement des capteurs, et pour différentes températures de recuit du SnO₂ (700 $^{\circ}C$, 750 $^{\circ}C$, 800 $^{\circ}C$ et 850 $^{\circ}C$)

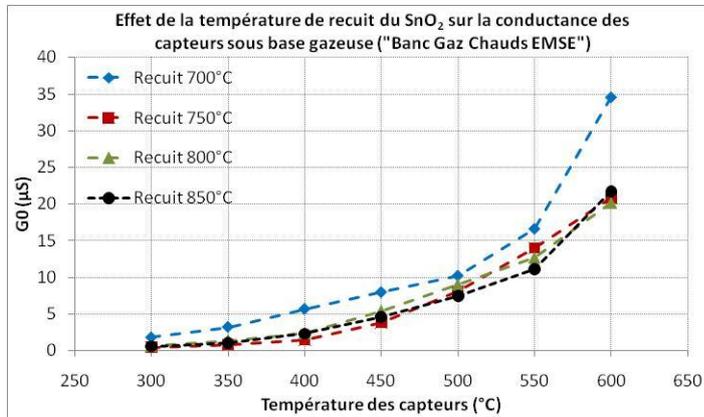


Figure 60: Résultats des tests effectués sur « BGC » - Conductances des capteurs sous « base gazeuse » fonction de la température des capteurs et pour différentes températures de recuit du SnO₂ (700 $^{\circ}C$, 750 $^{\circ}C$, 800 $^{\circ}C$ et 850 $^{\circ}C$)

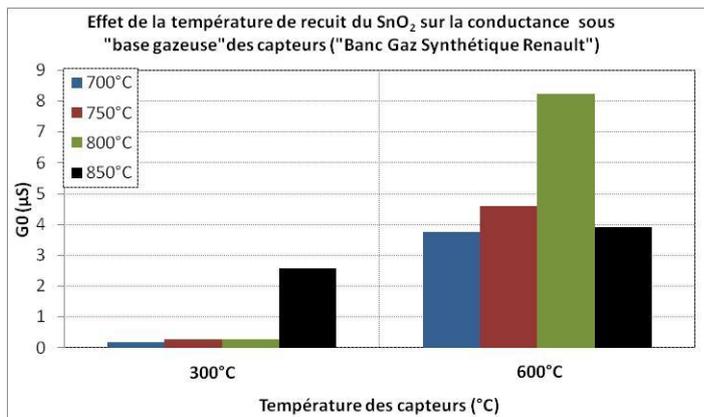


Figure 61: Résultats des tests effectués sur « BGS » - Conductances des capteurs sous « base gazeuse » en fonction de la température des capteurs et pour différentes températures de recuit du SnO₂ (700 $^{\circ}C$, 750 $^{\circ}C$, 800 $^{\circ}C$ et 850 $^{\circ}C$)

→ Les résultats sous monoxyde de carbone (CO) sont présentés sur les Figure 62 à Figure 67. Comme précédemment, on observe des différences sur un capteur particulier, et non des différences pouvant être attribuées aux différentes températures de recuits. En effet, pour les résultats sur « Banc EMSE 4 cellules » (Figure 62 et Figure 63), seul le capteur dont le SnO₂ a été recuit à 850°C présente des valeurs de réponses assez différentes des autres, alors que pour les tests sur « BGS Renault » (Figure 66 et Figure 67), c'est plutôt le capteur dont le SnO₂ a été recuit à 800°C. Les résultats sur « BGC EMSE » (Figure 64 et Figure 65) ne montrent pas d'effet significatif de la température de recuit du SnO₂ sur la conductance sous CO des capteurs, mais font apparaître des profils de réponses relatives légèrement différents à basse température (350-400°C).

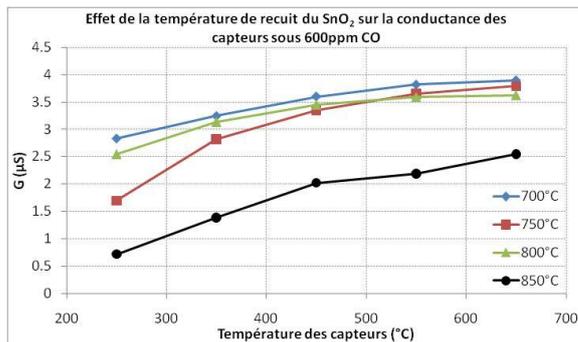


Figure 62: Résultats des tests effectués sur « Banc EMSE 4 cellules » - Conductances des capteurs sous 600ppm CO en fonction de la température des capteurs et pour différentes températures de recuit du SnO₂

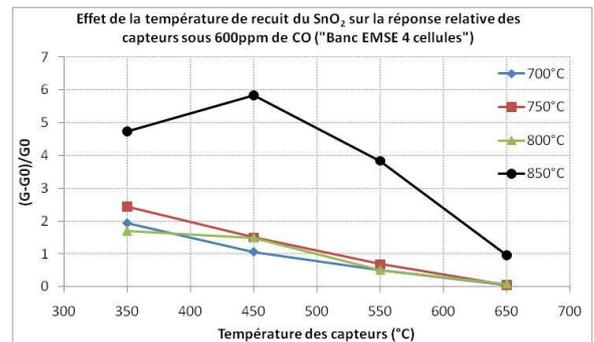


Figure 63: Résultats des tests effectués sur « Banc EMSE 4 cellules » - Réponses relatives des capteurs sous 600ppm de CO en fonction de la température de fonctionnement des capteurs, et pour différentes températures de recuit du SnO₂

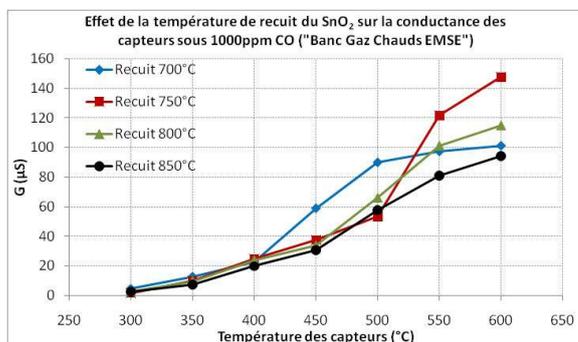


Figure 64: Résultats des tests effectués sur « BGC » - Conductances des capteurs sous 1000ppm CO en fonction de la température des capteurs et pour différentes températures de recuit du SnO₂

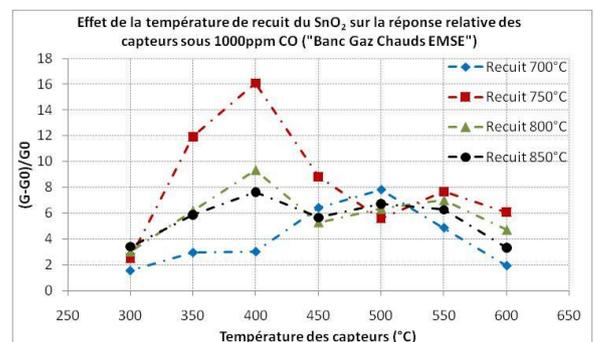


Figure 65: Résultats des tests effectués sur « BGC » - Réponses relatives des capteurs sous 1000ppm CO en fonction de la température des capteurs et pour différentes températures de recuit du SnO₂

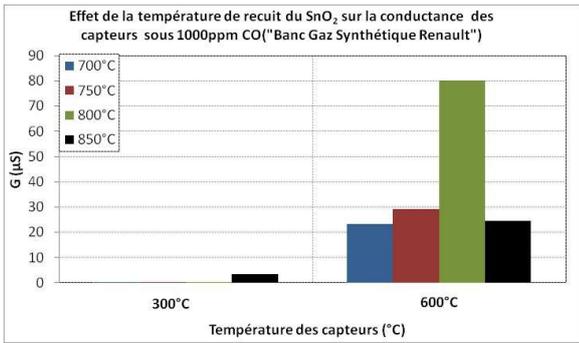


Figure 66: Résultats des tests effectués sur « BGS » - Conductances des capteurs sous 1000ppm CO en fonction de la température des capteurs et pour différentes températures de recuit du SnO₂

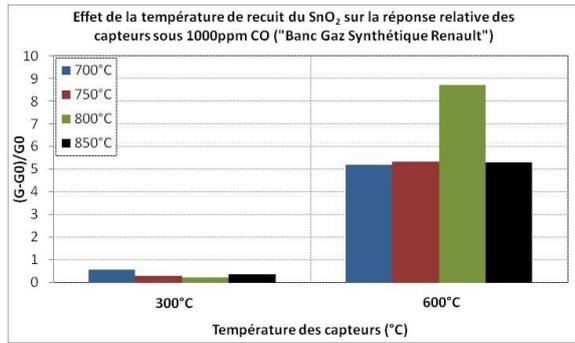


Figure 67: Résultats des tests effectués sur « BGS » - Réponses relatives des capteurs sous 1000ppm CO en fonction de la température des capteurs et pour différentes températures de recuit du SnO₂

→ Résultats sous propane (C₃H₈) (Figure 68 à Figure 71) : Les résultats sur « BGC EMSE » ne montrent pas d'effet significatif de l'augmentation de la température de recuit du SnO₂ sur les réponses des capteurs (Figure 68 et Figure 69). Seul le capteur dont le recuit du SnO₂ est de 800°C présente des valeurs de conductances et de réponses relatives plus élevées lors des tests sur « BGS Renault » (Figure 70 et Figure 71). On peut là encore attribuer cette différence à la non reproductibilité des capteurs. Les tests sous propane n'ont pas été réalisés sur le « Banc EMSE 4 cellules » du fait que celui-ci n'était pas équipé pour cela.

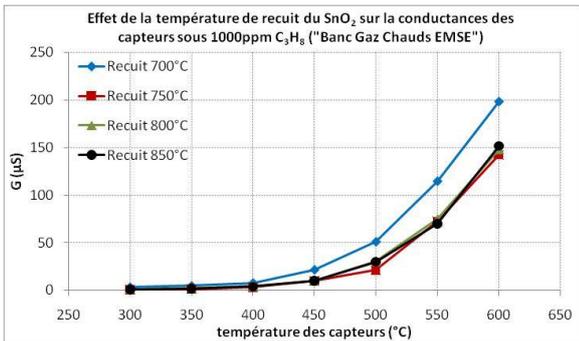


Figure 68: Résultats des tests effectués sur « BGC » - Conductances des capteurs sous 1000ppm C₃H₈ en fonction de la température des capteurs et pour différentes températures de recuit du SnO₂

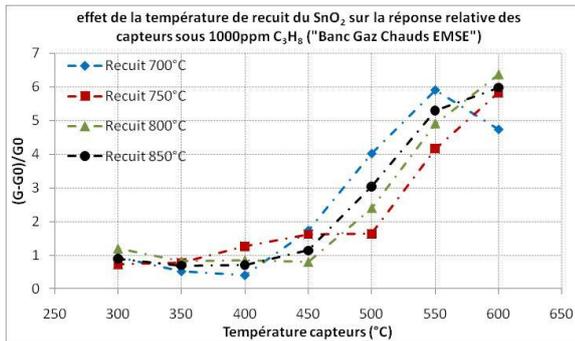


Figure 69: Résultats des tests effectués sur « BGC » - Réponses relatives des capteurs sous 1000ppm C₃H₈ en fonction de la température des capteurs et pour différentes températures de recuit du SnO₂

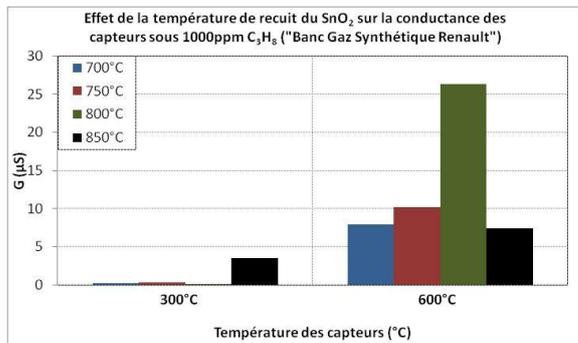


Figure 70: Résultats des tests effectués sur « BGS » - Conductances des capteurs sous 1000ppm C₃H₈ en fonction de la température des capteurs et pour différentes températures de recuit du SnO₂

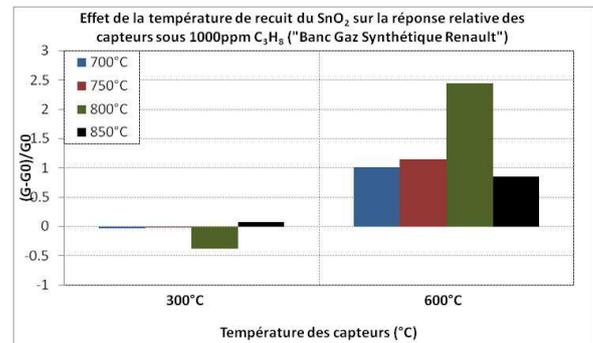


Figure 71: Résultats des tests effectués sur « BGS » - Réponses relatives des capteurs sous 1000ppm C₃H₈ en fonction de la température des capteurs et pour différentes températures de recuit du SnO₂

→ Le dioxyde d'azote (NO₂) est un gaz oxydant vis-à-vis du SnO₂ et la réaction de ce gaz avec la surface du SnO₂ entraîne la diminution de la conductance du matériau. La réponse relative des capteurs sous NO₂ est donc calculée en fonction de la résistance des capteurs, c'est à dire $(R-R_0)/R_0$ avec R₀ la résistance des capteurs sous base gazeuse et R la résistance des capteurs en présence du gaz cible dilué dans la base gazeuse. La Figure 73 (résultats sur « BGC EMSE ») et la Figure 75 (résultats sur « BGS Renault ») montrent une sensibilité maximale des capteurs au dioxyde d'azote aux basses températures de travail des capteurs (300°C). La température de recuit des couches de SnO₂ montre peu d'effet significatif en termes de conductances. Les réponses relatives des capteurs sont assez élevées aux basses températures (300°C), et on constate soit une diminution de sensibilité avec l'augmentation de la température de recuit sur « BGC EMSE », soit une augmentation sur « BGS Renault ». Ces effets contradictoires d'un banc de tests à l'autre nous permettent encore une fois de conclure sur la mauvaise reproductibilité des capteurs et non une éventuelle influence de la température de recuit du SnO₂.

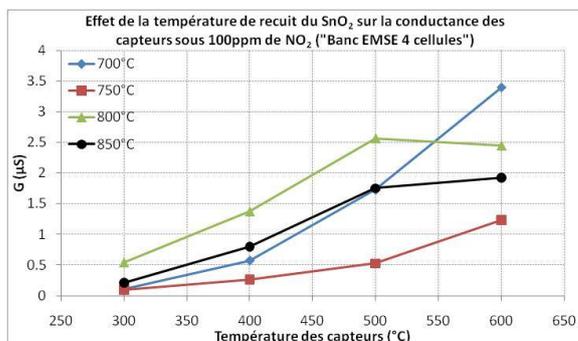


Figure 72: Résultats des tests effectués sur « Banc EMSE 4 cellules » - Conductances des capteurs sous 100ppm NO₂ en fonction de la température des capteurs et pour différentes températures de recuit du SnO₂

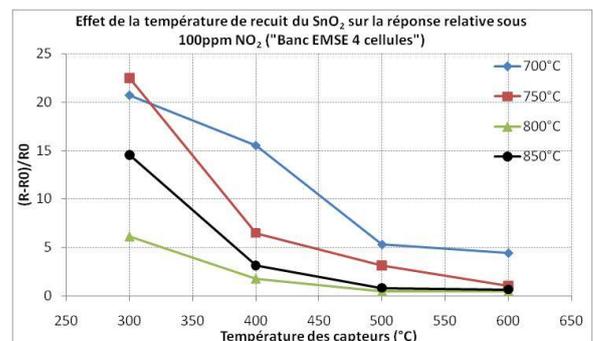


Figure 73: Résultats des tests effectués sur « Banc EMSE 4 cellules » - Réponses relatives des capteurs sous 100ppm de NO₂ en fonction de la température de fonctionnement des capteurs, et pour différentes températures de recuit du SnO₂

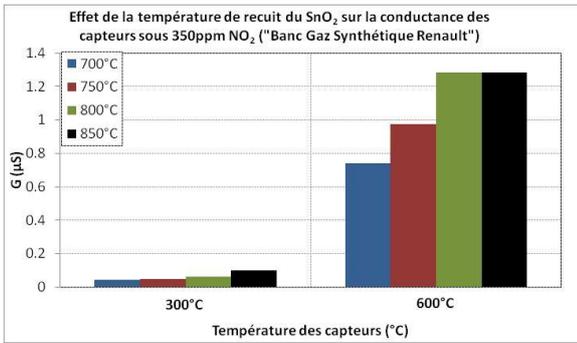


Figure 74: Résultats des tests effectués sur « BGS » - Conductances des capteurs sous 350ppm NO₂ en fonction de la température des capteurs et pour différentes températures de recuit du SnO₂

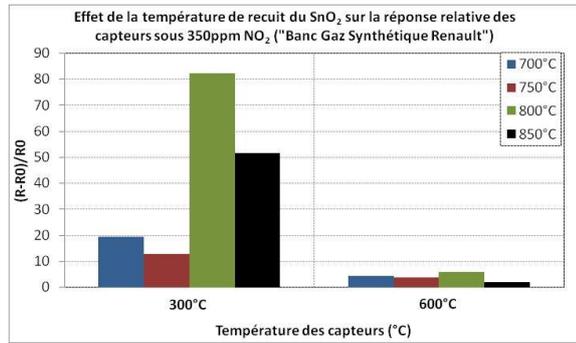


Figure 75: Résultats des tests effectués sur « BGS » - Réponses relatives des capteurs sous 350ppm NO₂ en fonction de la température des capteurs et pour différentes températures de recuit du SnO₂

→ Comme le montrent les résultats présentés sur la Figure 77 (résultats sur « Banc EMSE 4 cellules ») et la Figure 79 (résultats sur « BGS Renault »), les réponses relatives des capteurs sous NO sont calculées par rapport à la résistance des capteurs, c'est-à-dire en $(R-R_0)/R_0 > 0$, ce qui est caractéristique de l'effet d'un gaz oxydant sur le SnO₂. Or, le monoxyde d'azote est théoriquement un gaz réducteur vis-à-vis du SnO₂. Les réponses relatives sous monoxyde d'azote sont très sensiblement similaires à celles obtenues lors des tests sous NO₂, avec des valeurs plus faibles. Nous pouvons donc nous demander si les résultats observés sont bien caractéristiques du monoxyde d'azote, ou bien si ces résultats ne correspondent pas plutôt à l'effet oxydant prédominant du dioxyde d'azote (NO₂) qui se forme par oxydation du monoxyde d'azote avec l'oxygène de l'air ambiant aux basses températures. De plus, la faible vitesse des gaz dans le banc de tests entraînant un temps de séjour des gaz relativement long favorise la transformation du NO en NO₂ au contact de l'air, ce qui appuie l'hypothèse de la présence parasite d'une certaine quantité de NO₂ lors des tests effectués sous NO comme on l'a vu lors des analyses de gaz au paragraphe B.II.2.2 du chapitre 2.

Les courbes de la Figure 77 à la Figure 79 représenteraient donc la réponse des capteurs à un mélange gazeux de NO_x (NO + NO₂), fortement dominée par l'impact du NO₂, plutôt que la réponse au NO seul. Comme pour les réponses sous les autres gaz, seuls certains capteurs présentent des réponses différentes en termes de valeurs, c'est-à-dire le capteur dont le SnO₂ est recuit à 850°C pour les tests sur « Banc EMSE 4 cellules » et les capteurs dont le SnO₂ est recuit à 800°C et 850°C pour les tests sur « BGS Renault ». Il n'y a donc pas d'évolution logique de la réponse des capteurs en fonction de la température de recuit du SnO₂ qui nous permette de conclure sur l'influence de celle-ci.

Au moment de l'étude de la température de recuit du SnO₂, la génération du NO₂ sur « Banc Gaz Chauds EMSE » n'était pas encore au point et nous n'avons par conséquent pas pu tester les capteurs sur celui-ci pour cette étude.

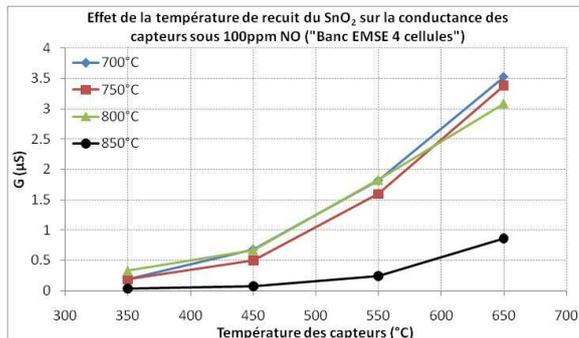


Figure 76: Résultats des tests effectués sur « Banc EMSE 4 cellules » - Conductances des capteurs sous 100ppm NO en fonction de la température des capteurs et pour différentes températures de recuit du SnO₂

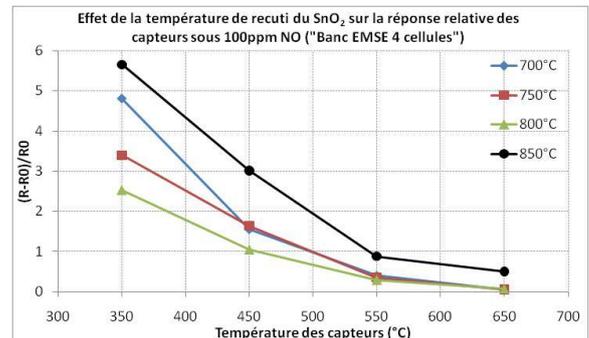


Figure 77: Résultats des tests effectués sur « Banc EMSE 4 cellules » - Réponses relatives des capteurs sous 100ppm de NO en fonction de la température de fonctionnement des capteurs, et pour différentes températures de recuit du SnO₂

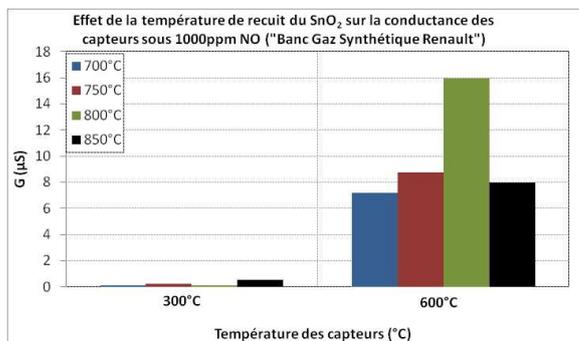


Figure 78: Résultats des tests effectués sur « BGS » - Conductances des capteurs sous 1000ppm NO en fonction de la température des capteurs et pour différentes températures de recuit du SnO₂

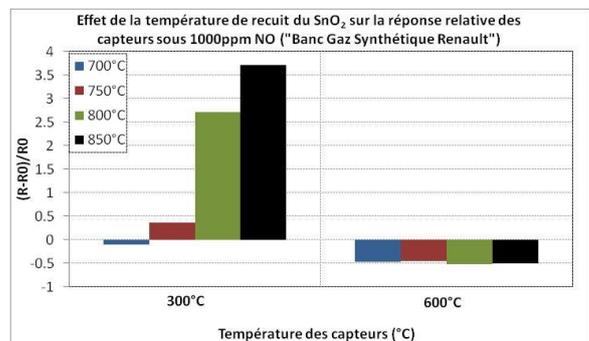


Figure 79: Résultats des tests effectués sur « BGS » - Réponses relatives des capteurs sous 1000ppm NO en fonction de la température des capteurs et pour différentes températures de recuit du SnO₂

Aux vues de tous ces résultats sous « Base Gazeuse » et sous gaz polluants (CO, C₃H₈, NO et NO₂), nous pouvons dire que la température de recuit du SnO₂ n'a globalement pas d'influence significative sur la réponse électrique des capteurs si l'on considère que les différences observées sont plutôt dues à la mauvaise reproductibilité des capteurs.

La durée des expériences et le temps imparti sur le « Banc Gaz Synthétique Renault » ne nous ont pas permis de tester plusieurs capteurs pour chaque température de recuit du SnO₂. Des résultats sur un plus grand nombre de capteurs auraient permis de

conclure de façon plus catégorique sur l'influence du recuit du SnO₂ envers les réponses des capteurs. Cependant, les quelques capteurs testés ayant été élaborés de façon similaire, avec la même encre de SnO₂, nous pouvons avancer, à la vue des résultats sur « Banc EMSE 4 cellules », sur « Banc Gaz Chauds EMSE » et sur « Banc Gaz Synthétique Renault », que la température de recuit de l'élément sensible ne modifie pas de façon significative le profil de la réponse électrique des capteurs sous les différents gaz étudiés en fonction de la température de travail des capteurs.

Nous avons donc choisi d'opter, pour la suite de nos travaux, pour une température de recuit du SnO₂ de 850°C, du fait que celle-ci ne modifie pas la réponse électrique des capteurs par rapport à la température standard de 700°C, et aussi du fait que, comme on le verra lors de l'étude des couches protectrices déposées sur le SnO₂, les températures de recuit préconisées pour les matériaux constituant les couches protectrices étudiées sont de 850°C.

D.II Couche protectrice passive

Pour l'utilisation des capteurs en ligne d'échappement automobile, nous avons décidé d'ajouter une couche protectrice poreuse passive sur l'élément sensible afin de protéger celui-ci des différentes nuisances présentes dans les échappements, sans modifier l'environnement gazeux du capteur (contrairement aux couches dites « actives » qui ont pour but de modifier certains gaz avant leur arrivée sur l'élément sensible). Les nuisances mentionnées peuvent être des particules solides (suies) ou bien des particules liquides d'eau ou d'huile.

Pour cela nous avons procédé à l'étude des propriétés mécaniques de plusieurs types de couches protectrices et à l'étude des propriétés électriques des capteurs avec certaines couches protectrices sélectionnées. Par ailleurs, la température de recuit de la couche protectrice doit être inférieure ou égale à celle du SnO₂.

D.II.1) Couches protectrices à base d'alumine ou de diélectrique : tenue mécanique des couches

Nous avons choisi d'étudier plusieurs matériaux actifs de base dans la composition d'encres pour l'élaboration de couches protectrices passives. Ces matériaux choisis sont :

→ *L'alumine alpha* connue pour ses propriétés d'isolant électrique, mécaniques et thermiques a déjà fait l'objet de recherches en tant que couche protectrice poreuse pour capteurs de gaz (59),

→ *Un matériau diélectrique* commercial pour ses propriétés d'isolant électrique et thermique.

Nous avons à notre disposition une poudre d'oxyde d'aluminium alpha pure à 99,9% pour les encres à base d'alumine et trois encres de diélectrique commerciales de la société ESL ElectroScience pour la composition des encres à base de diélectrique. Les encres alumine et diélectriques sont les suivantes :

→ *Encre alumine* élaborée au laboratoire de l'Ecole des Mines, de composition : 62,5% en poids de poudre d'oxyde d'aluminium alpha + 37,5% de liant organique + quelques gouttes de solvant pour contrôler la viscosité,

→ *Encre diélectrique ESL 4904* (alumino borosilicate de plomb),

→ *Encre diélectrique ESL 4901-s* (alumino borosilicate de plomb plus poreux que l'ESL 4904),

→ *Encre diélectrique ESL 4907* (verre et mélange d'alumine et de silice).

Les premiers tests de tenue mécanique réalisés sur les couches des matériaux ci-dessus nous ont permis de sélectionner un matériau de base (alumine ou diélectrique) pour la composition finale de l'encre des couches protectrices.

A partir des quatre matériaux cités ci-dessus, nous avons réalisé des tests de tenue mécanique de couches sérigraphiées sur substrat alumine. Les tests effectués dits « Tests scotch » consistent à appliquer un bout de ruban adhésif sur une couche sérigraphiée et de l'arracher afin d'observer l'adhérence des couches sur le substrat alumine.

D.II.1.1) Tests de résistance mécanique des couches d'alumine

Les premiers tests effectués ont été réalisés sur les couches d'alumine. Nous avons étudié l'adhérence de ces couches pour deux températures de recuit : 750°C pendant 1h et 850°C pendant 1h. D'après la Figure 80, on constate que les couches épaisses d'alumine (62,5% de poudre d'oxyde d'aluminium alpha et 37,5% de liant organique) présentent une mauvaise adhérence sur substrat alumine. L'augmentation de la température de recuit n'a aucun effet d'amélioration sur la tenue mécanique des couches.

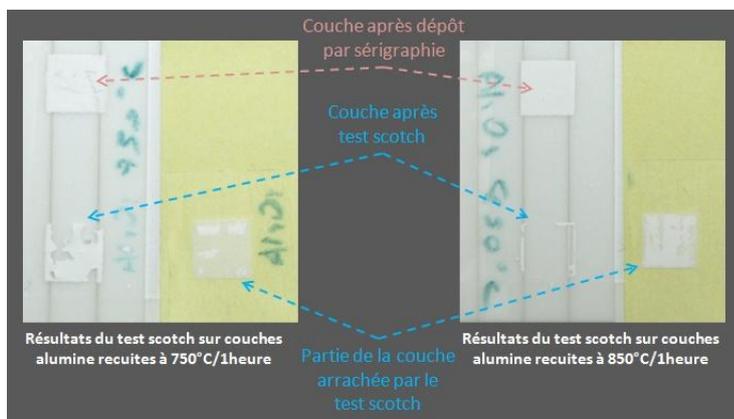


Figure 80: Résultats des tests d'adhérence au scotch sur les couches d'alumine recuites à 750°C et 850°C pendant une heure

De précédents travaux (59) ont montré que l'ajout de précurseur d'aluminium (Isopropylate d'aluminium $[(CH_3)_2COH]_3Al$) dans la composition de l'encre des couches alumine améliore l'adhérence des couches sérigraphiées. Cependant, les tests effectués sur ces couches (Figure 81) ne montrent pas de nette amélioration de la tenue des couches du fait de l'ajout du précurseur. Les résultats montrent une certaine adhérence de la couche sur le substrat alumine, mais montre qu'une fine couche de surface est arrachée lors du test scotch.



Figure 81: Résultats des tests d'adhérence au scotch sur couche d'alumine dont l'encre a été élaborée à partir de l'encre alumine (62,5% de poudre alumine + 37,5% de liant organique) et de précurseur Isopropylate d'aluminium $[(CH_3)_2CHO]_3Al$ et recuite à 750°C pendant 1 heure

L'alumine ne semble pas être le matériau adapté pour notre application, compte tenu des températures de recuit limitées à 850°C. Les images MEB de l'interface substrat/couche d'alumine (avec et sans précurseur d'alumine) (Figure 82 et Figure 83) confirment le mauvais accrochage des couches sur le substrat en alumine alpha qui se manifeste par un décollement des couches sérigraphiées.

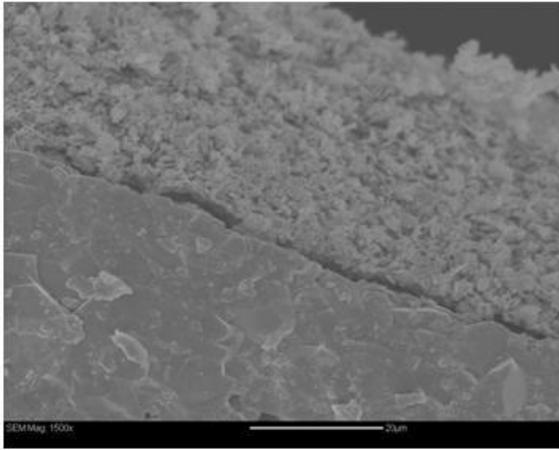


Figure 82: Image MEB de la couche alumine recuite à 750°C/1heure sur substrat en alumine-alpha

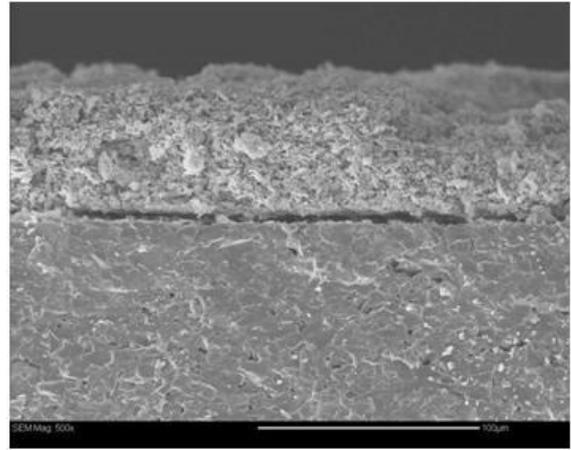


Figure 83: Image MEB de la couche alumine+précurseur d'aluminium recuite 750°C/1heure sur substrat en alumine-alpha

D.II.1.2) Tests de résistance mécanique des couches de diélectrique

Les résultats au test scotch des couches de matériaux diélectriques de la société ESL permettent de mettre en évidence la bonne adhérence du diélectrique ESL4907 (Figure 84) pour une température de recuit de 750°C, malgré une température préconisée par le fournisseur de 850°C. En effet, sur les trois matériaux diélectriques testés, seul le diélectrique ESL 4907 présente une bonne adhérence sur le substrat alumine et une bonne cohésion entre ses couches superficielles.

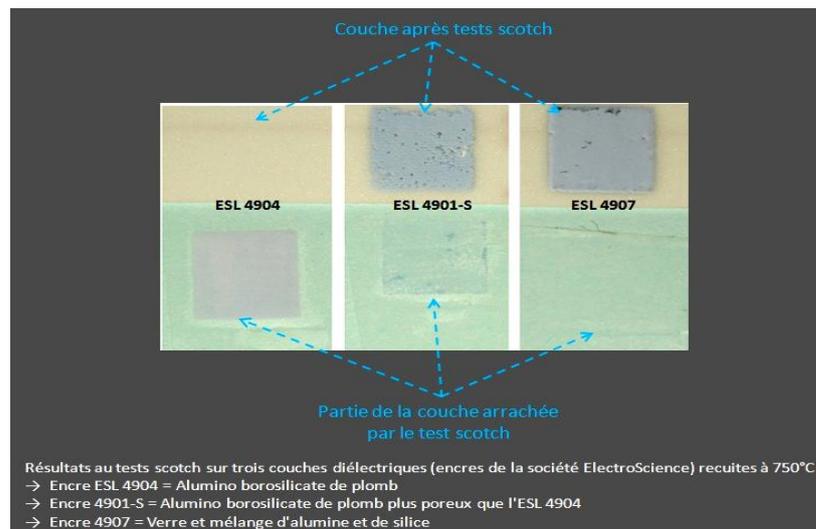


Figure 84: Résultats des tests d'adhérence au scotch sur couches de diélectriques recuites à 750°C

Le matériau diélectrique ESL4907 semble être le meilleur candidat du point de vue de la tenue mécanique des couches protectrices sur les capteurs.

D.II.2) Amélioration des couches protectrices

D'après les essais précédents, aucune solution ne convient pour obtenir une couche protectrice à la fois adhésive et assez poreuse pour laisser passer les gaz. En effet, l'alumine seule n'adhère pas suffisamment et le diélectrique ESL4907, d'après les caractéristiques données par le fournisseur, conduit à une couche non poreuse. Aussi, nous avons étudié deux alternatives à partir de ces encres :

→ *Améliorer l'adhérence de la couche d'alumine en ajoutant du diélectrique ESL4907,*

→ *Rendre la couche ESL4907 plus poreuse en ajoutant un agent porogène.*

Ainsi, deux types de compositions ont été réalisées afin d'étudier quelle couche résultante donne les meilleures performances pour notre application :

→ *Encre Diélectrique ESL 4907 + 10% ou 20% en poids de porogène,*

→ *Encre alumine + 10%, 20% ou 30% en poids de diélectrique ESL 4907.*

D.II.2.1) Tests de résistance mécanique des différentes couches protectrices

Nous avons réalisé des tests d'adhérence au scotch des couches protectrices sur substrat alumine. On constate, d'après la Figure 85, que la couche élaborée à partir de l'encre de diélectrique ESL4907 présente de meilleures propriétés mécaniques (adhérence sur le substrat et tenue des couches superficielles) que la couche élaborée à partir d'alumine alpha, même si l'ajout de diélectrique ESL4907 dans la composition de l'encre d'alumine améliore la tenue mécanique. L'augmentation de la température de recuit (750°C→850°C) ne semble pas améliorer de façon significative la tenue des couches. Etant donné que la température de recuit préconisée pour l'encre commerciale de diélectrique est de 850°C, la température de recuit des couches protectrices sera discutée en fonction de celle de l'élément sensible de dioxyde d'étain.

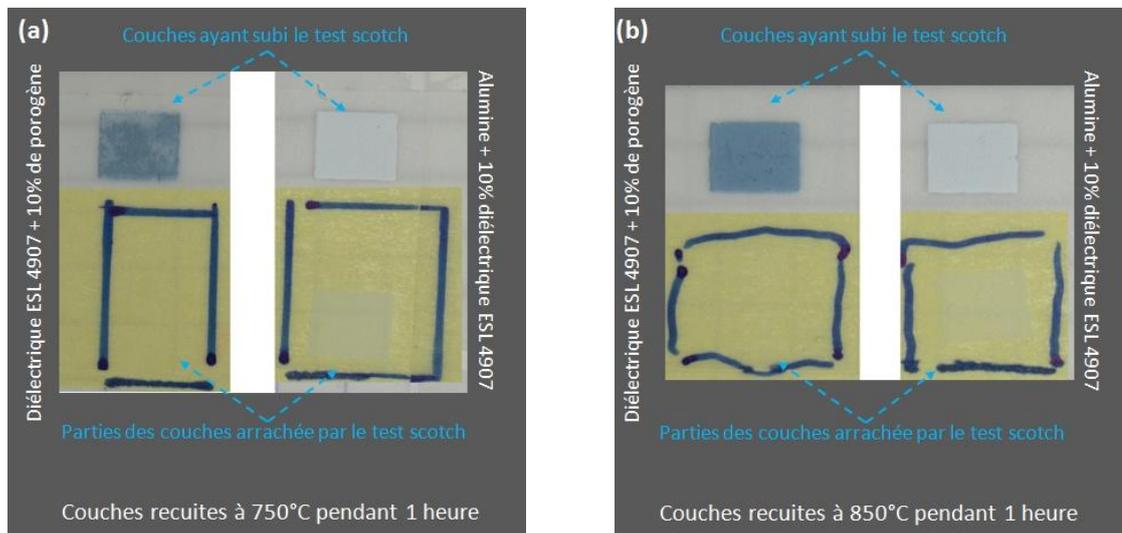


Figure 85: Résultats des tests scotch sur couches protectrices (a) recuites à 750°C et (b) recuites à 850°C Diélectrique ESL 4907 + 10% de porogène et Alumine + 10% de diélectrique ESL 4907

D.II.2.2) Influence des couches protectrices sur la réponse des capteurs

A partir des couches protectrices élaborées soit à base de diélectrique ESL4907, soit à base d'alumine, nous avons effectué des tests sur des capteurs recouverts ou non de ces couches. Les tests ont été réalisés sur « Banc Gaz Chauds EMSE » à une température des gaz de 250°C et à un débit total des gaz de 1200L/h. Pour cette étude, nous regardons l'impact des différentes couches protectrices sur la conductance et sur les réponses relatives des capteurs.

La température de recuit du SnO₂, suite à l'étude menée au paragraphe D.I du chapitre 2, et celle de la couche protectrice des capteurs testés pour cette étude est de 850°C. Les capteurs testés avec les différentes couches protectrices sont référencés dans le Tableau 9.

Sans couche	Capteur sans couche protectrice
Couche DIE01	Capteur avec couche protectrice : Diélectrique ESL4907 + 10% de porogène
Couche DIE02	Capteur avec couche protectrice : Diélectrique ESL4907 + 20% de porogène
Couche Al01	Capteur avec couche protectrice : Encre alumine alpha + 20% de diélectrique ESL4907
Couche Al02	Capteur avec couche protectrice : Encre alumine alpha + 30% de diélectrique ESL4907

Tableau 9: Nomenclature des capteurs (les pourcentages indiqués dans la composition sont relatifs au poids total de l'encre de sérigraphie de la couche protectrice)

L'ajout d'une couche protectrice a pour effet de diminuer la valeur de conductance sous base gazeuse (Figure 86), et, pour certaines couches protectrices, de diminuer également celle sous gaz cible (Figure 87 et Figure 89). Cela peut s'expliquer logiquement par le fait que les gaz devant interagir avec l'élément sensible de SnO₂ doivent diffuser au travers de la couche protectrice avant d'atteindre la surface du SnO₂. Cependant, dans le cas des couches protectrices à base de diélectrique (DIE01 et DIE02), l'augmentation de la quantité de porogène dans la composition des encres joue bien son rôle et facilite le passage des gaz entraînant ainsi une augmentation de la conductance des capteurs. Dans le cas des couches à base d'alumine alpha, on voit que l'augmentation de la quantité de diélectrique dans la composition de l'encre, le diélectrique étant un matériau assez dense à l'origine, tend à diminuer la conductance des capteurs.

La diminution des conductances, plus particulièrement sous base gazeuse (Figure 86), engendrée par les couches protectrices a pour conséquence, dans certains cas, d'augmenter les réponses relatives des capteurs sous gaz réducteur (CO et C₃H₈). On constate en effet que les capteurs munis des couches protectrices Al01, Al02 et DIE02 présentent une meilleure réponse relative au CO (Figure 88). Concernant les réponses relatives sous C₃H₈ (Figure 90), ce sont les capteurs munis d'une couche protectrice à base de diélectrique (DIE01 et DIE02) qui présentent les meilleures sensibilités.

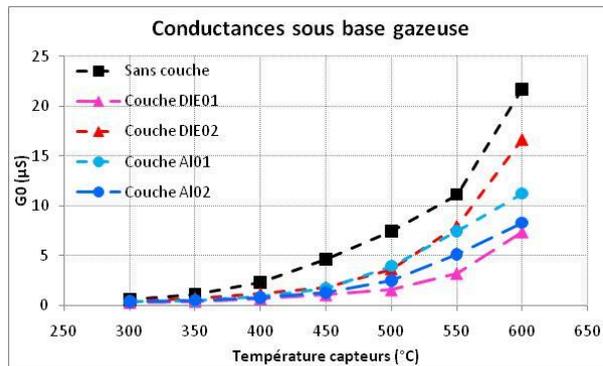


Figure 86: Conductances sous base gazeuse des capteurs avec les différentes couches protectrices en fonction de la température de travail des capteurs

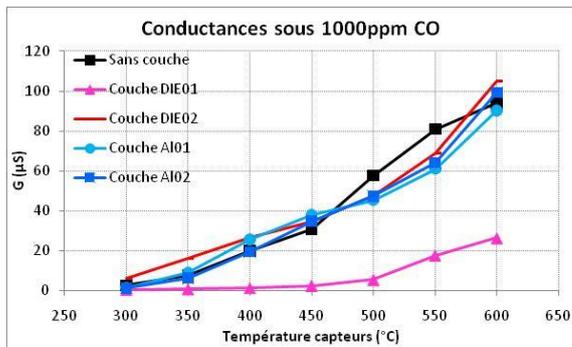


Figure 87: Conductances sous 1000ppm CO des capteurs avec les différentes couches protectrices en fonction de la température de travail des capteurs

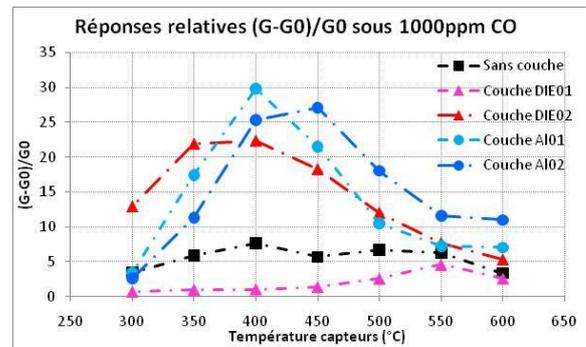


Figure 88: Réponses relatives sous 1000ppm CO des capteurs avec les différentes couches protectrices en fonction de la température des capteurs

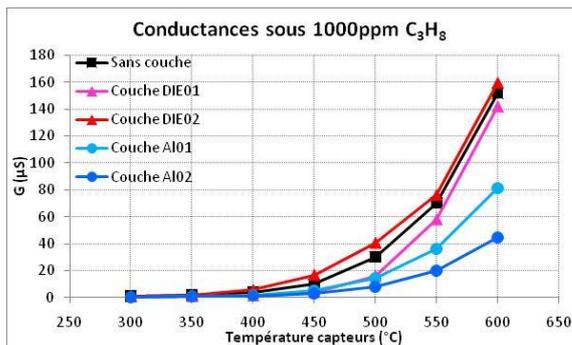


Figure 89: Conductances sous 1000ppm C₃H₈ des capteurs avec les différentes couches protectrices en fonction de la température de travail des capteurs

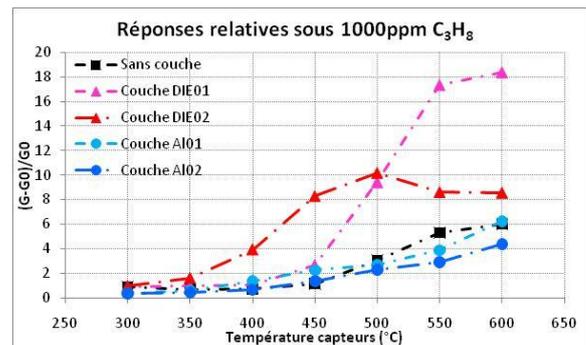


Figure 90: Réponses relatives sous 1000ppm C₃H₈ des capteurs avec les différentes couches protectrices en fonction de la température des capteurs

Par conséquent, aux vues des bons résultats de tenue mécanique des couches à base de diélectrique recuites à 850°C (Chap2.DII.2.1), et des bonnes sensibilités obtenues lors des tests sous CO et C₃H₈ sur « Banc Gaz Chauds EMSE », nous jugeons préférable d'opter pour l'ajout d'une couche protectrice à base de diélectrique avec un ajout de porogène dans la composition des encres.

Afin de valider notre choix, nous avons décidé d'étudier les réponses électriques des capteurs de façon statistique afin de conclure sur l'influence de la couche protectrice en termes de réponse électrique des capteurs. Enfin, nous présenterons les résultats des capteurs recouverts de couches protectrices à base de diélectrique ESL4907 sur « Banc Gaz Synthétique Renault ».

D.II.2.3) Etude statistique de l'influence de la couche protectrice sur la réponse des capteurs

Les résultats présentés sont issus de tests effectués sur le « dispositif de mesure statistique de la conductance des capteurs » présenté au paragraphe B.III du chapitre 2. Les tests ont été réalisés dans le cadre de l'étude statistique de l'influence des paramètres d'élaboration et d'utilisation des capteurs qui sera présentée en détail dans le chapitre 3.

La Figure 91, représentant la moyenne (79 capteurs) des conductances sous air et sous 1000ppm de méthane, à 600°C, des capteurs sans couche protectrice et des capteurs avec couche protectrice (diélectrique ESL4907+20% de porogène), montre une diminution des conductances du fait de l'ajout de la couche protectrice (Tableau 10). Cette légère influence de la couche protectrice sur la conductance des capteurs disparaît lors du calcul de la réponse relative (Tableau 10).

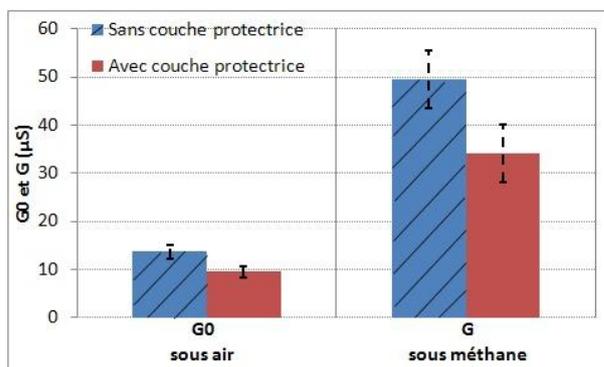


Figure 91: Moyennes des conductances sous air (G_0) et sous 1000ppm méthane (G) des capteurs, à 600°C, avec et sans couche protectrice sur l'élément sensible SnO₂

Afin de mieux se rendre compte des différences entre les réponses des capteurs recouverts d'une couche protectrice et celles des capteurs sans couche protectrice, nous avons effectué une comparaison des moyennes par un « Two-sample T-test » (annexe 3). Le Tableau 10 montre que la probabilité pour que les moyennes des conductances ne présentent pas de différence, suivant la présence ou non d'une couche protectrice, est très faible (<0,1%). Ces faibles probabilités prouvent que les conductances des capteurs sans couche protectrice et celles des capteurs avec une couche protectrice sont significativement différentes, et donc que la diminution de conductance est engendrée par l'ajout de la couche protectrice.

En outre, on se rend compte que la probabilité pour que les moyennes des réponses relatives ne présentent pas de différence, suivant que les capteurs sont recouverts ou non d'une couche protectrice, est relativement élevée (80%). Cela signifie que les conductances

sous base gazeuse et sous méthane diminuent dans les mêmes proportions en présence de filtre. L'effet de la couche protectrice, sur les réponses relatives des capteurs, peut donc être négligé.

/	Capteurs sans couche protectrice	Capteurs avec couche protectrice	Probabilité pour que les deux moyennes soient identiques
Conductance G_0 sous air	$13,7\mu S \pm 1,5$	$9,5\mu S \pm 1,2$	0,0022%
Conductance G sous 1000ppm de méthane	$49,5\mu S \pm 6$	$34\mu S \pm 6$	0,04%
Réponse relative $(G-G_0)/G_0$	$2,64 \pm 0,25$	$2,72 \pm 0,5$	80%

Tableau 10: Comparaison des valeurs des conductances et des réponses relatives des capteurs avec et sans couche protectrice

D.II.2.4) Tests des capteurs de configuration choisie sur « Banc Gaz Synthétique Renault »

L'étude qui suit concerne la validation de la configuration des capteurs choisie :
Couche protectrice à base de diélectrique ESL4907 sur l'élément sensible et température de recuit de 850°C du SnO₂ et de la couche protectrice

Pour cela nous avons testé trois capteurs dont l'un n'est pas surmonté d'une couche protectrice (capteur « Sans couche ») et dont les deux autres sont munis d'une couche protectrice à base de diélectrique ESL4907 avec deux pourcentages différents de porogène dans la composition de l'encre de ces couches (10% de porogène=Couche DIE01 et 20% de porogène=Couche DIE02).

Les résultats présentés ci-dessous (Figure 92 à Figure 98) ont été obtenus suite à des tests effectués sur « Banc Gaz Synthétique Renault ». Les tests ont été réalisés à une température des gaz de 250°C, sous un débit total de gaz de 80L/min. La comparaison des réponses des capteurs porte sur les conductances sous base gazeuse et sous les gaz CO, C₃H₈ et NO₂, ainsi que sur la réponse relative aux gaz, sur la gamme de température de travail des capteurs [300°C-600°C].

D'après la Figure 92, la conductance des capteurs sous base gazeuse ne semble pas être affectée par la présence des couches protectrices à base de diélectrique, ce qui est l'objectif recherché. Nous pouvons remarquer les résultats différents obtenus sur « Banc Gaz Chaud EMSE » (Figure 86). Ces écarts sont difficiles à expliquer, mais on peut cependant noter que bien que le « Banc Gaz Chaud EMSE » s'approche des conditions expérimentales obtenues sur « Banc gaz Synthétique Renault », ces deux moyens d'essais ne sont pas identiques, notamment en termes de débits (1200L/h sur « BGC EMSE » et 4800L/h sur « BGS Renault »).

Concernant les réponses sous gaz cible, seule la réponse sous C₃H₈ (Figure 95 et Figure 96) est peu affectée par la couche protectrice. La Figure 93 et la Figure 97 montrent que la conductance des capteurs sous CO diminue du fait de la couche protectrice, et que la conductance sous NO₂ augmente. Ceci se traduit par une diminution de la réponse relative des capteurs sous ces deux gaz avec la diminution de la porosité des couches protectrices (Figure 94 et Figure 98). L'effet observé sur les réponses sous CO et NO₂ est atténué par l'augmentation de la quantité de porogène dans la composition de l'encre des couches protectrices. En effet la couche DIE02 contenant 20% de porogène entraîne une plus faible modification des réponses que la couche à 10% de porogène (DIE01). Ceci peut s'expliquer simplement par l'augmentation de la porosité de la couche protectrice qui permet de faciliter l'accès des gaz. Plus la couche est poreuse, meilleur est l'accès des gaz et meilleure sera la réponse électrique des capteurs. Nous avons pu vérifier l'effet du porogène par une étude de porosité au mercure (Figure 99). Une quantité de 20% de porogène dans la composition de l'encre des couches protectrices à base de diélectrique ESL4907 semble être la mieux adaptée pour limiter l'impact de la couche protectrice sur les réponses électriques des capteurs et garder une bonne sensibilité aux différents gaz polluants.

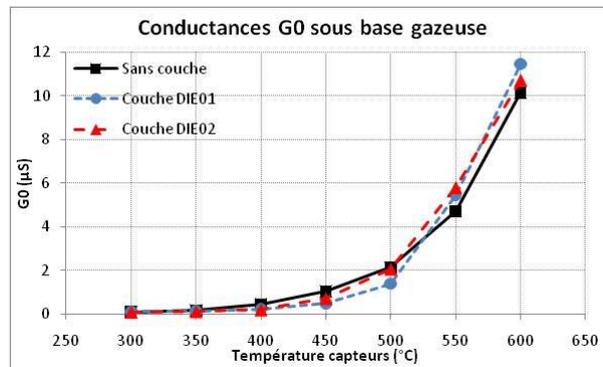


Figure 92: Conductances sous base gazeuse des capteurs lors des tests sur « Banc Gaz Synthétique Renault »

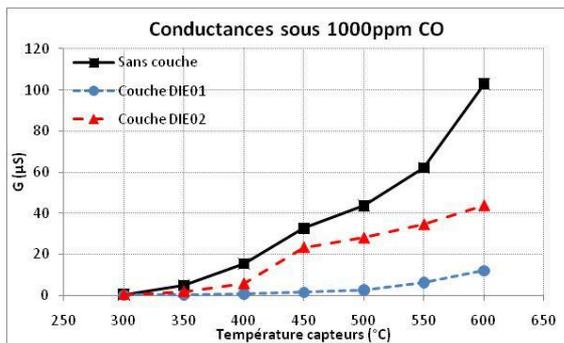


Figure 93: Conductances des capteurs sous 1000ppm de CO lors des tests sur « BGS Renault »

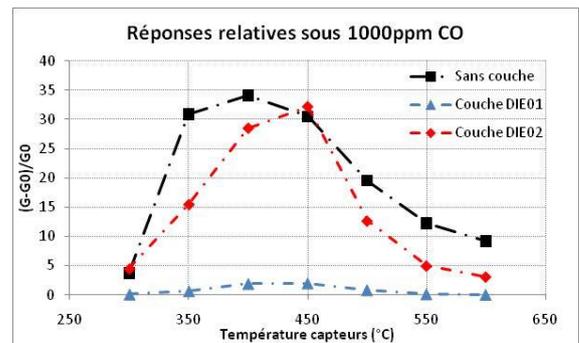


Figure 94: Réponses relatives des capteurs sous 1000ppm CO lors des tests sur « BGS Renault »

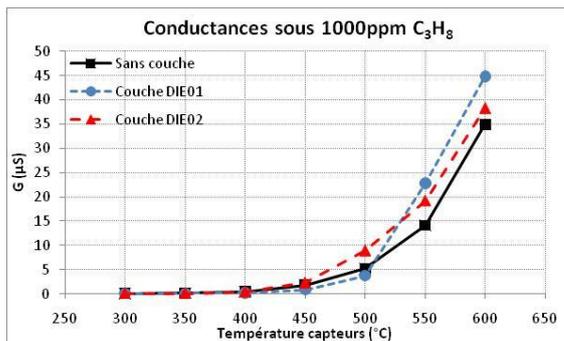


Figure 95: Conductances des capteurs sous 1000ppm de C₃H₈ lors des tests sur « BGS Renault »

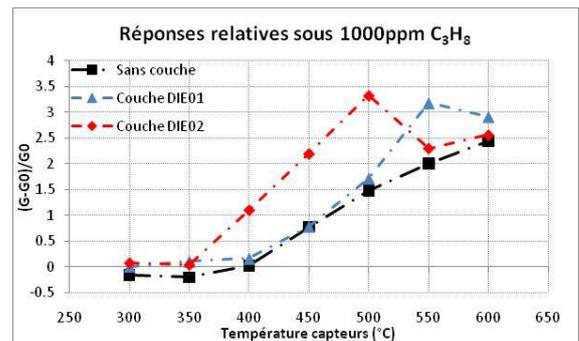


Figure 96: Réponses relatives des capteurs sous 1000ppm C₃H₈ lors des tests sur « BGS Renault »

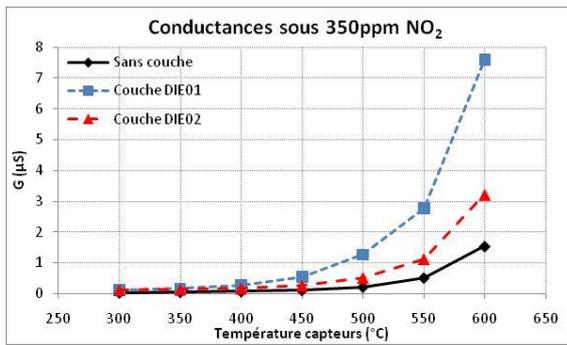


Figure 97: Conductances des capteurs sous 350ppm de NO₂ lors des tests sur « BGS Renault »

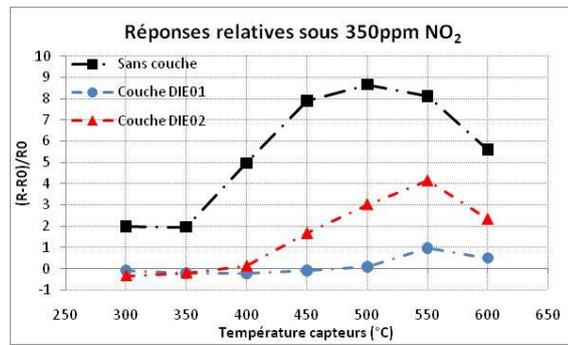


Figure 98: Réponses relatives des capteurs sous 350ppm NO₂ lors des tests sur « BGS Renault »

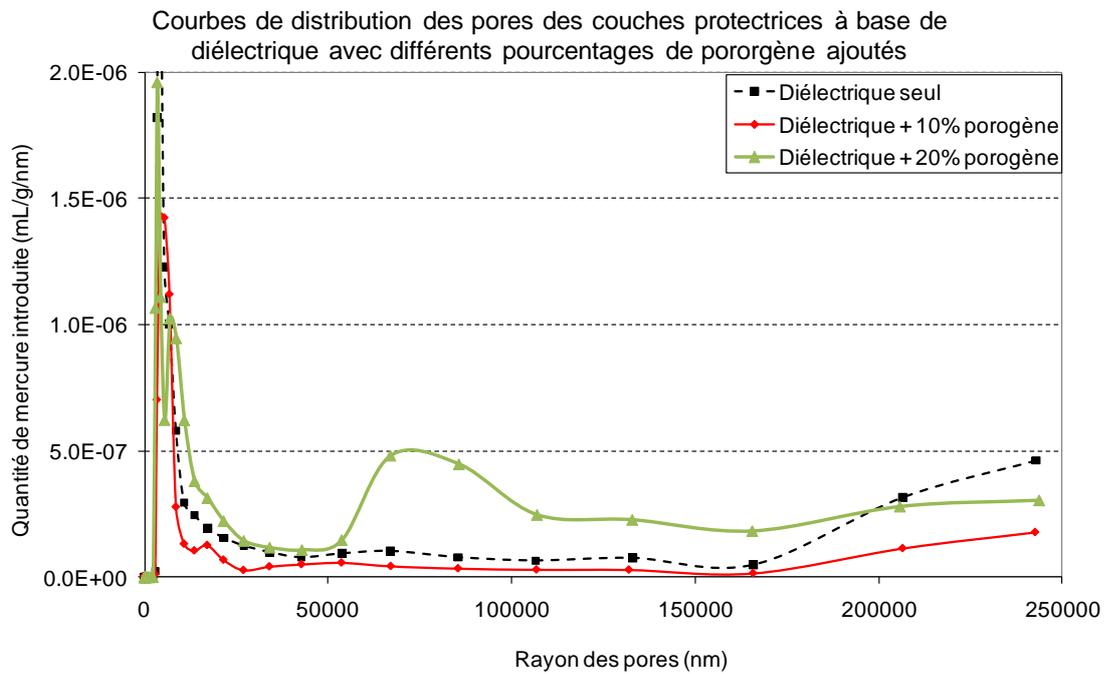


Figure 99: Courbes de distribution des pores dans les couches protectrices à base de diélectrique ESL 4907 contenant différentes quantités de porogène

E \ Conclusion du chapitre 2

L'élaboration de nos capteurs de gaz à base de dioxyde d'étain (SnO₂) a été présentée, et permet d'obtenir des capteurs peu encombrants et robustes pouvant être produits en grande série.

Une partie du travail de ma thèse a été consacré au développement d'un banc de tests laboratoire pour l'étude de nos capteurs dans des conditions gazeuses proches d'une ligne d'échappement. Ce banc de tests (« Banc Gaz Chauds EMSE ») est un moyen de tester nos capteurs rapidement au préalable d'une étude sur les moyens d'essais plus sophistiqués du laboratoire de dépollution du constructeur Renault.

En vue de l'application pour le contrôle des gaz d'échappement des véhicules automobiles, nos capteurs ont fait l'objet d'une étude d'amélioration. En effet, une étude de l'influence de la température de recuit du SnO₂ sur la réponse électrique des capteurs et une étude de couches protectrices nous permettent de définir une configuration des capteurs pour la suite du travail de thèse (Figure 100).

Nous avons défini une température de recuit de l'élément sensible de 850°C, pendant 10 heures, et avons opté pour l'ajout d'une couche protectrice à base de diélectrique ESL4907 contenant 20% en poids de porogène, elle-même recuite à 850°C, pendant 1 heure.

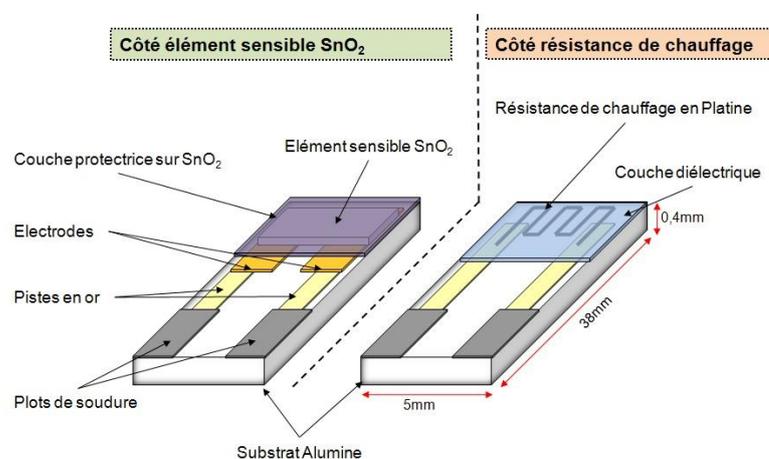


Figure 100: Schéma de la configuration définitive des capteurs : Température de recuit de 850°C du SnO₂ et de la couche protectrice à base de diélectrique avec 20% de porogène

Chapitre 3

ETUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMETRES GAZEUX ET D'UTILISATION DES CAPTEURS POUR L'APPLICATION EN LIGNE D'ECHAPPEMENT

Les conditions d'une ligne d'échappement automobile sont complexes et varient en fonction de plusieurs paramètres. En effet, la vitesse et la température des gaz, et la teneur en gaz imbrûlés issus de la combustion incomplète du carburant dépendent du régime du véhicule et du comportement du conducteur, ainsi que des conditions atmosphériques. Pour l'application en ligne d'échappement automobile visée par les travaux de ma thèse, il est nécessaire d'étudier l'influence des variations des différents paramètres physiques sur la réponse des capteurs. Pour cela, nous avons procédé à l'élaboration d'un grand nombre de capteurs, qui ont ensuite été triés en fonction de leurs réponses sous méthane pour obtenir un lot de capteurs les plus proches possibles entre eux, en termes de comportement. Nous avons ensuite sélectionné quelques capteurs issus de ce lot pour les tester sur « Banc Gaz Chauds EMSE » puis sur « Banc Gaz Synthétique Renault ». Pour des questions de sélectivité envers les gaz d'échappement automobile, nous avons effectué quelques essais sur des capteurs recouverts d'un filtre catalytique.

A \ Présentation et tri des capteurs

Nous avons élaboré, en mars 2009, un premier lot de 50 capteurs, dont l'élément sensible, recuit à 850°C, est recouvert d'une couche protectrice à base de diélectrique ESL 4907 et de 20% de porogène, recuite à 850°C. Cette série de capteurs a fait l'objet d'un tri en fonction de leurs réponses sous méthane, à une température de fonctionnement des capteurs de 600°C. Puis, en septembre 2009, nous avons élaboré un deuxième lot de 150 capteurs, c'est-à-dire quinze plaquettes de dix capteurs chacune. L'élément sensible de ces 150 capteurs a été recuit à 850°C, 80 capteurs ont été recouverts d'une couche protectrice à base de diélectrique ESL 4907 et de 20% de porogène, recuite à 850°C. Les 70 autres capteurs n'ont pas été munis d'une couche protectrice de façon à pouvoir étudier, sur un

grand nombre de capteurs, l'influence de la couche protectrice sur la réponse électrique. Le deuxième lot a également fait l'objet d'un tri en fonction des réponses sous méthane, à une température de fonctionnement des capteurs de 600°C.

Ce tri nous permet d'obtenir des lots de capteurs dont les performances sont les plus proches possibles entre eux, de façon à limiter les problèmes de reproductibilité liés à l'élaboration en laboratoire. Il s'avère nécessaire afin de pouvoir valider statistiquement les résultats obtenus en fonction des paramètres étudiés.

A.I Reproductibilité des résistances de chauffage des capteurs

La température de fonctionnement des capteurs étant un paramètre essentiel, une première étape a consisté à valider les résistances de chauffage des capteurs. Pour cela nous avons mesuré la résistance R_0 sous air ambiant de tous les capteurs, toutes les mesures ayant été effectuées dans une salle régulée en température et maintenue à 20°C. Les résultats que nous présentons en Figure 102 sont issus des 150 capteurs du lot élaboré en septembre 2009. On remarque que la valeur de la résistance de platine de certains capteurs n'a pas été comptabilisée. Cela vient du fait que la résistance de platine de ces capteurs est défectueuse, à cause de la présence de défauts qui sont généralement des trous de matière et qui ont pour conséquence de sectionner la résistance (Figure 101).

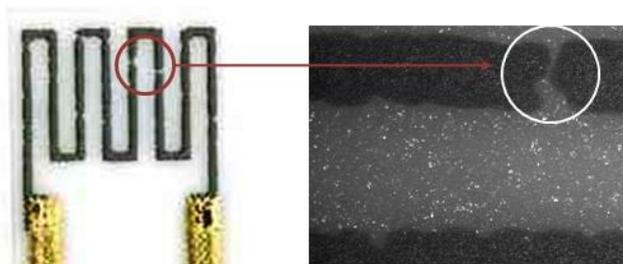


Figure 101: Résistance de platine à gauche de l'image et image au microscope optique d'une zone de la résistance comportant un défaut de matière à droite de l'image

D'un point de vue global, la distribution des valeurs des résistances de platine mesurées à 20°C (Figure 102) est homogène et admet une moyenne de 7,5 ohms. Sur les 150 capteurs, environ 80% d'entre eux ont une résistance de platine comprise dans l'intervalle [6,5-8,5Ω], c'est-à-dire à $\pm 1\Omega$ de la valeur moyenne (Figure 103).

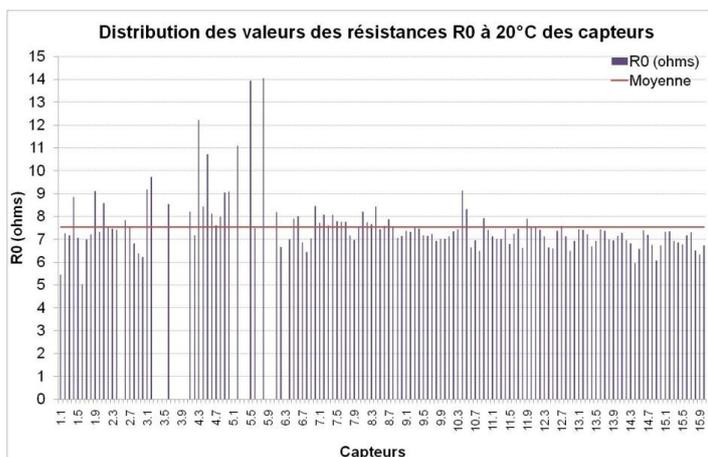


Figure 102: Distribution des valeurs des résistances de platine R_0 à 20°C

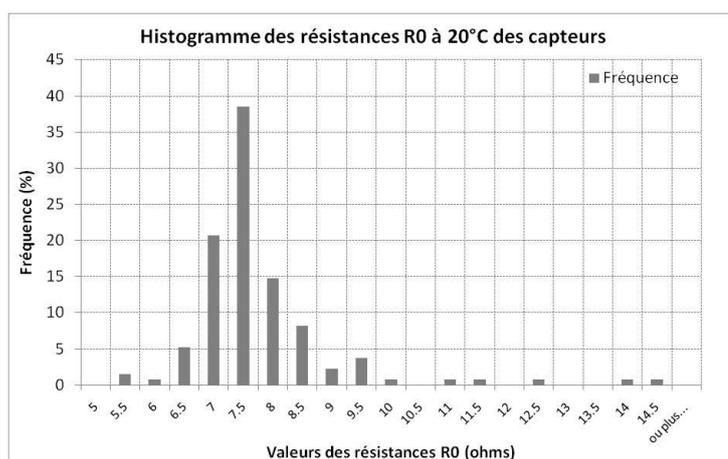


Figure 103: Histogramme en fréquence (%) des valeurs des résistances de platine à 20°C de l'ensemble des capteurs

En conclusion, l'élaboration en série, en conditions laboratoire, d'un grand nombre de capteurs nous a permis d'obtenir une distribution homogène des résistances de chauffage. Nous avons donc sélectionné, pour la suite de l'étude, les capteurs dont la valeur de la résistance de chauffage appartient à l'intervalle $[6,5-8,5\Omega]$. Cette sélection est une première étape au tri statistique des capteurs en vue d'une meilleure reproductibilité.

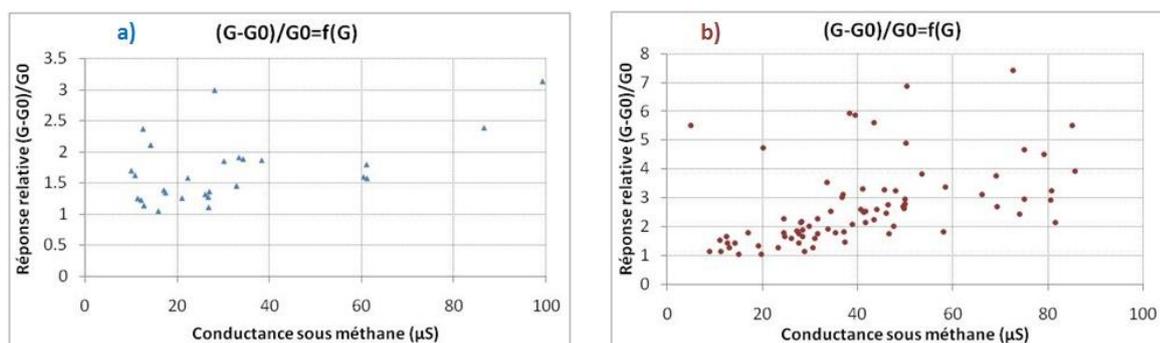
A.II Sélection d'un lot de capteurs

A l'issue du tri précédent concernant la résistance de chauffage, nous nous sommes intéressés à la reproductibilité de l'élément sensible en analysant les signaux électriques des capteurs.

La sélection s'est faite par une campagne d'étude statistique des capteurs en réponse à 1000ppm de méthane et à une température de fonctionnement de 600°C. Ces tests ont été effectués sur le dispositif de mesures présenté en partie B.III du chapitre 2. A partir des conductances des capteurs mesurées à 600°C sous air et sous 1000ppm de méthane, nous avons sélectionné un certain nombre de capteurs de performances proches les uns des autres. Cette sélection s'est faite à deux niveaux :

→ *Un premier tri des capteurs par la méthode de « Grubbs »* (annexe 3) qui permet d'éliminer les valeurs aberrantes d'un échantillon de données, et/ou les valeurs qui s'écartent trop de la valeur moyenne de l'ensemble. A l'issue de ce premier tri, nous obtenons un échantillon de 42 capteurs du premier lot élaboré en mars 2009, et un échantillon de 98 capteurs du deuxième lot élaboré en septembre 2009.

→ *Un deuxième tri basé sur la valeur des conductances et des sensibilités sous méthane des capteurs.* Les critères de tri ont été déterminés arbitrairement et sont les suivants : $0\mu S < G_{\text{méthane}} < 100\mu S$ et $1 < \frac{(G_{\text{méthane}} - G_0)}{G_0} < 10$. Ainsi nous obtenons un échantillon de 27 capteurs du premier lot élaboré en mars 2009, et un échantillon de 79 capteurs du deuxième lot élaboré en septembre 2009 (Figure 104).



*Figure 104: Courbe $(G-G_0)/G_0=f(G)$ Répartition, après le deuxième tri fonction de la conductance sous méthane et de la réponse relative des capteurs
a) Capteurs issus du premier lot élaboré en mars 2009 (27 capteurs restants) et b) Capteurs issus du deuxième lot élaboré en septembre 2009 (79 capteurs restants)*

A l'issue des deux stades de tri, nous avons donc sélectionné cent six capteurs, dont vingt sept du premier lot et soixante dix neuf du second, sur un lot initial total de deux cent capteurs. Tous ces capteurs ont a priori des performances proches, et vont nous permettre d'obtenir des résultats représentatifs des capteurs SnO₂, grâce aux barres d'incertitudes à 95% (annexe 3) qui seront calculées à partir de la valeur moyenne et de l'écart-type de tous les échantillons qui seront testés.

Préalablement à l'étude du comportement des capteurs en fonction des variations des paramètres de tests sur « Banc Gaz Chauds EMSE », nous avons étudié l'influence de certains paramètres d'élaboration sur la réponse des capteurs afin de tenter d'expliquer la mauvaise répétabilité. Les paramètres étudiés sont les suivants :

- La position des capteurs sur les plaquettes alumine de dix capteurs,
- L'ordre de passage des plaquettes lors du dépôt des éléments des capteurs
- L'ajout ou non d'une couche protectrice sur l'élément sensible.

Nous avons ensuite réalisé la campagne de tests de certains capteurs sur « Banc Gaz Chauds EMSE » en faisant varier les paramètres de tests (température et débit total des gaz, température des capteurs,...). Le protocole utilisé pour cette étude est basé sur celui des tests « Statiques Monogaz » présenté en C.I du chapitre 2, et consiste à fixer tous les paramètres mis en jeu sauf celui que l'on étudie et que l'on fait donc varier.

B \ Influence de l'élaboration des capteurs sur leurs propriétés de détection

Comme on l'a vu dans la section A.III du chapitre 2, l'élaboration des capteurs se fait par plaquettes de dix capteurs (Figure 105). La machine de sérigraphie avec laquelle sont élaborés les capteurs est une machine semi-automatique, c'est-à-dire que l'opérateur doit régler lui-même les différents paramètres de la machine (hauteur, pression et parallélisme de la raclette, rhéologie de l'encre...), qui peuvent évoluer au fur et à mesure des dépôts et du temps. Nous avons donc évalué les différences pouvant apparaître entre les capteurs d'une même plaquette de dix capteurs d'une part, et d'autre part la dérive générée par l'élaboration de plusieurs plaquettes de dix capteurs au cours du temps.

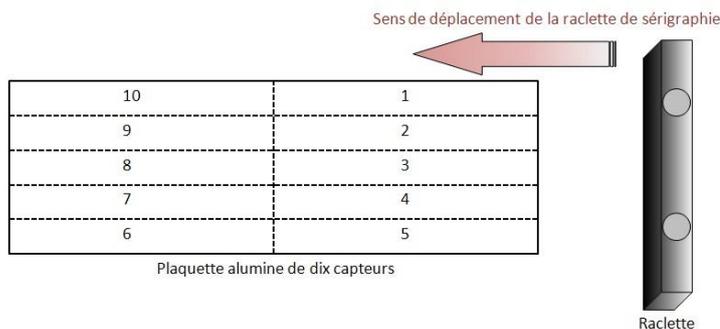


Figure 105: Numérotation de la position des capteurs lors de l'élaboration d'une plaquette de dix capteurs

Cette étude a été menée sur le lot de capteurs élaborés en septembre 2009 de la façon suivante :

- 15 plaquettes de 10 capteurs ont été élaborées,
- Les capteurs de chaque plaquette ont été numérotés de façon identique (Figure 105),
- Chaque plaquette a été numérotée par ordre chronologique de passage lors des étapes successives d'élaboration,
- Les capteurs d'une plaquette sur deux ont été élaborés avec une couche protectrice sur l'élément sensible (plaquettes de numéro impair).

Les résultats présentés dans les sections suivantes sont ceux issus du lot de soixante dix neuf capteurs sélectionnés suite à l'étape de tri.

B.I Position des capteurs sur la plaquette alumine

Pour cette étude de l'influence de la position des capteurs sur les plaquettes en alumine alpha lors de l'élaboration, nous avons moyenné pour toutes les plaquettes les réponses des capteurs en une position donnée. Ensuite, nous avons calculé l'incertitude sur un intervalle de confiance de 95% (annexe 3) de chaque moyenne.

La conductance sous air (Figure 106) des capteurs ne semble pas être influencée par leur position sur la plaquette alumine lors de l'élaboration. Ce constat tient compte des moyennes de conductances pour chaque position des capteurs et de leurs incertitudes. En effet, les valeurs des moyennes des conductances sont toutes comprises entre environ $8\mu\text{S}$ et $15\mu\text{S}$, sans évolution logique en fonction de la position des capteurs. Nous pouvons donc considérer que la position des capteurs sur les plaquettes alumine, lors de leur élaboration, n'a pas d'effet significatif sur les valeurs des conductances sous base gazeuse des capteurs.

En revanche, les valeurs de la conductance sous 1000ppm de méthane (Figure 107), qui sont 3 à 4 fois plus élevées que celles sous base gazeuse, font apparaître des différences qui peuvent être attribuées à la position des capteurs. En effet, les capteurs situés au bord de la plaquette alumine lors de l'élaboration (positions 1, 5, 6 et 10) présentent une conductance plus importante que ceux situés au centre de la plaquette. Cette observation se répercute sur les réponses relatives sous méthane (Figure 108) entraînant une forte sensibilité des capteurs situés aux bords des plaquettes alumine.

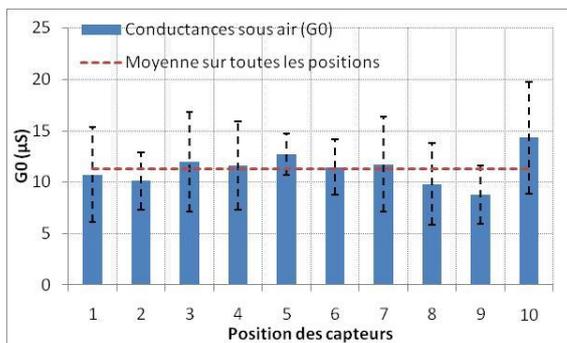


Figure 106: Moyennes des conductances sous air, à 600°C, des capteurs en fonction de leur position sur la plaquette alumine

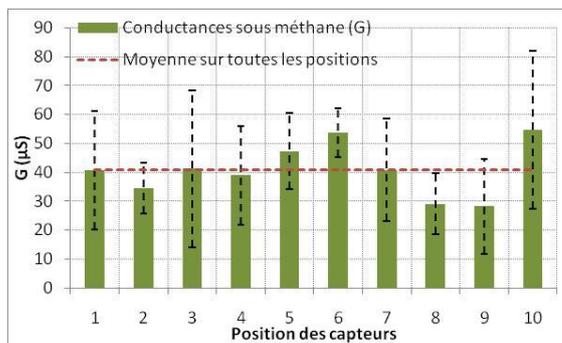


Figure 107: Moyennes des conductances sous 1000ppm de méthane, à 600°C, des capteurs en fonction de la position sur la plaquette alumine

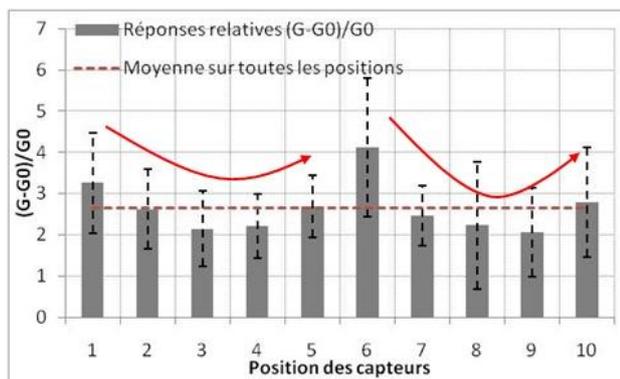


Figure 108: Moyenne des réponses relatives $(G-G_0)/G_0$ des capteurs sous 1000ppm de méthane, à 600°C, en fonction de leur position sur la plaquette alumine

L'origine de cette influence de la position des capteurs sur leur réponse électrique peut être attribuée à la déformation non uniforme de la toile de l'écran de sérigraphie (Figure 109). En effet, la largeur de la raclette et la tension de la toile du masque de sérigraphie font qu'il peut apparaître un coude de déformation au niveau du motif à imprimer, ce qui entraîne une répartition non homogène de l'encre de sérigraphie sur le substrat alumine, et donc des épaisseurs de couches différentes selon la position des capteurs.

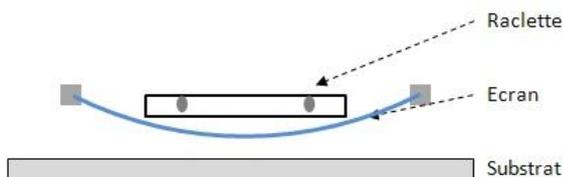


Figure 109: Schéma de courbure de l'écran de sérigraphie créée par le passage de la raclette lors du dépôt

B.II Ordre de passage des plaquettes alumine dans le temps

Nous nous intéressons cette fois ci à l'évolution des réponses des capteurs en fonction du numéro de la plaquette alumine sur laquelle ils ont été élaborés, c'est-à-dire en fonction de la chronologie d'élaboration des plaquettes. Il s'agit donc de savoir, les dépôts de chaque élément des capteurs ayant été faits en série « plaquette après plaquette », comment évolue la réponse des capteurs suivant leur appartenance à telle ou telle plaquette. Cette étude permet de savoir si les conditions d'élaboration des capteurs (rhéologie de l'encre, paramètres de la machine de sérigraphie) ont évolué dans le temps, au fur et à mesure des dépôts.

Nous avons donc moyenné les réponses de tous les capteurs de chaque plaquette alumine, et pour chaque moyenne, nous avons calculé son intervalle de confiance à 95%.

Nous constatons, respectivement d'après la Figure 110, la Figure 111 et la Figure 112, que la conductance sous air, la conductance sous 1000ppm de méthane et la réponse relative sous méthane ne semblent pas être influencées par l'ordre de passage des plaquettes alumine lors de l'élaboration. En effet, même si les barres d'incertitude ne se chevauchent pas forcément, aucune évolution logique des réponses des capteurs n'est observée. Du fait de notre élaboration de prototypes capteurs en laboratoire, il reste un certain nombre de facteurs que nous ne maîtrisons pas, et qui peuvent expliquer la non reproductibilité observée d'une plaquette à une autre. Ces différences peuvent provenir, par exemple, d'une inhomogénéité de la température dans l'enceinte du four qui permet de recuire les couches déposées sur les capteurs, ou encore des poussières en suspension dans l'air qui peuvent polluer les couches sérigraphiées avant leur séchage.

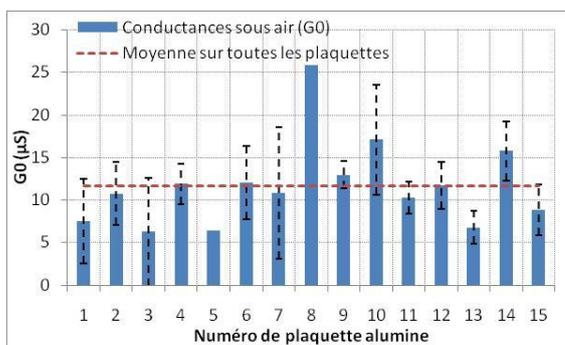


Figure 110: Moyennes des conductances sous air, à 600°C, en fonction du numéro de passage des plaquettes en alumine lors de l'élaboration

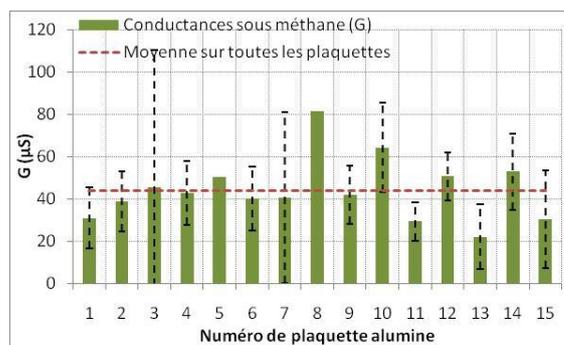


Figure 111: Moyennes des conductances sous 1000ppm de méthane, à 600°C, en fonction du numéro de passage des plaquettes en alumine lors de l'élaboration

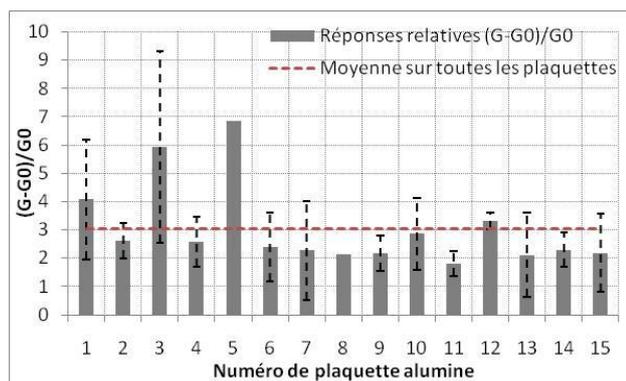


Figure 112: Moyennes des réponses relatives $(G-G_0)/G_0$ sous 1000ppm de méthane, à 600°C, en fonction du numéro de passage des plaquettes en alumine lors de l'élaboration

B.III Conclusion

Nous avons, par le biais de tests simples sous méthane et à une température de 600°C, sélectionné un lot de capteurs considérés comme proches en termes de réponses sous méthane. Ce tri permet d'atténuer les incertitudes liées au manque de répétabilité des capteurs, et d'étudier au mieux l'influence des différents paramètres étudiés.

Nous avons vu que l'élaboration en laboratoire d'une grande quantité de capteurs entraîne des dérives sur la réponse des capteurs. Cela se manifeste essentiellement entre les capteurs d'une même plaquette, pour lesquels il apparaît une différence de réponses entre ceux situés au bord de la plaquette et ceux situés au milieu. Cet effet a été attribué à la déformation non uniforme de l'écran de sérigraphie lors du passage de la raclette, ce qui entraîne des différences d'impression sur la plaquette.

C \ Etude de l'influence des variations des paramètres expérimentaux

L'utilisation des capteurs de gaz à base de dioxyde d'étain pour le contrôle des émissions de gaz polluants en ligne d'échappement automobile impose une certaine stabilité des réponses des capteurs en fonction des variations des différents paramètres gazeux. Ces paramètres sont :

- *La vitesse des gaz,*
- *La température des gaz,*
- *La composition des gaz,*
- *La température de fonctionnement des capteurs a également été étudiée.*

Cette étude du comportement des capteurs pour différentes valeurs des paramètres cités ci-dessus a été réalisée sur « Banc Gaz Chauds EMSE ». Pour cela nous avons établi un protocole de tests adéquat permettant de suivre l'influence de chaque paramètre indépendamment des autres (Figure 113). Ce protocole consiste à balayer les différentes valeurs d'un paramètre tout en fixant la valeur des autres paramètres. Les différentes valeurs des paramètres étudiés ont été choisies en fonction des capacités du banc de tests :

- *Température des gaz* : Température ambiante sans chauffage des gaz ($\approx 25^{\circ}\text{C}$) et 250°C ,
- *Composition gazeuse* : Base gazeuse d'air, d'azote, à 12% volumique d'oxygène, et 2% volumique de vapeur d'eau. Etude des gaz polluants : Monoxyde de carbone (CO), propane (C_3H_8), monoxyde d'azote (NO) et dioxyde d'azote (NO_2),
- *Température des capteurs,*
- *Débit total des gaz* : 300L/h, 600L/h et 1200L/h, ce qui correspond à des vitesses de gaz respectives d'environ 1,1m/s, 2,3m/s et 4,6m/s pour une température des gaz de 25°C (température ambiante, sans chauffage des gaz), et d'environ 2m/s, 4m/s et 8,1m/s pour une température des gaz de 250°C .

Un protocole spécifique a aussi été mis en place pour évaluer l'effet de la vapeur d'eau, pour des concentrations de 0% à 5% (Figure 114).

Après l'exposition des capteurs à certains gaz, à des températures de fonctionnement des capteurs trop faibles, les capteurs ont des temps de retour à la ligne de base trop longs. Nous avons donc introduit une impulsion en température de chauffage des capteurs de 600°C après chaque variation et/ou changement de paramètre. De plus, l'ordre

des changements de paramètres des protocoles n'est pas arbitraire, et a été choisi de façon à étudier en premier les paramètres les plus faciles à faire varier (Exemple du protocole présenté sur la Figure 113 : variation du débit, puis de la température des capteurs, puis de la nature du gaz et enfin de la température des gaz).

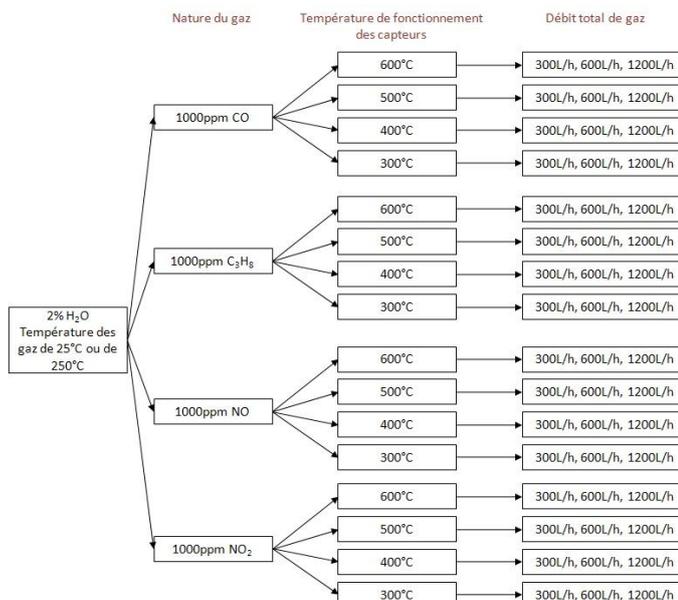


Figure 113: Protocole général des tests sur « Banc Gaz Chauds EMSE » pour l'étude de l'influence des paramètres gazeux

On peut constater d'après la Figure 113 que des tests sous NO ont été effectués. Cependant les résultats se sont avérés difficilement exploitables et ne sont donc pas présentés. Cela vient du fait de la problématique NO/NO₂ (annexe 2) déjà mentionnée au paragraphe D.I du chapitre 2.

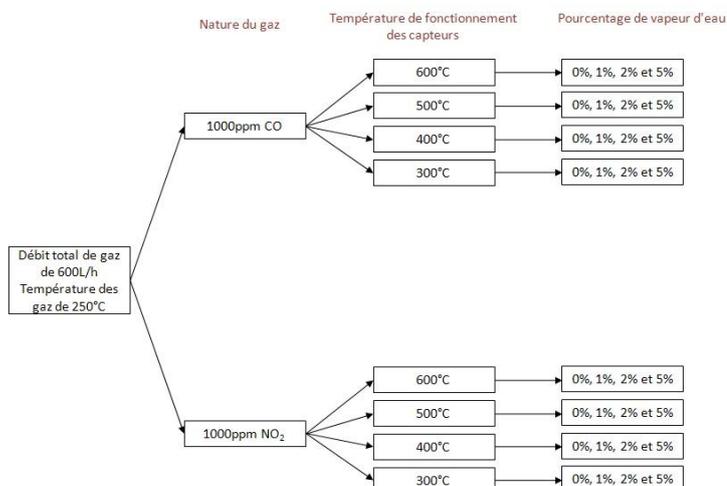


Figure 114: Protocole des tests sur « Banc Gaz Chauds EMSE » pour l'étude des variations de la quantité de vapeur d'eau sur la réponse des capteurs

C.I Effet de la concentration en vapeur d'eau

Comme on l'a vu dans le chapitre bibliographique (Chapitre 1), la vapeur d'eau joue un rôle important sur la détection des gaz par les capteurs à base de dioxyde d'étain. Nous avons étudié l'influence de la quantité de vapeur d'eau introduite dans le flux gazeux sur la réponse des capteurs sous monoxyde de carbone et sous dioxyde d'azote. Les tests effectués pour cette étude ont été réalisés sur « Banc Gaz Chauds EMSE », sous un débit total de gaz de 600L/h, à une température des gaz de 250°C, et sous différentes concentrations de vapeur d'eau (0%, 1%, 2% et 5%). La quantité moyenne de vapeur d'eau en ligne d'échappement d'un véhicule Diesel étant d'environ 5%. Nous présentons l'influence de la vapeur d'eau sur les réponses d'un seul capteur issu du tri statistique (Section A.II du chapitre 3).

Les résultats obtenus confirment le fait que la vapeur d'eau tend à augmenter la conductance des capteurs (Voir la partie CII.2.2)d) du chapitre 1 sur l'influence de la vapeur d'eau). En effet, on voit que la conductance des capteurs sous base gazeuse (Figure 115), et les conductances sous CO (Figure 116) et sous NO₂ (Figure 118) augmentent avec la concentration en vapeur d'eau. Cette dernière augmente par ailleurs les réponses relatives des capteurs sous CO (Figure 117) et sous NO₂ (Figure 119) mais ne modifie pas le profil des réponses des capteurs, c'est-à-dire ne modifie pas le comportement des capteurs sous un gaz donné en fonction de la température de fonctionnement des capteurs. Nous rappelons que pour la suite de nos travaux, la concentration de vapeur d'eau a été fixée à 2%.

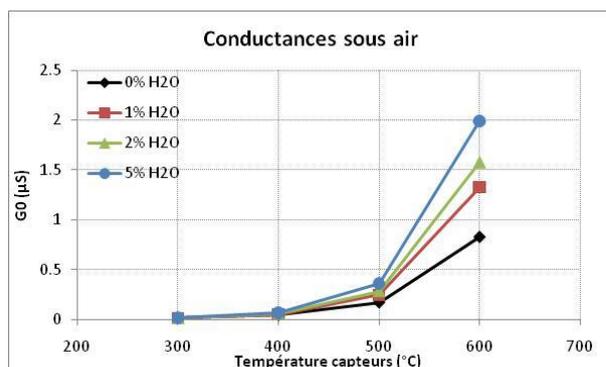


Figure 115: Conductances sous air en fonction de la température des capteurs et sous différentes concentrations de vapeur d'eau

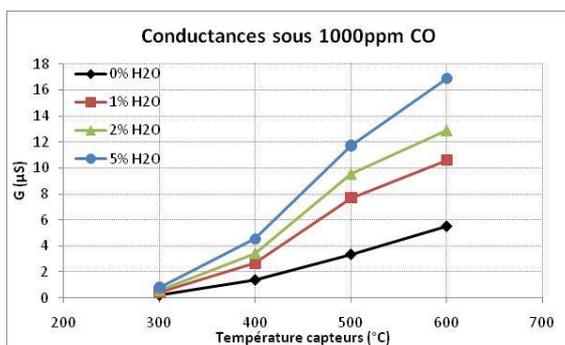


Figure 116: Conductances sous 1000ppm de CO en fonction de la température des capteurs et sous différentes concentrations de vapeur d'eau

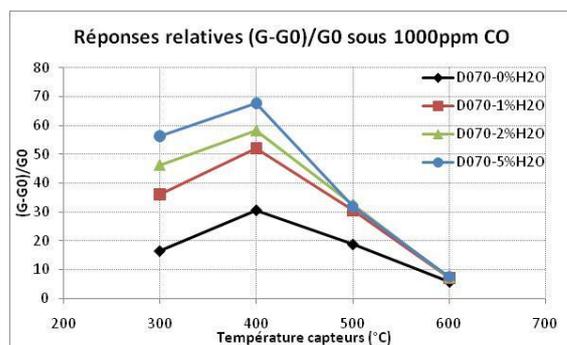


Figure 117: Réponses relatives sous 1000ppm de CO en fonction de la température des capteurs et pour différentes concentrations de vapeur d'eau

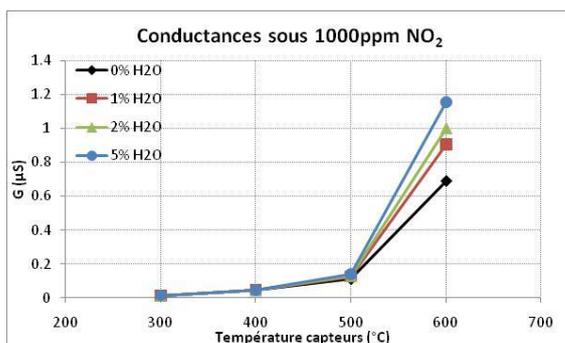


Figure 118: Conductances sous 1000ppm de NO₂ en fonction de la température des capteurs et sous différentes concentrations de vapeur d'eau

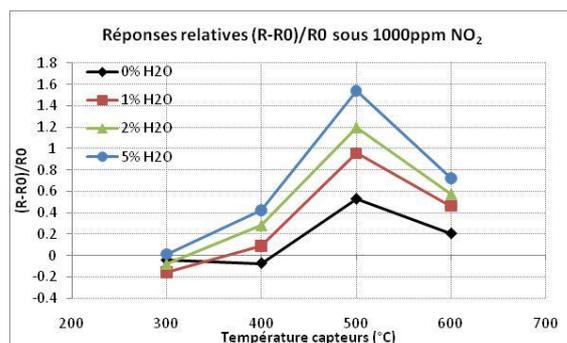


Figure 119: Réponses relatives sous 1000ppm de NO₂ en fonction de la température des capteurs et pour différentes concentrations de vapeur d'eau

C.II Vitesse des gaz : Température et débit total

C.II.1) Relation vitesse=f(Température, Débit)

La vitesse des gaz dépend à la fois du débit de gaz et de la température des gaz, qui sont deux paramètres qui varient sensiblement dans une ligne d'échappement automobile. Nous présentons ci-dessous l'étude de l'influence de ces deux paramètres. La vitesse des gaz, pour un débit total noté D et une conduite de gaz de diamètre d, est reliée à la température des gaz T_g par la relation suivante :

$$v_{\text{gaz}}(T_g) = \frac{\text{Débit total des gaz } \left(\frac{\text{m}^3}{\text{s}}\right)}{\text{Surface de passage des gaz } (\text{m}^2)} \times \frac{\text{Température des gaz } (^\circ\text{C}) + 273}{273} = \frac{D}{\pi \left(\frac{d}{2}\right)^2} \times \frac{T_g + T_0}{T_0}$$

Le Tableau 11 donne les vitesses des gaz calculées en fonction du débit total des gaz et de la température des gaz, dans le cas du « Banc Gaz Chauds EMSE » dont le diamètre de la conduite de gaz est de 10mm.

Température des gaz	25°C	250°C
Débit Total des gaz		
300L/h	v≈1,16m/s	v≈2,03m/s
600L/h	v≈2,32m/s	v≈4,06m/s
1200L/h	v≈4,63m/s	v≈8,13m/s

Tableau 11: Valeurs approximatives des vitesses des gaz calculées en fonction du débit total des gaz et de la température des gaz

Les vitesses des gaz données dans le Tableau 11 ne tiennent pas compte du capot de protection des capteurs (voir paragraphe A.IV du chapitre 2). Ainsi les vitesses calculées correspondent aux vitesses des gaz dans l'enceinte de tests et non aux vitesses à proximité même des capteurs que nous ne sommes pas capables de calculer du fait de la géométrie du capot de protection. L'étude et l'optimisation des écoulements de gaz à proximité des capteurs, ainsi que le développement d'un capot de protection performant devront être envisagées pour une production industrielle de nos capteurs.

Pour cette étude de l'influence de la vitesse et de la température des gaz sur les réponses électriques des capteurs, nous nous intéressons à la conductance sous base gazeuse d'une part, aux conductances sous les gaz CO, C₃H₈ et NO₂ d'autre part, et enfin aux réponses relatives sous ces trois gaz. Les résultats présentés sont des moyennes calculées à partir des résultats de cinq capteurs issus du tri statistique, pour une température de fonctionnement des capteurs donnée (600°C). Nous indiquons sur les courbes les incertitudes à 95% de ces moyennes (annexe 3) en supposant une distribution normale des erreurs.

C.II.2) Résultats

Afin de mieux nous rendre compte des effets du débit total des gaz et de la température des gaz, nous avons effectué une régression linéaire multivariées (annexe 3) des réponses des capteurs sous base gazeuse et sous gaz cibles. Les réponses des capteurs sont ainsi modélisées par une équation du type :

$$REP = k_T \times T + k_D \times D + b$$

Avec	
REP	La réponse des capteurs qui est soit la conductance G , soit la réponse relative $(G-G_0)/G_0$ pour un gaz réducteur ou $(R-R_0)/R_0$ pour un gaz oxydant
T et D	Respectivement la température des gaz et le débit total des gaz
k_T et k_D	Les coefficients propres aux deux variables respectives T et D
b	Une constante

Nous présentons les résultats pour une température de fonctionnement des capteurs de 600°C. La conductance des capteurs sous base gazeuse (Air et azote à 12% volumique d'O₂ et 2% H₂O) diminue avec l'augmentation du débit total des gaz et augmente avec la température des gaz (Figure 120). Les écarts-types obtenus sur les coefficients k_T et k_D montrent que la température des gaz a un effet négligeable d'augmentation de la conductance sous base alors que le débit total des gaz a un effet non négligeable qui tend au contraire à la diminuer (Tableau 12).

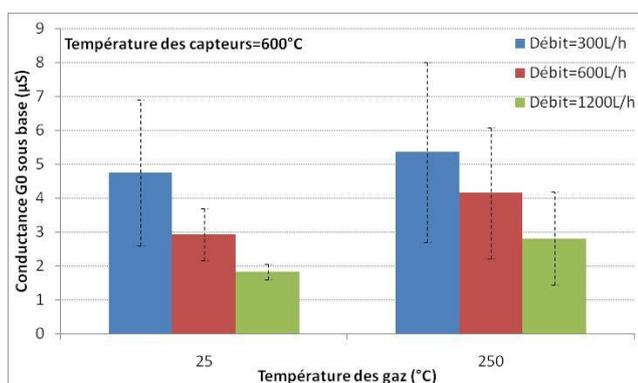


Figure 120: Conductances sous base gazeuse en fonction de la température des gaz, et pour les différents débits totaux de gaz

Concernant les réponses relatives des capteurs au monoxyde de carbone et au propane, le constat est légèrement différent. En effet, dans le cas du CO (Figure 121), on observe une augmentation de la réponse relative des capteurs avec l'augmentation du débit total de gaz, et ce de façon plus prononcée aux basses températures des gaz (25°C). Une régression linéaire multivariées nous permet de déterminer les valeurs et les écarts-types des coefficients k_T et k_D (Tableau 12). Les résultats nous montrent que la température des gaz a encore une fois un effet négligeable sur la réponse relative sous CO, et que le débit total des gaz a lui un effet non négligeable qui tend à augmenter la réponse relative.

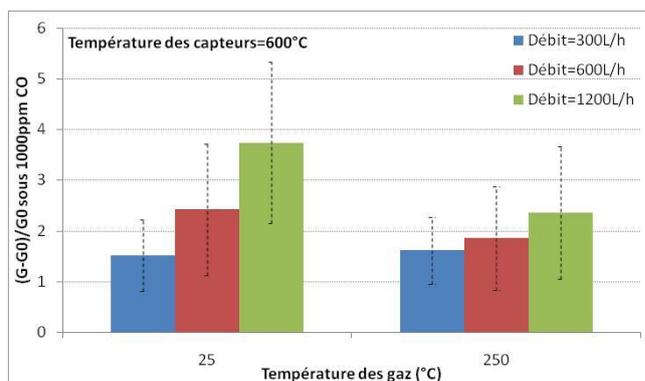


Figure 121: Réponses relatives sous 1000ppm CO en fonction de la température des gaz, et pour les différents débits totaux de gaz

La réponse relative des capteurs sous propane (Figure 122) ne semble pas être influencée par la température des gaz, et on constate une légère évolution en fonction du débit total des gaz. Ceci est confirmé par les valeurs des coefficients k_T et k_D , et de leurs écarts-types (Tableau 12).

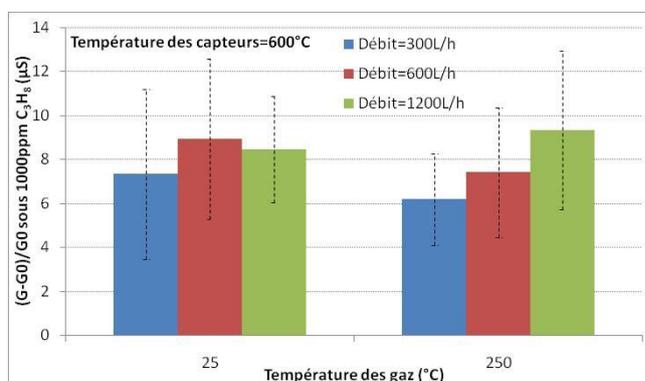


Figure 122: Réponses relatives sous 1000ppm C₃H₈ en fonction de la température des gaz, et pour les différents débits totaux de gaz

L'interprétation des résultats sous dioxyde d'azote (NO₂) (Figure 123) est plus complexe du fait que le NO₂ est généré à partir du monoxyde d'azote et de l'oxygène et donc que la thermodynamique et la cinétique ont un rôle important sur la réponse des capteurs (annexe 2). On constate que la réponse relative des capteurs augmente fortement en fonction du débit total des gaz aux basses températures des gaz (25°C), et qu'aux plus hautes températures des gaz (250°C), le débit de gaz n'a pas d'effet significatif. Cette fois-ci, une régression linéaire multivariées sur la réponse relative sous NO₂ montre que la température des gaz et le débit total des gaz ont tous deux une influence non négligeable, confirmant ainsi les observations faites à partir de la Figure 123 (Tableau 12).

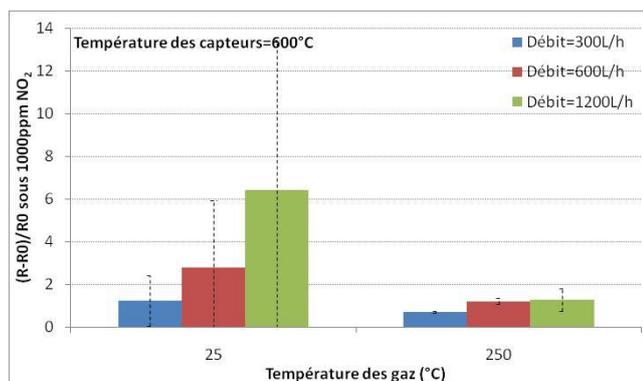


Figure 123: Réponses relatives sous 1000ppm NO₂ en fonction de la température des gaz, et pour les différents débits totaux de gaz

		C ₃ H ₈	CO	NO ₂
Influence du débit	K _D	0,0022	0,0016	0,0032
	Incertitude	±0,0015	±0,00056	±0,0016
Influence de la température des gaz	K _T	-0,0027	-0,0027	-0,011
	Incertitude	±0,005	±0,0019	±0,0053

Tableau 12: Valeurs des coefficients K_D et K_T obtenus par régression multivariées et traduisant l'effet du débit total des gaz et celui de la température des gaz sur la réponse relative des capteurs au CO, au C₃H₈ et au NO₂, pour une température de fonctionnement des capteurs de 600°C

C.II.3) Conclusion

L'effet de la température des gaz et du débit total des gaz sur les réponses des capteurs est difficile à mettre en évidence malgré les tests statistiques. On constate cependant que la température des gaz a très peu d'effet sur la réponse des capteurs, mais que le débit total des gaz tend à diminuer la conductance sous base gazeuse et à augmenter les réponses relatives sous gaz. Cet effet de l'augmentation du débit total des gaz peut être expliqué par l'apport d'une quantité plus importante de gaz pouvant être consommée par les capteurs, les bas débits entraînant une consommation limitée des gaz.

C.III Température des capteurs

Les tests effectués pour cette étude ont été réalisés sur « Banc Gaz Chauds EMSE », sous trois débits totaux de gaz différents (300L/h, 600L/h et 1200L/h), à une température des gaz de 250°C, et avec un taux d'humidité (vapeur d'eau) de 2% en volume. Les résultats sont une moyenne des réponses de 10 capteurs du lot issu du tri statistique. Cette étude nous permet de donner le profil de réponse des capteurs sous chacun des gaz CO, C₃H₈ et NO₂ en fonction de leur température de fonctionnement dans la gamme 300-600°C.

C.III.1) Réponses sous base gazeuse

La conductance sous base gazeuse (air et azote à 12% en volume d'oxygène et 2% de vapeur d'eau) (Figure 124) augmente avec la température des capteurs sur la gamme des températures étudiées [300-600°C]. Nous pouvons également remarquer que ces résultats confirment la tendance de la conductance sous base gazeuse à diminuer sous l'effet de l'augmentation du débit total.

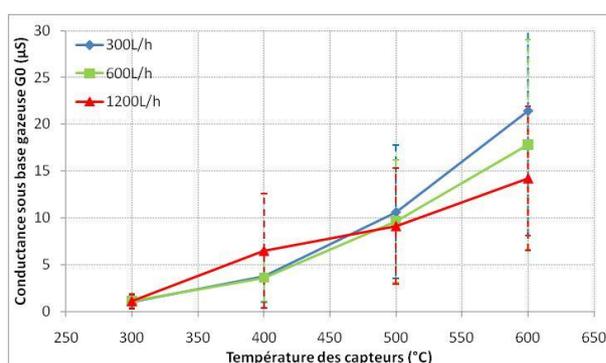


Figure 124: Conductances sous base gazeuse des capteurs en fonction de la température des capteurs et pour différents débits totaux de gaz

C.III.2) Réponses sous monoxyde de carbone CO

La conductance des capteurs sous monoxyde de carbone augmente avec la température des capteurs (Figure 125) proportionnellement à celle sous base gazeuse, ce qui entraîne que la réponse relative sous CO est pratiquement constante sur la gamme [300-600°C].

On vérifie l'influence du débit sur la conductance des capteurs en fonction de la température de fonctionnement des capteurs. En effet, l'augmentation du débit total des gaz tend à diminuer la conductance des capteurs. De plus, les résultats montrent, comme ceux illustrés sur la Figure 121, que la variation du débit total a un faible impact sur la réponse relative des capteurs sous CO, pour une température de fonctionnement des capteurs de 600°C.

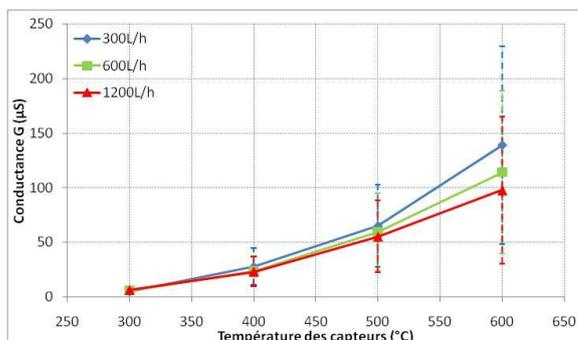


Figure 125: Conductances sous 1000ppm de monoxyde de carbone en fonction de la température des capteurs et pour différents débits totaux de gaz.

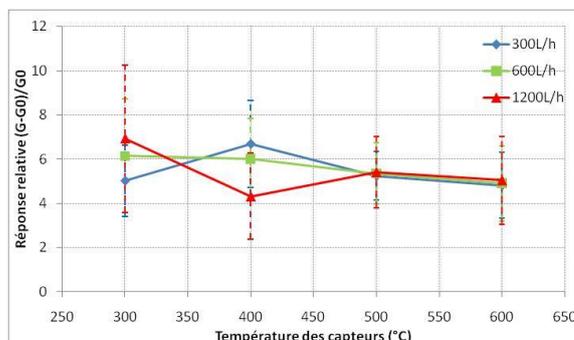


Figure 126: Réponses relatives sous 1000ppm de monoxyde de carbone en fonction de la température des capteurs et pour différents débits totaux de gaz.

Le monoxyde de carbone présent dans une base gazeuse d'air et d'azote ne présente pas de pic de sensibilité caractéristique en fonction de la température de fonctionnement des capteurs. Cependant, il semble que le fonctionnement des capteurs à une température élevée (600°C), et pour une température des gaz de 250°C, permet d'éviter les variations de la réponse relative causées par des variations du débit de gaz.

C.III.3) Réponses sous propane C₃H₈

L'augmentation de la conductance sous propane (Figure 127) en fonction de la température de travail est beaucoup plus prononcée que celle sous base gazeuse, particulièrement à partir de 400°C. Cette forte croissance de la conductance sous C₃H₈ en fonction de la température entraîne un maximum de la réponse relative aux températures élevées (Figure 128) sur la gamme étudiée [300°C-600°C].

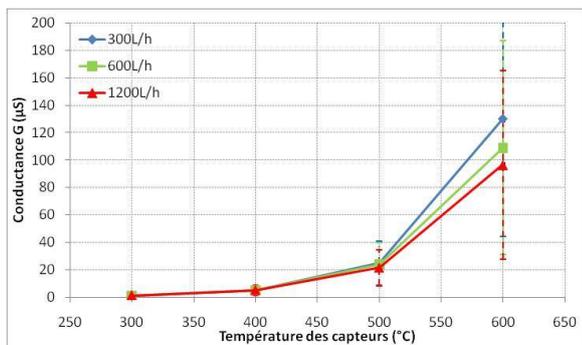


Figure 127: Conductances sous 1000ppm de propane en fonction de la température des capteurs et pour différents débits totaux de gaz

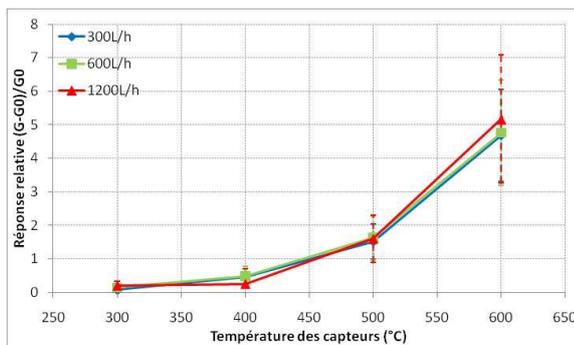


Figure 128: Réponses relatives sous 1000ppm de propane en fonction de la température des capteurs et pour différents débits totaux de gaz

Le propane, en tant qu'hydrocarbure, peut donc être détecté préférentiellement à haute température (600°C). Il apparaît tout de même, d'après la Figure 128 et la Figure 122, que la conductance, et à moindre mesure la réponse relative sous CO, sont influencées par les variations du débit total des gaz.

C.III.4) Réponses sous dioxyde d'azote NO₂

Le comportement oxydant du dioxyde d'azote envers le matériau sensible de dioxyde d'étain entraîne la diminution de la conductance des capteurs par rapport à celle sous base gazeuse. La conductance sous dioxyde d'azote (Figure 129) évolue peu sur la plage [300-500°C], et augmente de façon plus significative à partir d'une température de fonctionnement des capteurs de 500°C. La réponse des capteurs sous dioxyde d'azote se caractérise donc par une plus grande réponse relative à des températures de fonctionnement des capteurs intermédiaires (400°C-500°C). On constate également une forte augmentation de la réponse relative des capteurs lorsque l'on augmente le débit total des gaz (Figure 130), ce qui peut s'expliquer par de mauvaises conditions cinétiques pour la transformation du NO en NO₂. Ainsi, nous pouvons penser que les fortes variations de la réponse relative en fonction du débit total sont la conséquence de différentes concentrations de NO₂ présentes dans le flux principale des gaz.

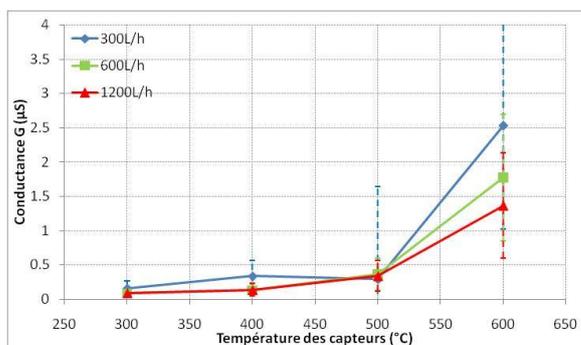


Figure 129: Conductances sous 1000ppm de dioxyde d'azote en fonction de la température des capteurs et pour différents débits totaux de gaz

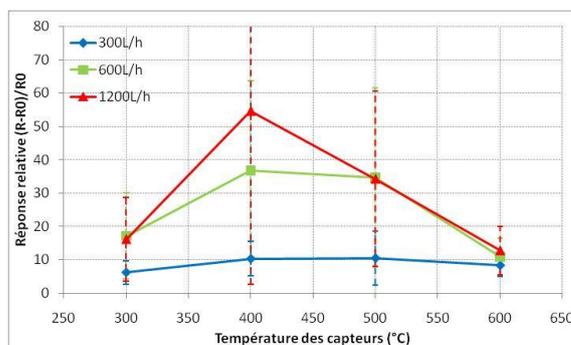


Figure 130: Réponses relatives sous 1000ppm de dioxyde d'azote en fonction de la température des capteurs et pour différents débits totaux de gaz

C.III.5) Conclusion

En vue d'une détection sélective des gaz (CO , C_3H_8 ou NO_2) en fonction de la température des capteurs, sur la plage $[300^\circ\text{C}-600^\circ\text{C}]$, les résultats montrent qu'il est possible de détecter préférentiellement le propane et le dioxyde d'azote respectivement à haute température (600°C) et à une température intermédiaire ($400^\circ\text{C}-500^\circ\text{C}$). Le monoxyde de carbone, pour sa part, entraîne une réponse relative quasi constante sur la gamme $[300-600^\circ\text{C}]$, et la température de détection du CO dépendra de la stratégie adoptée par rapport aux autres gaz.

Le débit total des gaz a peu d'effet sur la réponse relative des capteurs sous CO et C_3H_8 , mais les résultats sous NO_2 ont montré qu'il engendre des variations de réponse relative qui sont probablement dues à la cinétique de formation du NO_2 dans notre banc de tests.

D \ Etude du temps de réponse des capteurs

Une caractéristique importante pour la détection de gaz en conditions variables d'une ligne d'échappement automobile est le temps de réponse des capteurs aux changements de concentrations, ainsi que leur temps de récupération, c'est-à-dire le temps que les capteurs mettent pour retrouver une réponse indépendante du ou des gaz ayant interagi(s) avec lui (65).

Les tests « Dynamiques », permettant l'étude du temps de réponse et du temps de récupération des capteurs sous un gaz cible donné, ont été effectués sur « Banc Gaz

Synthétique Renault » à une température des gaz de 450°C. Les tests ont consisté à mesurer la réponse stabilisée ($\approx 60s$) des capteurs sous la « base gazeuse » (Point « pauvre ») de référence, puis celle sous le gaz cible dilué dans la « base gazeuse » (Point « riche »), avant de réaliser les tests dynamiques, à une fréquence de 0,025Hz, sous le gaz donné.

D.I Réponses dynamiques sous monoxyde de carbone (CO)

L'étude du temps de réponse des capteurs et de leur temps de récupération sous monoxyde de carbone (CO) a été effectuée sous la « Base Gazeuse » de référence suivante : $12\% O_2 + 5,65\% CO_2 + 5,28\% H_2O + 239ppm NO + 2000ppm C_3H_8$

La température de fonctionnement du capteur testé a été fixée à 600°C. Les valeurs stabilisées de la conductance sous « Base gazeuse » et sous gaz cible dilué dans la « base gazeuse » du capteur testé sont données par le Tableau 13.

	Conductance du capteur
Point "pauvre" (Sans CO)	100,2 μ S
Point "riche" (Avec CO)	234,54 μ S

Tableau 13: Conductances stabilisées du capteur sous « Base Gazeuse » (point « pauvre ») et sous l'influence de 1000ppm CO introduit dans la « Base Gazeuse » (Point « riche »)

La Figure 131, représentant la réponse dynamique du capteur sous 1000ppm de CO, montre que le capteur répond de façon évidente aux différentes injections de CO malgré la présence d'une quantité importante de propane, qui est un gaz réducteur au même titre que le CO. Il ressort de ces résultats que le monoxyde de carbone réagit très vite avec le SnO₂, aussi bien en termes d'adsorption que de désorption. A partir de la Figure 132, qui représente un créneau issu de la courbe de la Figure 131, on peut estimer le temps de réponse sous CO ainsi que le temps de retour à la conductance sous « Base Gazeuse » :

→ Temps de réponse à 90% de la valeur nominale estimé à environ 1 seconde,

→ Temps de récupération à 90% d'environ 1 seconde.

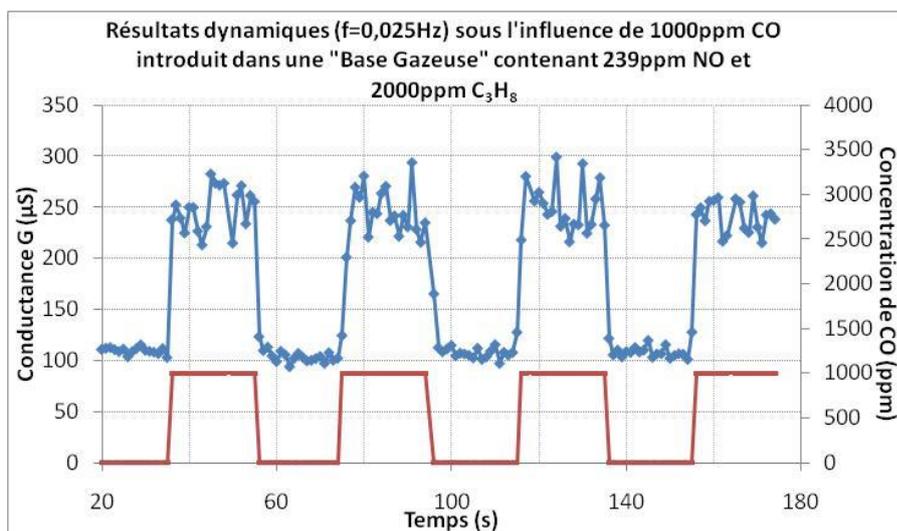


Figure 131: Réponses dynamiques du capteur sous l'introduction de 1000ppm CO dans une "Base "Gazeuse" contenant 239ppm NO et 2000ppm C₃H₈ à une fréquence de 0,025Hz

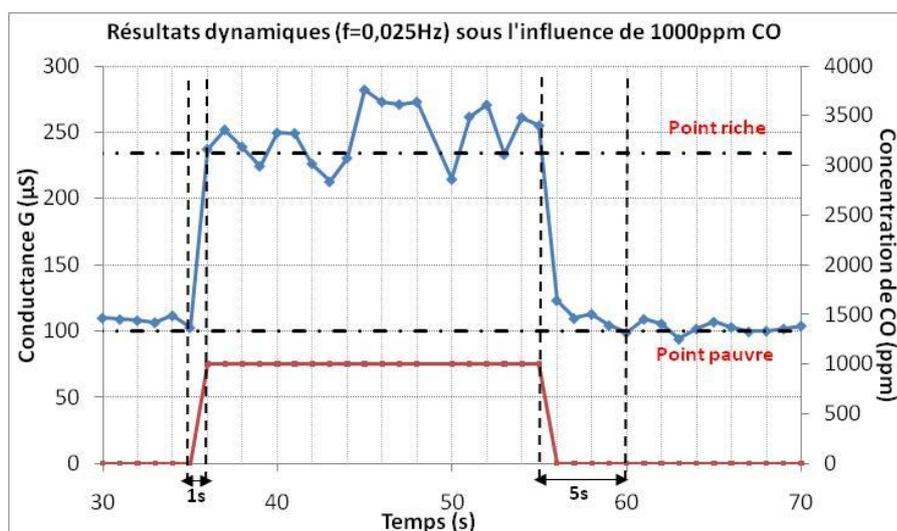


Figure 132: Créneau de la réponse dynamique sous 1000ppm CO - Evaluation des temps de réponse et de récupération

D.II Réponses dynamiques sous dioxyde d'azote (NO₂)

L'étude dynamique sous dioxyde d'azote (NO₂) a été effectuée sous la « Base Gazeuse » suivante : 12% O₂+5,65% CO₂+5,28% H₂O+1000ppm CO+2000ppm C₃H₈

La présence de gaz réducteurs (CO et C₃H₈) dans la "Base Gazeuse" nous permet de savoir si le capteur est capable de donner une réponse à la présence de NO₂ en milieu très réducteur.

La température de fonctionnement du capteur testé a été fixée à 450°C du fait des résultats précédents qui ont montré une meilleure sensibilité des capteurs au NO₂ pour des températures de 400-500°C.

Les valeurs stabilisées de la conductance sous « Base Gazeuse » et sous gaz cible dilué dans la « Base Gazeuse » sont données par le Tableau 14.

	Conductance du capteur
Point "pauvre" (Sans NO ₂)	51,8μS
Point "riche" (Avec NO ₂)	0,85μS

Tableau 14: Conductances stabilisées du capteur sous « Base Gazeuse » (Point pauvre) et sous l'influence de 230ppm NO₂ introduit dans la « Base Gazeuse » (Point riche)

On observe, d'après la Figure 133, que le capteur répond aux différentes injections de NO₂ pour atteindre une valeur de conductance très faible, malgré la présence d'une quantité non négligeable de gaz réducteurs (CO et C₃H₈). Le capteur réagit très rapidement à la présence de NO₂ (gaz oxydant), mais il met beaucoup plus de temps pour revenir à sa valeur de conductance sous base. Cela démontre qu'il est difficile de consommer les ions oxygène apportés par le NO₂, malgré la présence continue d'une quantité importante de gaz réducteurs susceptibles de réduire le SnO₂. La Figure 134 montre que le capteur répond rapidement (<1s) à la présence de NO₂ (230ppm) mais que le retour à sa valeur de conductance sous « Base Gazeuse » est assez long (>20s).

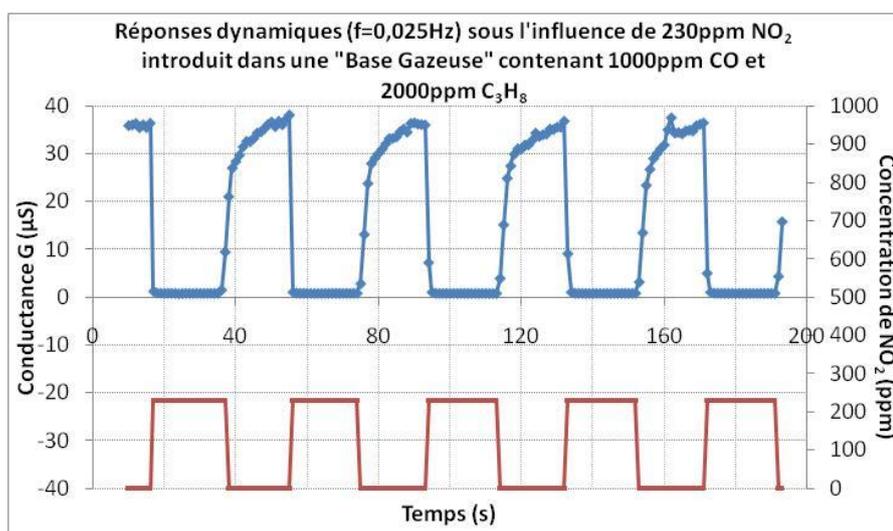


Figure 133: Réponses dynamiques du capteur sous l'introduction de 230ppm NO₂ dans une "Base "Gazeuse" contenant 1000ppm CO et 2000ppm C₃H₈ à une fréquence de 0,025Hz

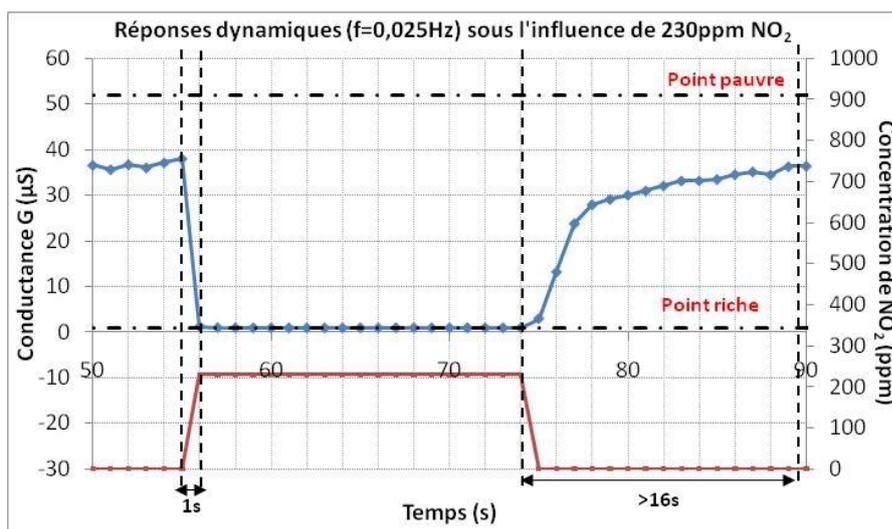


Figure 134: Créneau de la réponse dynamique sous 230ppm NO₂ - Evaluation des temps de réponse et de récupération

Nos capteurs résistifs de gaz à base de SnO₂ sont donc capables de réagir relativement vite à la présence soudaine de gaz cible (CO, NO₂) dans un mélange complexe de gaz que l'on peut considérer comme proche de celui d'une ligne d'échappement automobile. Concernant le temps de récupération des capteurs, les résultats ont montré, d'une part, que les capteurs retrouvent leur conductance initiale assez rapidement (<5s) après exposition au monoxyde de carbone, et d'autre part, que le retour sous base après interaction avec un gaz oxydant tel que NO₂ est long.

E \ Influence des couches catalytiques

E.I Présentation

Les capteurs de gaz semi-conducteurs à base d'oxyde métallique de dioxyde d'étain (SnO₂) sont connus pour être sensibles à de nombreux gaz, et par conséquent sont peu sélectifs. Une première solution à ce manque de sélectivité, comme on l'a vu en section C.III du chapitre 3, est de jouer sur la température de fonctionnement des capteurs. Cependant, quelques études et développements de capteurs de gaz (toutes technologies confondues) montrent que l'utilisation d'un filtre catalytique peut permettre d'éliminer l'influence d'un gaz sur l'élément sensible et de privilégier celle d'autres gaz. Les

matériaux utilisés sont généralement des métaux nobles, tels que le platine (59), le palladium (57), ou le rhodium, qui sont les matériaux également utilisés par les catalyseurs trois voies et d'oxydation de dépollution des lignes d'échappement automobiles (66). Le platine est particulièrement étudié pour la détection sélective des oxydes d'azote (NO et NO₂) en ligne d'échappement automobile (67) (68). En effet, les filtres catalytiques à base de platine, ont la particularité de favoriser l'oxydation du CO en CO₂ à plus basse température, et d'établir l'équilibre thermodynamique de la réaction : $2NO + O_2 \leftrightarrow 2NO_2$. Cela a pour conséquence d'éliminer la réponse du capteur au CO, d'une part, et d'autre part d'entraîner une réponse similaire du capteur envers une même concentration de NO et de NO₂. Du fait que la couche catalytique établit l'équilibre thermodynamique entre NO et NO₂ (annexe 2) pour une température donnée des capteurs et a fortiori de la couche catalytique, la réponse du capteur sera la même pour une concentration initiale de Xppm NO ou de Xppm NO₂.

Pour notre étude, nous avons utilisé un filtre catalytique à base de platine. Ce filtre a été développé dans le cadre d'un autre travail de thèse au département MICC de l'Ecole des Mines de St-Etienne. Nous avons pu le tester pour notre étude. Néanmoins, pour des raisons de confidentialité, nous ne donnerons pas d'informations détaillées sur l'élaboration de celui-ci. Il est déposé par sérigraphie sur l'élément sensible SnO₂, sans la présence de couche protectrice, et est recuit à une température de 850°C pendant une heure.

E.II Etude sur « Banc Gaz Chauds EMSE »

Pour évaluer l'efficacité de ce filtre, nous avons effectué des tests sur le « Banc Gaz Chauds EMSE » dont les résultats ont été comparés à ceux des capteurs sans filtre catalytique. Les tests ont été effectués à une température des gaz de 250°C et à un débit total des gaz de 600L/h.

Les conductances sous base gazeuse et sous propane (C₃H₈) des capteurs munis d'un filtre catalytique (Figure 135) sont peu différentes de celles des capteurs sans filtre. Cependant, le filtre catalytique favorise la réaction du propane aux basses températures des capteurs, ce qui entraîne un maximum de la réponse relative (Figure 136) aux basses températures de fonctionnement (400°C), contrairement aux capteurs sans filtre actif pour lesquels le maximum de la réponse relative est atteint aux températures les plus élevées sur

la gamme [400-700°C]. Ce décalage du maximum de réponse relative sous propane vers les basses températures peut s'expliquer par l'effet catalytique de la couche qui favoriserait la décomposition du C_3H_8 en sous produits à des températures plus basses. Une étude focalisée sur la décomposition en sous produits du propane en fonction de la température des capteurs permettrait de conclure de façon plus catégorique sur la cause du décalage.

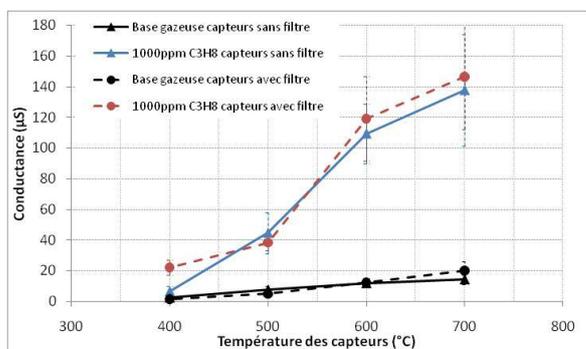


Figure 135: Conductance sous base gazeuse et sous 1000ppm de propane des capteurs sans et avec filtre catalytique, en fonction de leur température de fonctionnement

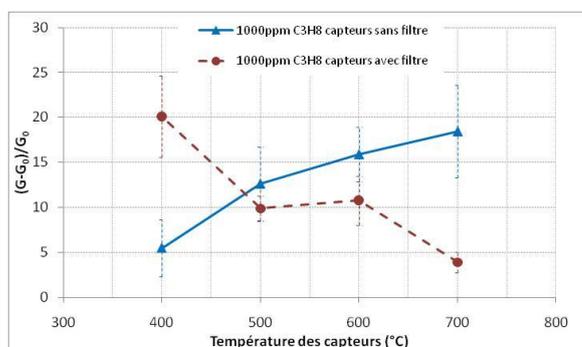


Figure 136: Réponses relatives sous 1000ppm C_3H_8 des capteurs sans et avec filtre catalytique, en fonction de leur température de fonctionnement

Les résultats obtenus sous monoxyde de carbone (Figure 137 et Figure 138) confirment le fait que la couche sensible de SnO_2 , surmontée du filtre catalytique, ne répond pas à la présence de CO, et donc que la couche catalytique joue bien son rôle de catalyseur envers la réaction d'oxydation du CO. Ainsi, les capteurs munis d'un filtre catalytique ne présentent aucune sensibilité au CO, quelle que soit la température de fonctionnement des capteurs (Figure 138).

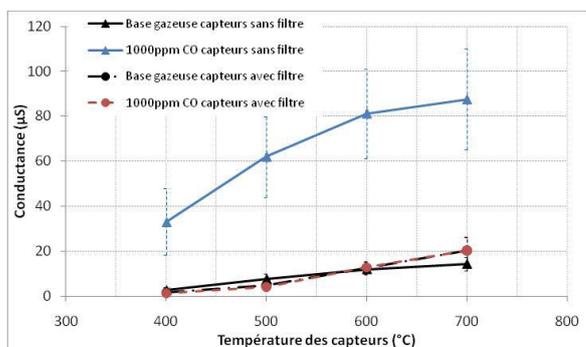


Figure 137: Conductance sous base gazeuse et sous 1000ppm de monoxyde de carbone des capteurs sans et avec filtre catalytique, en fonction de leur température de fonctionnement

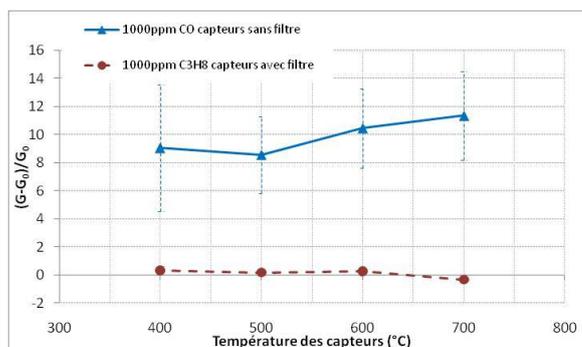


Figure 138: Réponses relatives sous 1000ppm CO des capteurs sans et avec filtre catalytique, en fonction de leur température de fonctionnement

On a vu que la couche catalytique de platine a la faculté d'établir l'équilibre thermodynamique entre NO, NO₂ et l'oxygène : $2NO + O_2 \leftrightarrow 2NO_2$. La température de la couche catalytique (via le chauffage du capteur) conditionne le ratio NO/NO₂ du fait de l'équilibre thermodynamique (annexe 2). De ce fait, la réponse du capteur, par exemple, à 500ppm de NO, sera théoriquement la même que celle sous 500ppm de NO₂, du fait que la couche catalytique favorise l'équilibre thermodynamique entre ces deux espèces, à une température donnée. En effet, aux vues de la conductance sous NO₂ (Figure 139) et de celle sous NO (Figure 141), les capteurs munis d'un filtre catalytique de platine semblent répondre de façon identique à ces deux gaz, confirmant ainsi l'utilité d'un filtre en platine pour la détection des NOx en ligne d'échappement automobile. La réponse relative sous NO, représentée sur la Figure 142 pour les capteurs sans et avec filtre catalytique, montre bien que le filtre tend à donner une réponse similaire pour une concentration initiale de 1000ppm de NO à celle donnée pour une concentration initiale de 1000ppm de NO₂ (Figure 140). On constate que la valeur du point sous NO à 400°C de la Figure 142 est plus faible que celui sous NO₂ de la Figure 140, ce qui peut provenir soit d'une diminution de la performance du filtre catalytique du fait d'une température trop basse, soit d'une grande incertitude liée aux très fortes impédances du capteur sous gaz oxydant à basse température, lors des tests sur « Banc Gaz Chauds EMSE ».

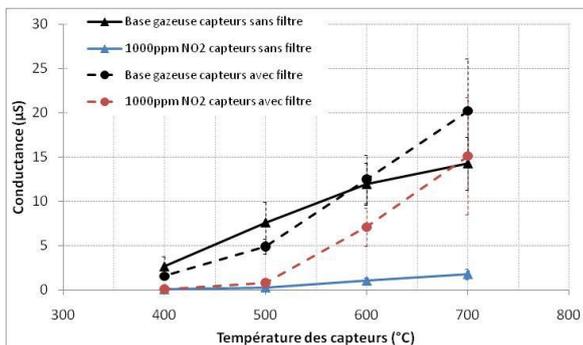


Figure 139: Conductance sous base gazeuse et sous 1000ppm de dioxyde d'azote des capteurs sans et avec filtre catalytique, en fonction de leur température de fonctionnement

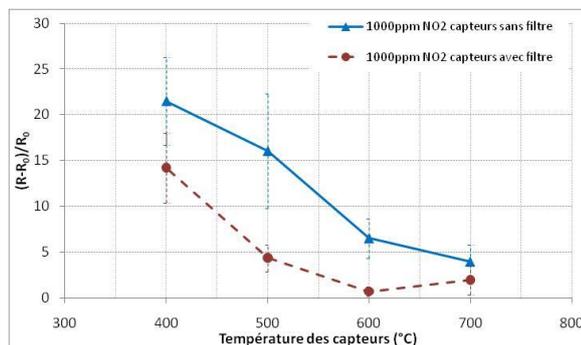


Figure 140: Réponses relatives sous 1000ppm NO₂ des capteurs sans et avec filtre catalytique, en fonction de leur température de fonctionnement

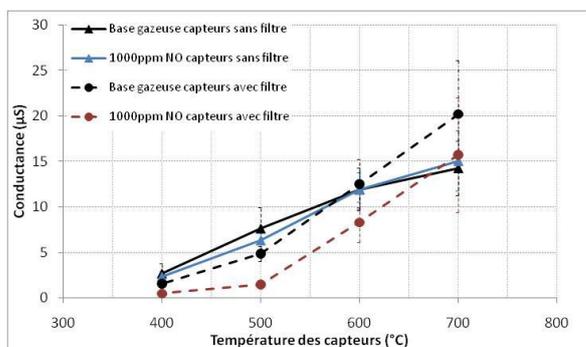


Figure 141: Conductances sous base gazeuse et sous 1000ppm de monoxyde d'azote des capteurs sans et avec filtre catalytique, en fonction de leur température de fonctionnement

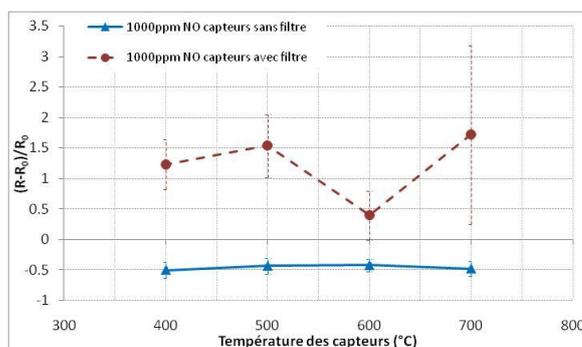


Figure 142: Réponses relatives sous 1000ppm NO des capteurs sans et avec filtre catalytique, en fonction de leur température de fonctionnement

Comme cela est observé sur la Figure 144, les capteurs avec un filtre catalytique ont des profils de réponses à certains gaz (C_3H_8 et CO), en fonction de la température de fonctionnement des capteurs, qui sont différents de ceux des capteurs sans filtre (Figure 143). Nous pouvons donc envisager en perspective de ce travail de thèse, d'approfondir la complémentarité des capteurs avec et sans filtre catalytique en vue de déterminer quantitativement la concentration des gaz en ligne d'échappement automobile par une stratégie de dualité des capteurs avec filtre catalytique et des capteurs sans.

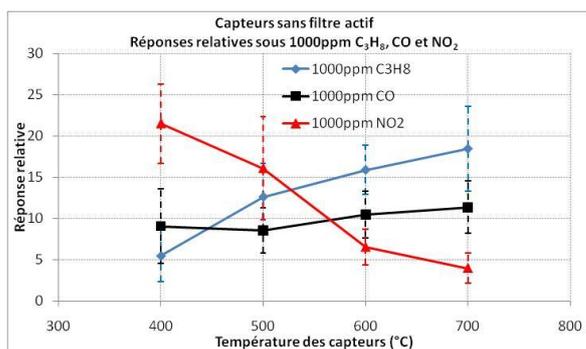


Figure 143: Réponses relatives des capteurs SnO_2 sans filtre catalytique sous 1000ppm C_3H_8 , 1000ppm CO et 1000ppm NO_2 – Résultats obtenus sur « Banc Gaz Chauds » à une température des gaz de $250^\circ C$ et un débit de gaz de 1200L/h

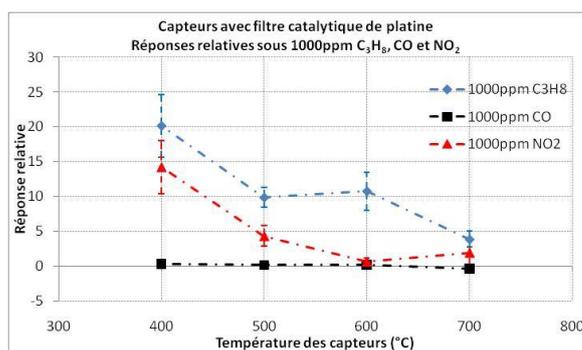


Figure 144: Réponses relatives des capteurs SnO_2 avec filtre catalytique de platine : $(G-G_0)/G_0$ sous 1000ppm C_3H_8 et CO , et $(R-R_0)/R_0$ sous 1000ppm NO_2 , en fonction de la température du capteur

F \ Etude du vieillissement en laboratoire des capteurs

Pour cette étude du vieillissement des capteurs, nous avons sélectionné un lot de capteurs placés sur un dispositif permettant de les maintenir en température. Ainsi, nous avons laissé vieillir les capteurs à une température de fonctionnement d'environ 600°C dans l'air ambiant du laboratoire (Figure 145). Les capteurs ont été testés périodiquement sur le « Banc Auto » du laboratoire MICC, que nous avons présenté au paragraphe B.I.2) du chapitre 2, afin d'observer l'évolution dans le temps du signal délivré par les capteurs.



Figure 145: Dispositif de vieillissement des capteurs permettant de maintenir les capteurs à une température de fonctionnement désirée

Nous avons effectué l'étude du vieillissement sur certains capteurs issus du lot de capteurs sélectionné par le tri présenté au paragraphe A.II. Les capteurs ont été mis en vieillissement à partir du 10 février 2010 et jusqu'au 10 septembre 2010, ce qui représente un vieillissement d'une durée d'environ 5000 heures. Ce temps de vieillissement est représentatif de la durée de fonctionnement d'une voiture à moteur thermique (environ 3000 heures en moyenne). Les capteurs testés et les dates des tests sur « Banc Auto » sont récapitulés dans le Tableau 15.

	Caractéristiques capteurs	Dates de tests sur « Banc Auto »
Capteur 2.7	Capteur sans couche protectrice $R_0 (20^\circ\text{C})=7,56\Omega$	10/02/2010 = 0 heure 01/03/2010 = 430 heures 07/06/2010 = 3100 heures 09/09/2010 = 5040 heures
Capteur 9.10	Capteur avec couche protectrice $R_0 (20^\circ\text{C})=7,01\Omega$	11/02/2010 = 0 heure 09/06/2010 = 3150 heures 13/09/2010 = 5140 heures

Tableau 15: Capteurs mis en vieillissement à 600°C et testés sur "Banc Auto"

Les résultats de ces deux capteurs sont présentés sur la Figure 146 sous monoxyde de carbone (CO) et sur la Figure 147 sous méthane (CH₄). Nous étudions les évolutions de la conductance sous air, de la conductance sous gaz cible et de la réponse relative associée.

En admettant que les tests réalisés sur « Banc Auto » sont répétables, les effets observés sont attribuables au vieillissement des capteurs. Ainsi, on voit, bien que les conductances sous air et sous gaz cible (CO ou CH₄) n'évoluent pas de la même façon suivant le capteur, que le vieillissement des capteurs se caractérise par une diminution de la réponse relative sous gaz cible. La diminution de la réponse relative des capteurs permet de supposer que le fonctionnement prolongé des capteurs à une température de 600°C dégrade leur affinité avec les gaz cibles. Cette mauvaise sensibilité aux gaz peut aussi être due au fait que les tests sur « Banc Auto » sont réalisés sous un débit d'air sec. En effet, on a vu que l'humidité a un effet important sur la conductance des capteurs et que son absence limite l'interaction des gaz avec la surface du SnO₂. Le fonctionnement continu à haute température et des tests réalisés sans la présence d'humidité ont probablement limité le nombre de sites d'adsorption apportés par la vapeur d'eau en surface du SnO₂. Nos capteurs SnO₂ sont capables de fonctionner en conditions difficiles (600°C sous air sec) pendant un temps relativement long (>3000 heures).

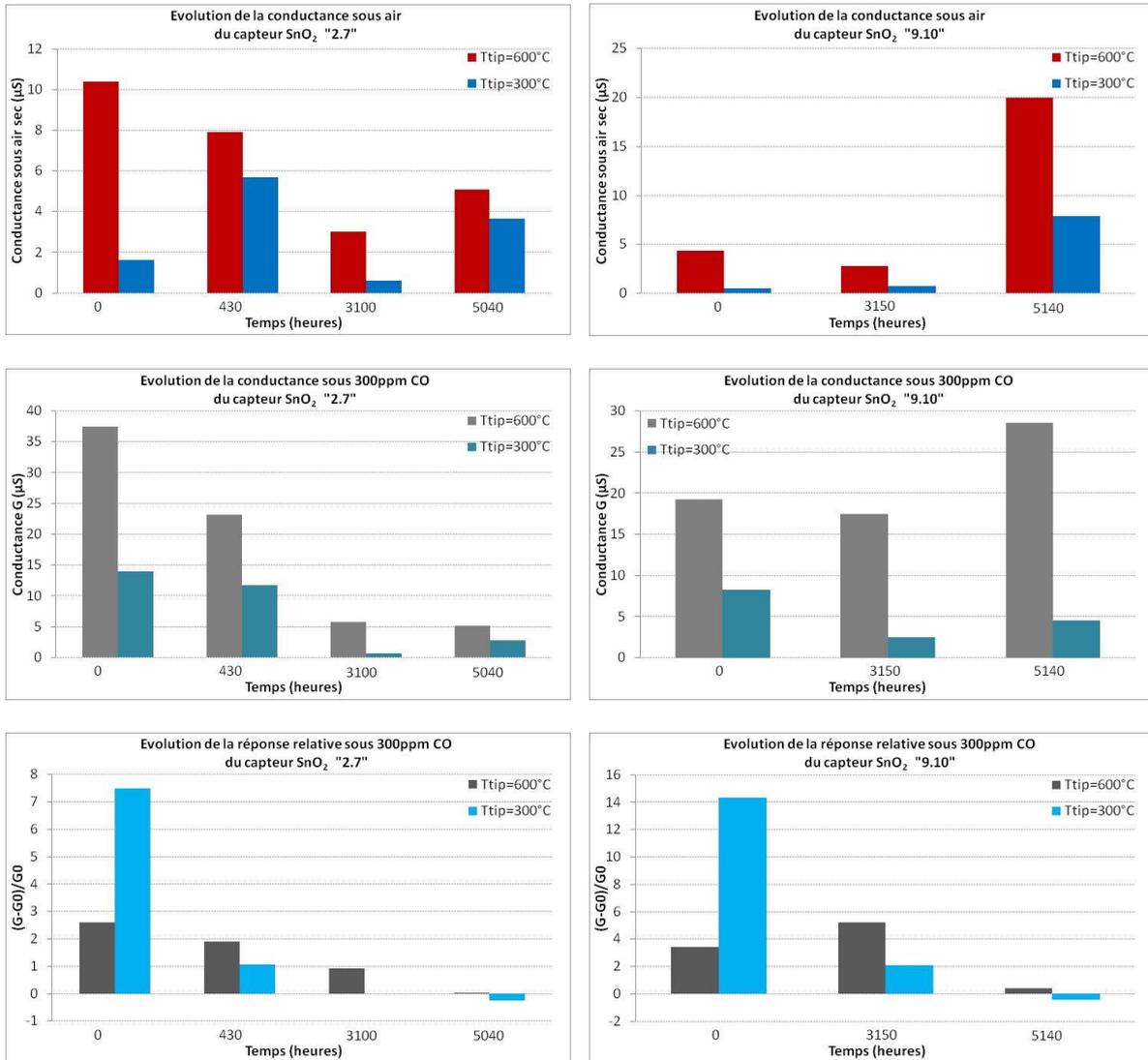


Figure 146: Evolution de la conductance sous air, de la conductance sous CO et de la réponse relative sous 300ppm CO en fonction du temps, pour les deux capteurs « 2.7 » (graphiques de gauche) et « 9.10 » (graphiques de droite)

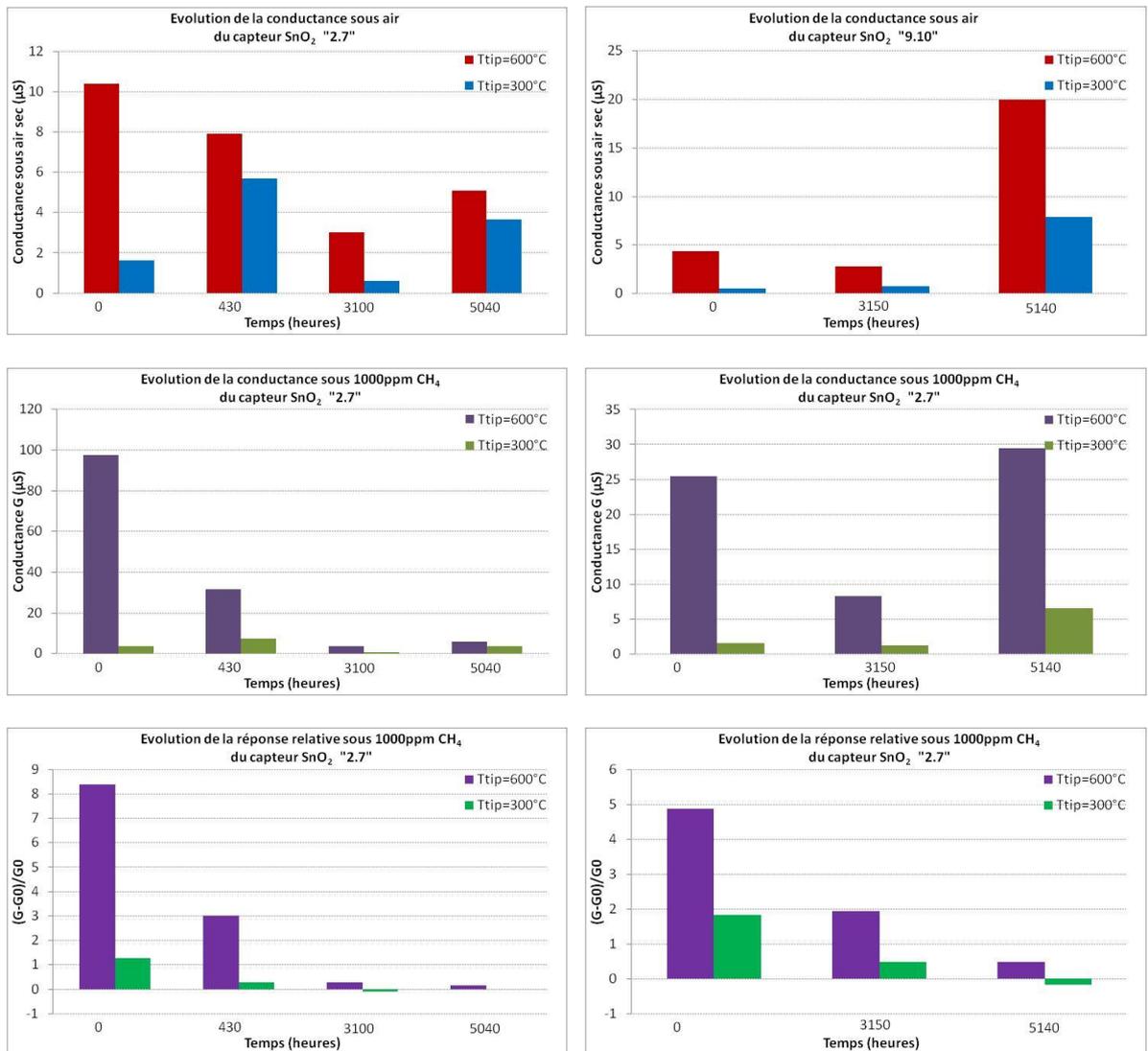


Figure 147: Evolution de la conductance sous air, de la conductance sous CH₄ et de la réponse relative sous 1000ppm CH₄ en fonction du temps, pour les deux capteurs « 2.7 » (graphiques de gauche) et « 9.10 » (graphiques de droite)

G \ Application en conditions réelles : Tests sur « Banc à Rouleaux »

Afin de valider la pertinence de nos résultats, et de confronter les capteurs à des conditions réelles de fonctionnement dans un pot d'échappement, nous avons réalisé des essais sur « Banc à Rouleaux » au centre technique de Renault à Lardy. Ces tests consistent à simuler le roulage d'un véhicule sur des rouleaux, à des régimes moteurs spécifiques suivant l'information souhaitée. Nous avons disposé nos capteurs en ligne d'échappement d'un véhicule essence et/ou d'un véhicule diesel, en amont et en aval du pot catalytique, afin de comparer leurs réponses aux mesures de gaz polluants données par des baies d'analyse.

G.I Le « Banc à Rouleaux »

G.I.1) Présentation générale

Le « Banc à Rouleaux » utilisé pour cette étude (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.** et Figure 149) permet essentiellement d'étudier le comportement du véhicule, en termes de pollution, sur des cycles de roulage homologués, comme par exemple le NEDC (New European Driving Cycle). Des mesures des différents gaz polluants sont effectuées à différents niveaux de la ligne d'échappement des véhicules de tests et les résultats peuvent être comparés aux valeurs de concentrations exigées par les normes (Normes Euro). Ce type de moyens d'essais a donc une grande utilité pour la validation des stratégies de contrôle d'efficacité des différents systèmes et capteurs de dépollution des véhicules.

Les tests effectués sur « Banc à Rouleaux » sont lourds en logistique et coûteux. Ils doivent donc correspondre à un besoin justifié. Un technicien prépare l'installation du véhicule sur le « banc à rouleaux », et gère l'acquisition des mesures de concentrations de gaz par les analyseurs. Lors des tests, un conducteur installé au volant suit le cycle demandé en termes de vitesse et de rapport de boîte de vitesse. Il est possible de gérer le contrôle des différents paramètres moteurs par l'intermédiaire d'un logiciel (INCA) installé sur un PC connecté à l'ECU (Engine Control Unit) du véhicule.

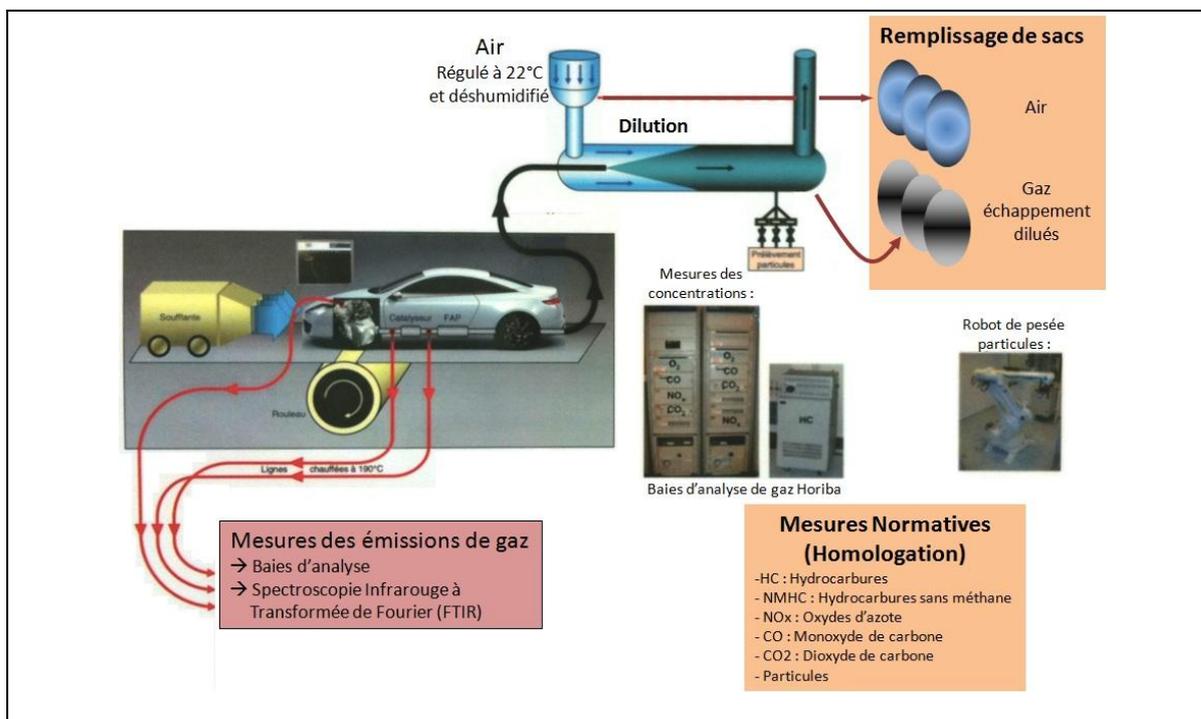


Figure 148 : Schéma de principe du "Banc à Rouleaux" (Renault S.A.S.)



Figure 149: Images d'un véhicule installé sur le "Banc à Rouleaux, avec son dispositif de prélèvement des gaz à analyser

G.I.2) Intégration des capteurs en ligne d'échappement

G.I.2.1) Emplacement des capteurs

Le système principal de post-traitement des gaz d'échappement (Figure 150) est le pot catalytique, qui permet de réduire de plus de 90% les émissions de gaz polluants (CO, HC, NOx) dans le cas d'une motorisation essence, pour laquelle le mélange carburant/air oscille autour de la stœchiométrie. Nous avons disposé nos capteurs en amont et/ou en aval du pot

catalytique (Figure 151). Cela va nous permettre, avec les mesures de concentrations des gaz en amont et en aval du catalyseur, de corréler les réponses des capteurs à la composition des gaz.

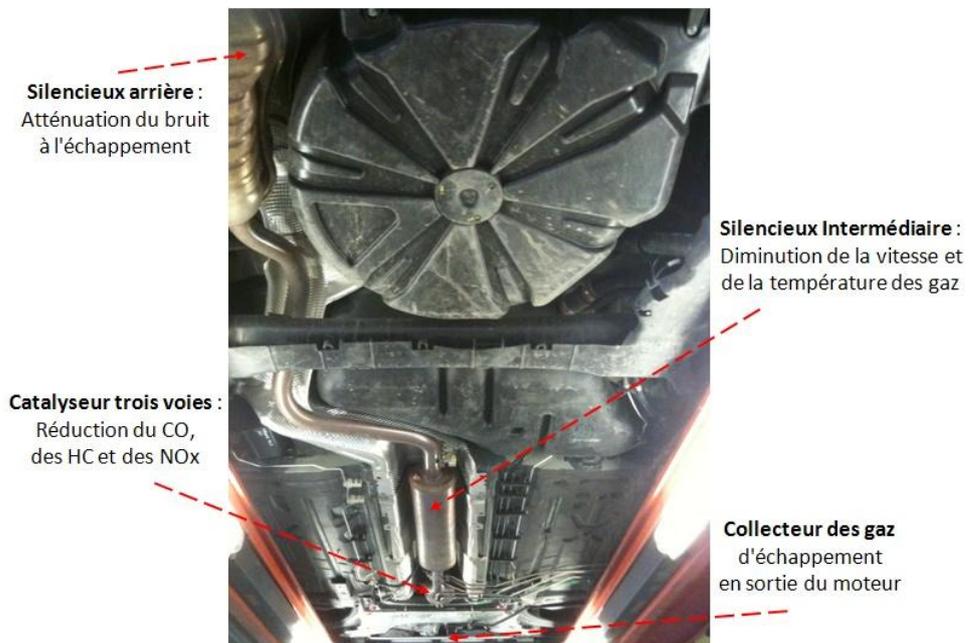


Figure 150: Ligne d'échappement automobile d'un véhicule à motorisation Essence

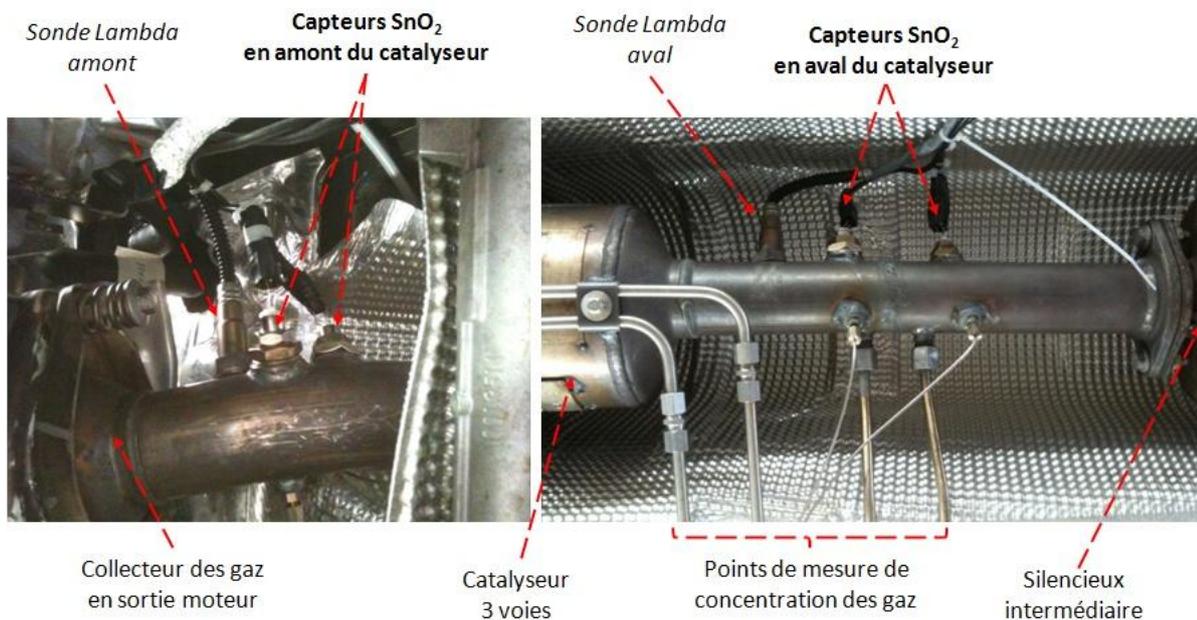


Figure 151: Images de l'intégration des capteurs de gaz à base de dioxyde d'étain en amont et en aval du catalyseur trois voies de la ligne d'échappement d'un véhicule essence

G.I.2.2) Electronique de mesure associée aux capteurs

L'instrumentation du « Banc à Rouleaux » n'étant pas adaptée pour la gestion de nos capteurs, chacun d'entre eux dispose d'une électronique conçue au laboratoire de l'Ecole des Mines. Cette électronique assure, d'une part, la régulation analogique de la valeur de la résistance du chauffage et donc de la température du capteur, et d'autre part la mesure du signal électrique du capteur. Le réglage de la température de consigne se fait en réglant un potentiomètre sur la valeur théorique de la résistance de platine du capteur (R) à la température souhaitée, à l'aide de la formule (EQ.9).

$$R = R_0 \times (1 + \alpha(T - T_0)) \quad (\text{EQ 9})$$

Avec

R et R_0	La résistance du platine respectivement à la température T et à la température T_0
T et T_0	Respectivement la température souhaitée et la température de référence (Température ambiante $\approx 20^\circ\text{C}$)
$\alpha \approx 0,0033^\circ\text{C}^{-1}$	Le coefficient de température du platine

Une carte d'acquisition NI 6008 (National Instruments) installée sur un ordinateur permet de gérer les entrées et sorties à l'aide d'un programme développé sous le logiciel Labview.

G.II Tests et résultats des capteurs en ligne d'échappement

La concentration des différents gaz polluants principaux (CO , HC et NO_x) est déterminée par la richesse R du mélange de combustion carburant/air. Ainsi, lorsque le mélange est en excès d'air, le mélange est dit « Pauvre » ($R < 1$), et cela génère une émission importante d'oxydes d'azote (NO_x), alors que lorsque le mélange est en excès de carburant, le mélange est dit « Riche » ($R > 1$), et cela entraîne une émission importante d'hydrocarbures (HC) et de monoxyde de carbone (CO) (Figure 152).

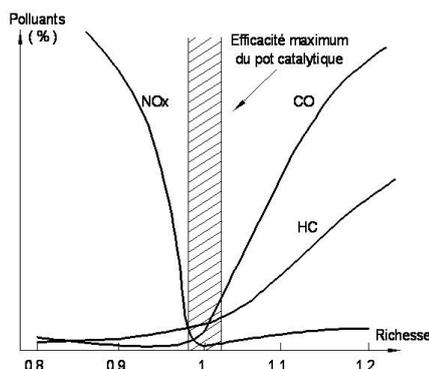


Figure 152: Concentrations des gaz polluants HC, CO et NOx en aval du catalyseur, en fonction de la richesse du mélange air/carburant

Nous avons donc testé nos capteurs sous différents points de fonctionnement, en fonction de la richesse du mélange. Les points de tests effectués sont dits « stabilisés », c'est-à-dire que nous avons fait fonctionner le véhicule à certains régimes moteurs et avec un certain réglage de l'injection de carburant pour obtenir la richesse souhaitée pendant un temps suffisamment long pour avoir des mesures stabilisées en émissions de gaz. Nous avons procédé aux points de fonctionnement suivants, dans le cas des tests sur véhicule essence :

- Stœchiométrie : $R=1$
- Mélange pauvre : $R=0,92$
- Mélange pauvre : $R=0,85$
- Mélange riche : $R=1,1$
- Mélange riche : $R=1,17$

Les motorisations diesel fonctionnant en excès d'air, c'est-à-dire à richesse inférieure à 1 (typiquement $R=0,4$), les points de fonctionnement utilisés pour nos tests sur véhicule diesel seront présentés dans la partie G.II.1.2), et seront fonction du régime moteur.

Nous présentons les résultats obtenus sur des capteurs munis d'une couche protectrice, et intégrés en ligne d'échappement d'un véhicule essence dans un premier temps, puis intégrés en ligne d'échappement d'un véhicule Diesel dans un second temps. En plus de l'étude de la réponse des capteurs en fonction des concentrations gazeuses, les essais sur véhicule Diesel nous ont permis de vérifier la tenue des capteurs envers les particules solides de carbone (suies). Les essais ont été réalisés pour deux températures de fonctionnement des capteurs (600°C , et 400°C).

G.II.1) Capteurs avec couche protectrice

G.II.1.1) Tests sur véhicule Essence

Les résultats sont présentés en Figure 153 et Figure 154 pour une température de fonctionnement des capteurs de 600°C, et en Figure 155 et Figure 156 pour une température de fonctionnement des capteurs de 400°C, avec les mesures de gaz correspondantes.

On constate que les capteurs réagissent très rapidement aux changements de richesse, et donc de composition gazeuse, aux deux températures de fonctionnement de 600°C et 400°C. En effet, on voit que la conductance des capteurs diminue en mélange pauvre, du fait de la diminution de la concentration en gaz réducteurs (HC et CO) et de l'augmentation de la concentration en gaz oxydant (NO₂), et au contraire, que la conductance augmente en mélange riche du fait de l'augmentation de la concentration en gaz réducteurs et de la diminution en gaz oxydant. Les capteurs de gaz à base de dioxyde d'étain sont donc capables de donner une information qualitative sur la stœchiométrie du mélange carburant/air, dans l'environnement difficile d'une ligne d'échappement automobile.

D'un point de vue quantitatif, nous n'observons pas, d'après la Figure 153 pour une température de fonctionnement de 600°C et d'après la Figure 155 pour une température de 400°C, de variation probante de la conductance des capteurs du fait de la variation des concentrations en gaz réducteurs entre les points de fonctionnement à richesse 1, 1,1 et 1,17. Par contre, on observe une diminution assez nette de la conductance des capteurs avec l'augmentation de la concentration en NO₂ (Figure 154 et Figure 156), principalement pour le capteur à 600°C situé en amont du catalyseur, celui situé en aval présentant un signal assez bruité.

Résultats en amont et en aval du catalyseur d'un véhicule Essence

Capteurs munis d'une couche protectrice (Diélectrique ESL 4907 + 20% de porogène)

Capteurs à une température de fonctionnement de **600°C**

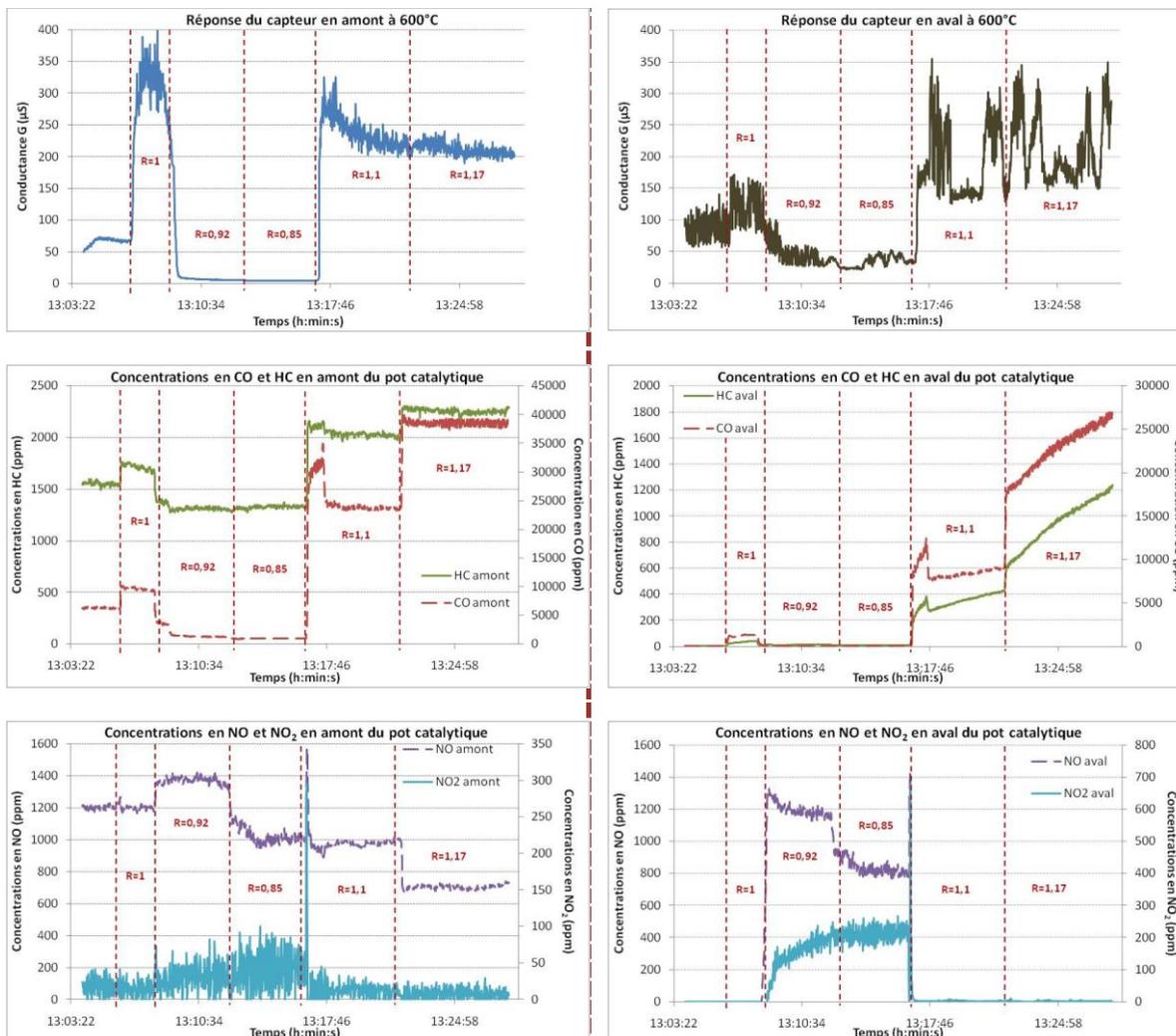


Figure 153: Résultats des tests sur nos capteurs avec couche protectrice
 (à gauche)= résultats en amont du catalyseur 3 voies : la conductance du capteur à 600°C, les concentrations en CO et HC, et les concentrations en NOx
 (à droite)= résultats en aval du catalyseur 3 voies : la conductance du capteur à 600°C, les concentrations en CO et HC, et les concentrations en NOx

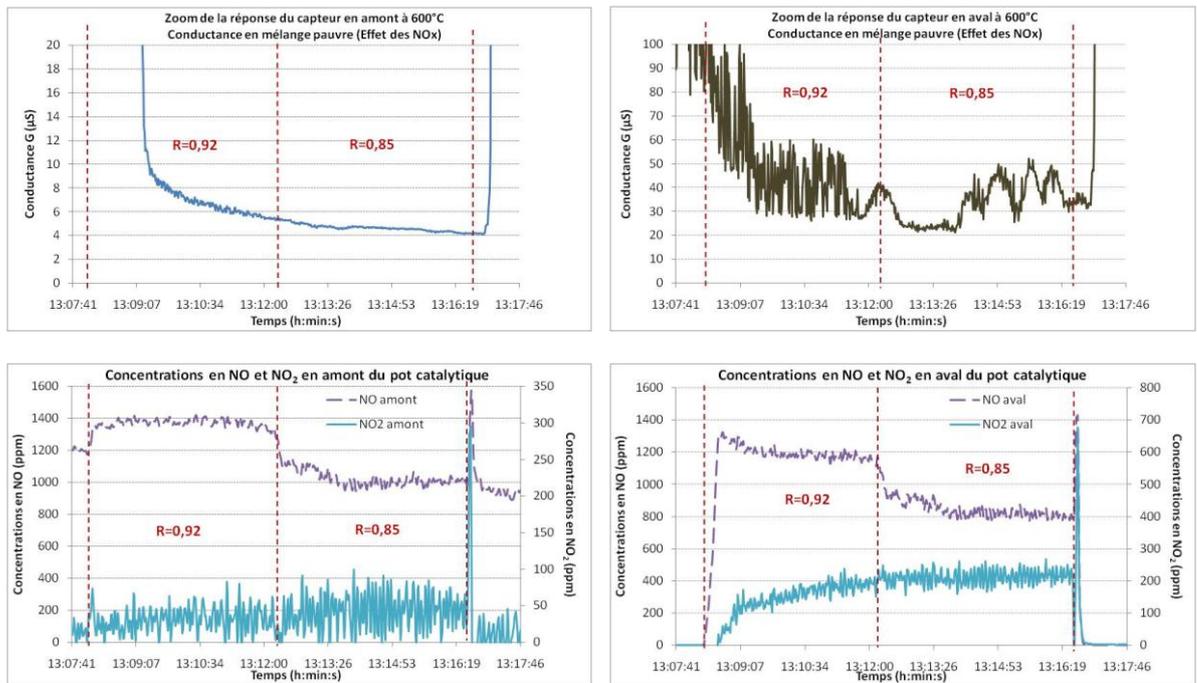


Figure 154: Zoom des courbes de la Figure 153

(à gauche) = résultats en amont du catalyseur 3 voies : Conductance en mélange pauvre du capteur à 600°C et concentrations de NOx associées

(à droite) = résultats en aval du catalyseur 3 voies : Conductance en mélange pauvre du capteur à 600°C et concentrations de NOx associées

Résultats en amont et en aval du catalyseur d'un véhicule Essence

Capteurs munis d'une couche protectrice (Diélectrique ESL 4907 + 20% de porogène)

Capteurs à une température de fonctionnement de 400°C

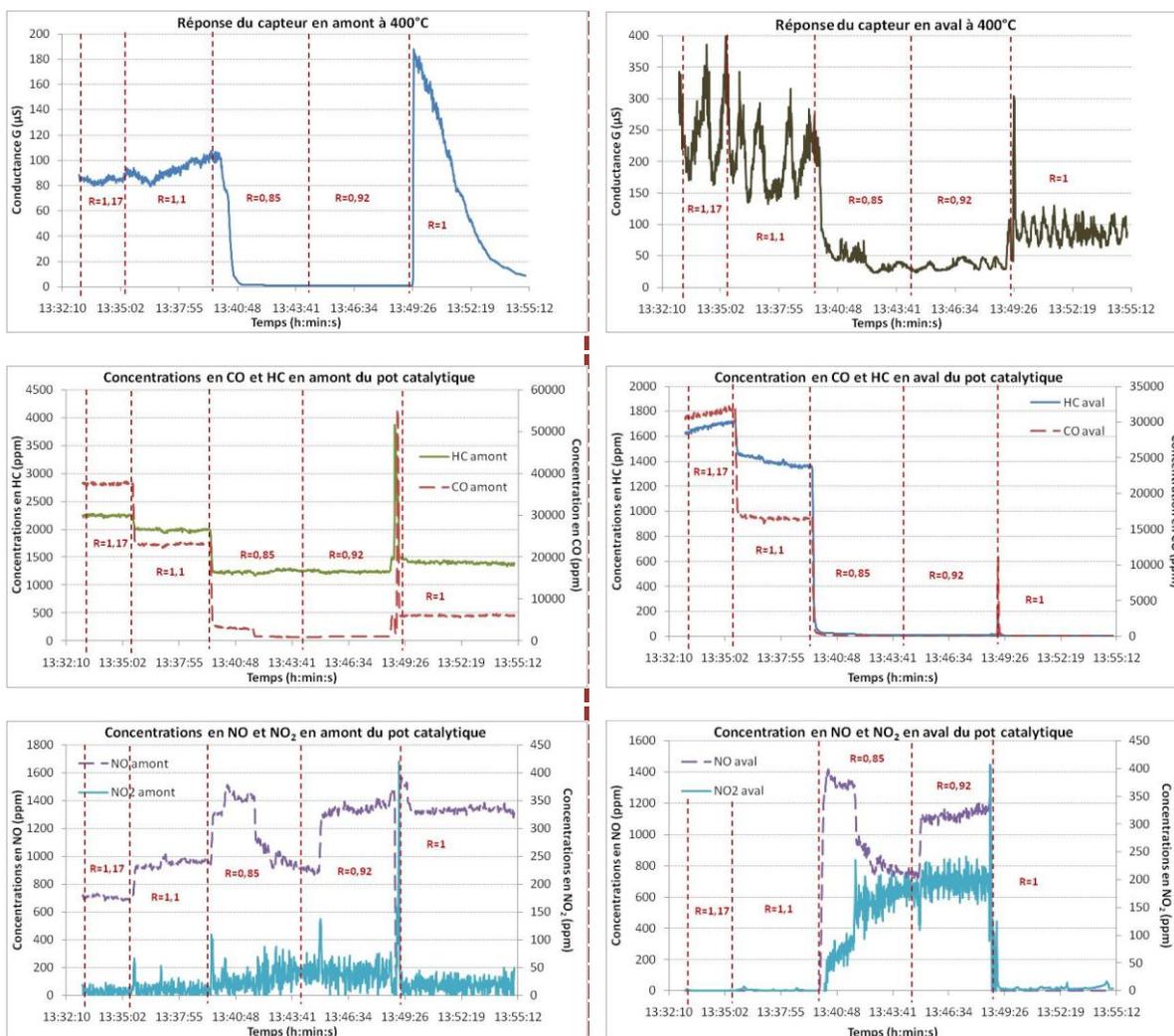
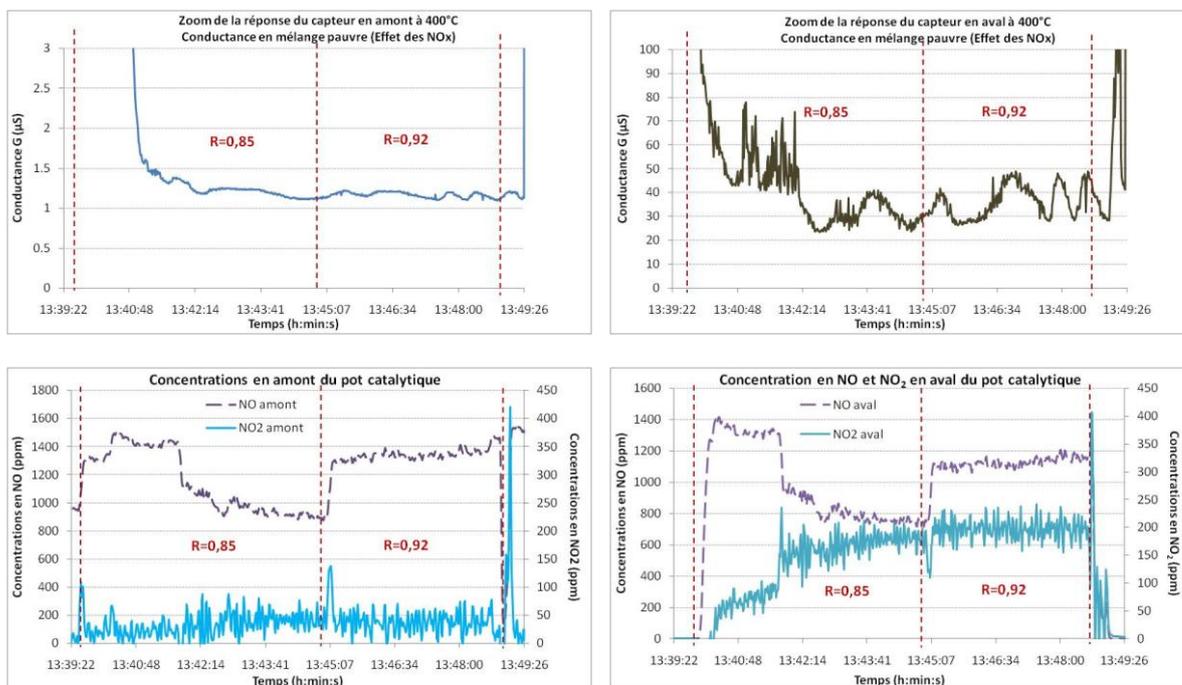


Figure 155: Résultats des tests sur nos capteurs avec couche protectrice
 (à gauche)= résultats en amont du catalyseur 3 voies : la conductance du capteur à 400°C, les concentrations en CO et HC, et les concentrations en NOx
 (à droite)= résultats en aval du catalyseur 3 voies : la conductance du capteur à 400°C, les concentrations en CO et HC, et les concentrations en NOx



*Figure 156: Zoom des courbes de la Figure 155
 (à gauche) = résultats en amont du catalyseur 3 voies : Conductance en mélange pauvre du capteur à 400°C et concentrations de NOx associées
 (à droite) = résultats en aval du catalyseur 3 voies : Conductance en mélange pauvre du capteur à 400°C et concentrations de NOx associées*

G.II.1.2) Tests sur véhicule Diesel

Nous avons disposé un de nos capteurs muni d'une couche protectrice en aval du catalyseur DOC d'un véhicule diesel non équipé d'un filtre à particule (FàP). Les points de fonctionnement stabilisés sous lesquels nous avons testé le capteur sont listés dans le Tableau 16, et sont reportés en abscisse (en bleu) sur les graphiques de la Figure 157.

Le capteur fonctionnant à une température de 600°C, soumis à la fois aux gaz polluants en aval du catalyseur DOC et aux particules diesel, réagit à l'augmentation de la concentration en gaz réducteurs (point de fonctionnement n°2) et également à l'augmentation de la concentration de NO₂ par la diminution de sa conductance. Dans le cas d'une température de fonctionnement de 400°C du capteur, celui-ci ne réagit pas significativement aux variations de concentrations en gaz réducteurs et oxydants.

Nous pouvons constater que le capteur n'est pas dégradé par la présence de particules diesel, dont le nombre peut être estimé à environ $5.10^{13}/\text{km}$ pour une vitesse du véhicule de 100km/h en 5^{ème} (rapport de la boîte de vitesse). En effet, après un créneau de chauffage à haute température (700°C), le capteur retrouve la même valeur de conductance. Nous pouvons donc penser que la couche protectrice joue bien son rôle, et

que notre capteur est donc capable de fonctionner dans l'environnement difficile d'une ligne d'échappement d'un véhicule Diesel.

Point de test	Vitesse véhicule (km/h)	Rapport de boîte de vitesse	Régime moteur (tr/min)
1	20	2 ^{ème}	1250
2	21,5	3 ^{ème}	900
3	50	3 ^{ème}	2000
4	70	4 ^{ème}	2000
5	70	5 ^{ème}	1600
6	100	5 ^{ème}	2250
7	120	5 ^{ème}	2750
8	120	6 ^{ème}	2250
9	50	4 ^{ème}	1500

Tableau 16: Liste des points de fonctionnement du véhicule Diesel, et reportés sur les graphiques de la Figure 159

Résultats en aval du catalyseur DOC d'un véhicule Diesel

Capteur muni d'une couche protectrice (Diélectrique ESL 4907 + 20% de porogène)

Températures de fonctionnement de 600°C et de 400°C

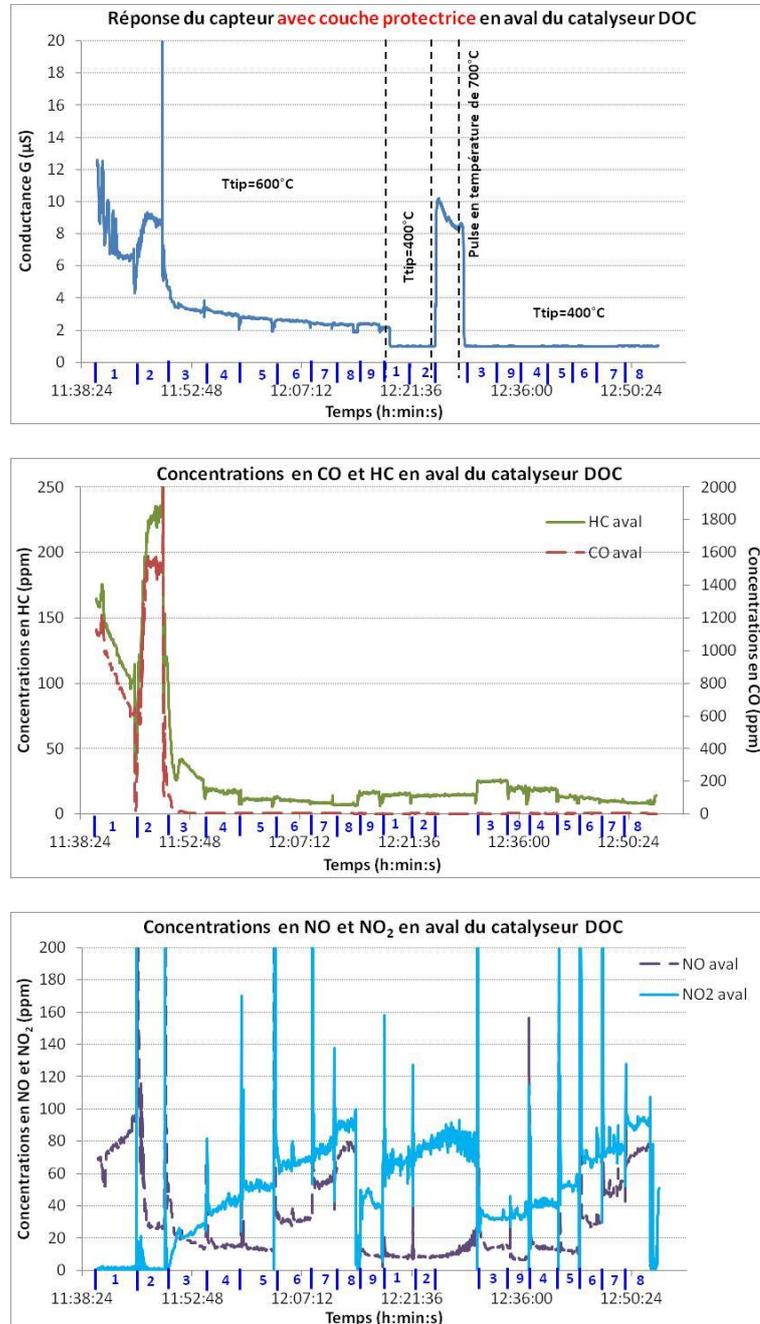


Figure 157: Conductance du capteur positionné en aval du catalyseur DOC, Concentrations en HC et CO en aval, et concentrations en NOx en aval

G.II.1.3) Conclusion

Nous avons montré, de part les résultats obtenus en ligne d'échappement d'un véhicule essence et d'un véhicule diesel, que, d'une part, nos capteurs sont capables de réagir aux variations de concentrations des différents gaz polluants (CO, HC et NO_x) générées par les changements de richesse du mélange carburant/air de la combustion, et d'autre part, et c'est le résultat le plus intéressant, que les capteurs résistent au moins pour quelques heures à l'environnement extrêmement hostile de l'échappement, probablement en partie grâce à la couche protectrice déposée sur l'élément sensible qui permet aux capteurs de résister à la présence de particules solides (suies) dans le flux gazeux.

Le temps imparti pour nos tests sur « Banc à Rouleaux » ne nous a pas permis d'approfondir l'étude des capteurs dans les conditions réelles d'une ligne d'échappement automobile. En perspective, il serait donc intéressant, d'une part, de faire des tests plus longs, et d'autre part, de tester trois capteurs en même temps fonctionnant à des températures différentes. D'après le profil des réponses des capteurs aux différents gaz étudiés en fonction de leur température de fonctionnement (Figure 143), le fait d'utiliser trois capteurs, à des températures de fonctionnement différentes (exemple 400°C, 500°C et 600°C), pourrait permettre de déduire la concentration des trois gaz polluants (HC, CO et NO₂) par l'application d'un modèle mathématique.

G.II.2) Capteurs avec filtre catalytique

Pour cette étude de l'utilité du filtre catalytique déposé sur l'élément sensible SnO₂ de nos capteurs, en conditions réelles d'une ligne d'échappement d'un véhicule essence, nous avons positionné un capteur avec filtre catalytique en amont du catalyseur 3 voies et un autre en aval. Nous avons étudié la réponse des capteurs aux points de fonctionnement déjà mentionnés précédemment, c'est-à-dire à des richesses de 1, de 0,95, de 0,85, de 1,1 et de 1,17, à deux températures de fonctionnement des capteurs (600°C et 400°C).

L'évolution des valeurs de conductance des capteurs avec filtre catalytique en fonction des valeurs de la richesse, et donc en fonction des concentrations de gaz mesurées, sont à comparer aux résultats obtenus sur les capteurs sans filtre catalytique présentés au paragraphe G.II.1.1) précédent.

On constate encore une fois que les capteurs suivent les variations de richesse par augmentation de la conductance en mélange riche et par diminution de la conductance en

mélange pauvre, par rapport à la conductance mesurée à la stœchiométrie du mélange. La moindre variation de richesse autour de la stœchiométrie faisant varier toutes les concentrations de gaz, aussi bien réducteurs (HC et CO) qu'oxydants (NO₂), il est difficile d'interpréter les résultats des capteurs avec filtre catalytique de façon cohérente en comparaison des résultats obtenus sur banc laboratoire (« Banc Gaz Chauds EMSE ») (Section E du chapitre 3).

Comme pour les résultats sur les capteurs sans filtre catalytique (paragraphe G.II.1.1) du chapitre 3) nous n'observons pas de variation de la conductance des capteurs du fait des variations de concentrations en gaz réducteurs, que ce soit pour une température de fonctionnement de 600°C (Figure 158) ou de 400°C (Figure 160).

Les résultats en mélange pauvre (Figure 159 et Figure 161), c'est-à-dire avec augmentation de la concentration en NO_x, ne nous permettent pas de conclure sur l'efficacité de la couche catalytique envers la détection des NO_x, en comparaison avec les résultats obtenus sur les capteurs sans filtre (paragraphe G.II.1.1) précédent).

Résultats en aval du catalyseur d'un véhicule Essence

Capteurs munis d'une couche protectrice (Diélectrique ESL 4907 + 20% de porogène)

Températures de fonctionnement de 600°C

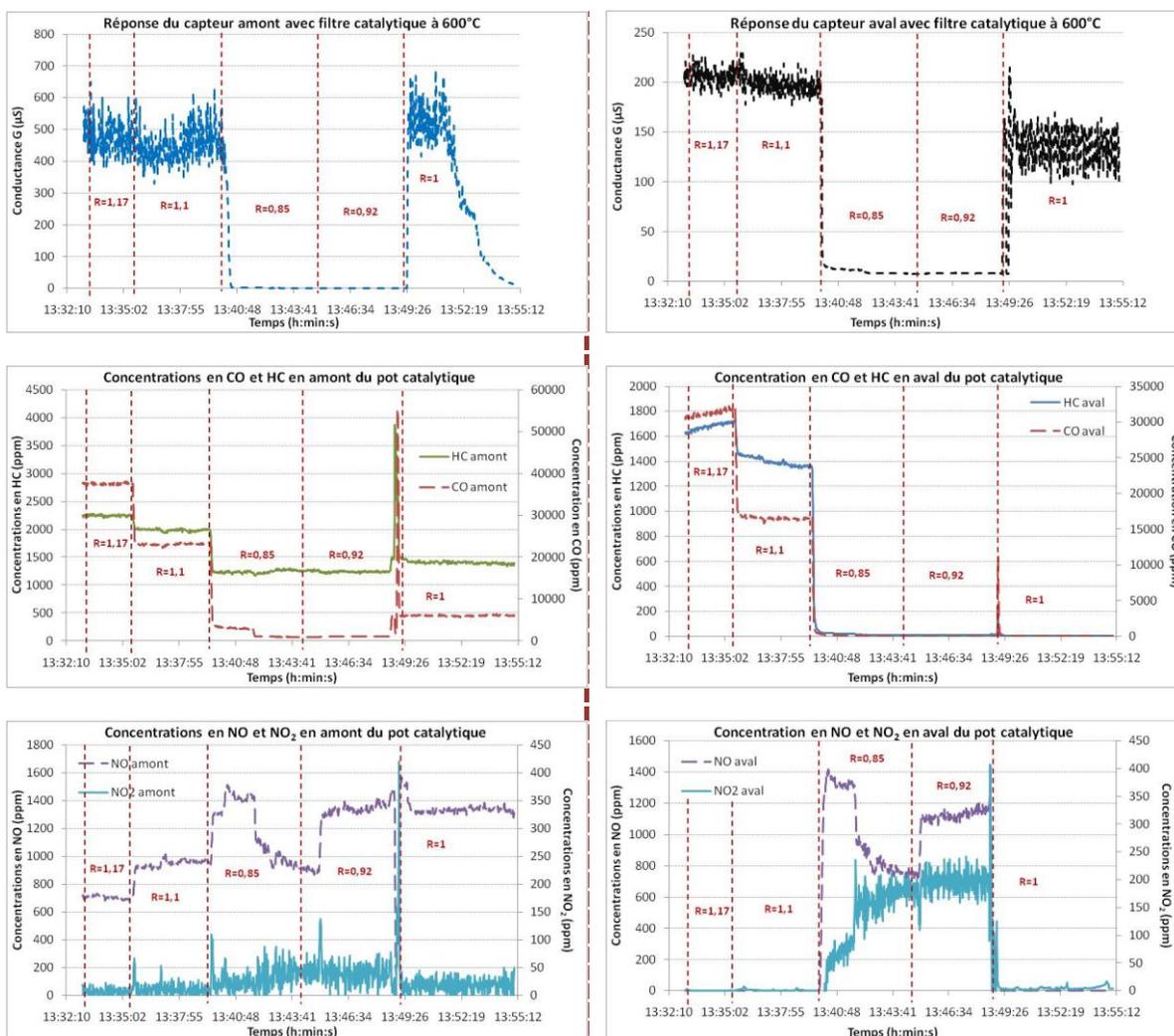


Figure 158: Résultats des tests sur nos capteurs avec filtre catalytique de platine
 (à gauche)= résultats en aval du catalyseur 3 voies : la conductance du capteur à 600°C, les concentrations en CO et HC, et les concentrations en NOx
 (à droite)= résultats en aval du catalyseur 3 voies : la conductance du capteur à 600°C, les concentrations en CO et HC, et les concentrations en NOx

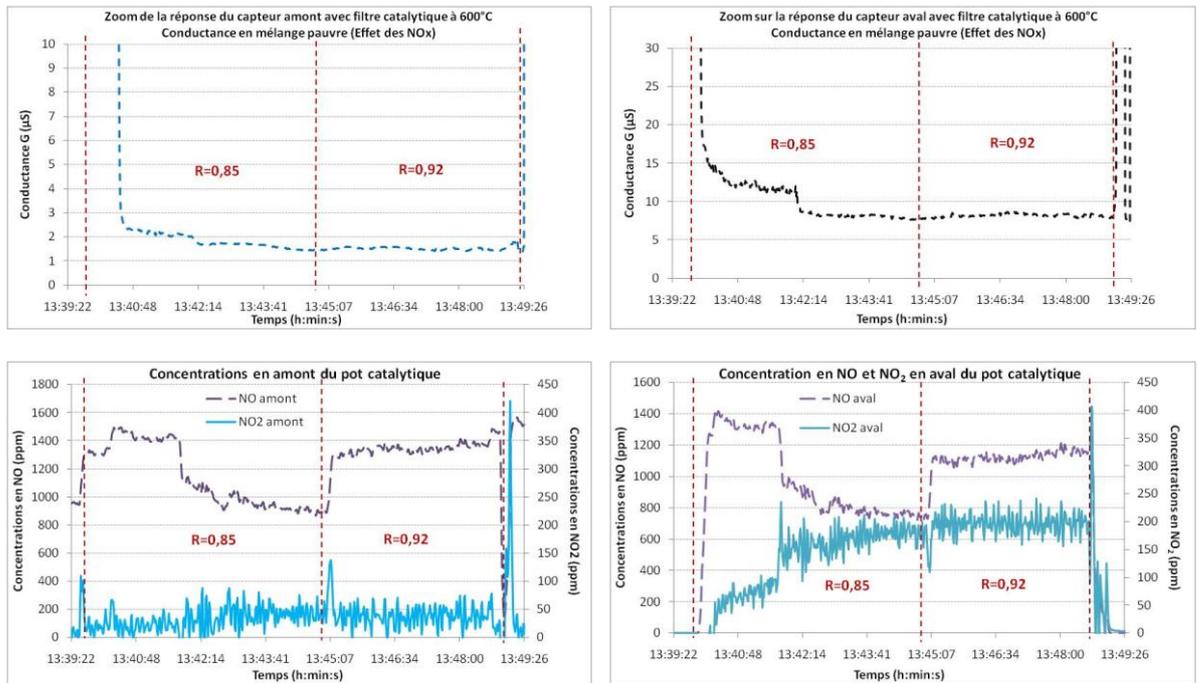


Figure 159: Zoom des courbes de la Figure 158

(à gauche) = résultats en amont du catalyseur 3 voies : Conductance en mélange pauvre du capteur à 600°C et recouvert d'un filtre catalytique et concentrations de NOx associées

(à droite) = résultats en aval du catalyseur 3 voies : Conductance en mélange pauvre du capteur à 600°C et recouvert d'un filtre catalytique et concentrations de NOx associées

Résultats en aval du catalyseur d'un véhicule Essence

Capteurs munis d'une couche protectrice (Diélectrique ESL 4907 + 20% de porogène)

Températures de fonctionnement de 400°C

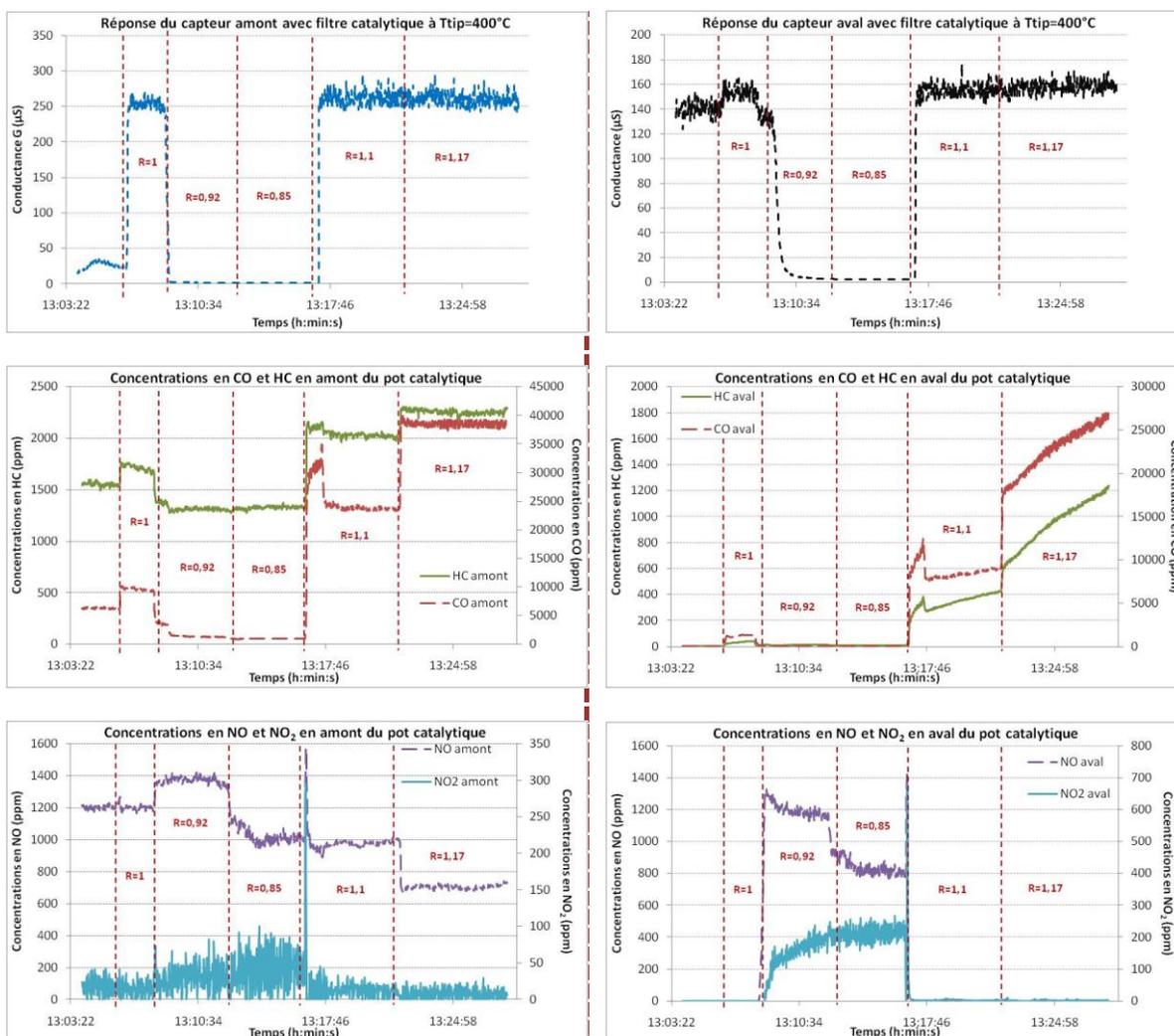
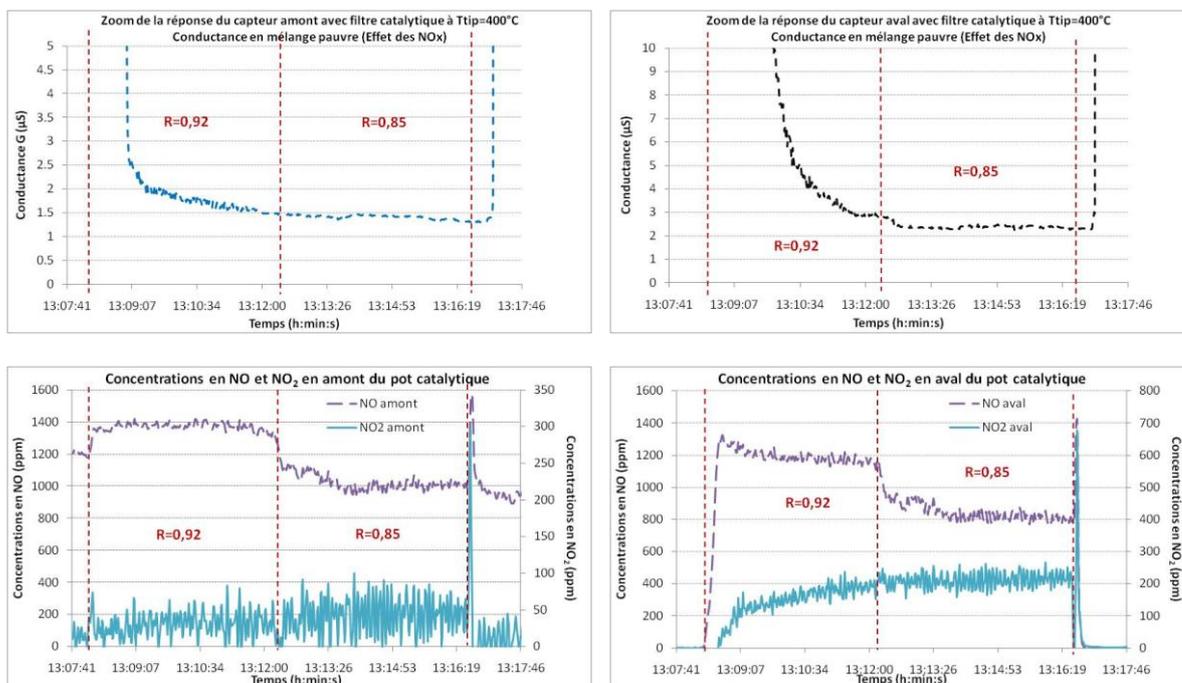


Figure 160: Résultats des tests sur nos capteurs avec filtre catalytique de platine
 (à gauche)= résultats en amont du catalyseur 3 voies : la conductance du capteur à 400°C, les concentrations en CO et HC, et les concentrations en NOx
 (à droite)= résultats en aval du catalyseur 3 voies : la conductance du capteur à 400°C, les concentrations en CO et HC, et les concentrations en NOx



*Figure 161: Zoom des courbes de la Figure 160
 (à gauche) = résultats en amont du catalyseur 3 voies : Conductance en mélange pauvre du capteur à 400°C et recouvert d'un filtre catalytique et concentrations de NOx associées
 (à droite) = résultats en aval du catalyseur 3 voies : Conductance en mélange pauvre du capteur à 400°C et recouvert d'un filtre catalytique et concentrations de NOx associées*

G.II.3) Conclusion

En vue d'améliorer la sélectivité des capteurs de gaz à base de dioxyde d'étain, nous avons étudié l'influence du dépôt d'un filtre catalytique à base de platine sur l'élément sensible. Les tests sur banc laboratoire ont montré que le filtre catalytique a pour conséquence d'éliminer toute sensibilité au monoxyde de carbone et également de décaler le maximum de sensibilité au propane aux basses températures de fonctionnement des capteurs (400°C). Cela dit, la composition gazeuse d'une ligne d'échappement étant très complexe, avec des variations de concentrations de tous les gaz en même temps, il est difficile d'interpréter nos résultats obtenus sur « Banc à Rouleaux », et donc de donner une information supplémentaire, en plus de celle du niveau de richesse du mélange de combustion air/carburant. Il serait intéressant, en perspective, de coupler la réponse de deux capteurs identiques, dont l'un seulement serait muni d'un filtre catalytique, afin d'observer plus finement l'intérêt du filtre catalytique sur le comportement des capteurs en ligne d'échappement automobile.

H \ Conclusion du chapitre 3

La difficulté principale de l'élaboration de capteurs résistifs de gaz à base d'oxyde métallique est le manque de répétabilité évidente d'un capteur à un autre, même si ceux-ci sont issus d'une même série de production. Dans le but d'étudier au mieux les différents paramètres entrant en jeu pour la détection de gaz polluants en ligne d'échappement automobile, c'est-à-dire la température des gaz, le débit des gaz et la composition gazeuse, nous avons sélectionné un lot de capteurs de comportements a priori proches entre eux.

A partir de ces capteurs, nous avons montré que :

→ *l'augmentation du pourcentage de vapeur d'eau* présent dans les gaz a pour conséquence d'augmenter la conductance et la réponse relative des capteurs,

→ *la température des gaz* n'a pas d'effet notable entre 20°C et 250°C,

→ *l'augmentation du débit total des gaz* entraîne une légère augmentation de la réponse relative,

→ *la détection préférentielle d'un gaz* pourrait être possible par le choix adéquat d'une température de fonctionnement des capteurs,

→ *le fonctionnement des capteurs à long terme*, à une température de fonctionnement élevée (600°C), entraîne un vieillissement des capteurs qui tend à diminuer leur sensibilité aux différents gaz,

→ *Les capteurs sont capables de donner des informations sur la composition gazeuse d'une ligne d'échappement*,

→ *La couche protectrice* déposée sur l'élément sensible permet à nos capteurs de fonctionner dans un environnement gazeux dans lequel des particules solides (suies) sont présentes,

→ L'ajout d'un filtre catalytique de platine a montré, aux vues des résultats obtenus sur « Banc Gaz Chauds EMSE », qu'il est possible d'éliminer la sensibilité des capteurs au CO et à priori de donner une réponse équivalente envers le NO et le NO₂,

→ Les tests sur « Banc à Rouleaux », donc en conditions réelles, ont montré que nos capteurs sont capables de fonctionner dans l'environnement gazeux d'une ligne d'échappement automobile, mais les tests effectués ne sont pas suffisants pour conclure sur la capacité des capteurs à donner une information quantitative sur la concentration en gaz polluants, ainsi que sur l'efficacité du filtre catalytique.

Chapitre 4

MODELISATION DES REponses DES CAPTEURS EN FONCTION DES CONCENTRATIONS GAZEUSES

La composition gazeuse d'une ligne d'échappement automobile est complexe et nous amène donc à considérer la détection d'un ou de plusieurs gaz dans une atmosphère gazeuse contenant d'autres gaz. Bien que la composition gazeuse soit connue, la difficulté inhérente au contrôle en continu des gaz d'échappement automobile est la variation simultanée de plusieurs paramètres. Nous avons vu, lors de l'étude de l'influence des variations des paramètres expérimentaux sur la réponse des capteurs, qu'une variation de la quantité de vapeur d'eau, de la température ou du débit total des gaz engendre des variations de la valeur du signal des capteurs, mais ne modifie pas le comportement des capteurs envers un gaz polluant (CO, HC, NO₂) en fonction de leur température de fonctionnement.

Notre objectif est de modéliser le plus « simplement » possible la réponse électrique des capteurs en fonction de la concentration en gaz cible (CO, C₃H₈, NO₂).

Nous trouvons dans la littérature des modèles de réponses des capteurs à base d'oxydes métalliques construits à partir de différentes théories physico-chimiques (69) (70) (33) (71). Dans notre cas, nous nous basons sur le modèle proposé par N. Yamazoe et K. Shimano (72) (73), auteurs qui font autorité dans le domaine des capteurs au dioxyde d'étain, nous permettant d'obtenir l'évolution de la conductance des capteurs en fonction de la concentration d'un seul gaz cible (« Monogaz »), pour ensuite considérer le cas de la détection en mélanges de gaz.

Nous allons donc dans un premier temps exposer les modèles d'évolution de la conductance des capteurs sous un gaz cible réducteur (CO ou HC) et sous un gaz oxydant (NO₂) proposés par N. Yamazoe et K. Shimano. Nous tenterons ensuite d'étendre ces modèles « Monogaz » aux cas de la modélisation des réponses sous un mélange binaire de gaz. Nous appliquerons ces modèles sur deux capteurs, pris comme exemples, que nous comparerons aux données expérimentales obtenus sur « Banc Gaz Chauds EMSE », sous un débit total des gaz de 600L/h et à une température des gaz de 250°C.

A \ Modélisation pour un seul gaz : « MONOGAZ »

Bien que les mécanismes de détection des capteurs de gaz à base d'oxyde métallique ne soient pas encore totalement compris, certains auteurs ont avancé des modèles de comportement basés sur certaines théories physico-chimiques (adsorption, conduction thermoélectronique, diffusion,...). Ces modèles traduisent relativement bien le comportement des capteurs dans des conditions simples d'utilisation des capteurs.

Nous nous sommes intéressés aux modèles issus de la littérature (70) (33), pour lesquels le matériau sensible est sous forme de couche épaisse de dioxyde d'étain polycristallin, et dont la conduction électronique est gouvernée par la hauteur des barrières de potentiel aux joints de grain (Figure 162). Il est généralement admis (35), que la conduction par les joints de grains implique que le diamètre des grains soit bien supérieur à la longueur de Debye L_D du matériau ($L_D \approx 3\text{nm}$ pour le SnO_2 d'après (35) et (74)), ce qui est le cas pour les grains des couches épaisses que nous avons élaborées (voir la partie D.I.1 du chapitre 2).

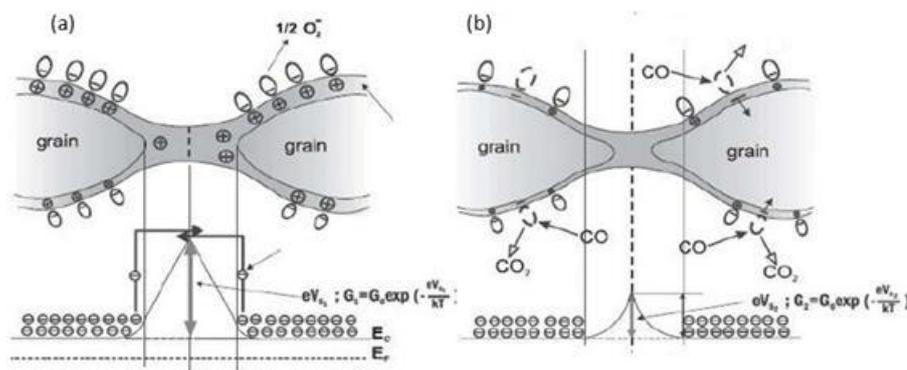


Figure 162: Double barrière de potentiel aux joints de grain (a) en présence d'oxygène, (b) en présence d'oxygène et d'un gaz réducteur (CO) (75)

Le modèle sur lequel nous avons choisi de nous baser est celui proposé par N. Yamazoe et K. Shimano (73) (72) qui présentent une théorie physico-chimique expliquant la « loi puissance » de l'évolution de la réponse des capteurs en fonction de la pression partielle P en gaz cible généralement observée. En effet, il est admis (16) que les capteurs à base d'oxyde métallique suivent une loi empirique de la forme $R=aP^n$ (avec P la pression partielle du gaz cible, a et n deux constantes), qui permet de modéliser l'évolution de la

résistance électrique des capteurs sous un gaz cible donné (76). Ainsi, pour expliquer cette loi puissance du comportement des capteurs sous gaz cible, N. Yamazoe et K. Shimanoé combinent les réactions des gaz adsorbés en surface des grains de l'oxyde avec les modifications du potentiel de surface induites par l'adsorption des différentes espèces gazeuses. Ce modèle permet de donner une loi d'évolution de la conductance des capteurs aussi bien sous un gaz réducteur (tel que CO) que sous un gaz oxydant (tel que NO₂).

A.I Préambule

Comme on l'a vu dans le chapitre 1, le dioxyde d'étain (SnO₂) est un semi-conducteur de type n du fait de la présence de lacunes d'oxygène, et la capacité de détection du matériau repose donc sur l'équilibre qui s'établit entre l'oxygène gazeux et le dioxyde d'étain. Cela revient à dire qu'il n'est possible de détecter un gaz que dans un environnement gazeux où il subsiste une quantité minimale d'oxygène (une centaine de ppm en pratique).

Il est unanimement établi que l'oxygène est adsorbé en surface du SnO₂ sous forme de charges négatives. Cette adsorption de l'oxygène entraîne une zone de charges d'espace en surface des grains de SnO₂. La présence de gaz cibles à détecter va perturber l'équilibre entre l'oxygène et le SnO₂, et va faire varier la réponse des capteurs, permettant ainsi leur détection. Suivant la présence d'un gaz cible réducteur ou oxydant, celui-ci va interagir différemment avec la surface des grains de SnO₂. Dans le cas d'un gaz réducteur, celui-ci va réagir avec les espèces oxygène adsorbées en surface, alors qu'un gaz oxydant va s'adsorber de façon compétitive avec l'oxygène.

A.II Influence de l'oxygène

La réponse des capteurs à l'oxygène va dépendre du mécanisme d'adsorption de l'oxygène en surface du SnO₂. De précédents travaux (77) (34) ont montré que l'oxygène adsorbé en surface du SnO₂ se présente sous différentes formes, suivant la température du matériau (Figure 163). Sur la gamme de température [300°C-600°C], nous pouvons considérer que l'oxygène adsorbé est présent uniquement sous forme d'ions O⁻ (forme β). Il a été montré (39) que la quantité d'ions oxygène O⁻ adsorbés en surface du SnO₂ est très

faible (taux de recouvrement de la surface inférieur à 1% de la surface totale), ce qui suggère que l'adsorption de l'oxygène est limitée par la réserve en électrons.

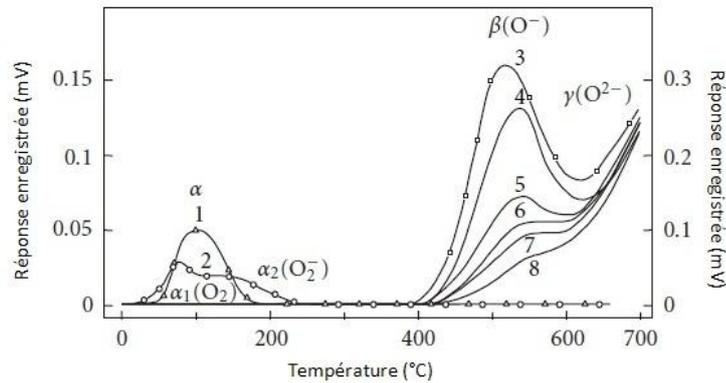


Figure 163: Thermo Programmed Desorption (TPD) : vitesse de désorption de l'oxygène de la surface du SnO₂ en montée en température, selon (39)

Les oxygènes adsorbés en surface des grains de SnO₂ sont des accepteurs d'électrons, et piègent les électrons issus des niveaux d'énergie du SnO₂ donneurs en électrons. L'accumulation d'électrons en surface des grains de SnO₂ s'accompagne d'une zone pauvre (« déplétée ») en électrons sur une profondeur w du SnO₂. L'équilibre est atteint lorsque le niveau de Fermi de la surface du SnO₂ et celui du volume du SnO₂ s'égalisent (Figure 164). Le potentiel électrique $V(x)$ des électrons du SnO₂ est relié à la densité de charges d'espace $\rho(x)$ par l'équation de Poisson (EQ.10), x étant la profondeur du SnO₂ à partir de la surface. Sur la gamme de températures étudiée [300-600°C], nous pouvons faire l'hypothèse que tous les donneurs en électrons du SnO₂ sont ionisés, ce qui entraîne que la densité de charges d'espace peut être considérée égale au nombre de donneurs N_d du SnO₂ (EQ.11) (EQ.12).

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon} \quad (\text{EQ } 10)$$

Avec

ϵ La permittivité du SnO₂

$$\rho(x) = qN_d \quad (\text{EQ } 11)$$

$$Q_{SC} = -qN_d w = -qN_d L_D m \quad (\text{EQ } 12)$$

Avec

$\rho(x)$ La densité de charges d'espace

q La charge électrique d'un proton

N_d La densité de donneurs en électrons du SnO₂

Q_{SC} La densité de charges de surface

w La profondeur de déplétion dans le SnO₂

$$m = \frac{w}{L_D}$$

La largeur de déplétion réduite, L_D étant la longueur de Debye

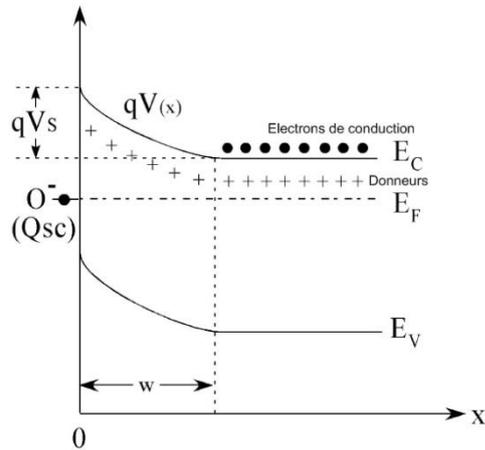


Figure 164: Schéma de la zone de déplétion formée par l'adsorption d'oxygène en surface d'un semi-conducteur de type N

Les conditions aux limites imposent que le potentiel des électrons $V(x)$, ainsi que ses dérivées première et seconde, soient nuls en $x=w$. Ainsi, la résolution de l'équation de Poisson donne l'expression générale de l'énergie potentielle des électrons à une profondeur x donnée (EQ.13), et permet d'en déduire, pour $x=0$, l'énergie potentielle de surface qV_S du SnO_2 (EQ.14) qui mène à une relation importante du potentiel de surface V_S en fonction de la largeur de la zone de charges d'espace w et de la longueur de Debye L_D (EQ.15).

$$qV(x) = q^2 \frac{N_d}{2\epsilon} (x - w)^2 \quad (\text{EQ 13})$$

$$qV_S = \frac{q^2 N_d w^2}{2\epsilon} \quad (\text{EQ 14})$$

$$V_S = \frac{(w/L_D)^2}{2\beta} \quad (\text{EQ 15})$$

Avec

$$L_D = \left(\frac{\epsilon k T}{q^2 N_d} \right)^{1/2}$$

La longueur de Debye

$$\beta = \frac{q}{kT}$$

K et T étant respectivement la constante de Boltzmann et la température

D'une façon générale, la densité électronique de surface $[e]$ s'exprime en fonction du potentiel de surface V_S (EQ.16), et donc la résistance des capteurs, qui est inversement proportionnelle à $[e]$ est donnée par l'équation (EQ.17), relativement à la résistance des capteurs en conditions énergétiques dites de « Bandes Plates » (R_{BP}).

$$[e] = N_d \exp\left(-\frac{qV_s}{kT}\right) = N_d \exp\left[-\frac{(w/L_D)^2}{2}\right] = N_d \exp\left(-\frac{m^2}{2}\right) \quad (\text{EQ 16})$$

$$\frac{R}{R_{BP}} = \exp\left(\frac{m^2}{2}\right) \quad (\text{EQ 17})$$

Comme on l'a vu précédemment, nous considérons le cas du domaine de température [300°C-600°C] pour lequel l'oxygène adsorbé se trouve uniquement sous la forme d'ions O^- qui sont responsables de la formation de la zone de charges d'espace. La réaction globale de l'adsorption de l'oxygène en surface du SnO_2 est représentée par (R20) et l'équilibre de la réaction est donné par (EQ.18), ce qui nous permet d'écrire l'expression de la densité électronique de surface (EQ.19). La quantité de charges de surface étant uniquement déterminée par la quantité d'ions O^- adsorbés (EQ.20).



$$(K_{O_2} P_{O_2})^{1/2} [e] = [O^-] \quad (\text{EQ 18})$$

$$[e] = \frac{N_d L_D m}{(K_{O_2} P_{O_2})^{1/2}} \quad (\text{EQ 19})$$

$$[O^-] = -\frac{Q_{SC}}{q} = N_d L_D m \quad (\text{EQ 20})$$

Avec

$$K_{O_2} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad \text{La constante d'équilibre de la réaction (R20)}$$

P_{O_2} La pression partielle d'oxygène

$[e]$ La densité de surface en électrons libres

$[O^-]$ La densité de surface en ions O^-

L'inverse de la densité électronique de surface $[e]$ (EQ.19) permet de déterminer l'expression de la résistance des capteurs (EQ.21) que nous exprimons relativement à la résistance des capteurs en conditions énergétiques de bandes plates (R_{BP}).

$$\frac{R_0}{R_{BP}} = \frac{(K_{O_2} P_{O_2})^{1/2}}{N_d L_D m} \quad (\text{EQ 21})$$

Pour des pressions partielles d'oxygène (P_{O_2}) suffisamment grandes, les variations de $m = \frac{w}{L_D}$ deviennent négligeables, et la résistance R_0 est sensiblement proportionnelle à P_{O_2} . La résistance sous oxygène sera ultérieurement confondue à la résistance sous « Base Gazeuse » de référence contenant principalement de l'oxygène.

A.III Réponse des capteurs sous gaz réducteur dans l'air

A.III.1) Modèle « Yamazoe et Shimanoe »

D'après ce modèle, les molécules de réducteurs vont, après adsorption, être oxydées par les ions O^- présents à la surface. Il en résulte un nouvel équilibre thermodynamique où les ions O^- sont moins nombreux à la surface, la zone de charges d'espace est donc réduite et la conductivité électrique globale augmente.

Les réactions mises en jeu lors de l'interaction de l'oxygène et d'un gaz réducteur A en surface du SnO_2 sont données par (R21) et (R22). En plus de l'interaction de l'oxygène avec le SnO_2 , il faut considérer celle du gaz réducteur A qui agit comme un consommateur des ions O^- responsables de la barrière de potentiel aux joints de grains.



Les ions oxygène O^- adsorbés en surface sont toujours les seuls responsables de la zone de charges d'espace, et leur taux d'accumulation est donné par l'équation (EQ.22). Lorsque l'on se place à l'équilibre, la variation en ions O^- est nulle et on obtient l'équation (EQ.23), avec $[O^-]$ qui est donné par (EQ.24), comme pour le cas de l'oxygène seul. L'expression de la densité électronique de surface est déduite de l'équation (EQ.23) et est donnée par (EQ.25).

$$\frac{d[O^-]}{dt} = k_1 P_{O_2} [e]^2 - k_{-1} [O^-]^2 - k_2 P_A [O^-] \quad (\text{EQ 22})$$

$$K_{O_2} P_{O_2} [e]^2 = [O^-]^2 \times \left(1 + \frac{c P_A}{[O^-]}\right) \quad (\text{EQ 23})$$

$$[O^-] = -\frac{Q_{sc}}{q} = N_d L_D m \quad (\text{EQ 24})$$

$$[e] = \frac{N_d L_D m \times \left[1 + \frac{c}{N_d L_D m} P_A\right]^{1/2}}{(K_{O_2} P_{O_2})^{1/2}} \quad (\text{EQ 25})$$

Avec

k_1 et k_{-1}	Les constantes de vitesse de la réaction (R21), respectivement dans le sens direct et inverse de la réaction
k_2	La constante de vitesse dans le sens direct de la réaction (R22)
$K_{O_2} = \frac{k_1}{k_{-1}}$ et $c = \frac{k_2}{k_{-1}}$	

La résistance des capteurs étant inversement proportionnelle à $[e]$, elle s'exprime relativement à la résistance en conditions de bandes plates R_{BP} par (EQ.26).

$$\frac{R_{Red}}{R_{BP}} = \frac{(K_{O_2} P_{O_2})^{1/2}}{L_{DM} \left[1 + \frac{c P_A}{N_d L_{DM}} \right]^{1/2}} \quad (\text{EQ 26})$$

Nous nous intéressons plus particulièrement à la résistance des capteurs sous l'influence d'un gaz réducteur contenu dans une « base gazeuse » de référence, que nous considérons pour le moment équivalente à la résistance sous oxygène R_0 . Ainsi la résistance des capteurs sous gaz réducteur R_{Red} , est donnée relativement à résistance sous « base gazeuse » R_0 par l'équation (EQ.27), et donc la résistance des capteurs sous gaz réducteur s'exprime finalement par l'équation (EQ.28).

$$\frac{R_0}{R_{Red}} = \frac{(R_0/R_{BP})}{(R_{Red}/R_{BP})} \quad (\text{EQ 27})$$

$$R_{Red} = \frac{R_0}{\left(1 + \frac{c}{N_d L_{DM}} P_A \right)^{1/2}} \quad (\text{EQ 28})$$

On constate que la résistance des capteurs sous gaz réducteur dépend de la pression partielle de gaz P_A mais également de la largeur réduite de déplétion m , ce qui rend l'expression (EQ.28) non utilisable directement puisque m est fonction de R (EQ.17). Cependant, pour des variations de R pas trop importantes, on constate, d'après (EQ.17), que la largeur de déplétion réduite m est proportionnelle à la racine carrée du logarithme de R (EQ.29), et la variation de m peut donc être négligée par rapport aux relativement faibles variations de R . Le terme $\frac{c}{N_d L_{DM}}$ peut donc être supposé constant et indépendant de la résistance sous « base gazeuse » R_0 , ce qui nous permet d'écrire l'équation modèle de la résistance (EQ.30) et donc de la conductance (EQ.31) des capteurs sous un gaz réducteur.

$$m \sim \sqrt{\log \frac{R}{R_{BP}}} \quad (\text{EQ 29})$$

$$R_{Red} = \frac{R_0}{(1 + K_A P_A)^{1/2}} \quad (\text{EQ 30})$$

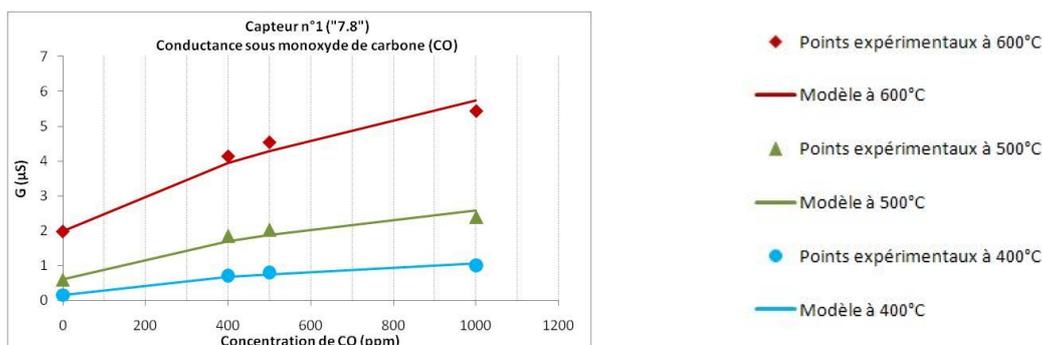
$$G_{Red} = G_0 \times (1 + K_A \times P_A)^{1/2} \quad (\text{EQ 31})$$

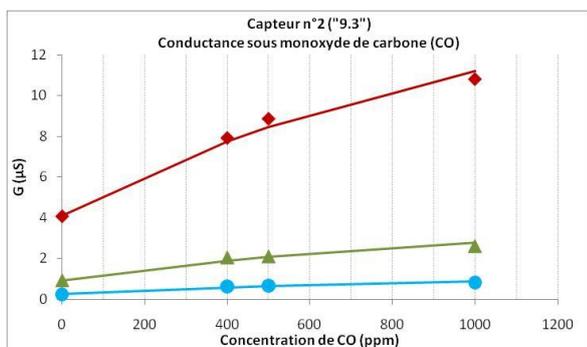
Avec

G_{Red} et R_{Red}	Respectivement la conductance et la résistance des capteurs sous un gaz réducteur cible contenu dans une base gazeuse de référence
G_0	La conductance des capteurs sous base gazeuse, sans la présence du gaz réducteur cible
K	Constante pouvant être interprétée physiquement comme l'aptitude des molécules de réducteur à être adsorbées puis oxydées facilement. D'un point de vue métrologique, c'est aussi une sensibilité relative au gaz réducteur.
P_A	La pression partielle en gaz réducteur

A.III.2) Vérification expérimentale sur nos capteurs

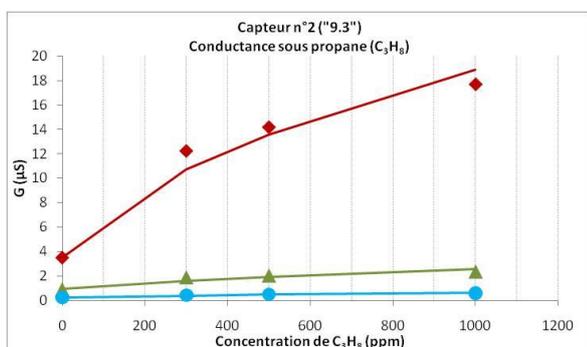
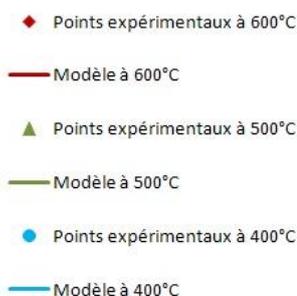
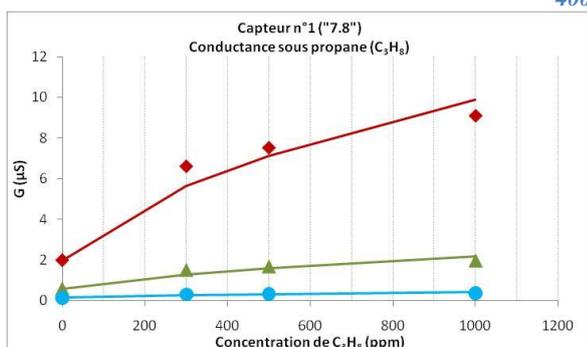
Les gaz étudiés comme gaz cibles réducteurs sont le monoxyde de carbone (CO) et le propane (C_3H_8), celui-ci représentant les hydrocarbures (HC) légers. La comparaison des données expérimentales relatives à deux capteurs de même type (représentées par des points sur la Figure 165 et la Figure 166) avec les courbes ajustées du modèle « Monogaz » (EQ.31), pour un capteur donné, montre que le comportement électrique des capteurs dans nos conditions de tests est bien corrélé par une loi puissance $\frac{1}{2}$ fonction de la concentration. Les valeurs de la sensibilité K de l'équation modèle (EQ.31) sous chacun des gaz CO (Figure 165) et C_3H_8 (Figure 166), et pour les différentes températures de fonctionnement des capteurs (400°C, 500°C et 600°C), permettent de définir entièrement le modèle d'évolution de la réponse des capteurs en « Monogaz ». Les sensibilités K sont calculées pour des conditions expérimentales particulières (composition de la « base gazeuse », température et vitesse des gaz,...), et il faudrait donc les recalculer lors d'un changement d'environnement (« Base gazeuse »).





	Capteur 1		Capteur 2	
	K_{CO}	G_0	K_{CO}	G_0
600°C	0,0073	2	0,0067	4
500°C	0,017	0,6	0,01	0,82
400°C	0,043	0,16	0,02	0,18

Figure 165: Graphiques des conductances sous CO de deux capteurs et tableau des valeurs des constantes K du modèle et de la conductance sous « base gazeuse » G_0 , pour les différentes températures des capteurs (600°C, 500°C et 400°C)



	Capteur 1		Capteur 2	
	$K_{C_3H_8}$	G_0	$K_{C_3H_8}$	G_0
600°C	0,024	2	0,02	4
500°C	0,012	0,6	0,01	0,82
400°C	0,006	0,16	0,01	0,18

Figure 166: Graphiques des conductances sous C_3H_8 de deux capteurs et tableau des valeurs des constantes K du modèle et de la conductance sous « base gazeuse » G_0 , pour les différentes températures des capteurs (600°C, 500°C et 400°C)

A.IV Réponse des capteurs sous gaz oxydant dans l'air

A.IV.1) Modèle « Yamazoe et Shimano »

D'après ce modèle, les molécules d'oxydant vont s'adsorber de la même façon que celles d'oxygène et avoir le même effet sur la conductance (sauf qu'une molécule d'oxydant, dans le cas du NO_2 , ne fournit qu'un ion, alors que celle de dioxygène en fournit deux, d'où des exposants différents). Il semble par ailleurs que le taux de

recouvrement des O^- est faible (72), et donc les adsorptions ne sont pas compétitives, du moins aux concentrations considérées.

Cette fois ci, les réactions mises en jeu lors de l'interaction de l'oxygène gazeux et d'un gaz oxydant (noté C, par exemple NO_2) avec la surface du SnO_2 sont données par (R23) et (R24), et l'état d'équilibre de ces deux réactions conduit aux équations (EQ.32) et (EQ.33).



$$K_{O_2} P_{O_2} [e]^2 = [O^-]^2 \quad (EQ\ 32)$$

$$K_C P_C [e]_s = [C^-] \quad (EQ\ 33)$$

Avec

$$K_C = \frac{k_3}{k_{-3}} \quad \text{La constante d'équilibre de la réaction (R24)}$$

Dans le cas de l'adsorption d'un gaz oxydant C sur des sites non occupés par l'oxygène, la densité de charges de surface provient de l'accumulation des ions O^- et des ions C^- adsorbés en surface du SnO_2 (EQ.34).

$$[O^-] + [C^-] = -\frac{Q_{SC}}{q} = N_d L_D m \quad (EQ\ 34)$$

L'introduction des expressions de $[O^-]$ et de $[C^-]$, issues de (EQ.32) et (EQ.33), dans l'équation (EQ.34) nous permet d'obtenir l'écriture de la densité électronique de surface $[e]$ (EQ.35), et par conséquent celle de la résistance des capteurs R_C (EQ.36), en fonction de la pression partielle en gaz cible oxydant P_C .

$$[e] = \frac{N_d L_D m}{(K_{O_2} P_{O_2})^{1/2} + K_C P_C} \quad (EQ\ 35)$$

$$\frac{R_C}{R_{BP}} = \frac{(K_{O_2} P_{O_2})^{1/2} + K_C P_C}{N_d L_D m} \quad (EQ\ 36)$$

Avec

$$K_{O_2} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad K_C = \frac{k_3}{k_{-1}} \quad m = \frac{w}{L_D}$$

Encore une fois nous nous intéressons à la résistance sous gaz oxydant R_C (EQ.38) relativement à la résistance sous « base gazeuse » R_0 dans laquelle est introduit le gaz

cible, qui peut être obtenue par la relation (EQ.37). On constate que, pour une pression partielle d'oxygène fixée (P_{O_2} constante) et des conditions de tests déterminées (K_C et K_{O_2} constantes), la résistance des capteurs varie linéairement en fonction de la pression en gaz oxydant.

$$\frac{R_C}{R_0} = \frac{\left(\frac{R_C}{R_{BP}}\right)}{\left(\frac{R_0}{R_{BP}}\right)} \quad (\text{EQ 37})$$

$$R_C = R_0 \times \left[1 + \frac{K_C P_C}{(K_{O_2} P_{O_2})^{1/2}} \right] \quad (\text{EQ 38})$$

On peut reconnaître dans le terme $\frac{K_C}{(K_{O_2} P_{O_2})^{1/2}}$ de l'équation (EQ.38) une dépendance à la résistance sous « base gazeuse » $\frac{R_0}{R_{BP}} = \frac{(K_{O_2} P_{O_2})^{1/2}}{N_d L_D m}$, et donc la résistance R_C (EQ.38) peut se réécrire par l'équation (EQ.39) par laquelle on constate que l'influence du gaz oxydant (représentée par le deuxième terme de l'équation (EQ.39)) sur la résistance des capteurs est indépendante de la « base gazeuse ». Cela traduit bien le fait que le gaz oxydant réagit en surface du SnO_2 indépendamment des autres gaz réducteurs ou oxydants. De plus, pour des variations de R pas trop importantes, la largeur réduite de déplétion m peut encore être considérée comme constante, et donc la résistance des capteurs sous gaz oxydant peut s'exprimer par la relation (EQ.40), et sa conductance associée par (EQ.41).

$$R_C = R_0 + \frac{R_{BP} K_C}{N_d L_D m} \times P_C \quad (\text{EQ 39})$$

$$R_C = R_0 + K_{Ox} P_C \quad (\text{EQ 40})$$

$$G_C = \frac{G_0}{1 + G_0 K_{Ox} P_C} \quad (\text{EQ 41})$$

Avec

$$K_{Ox} = \frac{R_{BP} K_C}{N_d L_D m} \quad \text{Constante pour des variations de } m \text{ négligeables}$$

L'équation modèle des deux capteurs présentés est totalement définie par la détermination, pour une température donnée, de la valeur de K_{Ox} qui peut, là aussi être assimilée à une sensibilité relative à l'oxydant (Figure 167).

A.IV.2) Vérification expérimentale sur nos capteurs

Remarquons tout d'abord que nous avons renoncé à modéliser le comportement du monoxyde d'azote dans la mesure où nous n'avons pas pu mettre en évidence son caractère exclusivement réducteur ou oxydant.

On constate qu'il est possible de modéliser l'évolution de la conductance des capteurs sous NO_2 par l'équation (EQ.41) avec une évolution décroissante du coefficient K en fonction de la température des capteurs.

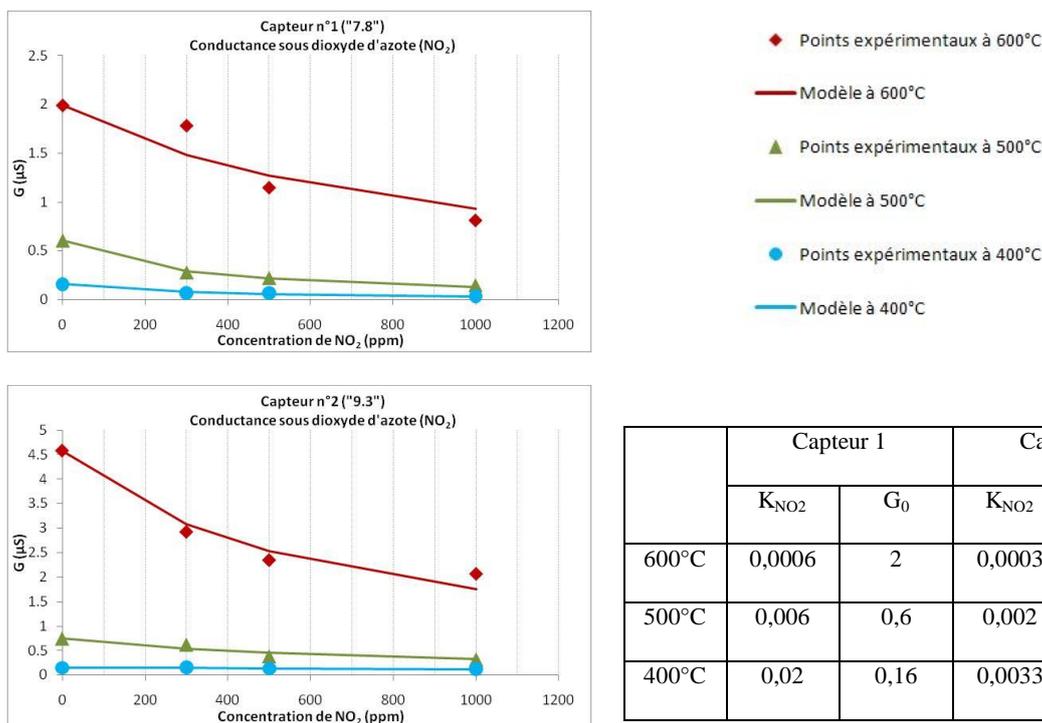


Figure 167: Graphiques des conductances sous NO_2 de deux capteurs et tableau des valeurs des constantes K du modèle et de la conductance sous « base gazeuse » G_0 , pour les différentes températures des capteurs (600°C, 500°C et 400°C)

A.V Conclusion

Nous avons montré dans cette partie que les équations modèles d'évolution de la réponse des capteurs sous gaz réducteur et sous gaz oxydant proposées par « Yamazoe et Shimano », permettent une modélisation « simple » du comportement de nos capteurs en « Monogaz » à partir de deux capteurs représentatifs. Ces résultats sur l'étude de la réponse des capteurs sous un gaz donné, vont nous permettre d'étendre les modèles dans le cas de la détection en conditions plus réalistes de celles d'une ligne d'échappement automobile, c'est-à-dire en présence de mélanges de gaz polluants.

B \ Réponses sous mélanges binaires de gaz

A la suite de la modélisation de la réponse des capteurs sous un seul gaz, nous nous intéressons maintenant à la modélisation en mélange de gaz. En effet, la composition gazeuse des échappements automobiles impose aux capteurs d'être capables de détecter un gaz cible en présence d'autres gaz. On trouve dans la littérature des modèles de comportement des capteurs, en termes de résistance, de conductance ou de sensibilité, en mélanges de gaz, en fonction de la concentration (78) (79) (80) (81) (82). Ces modèles sont basés soit sur une évolution logarithmique de la résistance des capteurs en fonction de la concentration en gaz (79) (81), et ne correspondent donc pas à la théorie sur laquelle nous nous sommes basés, soit sur une évolution puissance de la résistance mais dont la théorie repose sur la diffusion des espèces gazeuses dans la couche sensible (78) ou encore sur l'utilisation de plusieurs capteurs (« sensors array ») (82).

Nous allons, pour notre part, nous appuyer sur les modèles « Monogaz » proposés par « Yamazoe et Shimano » que nous avons présentés dans la section précédente. Nous allons donc développer un modèle de connaissance des capteurs en mélange de deux gaz réducteurs d'une part, et d'autre part, un modèle de connaissance en mélange d'un gaz réducteur et d'un gaz oxydant. Ces modèles seront confrontés aux données expérimentales des deux capteurs précédents (capteurs « 7.8 » et « 9.3 »).

B.I Réponse en mélange de deux gaz réducteurs (CO et C₃H₈) dans l'air

B.I.1) Modélisation de la réponse des capteurs en mélange de deux réducteurs

Dans le cas d'un mélange gazeux contenant deux gaz réducteurs A et B pouvant s'adsorber en surface du dioxyde d'étain et contribuer aux variations de la réponse des capteurs, on distingue la réaction de l'oxygène sur le SnO₂ qui tend à capter les électrons du matériau et créer donc une zone d'accumulation d'ions O⁻ en surface, et les réactions dues aux deux gaz réducteurs qui tendent au contraire à limiter l'accumulation d'ions O⁻ en surface par réaction avec l'oxygène adsorbé (Réactions (R25), (R26) et (R27)).



Nous considérons le cas pour lequel les deux gaz réducteurs A et B s'adsorbent sur les mêmes sites d'adsorption disponibles en surface du SnO₂, c'est-à-dire les ions O⁻. Nous supposons aussi que le taux de recouvrement des O⁻ est suffisamment faible pour qu'il n'y ait pas d'interaction entre les deux gaz. Dans ce cas, les contributions des deux gaz vont dans le même sens, chacune des concentrations des deux gaz réducteurs étant affectée par une sensibilité relative K (K_A et K_B de (EQ.30)) calculée en « Monogaz ». Cela nous permet de proposer le modèle donné par l'équation (EQ.42) :

$$G = G_0 \times (1 + K_A \times C_A + K_B \times C_B)^{1/2} \quad (EQ\ 42)$$

Avec

K_A et K_B Les sensibilités relatives respectivement aux gaz A et B

Ce modèle est bien compatible avec le modèle « Monogaz » présenté précédemment. On remarque que, du fait de la non linéarité de la loi « Monogaz » G=f(C), les variations de conductances ne sont pas additives, ce que l'on observe couramment.

B.1.2) Vérification expérimentale

La Figure 168 présente la comparaison de la réponse modélisée des capteurs par (EQ.42) avec les données expérimentales obtenues sur « Banc Gaz Chauds EMSE », les sensibilités relatives K_A et K_B sont ajustées pour chaque température par moindres carrés. Bien que le modèle soit plus ou moins bon suivant la température de fonctionnement des capteurs, il ne diverge pas significativement des données expérimentales, et est donc satisfaisant pour nos conditions de tests sur bancs.

Les sensibilités relatives au monoxyde de carbone et au propane en mélange doivent être, selon notre modèle, les mêmes que celles calculées en « Monogaz ». On peut voir sur le Tableau 17 et le Tableau 18 qu'elles sont peu différentes, malgré les inévitables problèmes de dérive et de non répétabilité. Le capteur n°1 a ainsi peu évolué (faible dérive)

entre les tests en « Monogaz » et « les tests en « Mélanges ». Le capteur n°2, pour sa part, présente une plus forte dérive, notamment à basse température.

Réponses expérimentales et modélisées du capteur n°1 (« 7.8 ») sous mélange CO/C₃H₈

Réponses expérimentales et modélisées du capteur n°2 (« 9.3 ») sous mélange CO/C₃H₈

- ◆ CO 0ppm expérimental
- CO 400ppm expérimental
- ▲ CO 500ppm expérimental
- CO 1000ppm expérimental
- CO 0ppm ajusté
- CO 400ppm ajusté
- CO 500ppm ajusté
- CO 1000ppm ajusté

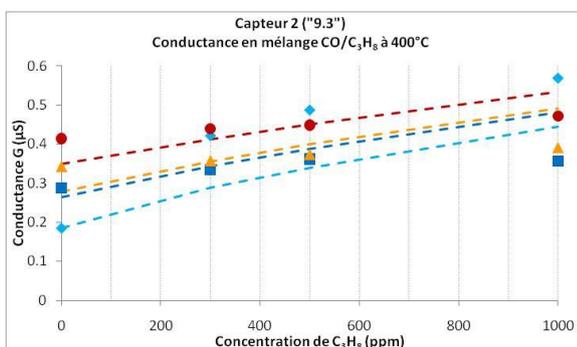
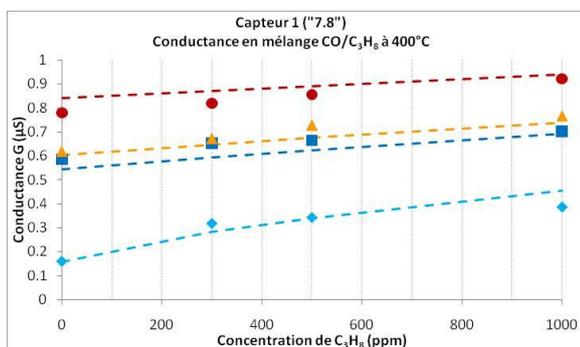
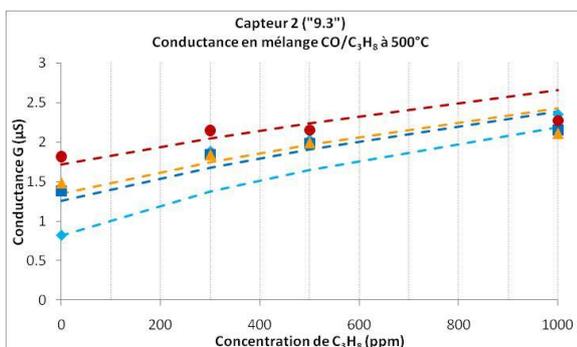
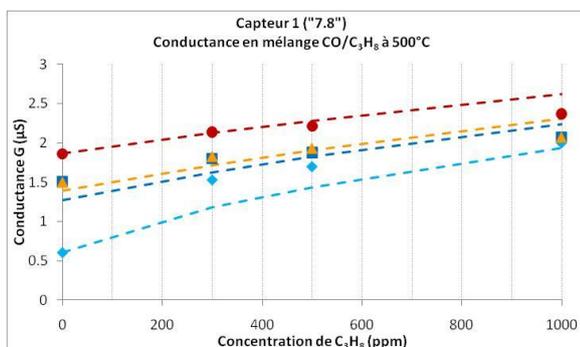
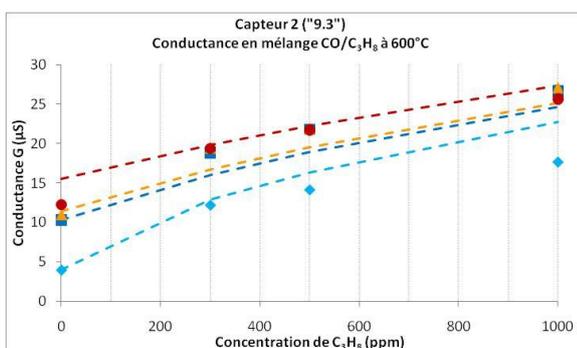
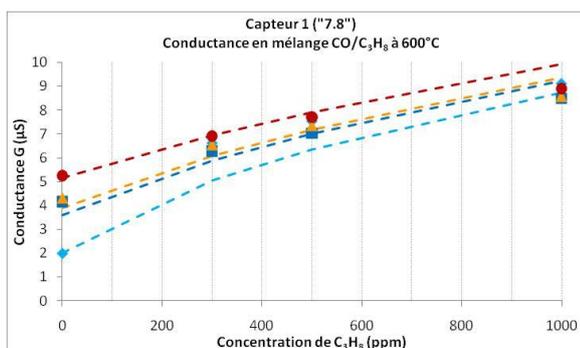


Figure 168: Conductances expérimentales et modélisées du capteur n°1 (graphiques de gauche) et du capteur n°2 (graphiques de droite) en mélange CO/C₃H₈, en fonction de la concentration en C₃H₈, et pour les différentes températures

Capteur n°1 (« 7.8 »)				
	Sensibilité relative K sous C ₃ H ₈		Sensibilité relative K sous CO	
	K « Monogaz »	K « Mélanges »	K « Monogaz »	K « Mélanges »
600°C	0,024	0,018	0,0073	0,0058
500°C	0,012	0,0092	0,017	0,0085
400°C	0,006	0,007	0,043	0,027

Tableau 17: Capteur n°1 (« 7.8 »)=Sensibilités relatives K sous C₃H₈ et CO, déterminées en "Monogaz" et réajustées en "Mélanges", pour les différentes températures de fonctionnement du capteur

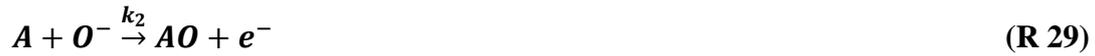
Capteur n°2 (« 9.3 »)				
	Sensibilité relative K sous C ₃ H ₈		Sensibilité relative K sous CO	
	K « Monogaz »	K « Mélanges »	K « Monogaz »	K « Mélanges »
600°C	0,02	0,03	0,0067	0,014
500°C	0,009	0,006	0,01	0,0034
400°C	0,01	0,0047	0,02	0,0025

Tableau 18: Capteur n°2 (« 9.3 »)=Sensibilités relatives K sous C₃H₈ et CO, déterminées en "Monogaz" et réajustées en "Mélanges", pour les différentes températures de fonctionnement du capteur

B.II Réponse en mélange d'un gaz réducteur (C₃H₈) et d'un gaz oxydant (NO₂)

B.II.1) Modélisation de la réponse des capteurs en mélange oxydant/réducteur

Le cas d'un mélange gazeux contenant à la fois un gaz réducteur A et un gaz oxydant C, autre que l'oxygène, est plus complexe. Le gaz réducteur A (R29) va entraîner une consommation des ions oxygène O⁻ adsorbés en surface du SnO₂, ce qui, comme on l'a vu, fait croître la conductance des capteurs, alors que, au contraire, le gaz oxydant C (R30) va apporter une contribution, en plus de celle de l'oxygène adsorbé (R28), à l'accumulation de charges de surface, ce qui entraîne l'augmentation de la barrière de potentiel de surface et donc la diminution de la conductance des capteurs.



Le modèle repose sur le fait que, comme dans le cas « Monogaz », le dioxyde d'azote s'adsorbe en surface du SnO₂ sur des sites non occupés par les ions oxygène O⁻, et l'adsorption du gaz réducteur se fait uniquement avec les ions oxygènes O⁻ adsorbés.

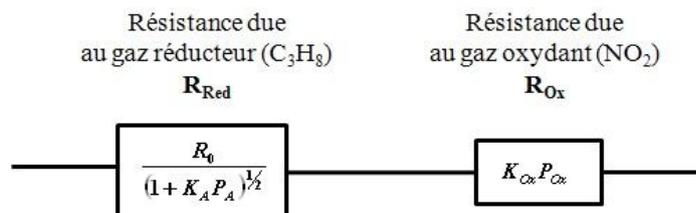
Les réponses modélisées « Monogaz » des capteurs sous gaz réducteur A et sous gaz oxydant C sont données respectivement par (EQ.43) et (EQ.44).

$$G_A = G_0 \times (1 + K_A \times P_A)^{1/2} \text{ ou } R_A = \frac{R_0}{(1+K_A \times P_A)^{1/2}} \quad (\text{EQ 43})$$

$$G_C = \frac{G_0}{1+G_0 K_{Ox} P_C} \text{ ou } R_C = R_0 + K_{Ox} P_C \quad (\text{EQ 44})$$

On a vu que le gaz oxydant s'adsorbe indépendamment de l'oxygène et des autres gaz en surface du SnO₂, à condition de faire l'hypothèse de faible recouvrement des O⁻. La contribution du gaz oxydant à l'augmentation de résistance est donc le terme K_{Ox}P_C qui vient s'ajouter à la résistance initiale sous gaz réducteur, soit R_{Red}, et qui ne dépend que de la concentration en oxydant (hors O₂). Le gaz réducteur, lui, s'adsorbe en surface du SnO₂ puis réagit avec les ions oxygène adsorbés.

On peut donc représenter la résistance électrique des capteurs en mélange réducteur/oxydant par la mise en série de la résistance sous gaz réducteur R_{Red} (EQ.43) et de la résistance due à l'influence du gaz oxydant R_{Ox} = K_{Ox}P_C, indépendamment des autres gaz présents. Dans le cas d'un mélange réducteur/oxydant, on peut donc considérer que la conductance sous « base gazeuse » G₀ de l'équation (EQ.44) peut être substituée par la conductance sous « gaz réducteur » G_{Red} (EQ.43).



Ainsi, la résistance, ou la conductance, des capteurs sous mélange réducteur/oxydant peut être donnée par l'équation (EQ.45).

$$R = \frac{R_0}{(1+K_A P_A)^{1/2}} + K_{Ox} P_C \text{ ou } G = \frac{1}{R} = \frac{G_0 \times (1+K_A P_A)^{1/2}}{1+G_0 K_{Ox} P_C \times (1+K_A P_A)^{1/2}} \quad (\text{EQ 45})$$

Bien sûr, cette expression est compatible avec les expressions « Monogaz » réducteur comme oxydant. On constate par ailleurs, sur cette équation ainsi qu'expérimentalement, que la sensibilité au réducteur diminue lorsque le gaz oxydant est présent. A l'extrême, pour des pressions partielles en gaz oxydant suffisamment grandes, la conductance des capteurs devient indépendante de la concentration en gaz réducteur A (EQ.46).

$$G = \frac{G_0}{K_{Ox} P_C} \quad (\text{EQ 46})$$

B.II.2) Vérification expérimentale

La comparaison des réponses modélisées par (EQ.45) avec les données expérimentales est présentée par la Figure 169, pour les deux capteurs « 7.8 » et « 9.3 », et pour les différentes températures de fonctionnement des capteurs. Les sensibilités relatives K_A et K_{Ox} sont ajustées pour chaque température par moindres carrés. Les courbes modélisées (en traits pointillés sur la Figure 169) de la réponse des capteurs, ainsi obtenues pour chacun des deux gaz, sont peu éloignées des points expérimentaux. La modélisation des réponses en mélange réducteur/oxydant est donc satisfaisante dans le cas de notre étude sur banc de tests.

De la même façon qu'en mélange de deux réducteurs, les sensibilités relatives au dioxyde d'azote et au propane en mélange doivent être, selon notre modèle, les mêmes que celles calculées en « Monogaz ». On peut voir sur le Tableau 19 et le Tableau 20 que si les ordres de grandeur sont corrects, on observe des écarts relativement importants à basse température (500°C et 400°C). Là encore, on peut supposer que les dérives et la faible reproductibilité de nos capteurs sont en cause.

Réponses expérimentales et modélisées du capteur n°1 (« 7.8 ») sous mélange NO₂/C₃H₈

Réponses expérimentales et modélisées du capteur n°2 (« 9.3 ») sous mélange NO₂/C₃H₈

- ◆ NO2 0ppm expérimental
- NO2 300ppm expérimental
- ▲ NO2 500ppm expérimental
- NO2 1000ppm expérimental
- NO2 0ppm ajusté
- NO2 300ppm ajusté
- NO2 500ppm ajusté
- NO2 1000ppm ajusté

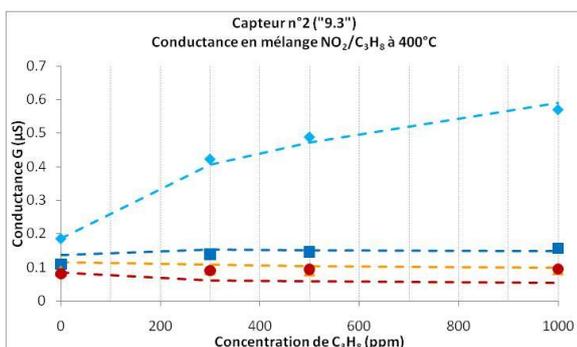
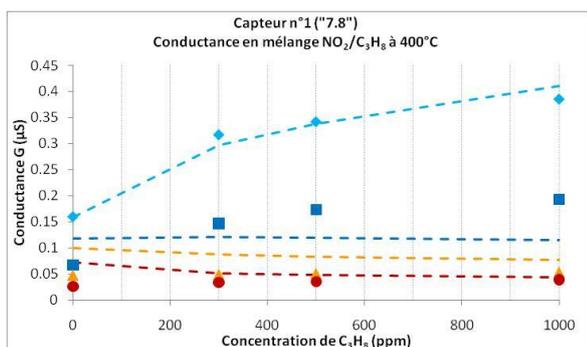
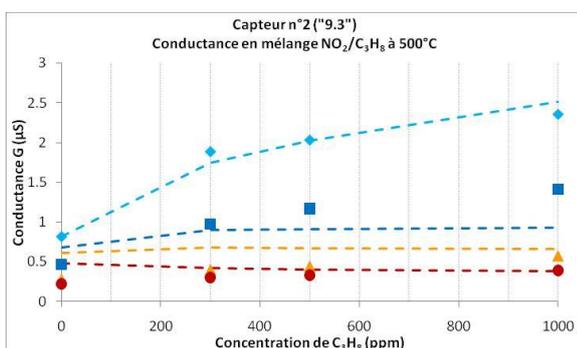
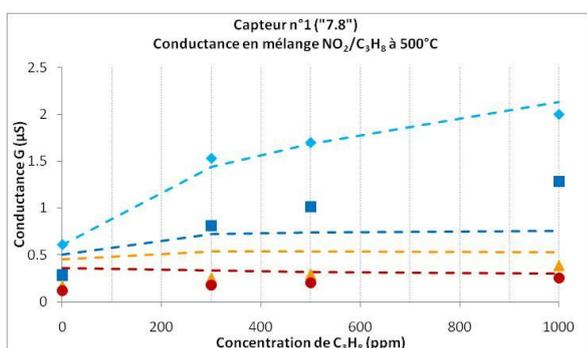
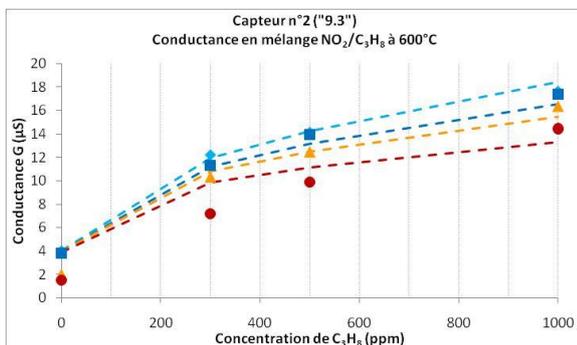
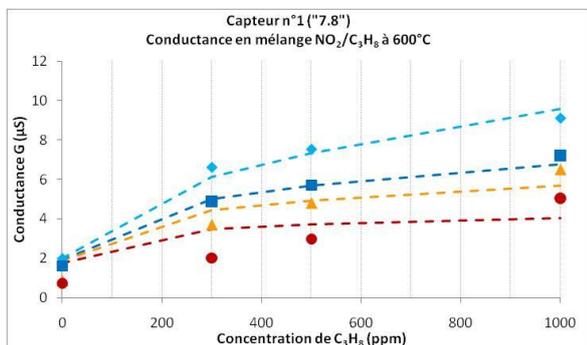


Figure 169: Conductances expérimentales et modélisées du capteur n°1 (graphiques de gauche) et du capteur n°2 (graphiques de droite) en mélange NO₂/C₃H₈, en fonction de la concentration en C₃H₈, et pour les différentes températures

Capteur n°1 (« 7.8 »)				
	Sensibilité relative K sous C ₃ H ₈		Sensibilité relative K sous NO ₂	
	K « Monogaz »	K « Mélanges »	K « Monogaz »	K « Mélanges »
600°C	0,024	0,12	0,00057	0,00012
500°C	0,012	0,08	0,006	0,00067
400°C	0,006	0,05	0,02	0,0012

Tableau 19: Capteur n°1 (« 7.8 »)=Sensibilités relatives K sous C₃H₈ et NO₂, déterminées en "Monogaz" et réajustées en "Mélanges", pour les différentes températures de fonctionnement du capteur

Capteur n°2 (« 9.3 »)				
	Sensibilité relative K sous C ₃ H ₈		Sensibilité relative K sous NO ₂	
	K « Monogaz »	K « Mélanges »	K « Monogaz »	K « Mélanges »
600°C	0,02	0,1	0,0003	3,6 ^{E-5}
500°C	0,01	0,065	0,002	0,0007
400°C	0,01	0,07	0,003	0,0012

Tableau 20: Capteur n°2 (« 9.3 »)=Sensibilités relatives K sous C₃H₈ et NO₂, déterminées en "Monogaz" et réajustées en "Mélanges", pour les différentes températures de fonctionnement du capteur

C \ Conclusion du chapitre 4

Les travaux de N. Yamazoe et K. Shimano (72) nous ont permis l'écriture d'équations modèles « simples » traduisant le comportement des capteurs sous l'influence d'un gaz polluant cible réducteur ou oxydant contenu dans une « base gazeuse » de référence, et nos expériences semblent suivre ces modèles. Nous avons étendu ces modèles à la modélisation du comportement des capteurs en mélanges binaires de gaz (mélange de deux réducteurs ou mélange d'un réducteur avec un oxydant), et nous avons vu que la détermination des constantes K du modèle en « Monogaz » sous chacun des gaz cibles étudiés nous permet d'en déduire, à l'aide des équations modèles en mélanges que nous avons déterminées, l'évolution de la conductance en mélanges.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail a été de mettre en évidence la capacité d'utilisation des capteurs résistifs de gaz à base de dioxyde d'étain en ligne d'échappement automobile d'un véhicule à moteur thermique.

La mise en œuvre des moyens techniques destinés à l'étude des capteurs SnO₂ a été une partie essentielle de ce travail de thèse. En effet, afin de caractériser au mieux les performances de nos capteurs en conditions d'une ligne d'échappement, nous avons développé un banc de test laboratoire à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne qui nous a permis d'effectuer de nombreux essais sous un flux de gaz rapide (8m/s) et chaud (250°C). Ce banc d'essais est moins sophistiqué que ceux qui équipent le laboratoire Renault, mais il offre des performances qui s'en rapprochent sensiblement. Nous avons ainsi pu étudier la réponse électrique des capteurs sous les gaz polluants cibles (CO, C₃H₈, NO_x) dans une « Base Gazeuse » de référence contenant une certaine quantité de vapeur d'eau.

De plus, l'étude de l'influence des paramètres gazeux n'était possible qu'en intégrant la dispersion des réponses données par les prototypes capteurs. Ainsi, une partie importante du travail a consisté à réaliser un lot important de capteurs pour en faire une étude statistique.

Nous nous limiterons à rappeler ici les principaux résultats que nous avons obtenus au cours de ce travail.

L'élément sensible de SnO₂ est élaboré à partir d'une encre composée de poudre commerciale (Prolabo) mélangée à un liant organique et un précurseur de l'élément actif de SnO₂ entraînant de bonnes propriétés d'accrochage de la couche sur le substrat alumine. Notre travail sur la configuration des capteurs nous a permis de définir une température de recuit du SnO₂ de 850°C compatible avec l'élaboration de la couche protectrice déposée sur l'élément sensible. La couche protectrice, dont le but est de préserver l'élément sensible des différentes nuisances présentes en ligne d'échappement (suies, gouttes d'huile ou d'eau), est conçue à partir d'une encre commerciale de diélectrique. Cette encre est additionnée d'une encre porogène destinée à apporter une certaine porosité à la couche finale pour laisser passer les gaz devant interagir avec la surface du SnO₂ pour les détecter. La couche protectrice est elle-même recuite à une température de 850°C.

Le travail sur l'influence des paramètres gazeux des capteurs SnO₂ nous a permis de mettre en évidence que la variation de la température des gaz (entre 20°C et 250°C) n'a pas d'influence significative sur la réponse électrique des capteurs, mais que l'augmentation du débit total des gaz (entre 300L/h et 1200L/h) entraîne une augmentation des réponses relatives sous les différents gaz étudiés (CO, C₃H₈ et NO₂). Il est possible de s'affranchir des variations de débits en contrôlant la quantité de gaz dans un volume restreint autour de l'élément sensible par le développement d'une encapsulation plus sophistiquée comme celle dont sont équipés aujourd'hui les capteurs commerciaux destinés au contrôle des échappements automobiles.

Nous avons également vu que le fonctionnement à long terme de nos capteurs à une température de 600°C entraîne leur vieillissement qui se manifeste par une diminution de la réponse relative sous gaz cible. Les capteurs testés sont des prototypes élaborés en laboratoire pour lesquels une production industrialisée permettrait d'en améliorer les performances. Nous estimons, d'après nos résultats, que les capteurs sont capables de fonctionner plus de 3000 heures à une température de fonctionnement de 600°C.

Les tests en conditions réelles d'une ligne d'échappement automobile, réalisés sur « Banc à Rouleaux », ont montré que nos capteurs résistent et réagissent à l'environnement gazeux et qu'ils sont capables de donner des informations sur la composition gazeuse. Aux vues des résultats obtenus, cela se caractérise par la détermination du niveau de richesse du mélange carburant/air lors de la combustion moteur, c'est-à-dire que la réponse des capteurs nous permet de dire si le mélange est riche ($R > 1$) ou pauvre ($R < 1$), au même titre qu'une sonde lambda. Néanmoins, les résultats actuels sur « Banc à Rouleaux » ne sont pas suffisants pour conclure davantage sur les capacités des capteurs.

Nous avons, du fait de la sensibilité de nos capteurs à de nombreux gaz, étudié l'impact d'un filtre catalytique de platine déposé sur l'élément sensible de SnO₂ sur la réponse des capteurs. Cette étude a montré que le filtre catalytique permet d'éliminer la réponse des capteurs au monoxyde de carbone (CO) par oxydation du gaz en CO₂, qui est inactif envers le SnO₂, au contact du filtre catalytique. De plus, un intérêt majeur de ce type de filtre catalytique au platine est d'établir l'équilibre thermodynamique des NO_x (NO et NO₂) pour une température donnée du filtre. Nous avons vu que cela est quasiment le cas lors de nos tests sur banc de tests laboratoire, et une étude plus poussée sur « Banc à Rouleaux » permettrait de valider l'utilité d'une couche active pour la détection sélective d'un gaz en conditions d'une ligne d'échappement.

Enfin, les modèles de connaissance de la réponse des capteurs SnO₂ sous gaz réducteur ou oxydant nous ont permis dans un premier temps d'écrire des équations « simples » traduisant le comportement des capteurs en fonction de la concentration d'un seul gaz cible, puis dans un deuxième temps de développer des modèles en mélanges de gaz. Nos expériences sur banc laboratoire ont montré une bonne corrélation avec les modèles établis.

Globalement, à l'issu de ce travail de thèse, un certain nombre de points sont positifs, et notamment le fait que les capteurs au dioxyde d'étain sont capables de fonctionner en ligne d'échappement d'un véhicule Essence ou Diesel.

La validation de certains points en conditions réelles d'une ligne d'échappement, tels que le rôle d'un filtre catalytique ou la compatibilité du modèle de connaissance, ou encore le vieillissement des capteurs, doit s'effectuer par une campagne importante de tests sur les moyens d'essais appropriés (« Banc à Rouleaux », « Banc Moteur »).

Une élaboration industrielle des capteurs présentés dans ce manuscrit permettrait de s'affranchir des problèmes liés aux prototypes, comme la dispersion et la non reproductibilité, et donc d'étudier de façon plus probante les capacités de détection des capteurs en ligne d'échappement automobile.



Le résultat de trois années de thèse

Annexes

Annexe 1 : Programme Labview de gestion des tests sur « Banc Gaz Chauds EMSE »

Le programme Labview développé pour les tests sur « Banc Gaz Chauds » permet de gérer les débits et les concentrations de gaz introduits dans le banc, la quantité de vapeur d'eau, la température des capteurs, le chauffage des gaz et celui du porte-échantillon, et l'acquisition de toutes les données.

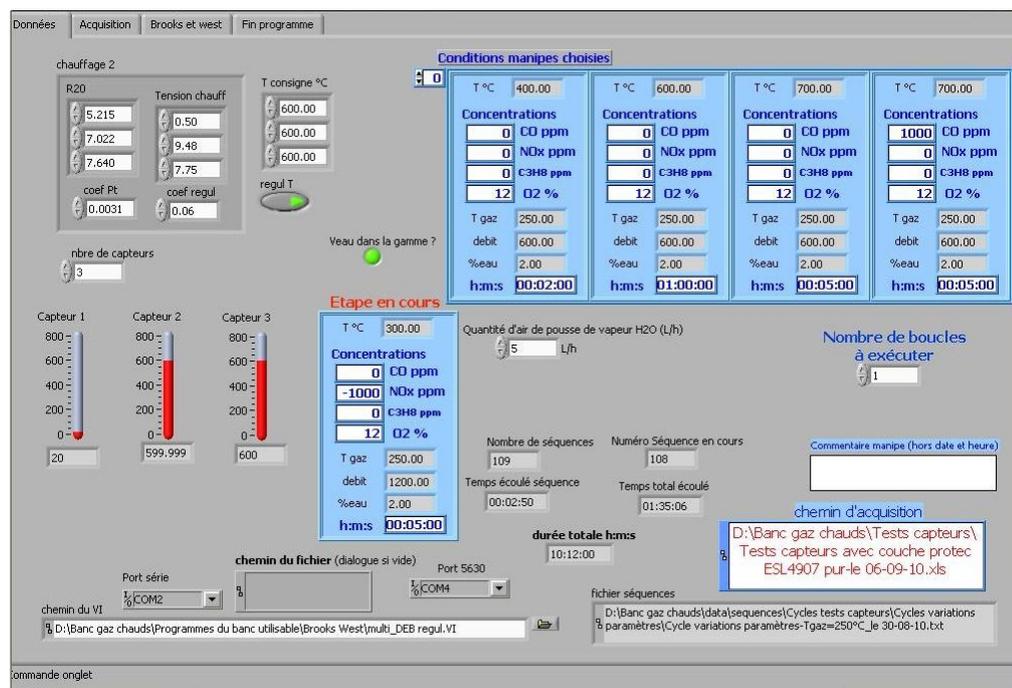


Figure 170: Interface des données de concentrations, débits et température des gaz, de chauffage des capteurs, et du temps d'expérience

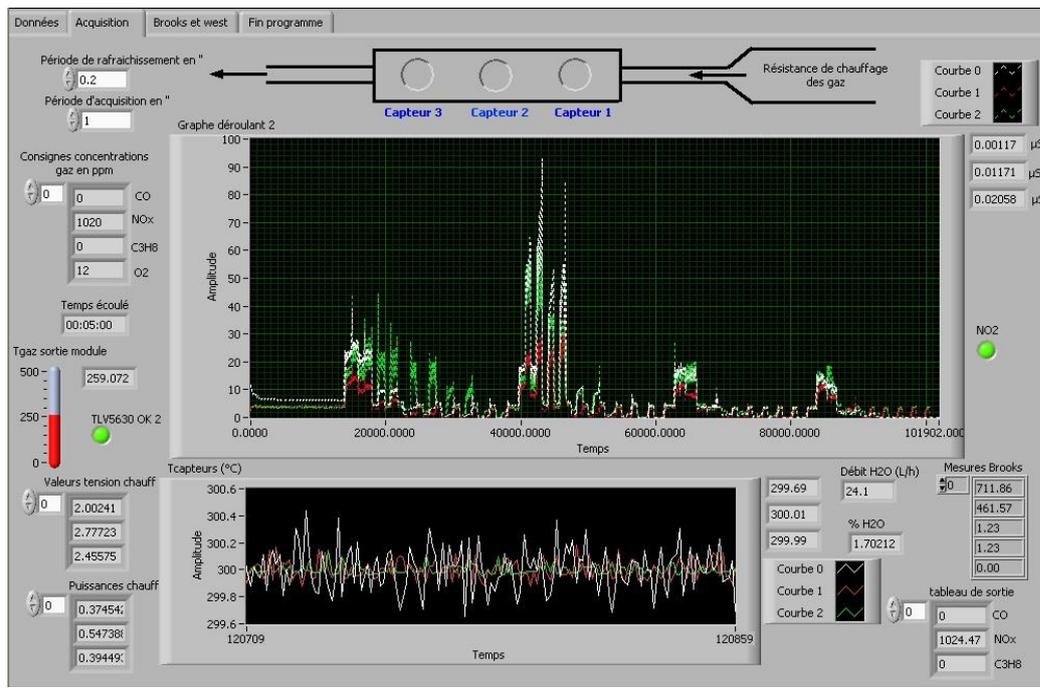


Figure 171: Interface de suivi en continu de la réponse des capteurs (conductance), et de leur chauffage

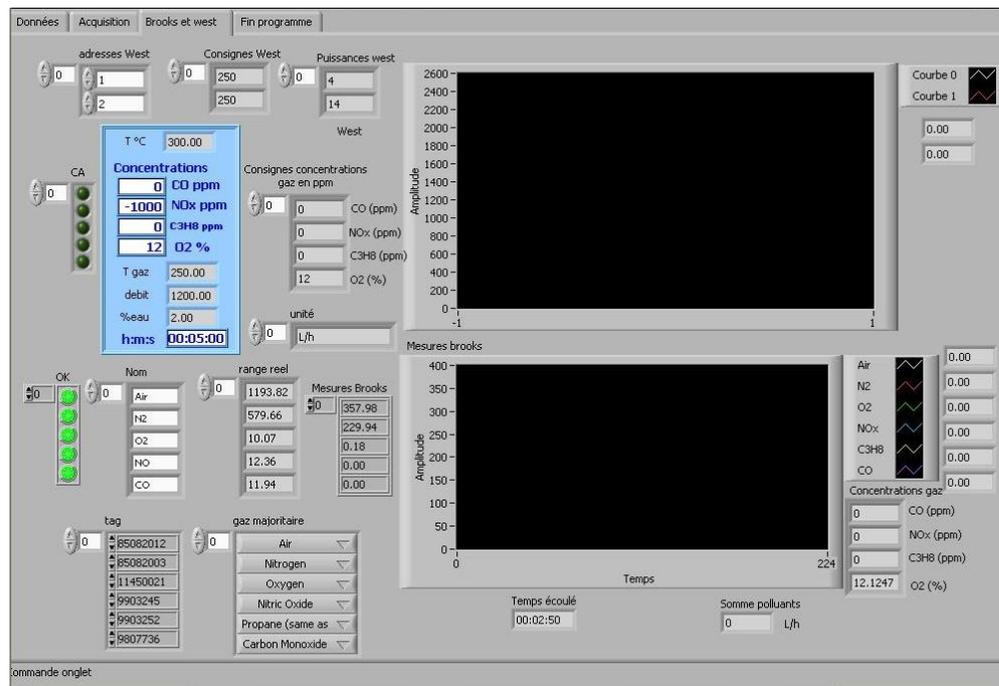


Figure 172: Interface de suivi en continu de la température de chauffage des gaz, et des débits et concentrations des gaz

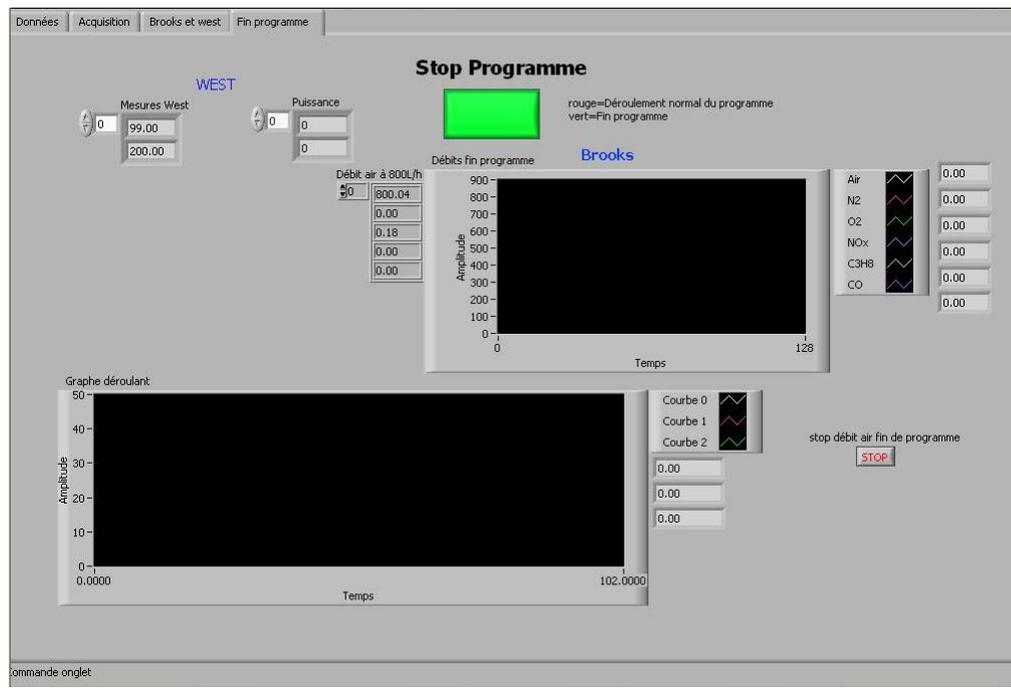


Figure 173: Interface de fin de programme: Purge du banc de tests et diminution du chauffage des gaz avant l'arrêt du programme

Annexe 2 : Propriétés thermodynamiques et cinétiques des NO_x (NO/NO₂)

1) Considérations thermodynamiques

Le terme « oxydes d'azote (NO_x) » fait référence à de nombreux composés (NO, NO₂, N₂O₄, N₂O₃, N₂O₅, N₂O) dont la formation dépend d'un certain nombre de facteurs modifiant le sens et la vitesse des réactions de transformation entre ces formes (Température, temps, géométrie et nature du réacteur,...). Il est ainsi difficile de savoir quel composé est présent lors des tests, et donc de savoir quelle forme les capteurs sont amenés à détecter. Cependant, d'après les données thermodynamiques issues de la littérature (83), la plupart des formes (N₂O₃, N₂O, NO₃, N₂O₅) apparaissent à des teneurs relatives en NO_x très faibles (<0,1%) dans notre gamme de température [200-700°C]. Les seules espèces prépondérantes que les capteurs sont susceptibles de voir sont finalement le dioxyde d'azote (NO₂) et le monoxyde d'azote (NO), stables respectivement à basse et haute température (Figure 174).

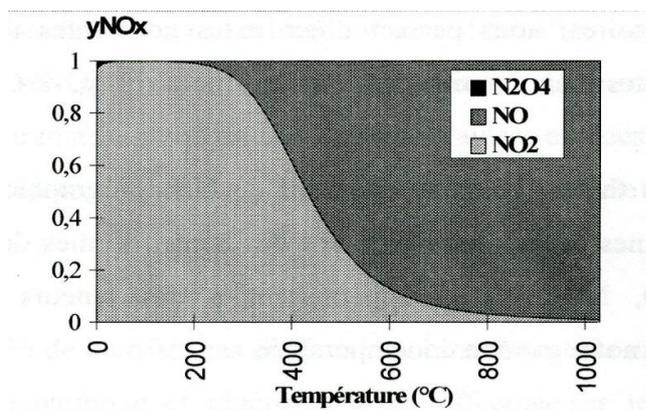


Figure 174: Domaine de prédominance des NO_x (Teneur initiale en NO_x: 1000ppm dans l'air sous une pression totale de 1 bar), selon (84)

2) Aspect cinétique de transformation des NO_x, selon (84)

En considérant la présence des seules espèces NO et NO₂, nous nous limitons au cas de la transformation (R31), qui traduit la réaction d'équilibre entre le NO, le NO₂ et l'oxygène.



Avec

k_1 La constante de vitesse de la réaction (R31), k'_1 étant celle de la réaction inverse

La vitesse de la réaction (R31) s'exprime en fonction des constantes de vitesses et s'écrit (EQ.47) :

$$v = k_1 P_{NO}^2 P_{O_2} - k'_1 P_{NO_2}^2 \quad (\text{EQ 47})$$

Les constants de vitesse k_1 et k'_1 suivent une loi d'Arrhénius et sont donc respectivement données par (EQ.48) et (EQ.49) :

$$k_1 = k_1^0 \exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT}\right) \quad (\text{EQ 48})$$

$$k'_1 = k'_1{}^0 \exp\left(-\frac{E'_{a1}}{RT}\right) \quad (\text{EQ 49})$$

Avec

E_{a1} et E'_{a1} Les énergies d'activation des réactions directe et inverse de (R31)

k_1^0 et $k'_1{}^0$ Les termes pré-exponentiels dépendant respectivement de la réaction directe et inverse de (R31)

Nous pouvons alors calculer l'évolution des quantités de NO et de NO₂ en fonction du temps, exprimées en fractions molaires x_i ($x_i = \frac{P_i}{\sum P_i}$).

→ Calcul pour un système initial de NOx constitué uniquement de NO₂ :

$$y_{NO_2}(t) = \frac{\sqrt{k_1 x_{O_2}} (1 + e^{at})}{\left(\sqrt{k_1 x_{O_2}} (1 + e^{at}) + \sqrt{k'_1} (e^{at} - 1)\right)}$$

$$y_{NO}(t) = 1 - y_{NO_2}(t)$$

→ Calcul pour un système initial de NOx constitué uniquement de NO :

$$y_{NO}(t) = \frac{\sqrt{k'_1} (1 + e^{at})}{\left(\sqrt{k'_1} - \sqrt{k_1 x_{O_2}} + (\sqrt{k'_1} + \sqrt{k_1 x_{O_2}}) e^{at}\right)}$$

$$y_{NO_2}(t) = 1 - y_{NO}(t)$$

Avec

$$a = 2X_0 \sqrt{k_1 k'_1 x_{O_2}}$$

X_0 La fraction molaire initiale en NOx

La résolution numérique de la proportion de NO ($y_{NO}(t)$) et de NO₂ ($y_{NO_2}(t)$), pour une pression totale et une pression partielle d'oxygène donnée, montre, pour des températures inférieures à 300°C et des concentrations initiales de 1000ppm, que :

→ Dans le cas d'une concentration initiale en NO_x composée uniquement de NO₂, alors aucune transformation du NO₂ n'est observée, et les valeurs de y_{NO_2} sont proches de 1,

→ Dans le cas d'une concentration initiale en NO_x composée uniquement de NO, alors la conversion en NO₂ est effective et relativement rapide (Figure 175).

→

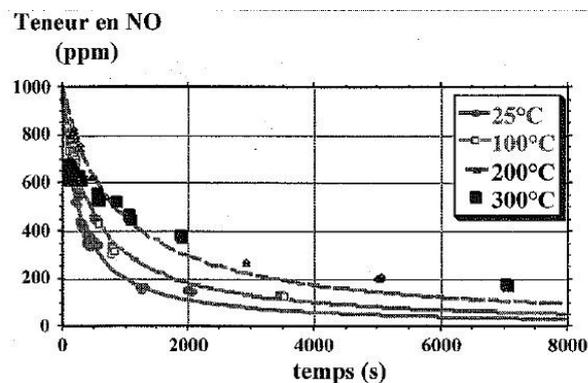


Figure 175: Conversion du monoxyde d'azote (NO) en fonction du temps et à différentes températures

Remarquons que, étant donné l'ordre 2 en NO comme en NO₂, ces cinétiques seront plus faibles pour de plus faibles concentrations initiales en NO_x.

Lors de nos tests sur « Banc Gaz Chauds EMSE » à une température des gaz de 250°C, le débit normal est de 1200L/h (minimum de 300L/h) et le volume de l'installation entre le mélange des gaz et les capteurs est inférieure à un litre, donc la durée de la réaction est de l'ordre de trois secondes (12 secondes au maximum), ce qui peut expliquer une transformation très partielle du NO en NO₂, surtout en conditions de gaz chauds, et donc le comportement complexe de nos capteurs.

Annexe 3 : Méthodes statistiques utilisées (85) (86) (87)

1) *Ecart-types et incertitudes*

Lors de notre tri statistique des capteurs, nous avons mesuré la réponse électrique d'un grand nombre de capteurs dans des conditions identiques. On suppose que la différence entre la moyenne des n mesures et la valeur réelle supposée n'est due qu'aux erreurs aléatoires et indépendantes.

La moyenne de n mesures d'un échantillon est donnée par :

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

et l'écart-type de la moyenne $\sigma(\bar{x})$ est réduit d'un facteur racine carrée de n par rapport à l'écart-type $\sigma(x)$ des variables individuelles :

$$\sigma(\bar{x}) = \frac{\sigma(x)}{\sqrt{n}}$$

Avec

$$\sigma(x) = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}} \quad \text{L'écart-type d'une mesure}$$

En considérant une distribution normale, nous calculons l'incertitude I sur la moyenne des mesures de la façon suivante :

$$I = \pm t \times \sigma(\bar{x}) = \pm t \times \frac{\sigma(x)}{\sqrt{n}}$$

Avec

n Le nombre de mesures

t Le coefficient de Student dont la valeur dépend du nombre de degré de liberté, c'est-à-dire n-1

t est donné par les tables de coefficients de Student et est de l'ordre de 2 pour un nombre d'échantillons suffisamment grand (>15)

L'intervalle de confiance à p(95%) d'une mesure x est un intervalle de valeurs qui a une probabilité centrée p(95%) de contenir la vraie valeur x_R du paramètre estimé. Notre intervalle de confiance est donc défini par :

$$[x - t\sigma(\bar{x}); x + t\sigma(\bar{x})]$$

Les barres d'incertitudes visibles sur les graphiques de ce manuscrit de thèse sont calculées par cette méthode.

2) Two Sample T-Test

Ce test a pour but de comparer deux moyennes de deux échantillons. On suppose toujours que la distribution des mesures est normale et que la différence entre les deux moyennes n'est due qu'aux erreurs aléatoires.

	Echantillon 1	Echantillon 2
Nombre de mesures	n_1	n_2
Ecart-type estimé	σ_1	σ_2
Moyenne estimée	μ_1	μ_2

Le test revient à comparer la différence des moyennes $|\mu_1 - \mu_2| = \mu$ à la valeur 0. En calculant l'écart-type s de μ , donné par $s = \sqrt{\frac{\sigma_1^2}{n_1} + \frac{\sigma_2^2}{n_2}}$, et l'incertitude I correspondante, donnée par $I = \pm t \times s$ (t étant le coefficient de Student pour un degré de liberté égale à n_1+n_2-2), on peut en déduire que si la valeur 0 appartient à l'intervalle $[\mu - ts, \mu + ts]$ alors les deux moyennes ne sont pas significativement différentes.

Ce test nous a permis de conclure sur l'influence des couches protectrices en section E du chapitre 3.

3) Ajustement par « moindres carrés »

Nous avons, au chapitre 4, modélisé la réponse de nos capteurs par une équation fonction de la concentration en gaz cible. Nous avons déterminé les « sensibilités relatives » K du modèle, pour chaque température de fonctionnement des capteurs, par la méthode des moindres carrés afin que le modèle se rapproche au mieux des données expérimentales. Les réponses expérimentales des capteurs sont notées Y , le modèle est noté $F(X)$, avec X la concentration en gaz cible, et on peut écrire que $Y=F(X)+E$, avec E le résidu ou l'erreur. Dans l'optique d'ajuster le modèle aux données expérimentales, nous cherchons à minimiser la somme des carrés des erreurs E sur toutes les concentrations en gaz cible et les températures des capteurs. La méthode des moindres carrés, avec $E=Y-F(X)=(y_j^i-f_j(x_1^i, \dots, x_j^i))$, consiste donc à minimiser le terme $\sum_{i,j} (y_j^i - f_j(x_1^i, \dots, x_j^i))^2$.

L'ajustement du modèle par les moindres carrés a été fait à l'aide du Solveur d'Excel en minimisant la somme des carrés des erreurs par ajustement des paramètres « réponses relatives » K et des conductivités sous « base gazeuse » G_0 .

4) Régression linéaire monovariante et multivariante

La régression linéaire consiste à modéliser une donnée y (réponse des capteurs) par une fonction linéaire en fonction d'une variable x, de la forme : $y=ax+b$. A l'aide du logiciel Excel, il est possible d'utiliser « la courbe de tendance » ou la fonction « DROITEREG ». La courbe de tendance permet d'obtenir la pente a et l'ordonnée à l'origine b, mais elle ne donne pas l'écart-type, et donc l'incertitude sur la pente a. Ainsi, nous préférons utiliser la fonction « DROITEREG qui a l'avantage de fournir l'écart-type sur la pente a. la syntaxe de la fonction « DROITEREG » est donnée par :

DROITEREG(y connus ; x connus ; constante ; statistiques)

Avec

y connus	La série de valeurs obtenues expérimentalement
x connus	La série de valeurs de la variable
constante	Une valeur logique précisant si la constante b doit être forcée à 0. Si l'argument est VRAI alors la constante b est calculée normalement, et si il est FAUX alors b est égal à 0 et les valeurs de la pente a sont ajustées de sorte que $y=ax$. Dans notre cas l'argument « constante » est donné VRAI
statistiques	Représente une valeur logique indiquant si d'autres statistiques de régression doivent être renvoyées. Nous choisissons la valeur « VRAI » qui nous permet d'obtenir les informations de statistiques telles que l'écart-type sur la pente.

La fonction DROITEREG renvoie, dans le cas d'une régression monovariante, le tableau suivant :

a	b
S_a	S_b
r	S_y
F	df
SS_{reg}	SS_{resid}

Avec

a et b	Respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine de l'équation $y=ax+b$
S_a et S_b	L'écart-type respectivement sur la pente et sur la constante b
r	Le coefficient de détermination. Compare les valeurs y estimées aux valeurs y réelles et varie entre 0 et 1. $r=1$ indique une corrélation parfaite alors qu'au contraire $r=0$ indique que l'équation de

régression ne peut servir à prévoir une valeur y.

S_y	L'écart-type de la valeur y estimée
F	La statistique F ou valeur F observée. Ce paramètre détermine si la relation observée entre les variables dépendantes et indépendantes est due au hasard.
d_f	Le nombre de degrés de liberté
SS_{reg} et SS_{resid}	Respectivement la somme de régression des carrés et la somme résiduelle des carrés.

Dans le cas d'une régression linéaire « multivariées », comme son nom l'indique, la donnée y est dépendante de plusieurs variables x_1, x_2, \dots, x_n , et la fonction « DROITEREG » permet d'obtenir le même type de tableau que ci-dessus mais avec les informations supplémentaires aux variables x_i (écart-type sur chaque variable).

Les valeurs de l'écart-type de chaque variable nous permettent de conclure sur l'effet significatif ou pas de la variable sur la réponse y de nos capteurs en vérifiant si le coefficient correspondant est significativement ou non différent de zéro.

5) Test d'élimination de valeurs aberrantes : Test de Grubbs

L'objectif du test de « Grubbs » est de regarder si une valeur mesurée s'éloigne de façon anormale ou non de la moyenne d'un échantillon de valeurs, en considérant que la distribution des valeurs mesurées suit une loi normale.

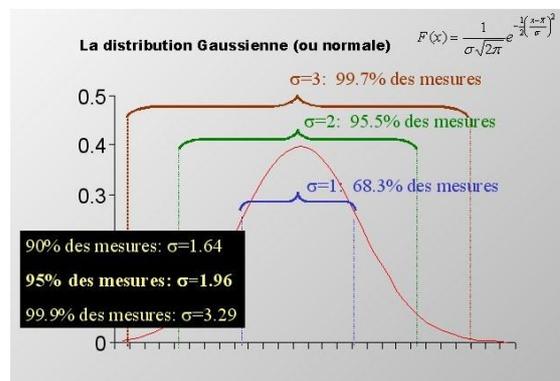


Figure 176: Distribution normale ou Gaussienne d'un échantillon de valeurs

→ Détermination des valeurs aberrantes :

→ La première étape est de calculer l'éloignement Z d'une valeur par rapport à la moyenne normalisée de l'ensemble des valeurs : $Z = \frac{|\bar{x}-x|}{\sigma}$ avec \bar{x} la moyenne de l'ensemble des valeurs mesurées, x la valeur à comparer, et σ l'écart-type de l'ensemble des valeurs.

→ Ensuite nous calculons une valeur approchée de la probabilité qu'une valeur mesurée soit aberrante, c'est-à-dire hors de l'intervalle de confiance de la distribution normale de notre échantillon de valeurs.

Il est d'abord nécessaire de calculer le coefficient T :

$$T = \sqrt{\frac{N(N-2)Z^2}{(N-1)^2 - NZ^2}}$$

Avec

N Le nombre de valeurs de notre échantillon de mesures

Z L'éloignement de la valeur donnée calculée précédemment

→ La valeur de probabilité bilatérale P pour la distribution t de Student avec la valeur calculée de T et N-2 degrés de liberté peut alors être calculée à l'aide de la fonction d'Excel : LOI.STUDENT(T, N-2, 2), ou des tables de « t-distribution » disponibles dans les ouvrages de statistiques.

→ On obtient alors une valeur approchée de la probabilité que la valeur considérée soit hors de notre intervalle de confiance, c'est-à-dire que la valeur soit aberrante.

Les plus grandes valeurs de Z entraînent les plus petites valeurs de P, et lorsque P est inférieur à une probabilité choisie (0,05 soit 5% par exemple), alors cela signifie que la valeur considérée a 95% de chances d'être hors de l'intervalle de confiance de la distribution normale de notre échantillon de valeurs, et la valeur mesurée peut donc être considérée comme aberrante.

Cette méthode ne peut être utilisée que pour écarter qu'une seule valeur aberrante à la fois, puisque son élimination va modifier la moyenne et l'écart-type de l'échantillon.

Références bibliographiques

1. Atlas Technique, *Renault*.
http://www.renault.com/fr/innovation/au-coeur-de-la-technique/documents_without_moderation/atlasfr.pdf
2. La Techno de A à Z, *Renault*.
<http://www.renault.com/fr/innovation/au-coeur-de-la-technique/pages/la-techno-de-a-a-z.aspx>
3. **Robert Bosch GmbH**, *Messfühler fuer die bestimmung des sauerstoffgehaltes in abgasen, vorwiegend von verbrennungsmotoren*, DE2211585 Allemagne, 13 09 1973.
4. **Serge Zhuiykov, Norio Miura**, *Development of zirconia-based potentiometric NOx sensors for automotive and energy industries in the 21st century: What are the prospects for sensors?*, *Sensors and Actuators B*, 121 (2007), pp. 639-651.
5. **Jeffrey W.Fergus**, *Materials for high temperature electrochemical NOx gas sensors*, *Sensors and Actuators B*, 121 (2007), pp. 652-663.
6. **J. Riegel, H. Neumann, H.-M. Wiedenmann**, *Exhaust gas sensors for automotive emission control*, *Solid State Ionics*, 152-153 (2002), pp. 783-800.
7. Diagnostic d'un véhicule.
<http://philippe.boursin.perso.sfr.fr/pdgdiag9.htm#ntk>
8. *DIAGNOBD: Le diagnostic de véhicules sous OBD*.
www.diagnobd.fr/capteurs-automobile/sonde-lambda-o2
9. **NGK Insulators, LTD**. *NOx sensor*.
www.ngk.co.jp/english/news/2008/0611.html
10. **Siemens VDO Automotive**, *Smart NOx sensor*,
www.vdo.fr/generator/www/fr/fr/vdo/main/products_solutions/special_oem_solutions/sensors/nox_sensor/smart_nox_sensor_fr.html
11. **DELPHI Automotive**, *Ammonia sensor*.
delphi.com/manufacturers/auto/sensors/engine-and-transmission/diesel/ammonia/
12. **G. Heiland**, *Zunn einflub von adsorvierten sauerstoff auf die elektrische leitfähigkeit von zinkoxydkristallen*, *Zeitschrift für phtsik A*, Vol. Hadrons and Nuclei, 138 (1954), pp. 459-464.
<http://dx.doi.org/10.1007/BF01340692>.
13. **A. Bielanski, J. Deren, J. Haber**, *Electric conductivity and catalytic activity of semiconducting oxide catalysts*, *Nature*, 179 (1957), p. 669.
14. **Tetsuro Seiyama, Akio Kato, Kiyoshi Fujiishi, Masanori Nagatani**, *A new detector for gaseous components using semiconductive thin films*, *Analytical Chemistry*, 11 (1962), Vol. 34, pp. 1502-1503.
15. **Taguchi, Naoyoshi**, 45-38200 Japon, 1962.
16. *Figaro Engineering Inc*, www.figaro.co.jp/en/company1.html

17. **H. Meixner, U. Lampe, J. Gerblinger, M. Fleischer**, *Chemosensors for motor management systems of the future*, Analytical Chemistry, 348 (1994), pp. 536-541.
18. **H.Meixner, M.Fleisher**, Fast gas sensors based on metal oxides which are stable at high temperatures, *Sensors and Actuators B*. Vol. 43, pp. 1 - 10.
19. **H. Meixner, M. Fleischer**, *Thin-film gas sensors based on high-temperature-operated metal oxides*, Cacuum Science Technology A (1999).
20. **U. Lampe, J. Gerblinger and H. Meixner**, *Lambda detection with thin-film metal oxides using synthetic exhaust gas mixtures*, Sensors and Actuators B, 18-19 (1994), pp. 132-137.
21. **E. M. Logothetis**, *Resistive-Type Exhaust Gas Sensors*, (2008), 8th Automotive Materials Conference : Ceramic Engineering and Science Proceedings, Vol. 1.
22. **L. Francioso, D. S. Presicce, M. Epifani, P. Siciliano, A. Ficarella**, *Response evaluation of TiO₂ sensor to flue gas on spark ignition engine and in controlled environment*, Sensors and Actuators B, 107 (2005), pp. 563-571.
23. **A. Cabot, A. Marsal, J. Arbiol, J. R. Morante**, *Bi₂O₃ as a selective sensing material for NO detection*, Sensors and Actuators B, 99 (2004), pp. 74-89.
24. **Shih-Chia Chang**, *Method and thin film semiconductor sensor for detecting NOx*, 4,169,369 Etats-Unis, 2 octobre 1979.
25. **R. E. Soltis, E. M. Logothetis**, *Oxides of Nitrogen Detector*. 4,840,913 Etats-Unis, 20 juin 1989.
26. **Wael Hamd**, *Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO₂*, (Thèse, 2009).
27. **H. Teterycz, R. Klimkiewicz, M. Laniecki**, *Study on physico-chemical properties of tin dioxide based gas sensitive materials used in condensation reactions of n-butanol*. Applied Catalysis A: General, 274 (2004), pp. 49-60.
28. **Christophe Pijolat**, *Etude des propriétés physico-chimiques et des propriétés électriques du dioxyde d'étain en fonction de l'atmosphère gazeuse environnante- Application à la détection sélective des gaz*, (Thèse, 1986).
29. **Tapio T. Rantala, Tuomo S. Rantala, Vilho Lantto**, *Electronic structure of SnO₂ (110) surface*, , Materials Science in Semiconductor Processing, 3 (2000), pp. 103-107.
30. **Matthias Batzill, Ulrike Diebold**, *The surface and materials science of tin oxide*. Progress in Surface Science, 79, (2005), pp. 47-154.
31. **G. Pfaff**, *Effect of powder preparation and sintering on the electrical properties of tin dioxide-based ceramic gas sensors*, Sensors and Actuators B, 20 (1994), pp. 43-48.
32. **R. Lalauze, C. Pijolat, G. Tournier, P. Breuil**, *Tin dioxide sensor a very complex device : Physico-chemical and technological approach*, Electron Technology, 33 (2000), pp. 31-39.

33. **Nicolae barsan, and Udo Weimar**, *Conduction Model of Metal Oxide Gas sensors*, Journal of Electroceramics, 7 (2001), pp. 143-167.
34. **Johan Bertrand**, *Etude électrique et spectroscopique de l'influence de l'électrode sur les capteurs de gaz à base de SnO₂*, (Thèse, 2008).
35. **Chaonan Xu, Jun Tamaki, Norio Miura and Noboru Yamazoe**, *Grain size effect on gas sensitivity of porous SnO₂-based elements*, Sensors and Actuators B, 3 (1991), pp. 147-155.
36. **S. Saukko, V. Lantto**, *Influence of electrode material on properties of SnO₂-based gas sensor*, Thin Solid Films, 436 (2003), pp. 137-140.
37. **S.M.A. Durrani**, *The influence of electrode metals and its configuration on the response of tin oxide thin film CO sensor*, Talanta, 68 (2006), pp. 1732-1735.
38. **N. Barsan, D. Koziej, U. Weimar**, *Metal oxide-based gas sensor research : How to?* Sensors and Actuators B, 121 (2007), pp. 18-35.
39. **Noboru Yamazoe, Jun Fuchigami, Masato Kishikawa and Tetsuro Seiyama**, *Interactions of tin oxide surface with O₂, H₂O and H₂*, Surface Science, 86 (1979), pp. 335-344.
40. **Guy Tournier, Christophe Pijolat**, *Influence of oxygen concentration in the carrier gas on the response of tin dioxide sensor under hydrogen and methane*, Sensors and Actuators B, 61 (1999), pp. 43-50.
41. **S. Emiroglu, N. Barsan, U. Weimar, V. Hoffman**, *In situ diffuse reflectance infrared spectroscopy study of CO adsorption on SnO₂*, Thin Solid Films, 391 (2001), pp. 176-185.
42. **N. Yamazoe, J. Fuchigami, M. Kishikawa, and T. Seiyama**, *Interactions of tin oxide surface with O₂, H₂O and H₂*, Surface Science, 86 (1979), pp. 335-344.
43. **S. Saukko, U. Lassi, V. Lantto, M. Kroneld, S. Novikov, P. Kuivalainen, T.T. Rantala, and J. Mizsei**, *Experimental studies of O₂-SnO₂ surface interaction using powder, thick films and nanocrystalline thin films*, Thin Solid Films, 490 (2005), pp. 48-53.
44. **S.C. Chang**, *Oxygen chemisorption on tin oxide : Correlation between electrical conductivity and EPR measurements*, Journal of Vacuum Science and Technology, 17 (1980), p. 366.
45. **D. Kohl, G. Heiland**, *Chemical Sensor Technology*, Vol. 1, pp. 15-38.
46. **D. Koziej, N. Bârsan, U. Weimar, J. Szuber, K. Shimano, N. Yamazoe**, *Water-oxygen interplay on tin dioxide surface: Implication on gas sensing*, Chemical Physics Letters, 410, (2005), pp. 321-323.
47. **E.W. Thornton, P.G. Harrison**, *Tin oxide surfaces Part I: Surface hydroxyl groups and the chemisorption of carbon dioxide and carbon monoxide on tin(IV) oxide*, Journal of the Chemical Society, Faraday transaction I, 71 (1975), pp. 461-472.

48. **A. Guest**, University of Nottingham, (Thèse, 1985).
49. **S. Lenaerts, J. Roggen, G. Macs**, *FTIR characterization of tin dioxide gas sensors materials under working conditions*, *Spectrochimica Acta Part A*, 51 (1995), pp. 883-894.
50. **F. Berger, E. Beche, R. Berjoan, D. Klein, A. Chambaudet**, *An XPS and FTIR study of SO₂ adsorption on SnO₂ surfaces*, *Applied Surface Science*, 93 (1996), p. 9.
51. **D. Kohl**, *Oxidic semiconductor gas sensors*, *Gas Sensors* (1992), pp. 43-88.
52. **K. Morishige, S. Kittaka, T. Morimoto**, *The thermal desorption of surface hydroxide on tin(IV) oxide*. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 53 (1980), p. 2128.
53. **G.S.V. Coles, G. Williams**, *An evaluation of thick and thin film tin dioxide based sensors for the selective detection of NO₂*, *Sensors VI: technology, Systems and Applications*, (1993), pp. 79-83.
54. **B. Ruhland, Th. Becker, G. Müller**, *Gas-Kinetic interactions of nitrous oxides with SnO₂ surfaces*, *Sensors and Actuators B*, 50 (1998), pp. 85-94.
55. **J. Huusko, H. Torvela and V. Lantto**, *Detection of NO and unburnt gases in combustion processes using SnO₂ sensors operated at different temperatures*, *Sensors and Actuators B*, 7 (1992), pp. 700-703.
56. **P.G. Eastwood, S. Fischer, M. Schweizer-Berberich, G. Girardi, W. Göpel**, *A new method for on-vehicle detection of catalyst malfunction based upon measurement of non-equilibrated gas mixtures*, *Sensors and Actuators B*, 24-25 (1995), pp. 665-669.
57. **H. Torvela, J. Huusko and V. Lantto**, *Reduction of the Interference Caused by NO and SO₂ in the CO Response of Pd-catalysed SnO₂ Combustion Gas Sensors*, *Sensors and Actuators B*, 4 (1991), pp. 479-484.
58. **W. Göpel, K.D. Schierbaum**, *SnO₂ sensors: current status and future prospects*, *Sensors and Actuators B*, 26-27 (1995), pp. 1-12.
59. **C. Pijolat, J.P. Viricelle, G. Tournier, P. Montmeat**, *Application of membranes and filtering films for gas sensors improvements*, *Thin Solid Films*, 490 (2005), pp. 7-16.
60. **Pierre Montmeat**, *Rôle d'éléments métalliques sur les mécanismes de détection d'un capteur de gaz à base de dioxyde d'étain. Application à l'amélioration de la sélectivité à l'aide d'une membrane de platine*, (Thèse, 2002).
61. **S. Benard, L. Retailleau, F. Gaillard, P. Vernoux, A. Giroir-Fendler**, *Supported platinum catalysts for nitrogen oxide sensors*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 55 (2005), pp. 11-21.
62. **Béatrice Rivière**, *Optimisation du procédé de sérigraphie pour la réalisation de capteurs de gaz en couche épaisse-Etude de la compatibilité avec la technologie microélectronique*, (Thèse, 2004).
63. **Aziz Ndoye**, *Capteur de gaz d'échappement*, (Manuscrit de stage Master, 2006).
64. **Arthur Valleron**, *Etude de capteurs à base de dioxyde d'étain pour la détection de gaz d'échappement dans l'industrie automobile*, (Manuscrit de stage Master, 2007).

65. **Francis Ménil**, *Modélisation des temps de réponse des capteurs chimiques*, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Séries IIC - Chemistry, Vol. 4, 12 (2001), pp. 899-904.
66. **H. Tanaka, M. Uenishi, M. Taniguchi, I. Tan, K. Narita, M. Kimura, K. Kaneko, Y. Nishihata, J. Mizuki**, *The intelligent catalyst having self-regenerative function of Pd, Rh and Pt for automotive emissions control*, Catalysis Today, 117 (2006), pp. 321-328.
67. **Jiun Chan Yang and Prabir K. Dutta**, *NO_x Sensor with Improved Selectivity and Sensitivity*, WO2008103311 (2008).
68. **M. Leischer, S. Kornely, T. Weh, J. Frank, H. Meixner**, *Selective gas detection with high-temperature operated metal oxides using catalytic filters*, Sensors and Actuators B, 69 (2000), pp. 205-210.
69. **P.K. Clifford, D.T. Tuma**, *Characteristics of semiconductor gas sensors I-Steady state gas response*, Sensors and Actuators, 3 (1982/83), pp. 233-254.
70. **R.K. Srivastava, P. Lal, R. Dwivedi, S.K. Srivastava**, *Sensing mechanism in tin oxide-based thick-film gas sensors*, Sensors and Actuators B, 21 (1994), pp. 213-218.
71. **S. Ahlers, G. Müller, T. Doll**, *A rate equation approach to the gas sensitivity of thin film metal oxide materials*, Sensors and Actuators B, 107 (2005), pp. 587-599.
72. **Noboru Yamazoe, and Kengo Shimanoe**, *Receptor Function and Response of Semiconductor Gas Sensor*, Journal of Sensors, (2009).
73. **N. Yamazoe, K. Shimanoe**, *Theory of power laws for semiconductor gas sensors*, Sensors and Actuators B, 128 (2008), pp. 566-573.
74. **Noboru Yamazoe**, *New approaches for improving semiconductor gas sensors*, Sensors and Actuators B, 5 (1991), pp. 7-19.
75. **B. Licznarski**, *Thick-film gas microsensors based on tin dioxide*, Bulletin of the polish academy of sciences-Technical Sciences, Vol. 52, 1 (2004).
76. **Figaro Engineering**, General Technical Information on TGS Gas Sensors. [http://www.figarosensor.com/products/common\(1104\).pdf](http://www.figarosensor.com/products/common(1104).pdf)
77. **M. Iwamoto, Y. Yoda, N. Yamazoe, and T. Seiyama**, *Study of metal oxide catalysts by temperature programmed desorption-Oxygen adsorption on various metal oxides*, Journal of Physical Chemistry, Vol. 82, 24 (1978), pp. 2564-2570.
78. **E. Llobet, X. Vilanova, J. Brezmes, J.E. Sueiras, X. Correig**, *Transient response of thick-film tin oxide gas-sensors to multicomponent gas mixtures*, Sensors and Actuators B, 47 (1998), pp. 104-112.
79. **S. Hirobayashi, M.A. Kadir, T. Yoshizawa, T. Yamabuchi**, *Verification of a logarithmic model for estimation of gas concentrations in a mixture for a tin oxide gas sensor response*, Sensors and Actuators B, 92 (2003), pp. 269-278.
80. **A. Fort, M. Mugnaini, S. Rocchi, M. Belén Serrano-Santos, V. Vignoli, R. Spinicci**, *Simplified models for SnO₂ sensors during chemical and thermal transients in mixtures of inert, oxidizing and reducing gases*, Sensors and Actuators B, 124 (2007), pp. 245-259.

81. **A. Chaiyboun, R. Traute, T. Haas, O. Kiesewetter, T. Doll**, *A logarithmic multi-parameter model using gas sensor main and cross sensitivities to estimate gas concentrations in a gas mixture for SnO₂ gas sensors*, *Sensors and Actuators B*, 123 (2007), pp. 1064-1070.
82. **A. Abbas, A. Bouabdellah**, *Theory of solids/gas mixtures multi-interfaces: Application to the steady state interactions between a sensor array based on metal oxide semiconductor detectors and a gas mixture of vapours*, *Sensors and Actuators B*, 145 (2010), pp. 620-627.
83. **O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann**, *Thermodynamical Properties of Inorganic Substances I-II*. (éd. Springer-Verlag. 2nd edition, 1991).
84. **Emmanuel Leblanc**, *Etude de la réponse de capteurs de gaz à base d'oxyde d'étain en présence d'oxydes d'azote (NO_x)-Modélisation des interactions NO_x-SnO₂*, (Thèse, 1999).
85. **J.N. Miller, J.C. Miller**, *Statistics for analytical Chemistry*, (3rd edition, John Wiley & Sons, 1998).
86. **Bryan F.J Manly**, *Multivariate Statistical Methods: A Primer*, (éd. Chapman & Hall, 1986).
87. **M. Neuilly, Cétama**. *Modélisation et estimation des erreurs de mesure*. (éd. Tec & Doc, 1993).

NNT : 2011 EMSE 0613

Arthur VALLERON

STUDY AND OPTIMIZATION OF GAS SENSORS BASED ON TIN
DIOXIDE (SnO₂) IN AUTOMOTIVE EXHAUST CONDITIONS

Speciality : Chemical and process Engineering

Keywords : Chemical sensor, SnO₂, Exhaust gas sensor, Automotive application

Abstract :

This study is dedicated to the optimization of chemical gas sensors based on resistive type tin dioxide (SnO₂) for automotive exhaust application. The sensors were produced by screen-printing technique which allows mass production of robust sensors on alumina substrate. In regards of the automotive application, the sensors were optimized by adding a porous protective layer deposited on the sensing element SnO₂. The behaviour of this type of gas sensors was studied depending on gas parameters such as gas temperature and velocity, representative of real operation conditions. In addition, a “simple” modelisation of the electrical response of sensors depending on the concentration of one or more gaseous targets is proposed.

NNT : 2011 EMSE 0613

Arthur VALLERON

ETUDE ET OPTIMISATION DE CAPTEURS DE GAZ A BASE DE DIOXYDE D'ETAIN EN CONDITIONS D'UNE LIGNE D'ECHAPPEMENT AUTOMOBILE

Spécialité: Génie des Procédés

Mots clefs : Capteur chimique de gaz, SnO₂, Echappement automobile, Post-traitement

Résumé :

Cette étude est dédiée à l'optimisation de capteurs chimiques de gaz de type résistifs à base de dioxyde d'étain (SnO₂) pour l'application en ligne d'échappement automobile. Les capteurs sont élaborés par la technique de sérigraphie qui permet la production en masse de capteurs robustes sur substrat alumine. En vue de l'application automobile visée, les capteurs ont été optimisés par l'ajout d'une couche protectrice poreuse déposée sur l'élément sensible de SnO₂. Le comportement de ces capteurs a été étudié en fonction de différents paramètres, comme la température et la vitesse des gaz, représentatifs de conditions d'échappement automobile. De plus, une modélisation « simple » de la réponse électrique des capteurs en fonction de la concentration d'un ou plusieurs gaz polluants cibles a été proposée.