HAL
open science

Conception, Caractérisation et Mise en oeuvre de matériaux organiques conducteurs pour des applications dans le domaine des capteurs chimiques

Myriam Bouhadid

To cite this version:

Myriam Bouhadid. Conception, Caractérisation et Mise en oeuvre de matériaux organiques conducteurs pour des applications dans le domaine des capteurs chimiques. Matériaux. Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2008. Français. NNT : . tel-00419889

HAL Id: tel-00419889

https://theses.hal.science/tel-00419889v1

Submitted on 25 Sep 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université de PAU et des Pays de l'Adour
UFR Sciences et Techniques

THÈSE
pour obtenir le grade de :
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

Discipline : Chimie-Physique
Option : Chimie et Physico-chimie des polymères

par

Myriam BOUHADID

CONCEPTION, CARACTERISATION ET MISE EN ŒUVRE DE MATERIAUX ORGANIQUES CONDUCTEURS POUR DES APPLICATIONS DANS LE DOMAINE DES CAPTEURS CHIMIQUES

Soutenue le 20 Novembre 2008 à l'Ecole des Mines de Douai

devant la commission d'examen :

Mme. N. GOSPODINOVA	**(rapporteur)**
M. C. CHEVROT	**(rapporteur)**
M. H. PLAISANCE	**(président)**
M. J.L. WOJKIEWICZ	**(examinateur)**
Mme. N. REDON	**(co-encadrant)**
Mme. S. REYNAUD	**(co-encadrant)**
M. J. DESBRIERES	**(directeur de thèse)**

Ecole des Mines de Douai, Département Chimie-Environnement, 941, rue Charles Bourseul, BP. 10838, 59508 Douai cedex, France

Equipe de Physique et Chimie des polymères, Institut pluridisciplinaire de Recherche sur l'environnement et les matériaux, UMR 5254 CNRS/UPPA, Hélioparc, 2 avenue du Président Angot, 64053 Pau cedex 9, France

Sommaire général

Sommaire général……3

Introduction générale……9

CHAPITRE 1 : Rappels bibliographiques 15

Sommaire du Chapitre 1 17

Introduction générale du contexte 19

PARTIE 1 : Les polymères conducteurs et la Polyaniline 21

A- Les Polymères conducteurs 21

B- La Polyaniline 27

PARTIE 2 : L'ammoniac et ses capteurs 32

A- L'ammoniac..... 32

B- Les capteurs d'ammoniac 34

Objectif et stratégie des travaux 39

Références bibliographiques..... 41

CHAPITRE 2 : Synthèse et Caractérisation du composite organique conducteur..... 45

Sommaire du Chapitre 2 47

Introduction 49

PARTIE 1 : Synthèse du matériau organique conducteur 50

A- Les différentes voies de synthèse de la Polyaniline 50

B- Description de la synthèse du composite conducteur 56

PARTIE 2 : Caractérisation des particules de morphologie cœur-écorce *63*
A- Détermination de la formulation du composite 63
B- Mesure du pH des dispersions aqueuses 64
C- Mesure de la conductivité des films formés 65
D- Etude de la morphologie des composites 71

Conclusion *73*

Références bibliographiques *75*

CHAPITRE 3 : Elaboration, optimisation et calibration de la chambre d'exposition en ammoniac et des capteurs 79

Sommaire du Chapitre 3 ..... *81*

PARTIE 1 : La chambre d'exposition *83*
A- Description de la chambre d'exposition 83
B- Calculs préliminaires à l'utilisation de la chambre d'exposition 85
C- Vérifications des teneurs générées en ammoniac 85

PARTIE 2 : Fabrication d'un capteur et premiers tests *92*
A- Fabrication des capteurs 92
B- Description des essais et comportement en ammoniac 96

Conclusion *105*

Références bibliographiques *107*

CHAPITRE 4 : Capteurs : Test, calibration et évaluation des performances 109

Sommaire du Chapitre 4 ..... *111*

PARTIE 1 : Etudes des différents capteurs *113*
A- Introduction 113

B- Rappels sur les capteurs étudiés et le protocole de mesure 113
C- Etude des capteurs à base de composite contenant la Pani dopée HCl 116
D- Etude des capteurs à base de composites contenant la Pani dopée H_3PO_4..... 126
E- Etude des capteurs constitués des composites contenant la Pani dopée H_2SO_4.... 138
F- Bilan des différents capteurs et Conclusion 138

PARTIE 2 : Etude des grandeurs d'influence 141
A- Etude de l'évolution de la résistance en fonction de la température et de l'humidité relative sans ammoniac 141
B- Etude de l'évolution de la résistance en fonction de la température et de l'humidité relative en présence d'ammoniac..... 143
C- Conclusion 146

Conclusion..... 147

Références bibliographiques..... 151

Conclusion général……153

Valorisation des résultats……159

Annexe 1 : Mesure de la conductivité par la méthode de Van der Pauw……163

Glossaire……169

Remerciements……177

Introduction Générale

En 1977, MacDiarmid [1], Heeger [2, 3] et Shirakawa découvraient les polymères conducteurs intrinsèques et ouvraient une perspective nouvelle aux polymères. Leur découverte fut récompensée par le Prix Nobel de chimie en 2000.

Aujourd'hui, il est difficile d'ignorer l'apport des matériaux polymères conducteurs dans les développements technologiques qui, dès maintenant et dans les prochaines années conduisent à l'apparition de nouveaux procédés des capteurs, domaine qui est voué à une forte expansion compte tenu des enjeux environnementaux et de santé publique.

C'est dans ce contexte que l'Ecole des Mines de Douai (EMD), associée à l'Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux (IPREM) et en particulier sa composante : Equipe de Physique et Chimie des Polymères (EPCP), a entrepris un nouveau projet de recherche sur la réalisation de capteurs de gaz acido-basique à base de polymères conducteurs.

Dans le cadre de ce nouveau programme, j'ai été recrutée pour effectuer une thèse dirigée par le professeur Jacques Desbrières de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA) et codirigée par Nathalie Redon (enseignante-chercheur à l'EMD) et Stéphanie Reynaud (chargée de recherche CNRS à l'IPREM). L'intitulé de la thèse est : « Conception, Caractérisation et Mise en œuvre de matériaux organiques conducteurs pour des applications dans le domaine des capteurs chimiques ».

Les deux laboratoires de recherche impliqués dans cette thèse apportent leurs compétences pour la mise au point de capteurs innovants. Le laboratoire de l'Ecole des Mines de Douai est, entre autres, reconnu pour ses travaux dans le domaine de la caractérisation des propriétés spécifiques des polymères conducteurs et dans l'élaboration de systèmes permettant le contrôle en température, humidité et concentration en polluants de l'atmosphère. L'Equipe de Physique et Chimie des Polymères apporte quant à elle ses compétences dans les domaines de la synthèse et de la caractérisation des polymères.

Le domaine évoqué par le titre est très vaste et il est impossible d'étudier de façon exhaustive le champ des capteurs chimiques, même en se limitant aux capteurs fabriqués à base de polymères, dans le cadre d'une thèse. Les compétences des laboratoires impliqués (EMD et EPCP), une étude bibliographique consciencieuse et les contraintes industrielles ont permis de centrer nos travaux de recherche sur la mise au point d'un capteur tout polymère

pour la détection de l'ammoniac et plus particulièrement dans le cadre de la protection des personnes.

Notre motivation est essentiellement basée sur la réduction des coûts de fabrication et d'utilisation du capteur en créant par exemple une cellule jetable, tout en gardant comme objectif l'amélioration des performances avec une réduction du temps de réponse et de la limite de détection.

Les enjeux de cette étude restent importants et les travaux devront apporter des réponses aux points suivants :

- Mise au point du capteur :
  - Choix du composite
  - Synthèse respectant un cahier des charges précis
  - Protocole de mise en œuvre du matériau
  - Fabrication du capteur avec la mise en place de contacts électriques sur un polymère
- Evaluation des performances :
  - Mise au point d'une cellule de mesure en atmosphère contrôlée
  - Transfert et traitement des données
  - Détection de l'ammoniac (gamme et conditions expérimentales des mesures)
  - Etude de la fiabilité, de la reproductibilité, de la réversibilité et de la sensibilité des capteurs dans le temps
  - Etude des grandeurs d'influence : température et humidité

La thématique étant nouvelle pour les deux laboratoires, les travaux de thèse ont commencé par une étude bibliographique sur la possibilité de l'utilisation de la polyaniline (Pani) en tant que capteur d'ammoniac.

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres. Le premier présente d'abord les polymères conducteurs et en particulier la polyaniline puis un second volet est ensuite consacré au polluant étudié ici, l'ammoniac, et ses moyens de détection actuels. Le deuxième chapitre est

consacré à la synthèse et la caractérisation du composite polymère conducteur. L'optimisation de l'élaboration du polymère, de sa formulation et de la mise en œuvre de la couche sensible du capteur est toujours rapportée au cahier des charges et plus particulièrement pour cette partie aux critères en termes de coût, toxicité et propriétés physiques. Le troisième chapitre décrit la mise en place du système de caractérisation (banc de mesure, étalonnage de la chambre environnementale…) ainsi que le procédé de mise en œuvre des capteurs ayant pour couche sensible les composites polymères conducteurs. Enfin, dans le dernier chapitre, les performances des différents capteurs fabriqués sont présentées et comparées en fonction des conditions de mesure et des formulations chimiques des couches sensibles. L'influence des paramètres température/humidité sur ces performances sont présentées. Les conclusions de ce travail seront présentées en fin de manuscrit et les perspectives dressées.

[1] A.G. MacDiarmid, *Synthetic metals: a novel role for organic polymers,* Synthetic Metals 125 (2001) p.11-22

[2] A.J. Heeger, *Nobel Lecture: Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials,* Reviews of Modern Physics 73 (2001) p.681-700

[3] A.J. Heeger, *Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials,* Synthetic Metals 125 (2002) p.23-42

CHAPITRE 1 : Rappels bibliographiques

Sommaire du Chapitre 1

CHAPITRE 1 : Rappels bibliographiques 15

Sommaire du Chapitre 1 17

Introduction générale du contexte 19

PARTIE 1 : Les polymères conducteurs et la Polyaniline 21

A- Les Polymères conducteurs 21

1. Définitions générales 21
   - a- La conductivité, la conductance, la résistivité et la résistance 21
   - b- Les polymères conducteurs 21
2. Structure électronique et dopage des polymères π-conjugués 22
   - a- Structure électronique avant dopage 22
   - b- Dopage des polymères π-conjugués et mode de conduction 24

B- La Polyaniline 27

1. Historique 27
2. La Polyaniline et son dopage 28
3. Les applications 31

PARTIE 2 : L'ammoniac et ses capteurs 32

A- L'ammoniac 32

1. Historique 32
2. Domaines d'applications 32
3. Les émissions atmosphériques 32
4. Les risques liés à l'utilisation de l'ammoniac et la réglementation 33

B- Les capteurs d'ammoniac 34

1. Définition d'un capteur 34
2. Les capteurs d'ammoniac sur le marché 34
   - a- Les capteurs électrochimiques 35
   - b- Les capteurs à semi-conducteurs 35
   - c- Les capteurs à infrarouge avec système d'aspiration 36
   - d- Les capteurs à combustion catalytique 36
   - e- Conclusion 36
3. Les capteurs d'ammoniac dans la littérature 37

Objectif et stratégie des travaux 39

Références bibliographiques 41

Introduction générale du contexte

De nos jours, il est impossible d'ignorer l'importance des plastiques dans le développement des nouvelles technologies. En effet, ils sont présents dans tous les domaines, de l'alimentaire à l'aérospatiale en passant par les cosmétiques. Ils sont légers, simples à mettre en œuvre et ont un prix de revient nettement moindre à la majorité de leurs concurrents.

La découverte en 1977 [1] du premier polymère conducteur intrinsèque (PCI), le poly-acétylène, a élargi les domaines d'applications des polymères en leur ouvrant les portes de la conduction électrique jusque-là réservée aux métaux et aux matériaux semi-conducteurs. Les nouveaux développements sont par exemple, la réalisation de batteries légères, de capteurs, de blindages électromagnétiques, de composants électroniques ou encore d'écrans couleurs souples.

Les polymères organiques conducteurs constituent une nouvelle classe de « métaux synthétiques » qui peuvent, pour certains, combiner les propriétés chimiques et physiques des polymères avec les propriétés de conduction des métaux et semi-conducteurs. Toutefois jusqu'à maintenant les inconvénients majeurs résidaient dans les difficultés de mise en œuvre et dans leur modeste stabilité à l'environnement.

En 1985, MacDiarmid *et al.* [2] montrent que parmi les PCI, la polyaniline (Pani) présente une stabilité à l'air acceptable. Il est aussi le seul PCI pouvant présenter soit un dopage protonique le rendant sensible aux variations de pH [3] soit électrochimique. De plus ce PCI est bon marché, devenant ainsi le premier polymère conducteur commercialement disponible. Dès 1992, des applications impliquant la Pani sont en cours d'étude et de mise au point dans divers laboratoires et industries. Ces études ont débouché sur la création de sociétés ou de filiales, comme par exemple Panipol, Ormecon, Polyone, Plextronics,… Elles se consacrent à la commercialisation et au développement de la polyaniline pour des applications dans le domaine de l'électronique plastique.

Parallèlement, nous sommes dans « le nouvel âge d'or des fabricants de capteurs » [4] dont la première préoccupation est la baisse des coûts de fabrication. Il n'y a donc qu'un pas à franchir pour se demander si l'utilisation de PCI, dans ce domaine, serait une réponse à la réduction des coûts.

Il faut aussi noter que, d'après l'Agence Européenne de l'Environnement (AEE), plus de 10 millions de tonnes d'ammoniac sont produits et utilisés dans l'ouest de l'Europe. L'ammoniac est un produit toxique, corrosif et dangereux pour l'environnement [5]. Son utilisation est donc réglementée par des normes internationales, européennes et françaises. Pour suivre ces réglementations et protéger les personnes travaillant dans des secteurs faisant appel à l'ammoniac, les industriels ont l'obligation de s'équiper de capteurs pour prévenir des fuites éventuelles.

Si on réunit toutes ces informations et que l'on s'appuie sur des études récentes montrant la possibilité de l'utilisation de la Pani pour la détection de l'ammoniac [6-11], on comprend aisément pourquoi l'EPCP et l'EMD se sont réunies pour débuter un projet sur la mise au point d'un capteur d'ammoniac tout polymère pour la protection des personnes.

Dans ce chapitre de rappels bibliographiques, les polymères conducteurs intrinsèques et la polyaniline sont présentés dans une première partie, alors que l'ammoniac et ses capteurs font l'objet de la seconde partie.

Une rapide présentation du sujet de thèse et de ses différentes étapes clôturera ce chapitre et introduira nos travaux présentés dans la suite de ce manuscrit.

PARTIE 1 : Les polymères conducteurs et la Polyaniline

A- Les Polymères conducteurs

1. Définitions générales

a- La conductivité, la conductance, la résistivité et la résistance

La **résistivité** d'un matériau représente sa capacité à s'opposer à la circulation du courant électrique. Elle correspond à la **résistance** d'un tronçon de matériau de 1 m de longueur et de 1 m^2 de section ; elle s'exprime Ω.m (Ohm × mètre) dans le système international d'unités.

La **conductivité** électrique est l'aptitude d'un matériau à laisser les charges électriques se déplacer librement, autrement dit à laisser le passage du courant électrique. La conductivité est l'inverse de la résistivité. Elle correspond à la **conductance** d'un tronçon de matériau de 1 m de longueur et de 1 m^2 de section ; elle s'exprime en S/m dans le système international des unités. C'est le rapport entre la densité de courant et l'intensité du champ électrique. C'est l'inverse de la résistivité.

Le symbole généralement utilisé pour désigner la conductivité est la lettre grecque sigma : σ.

b- Les polymères conducteurs

Les polymères conducteurs désignent des macromolécules qui ont la propriété de transporter des charges (électrons ou trous). Leur particularité est de posséder une structure π-conjuguée permettant la délocalisation des électrons le long du squelette macromoléculaire. Un système π-conjugué se traduit par une alternance de simples et doubles liaisons, ce qui a pour conséquence importante d'induire une rigidité significative de la chaîne et de rendre par là même les matériaux à base de polymère π-conjugué insolubles et infusibles. Cette caractéristique a limité l'intégration de ces polymères dans les avancées technologiques. Néanmoins, les recherches de ces dernières années ont permis d'améliorer la solubilité, les possibilités de mise en œuvre, la structure et les propriétés de transport électronique.

2. Structure électronique et dopage des polymères π-conjugués

a- Structure électronique avant dopage

La structure électronique des polymères π-conjugués peut être décrite par une structure de bande [12, 13]. Pour expliquer cette structure de bande, partons du cas le plus simple du polyacétylène comme illustré sur la Figure 1. Pour la molécule d'éthylène, l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital) et l'inoccupée de plus basse énergie (LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital) sont respectivement les orbitales liante π et anti-liante π^*. L'ajout de motifs conduit à une augmentation du nombre d'orbitales moléculaires de type π ainsi qu'à une diminution de la différence d'énergie entre la HOMO et la LUMO due à un plus fort recouvrement orbitalaire. Quand le nombre de motifs est élevé, les niveaux liants et anti-liants discrets sont de moins en moins discernables et le système peut être décrit par deux bandes énergétiques séparées par une bande interdite ou gap énergétique : la bande issue de la HOMO est appelée Bande de Valence (BV) et celle issue de la LUMO, Bande de Conduction (BC).

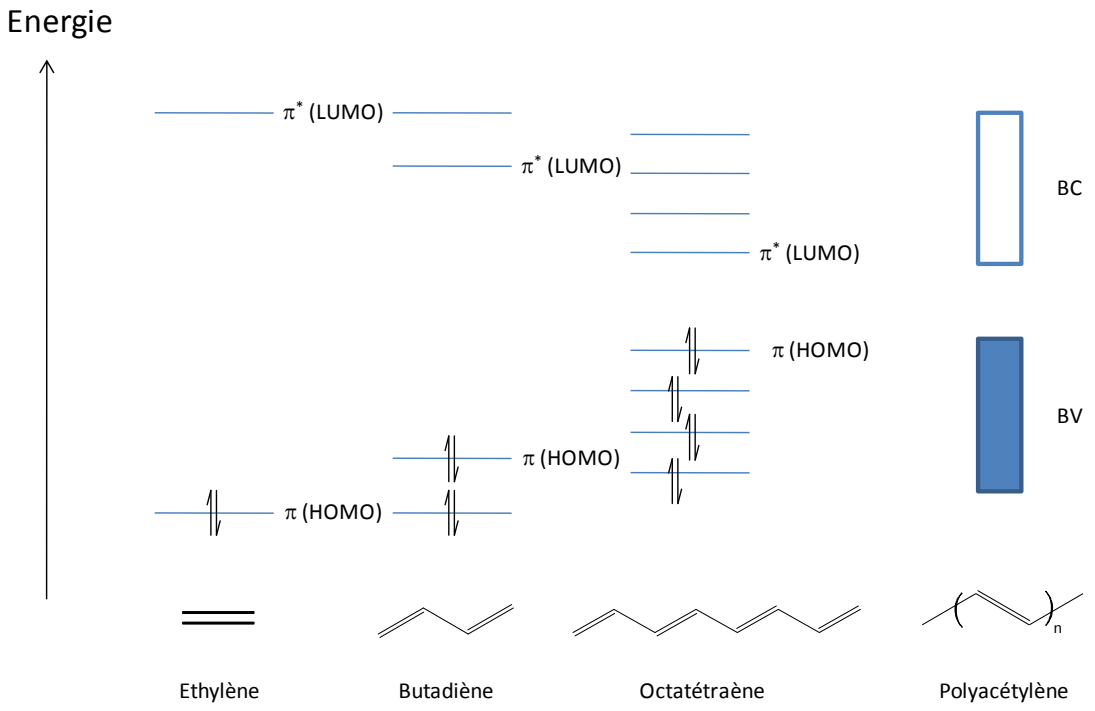


Figure 1 : Diagramme de l'évolution des orbitales moléculaires avec l'accroissement de la taille des polyènes conjugués

Le principe des bandes est identique pour les autres polymères π-conjugués même si la difficulté à les déterminer précisément s'accroît avec la complexité de l'architecture de la chaîne macromoléculaire π-conjuguée considérée.

Le modèle de la théorie des bandes permet de distinguer les matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants par la largeur de leur gap (Figure 2). En effet, les isolants possèdent un gap large (> 2 eV) qui ne permet pas le passage des électrons, les semi-conducteurs ont un gap faible qui permet un saut de la BV à la BC par simple excitation thermique des électrons, tandis que les métaux n'ont pas gap et les deux bandes peuvent être partiellement remplies.

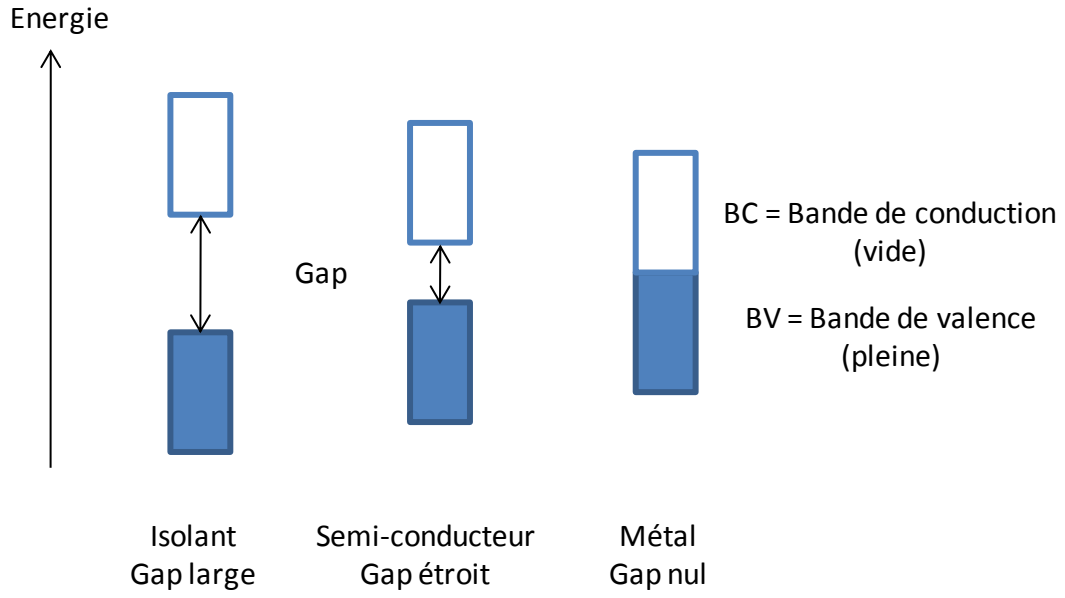


Figure 2 : Représentation dans le modèle de bandes des différents matériaux : Isolant, conducteur (métal) et semi-conducteur

Dans cette classification, les polymères conducteurs non dopés sont des semi-conducteurs à grand gap ou des isolants. Des modifications chimiques de la structure du polymère permettent de moduler la valeur du gap ainsi que la position des bandes grâce à l'ajout de charges. Ce processus chimique qui, par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques, est appelé dopage, permet d'obtenir de fortes conductivités, comparables dans certains cas à celles des métaux (Figure 3).

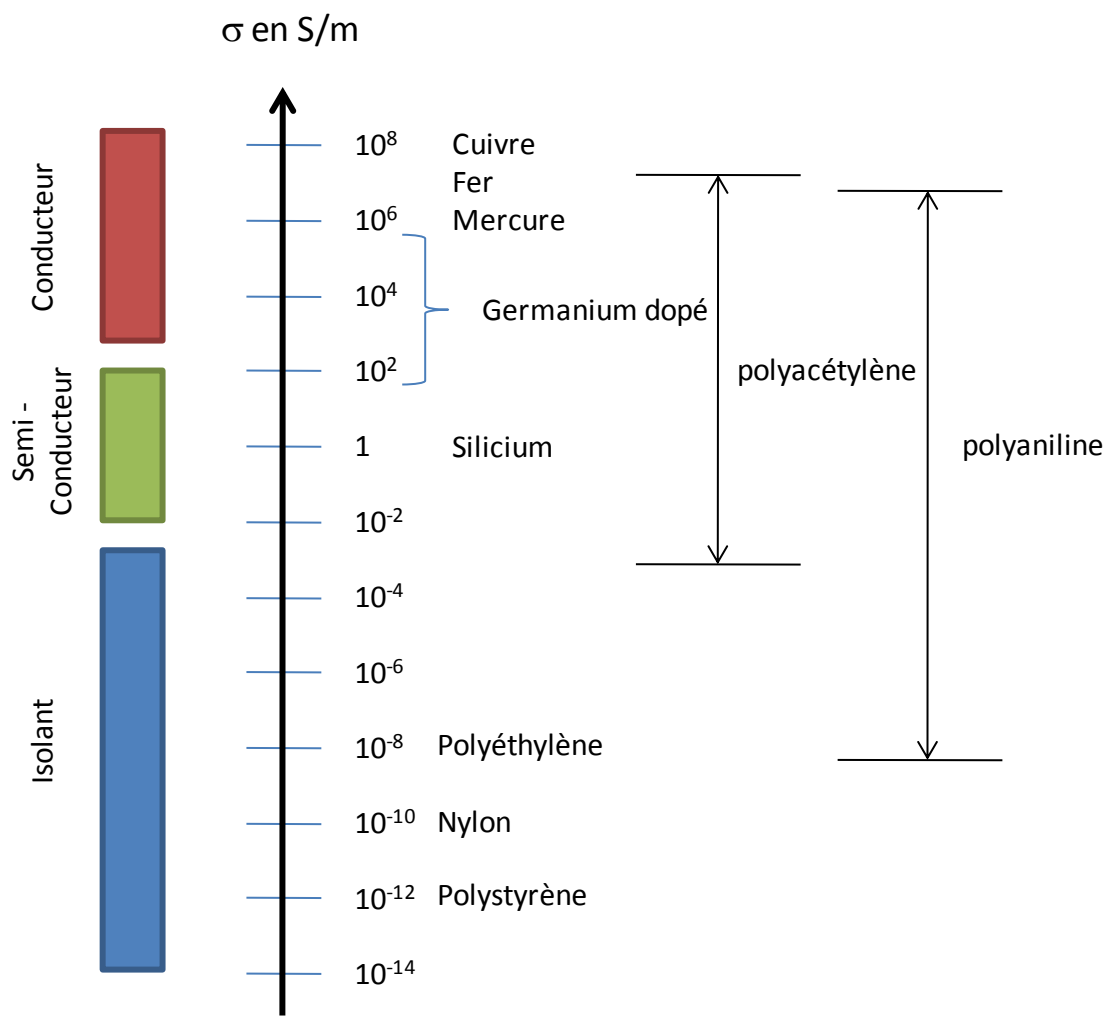


Figure 3 : Echelle de conductivité des matériaux - comparaison des PCI avec des matériaux inorganiques

b- <u>Dopage des polymères π-conjugués et mode de conduction</u>

Le dopage chimique consiste :

- d'une part, à extraire des électrons de la chaîne polymère (par oxydation) ou à injecter des électrons dans la chaîne polymère (par réduction)
- et d'autre part, à introduire au voisinage de celle-ci des contre-ions, appelés dopants, de façon à assurer l'électro-neutralité.

Le polymère est donc un polyélectrolyte (chaîne polymère contenant une densité de charges positives ou négatives importante) entouré de contre-ions rendant l'ensemble électriquement neutre.

Suivant la nature chimique du monomère (thiophène, aniline, pyrrole,…) et le mode de synthèse choisi, il sera possible d'obtenir le polymère soit directement sous sa forme conductrice (dopée) soit sous sa forme neutre (non-dopée).

Le dopage chimique contrairement au dopage des semi-conducteurs inorganiques est un processus réversible (Figure 4).

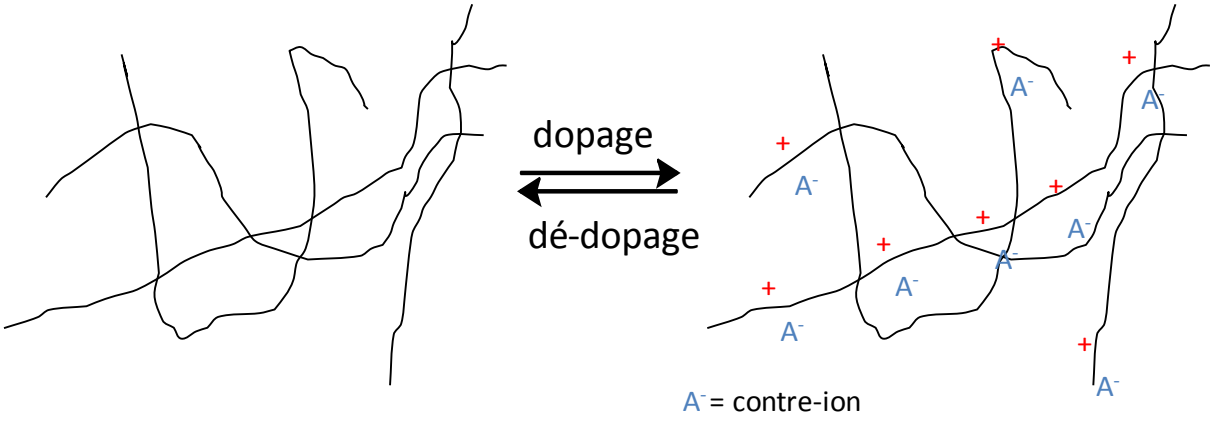


Figure 4 : Processus du dopage chimique réversible

L'introduction d'une charge sur la chaîne macromoléculaire provoque une déformation locale et crée un état localisé dans la bande interdite (le gap), qu'on appelle un défaut chargé localisé (défaut+charge). Il en existe 3 types différents :

- le soliton
- le polaron
- le bipolaron

Le soliton est caractéristique des systèmes dégénérés (polyacétylène) et peut être vu comme un défaut séparant deux formes de résonance énergétiquement équivalentes du polymère conjugué. Un soliton chargé possède une charge ± e et un spin nul alors qu'un soliton neutre possède un spin s = ½. Pour un taux de dopage important, les solitons peuvent former une bande de solitons. Dans ces systèmes, ce sont les solitons chargés qui assurent le transport électronique.

Le polaron possède un spin s = ½ et une charge et peut être vu comme une paire soliton – anti-soliton qui encadre un domaine minoritaire (énergie plus élevée) dans une matrice majoritaire (énergie plus basse). Il s'étend sur quelques distances C-C (environ 4). L'existence des polarons peut être mise en évidence par des expériences de résonance paramagnétique électronique (RPE) [14] et par des mesures optiques [15, 16].

Le bipolaron possède une charge double mais pas de spin. Il est créé lorsqu'on introduit une deuxième charge dans la chaîne et que cette charge n'aboutit pas à la création d'un deuxième polaron. Le bilan énergétique est favorable à la création de bipolaron plutôt qu'à la formation de deux polarons.

Ces particules, ou porteurs de charges, sont responsables de la conduction électrique dans les polymères conducteurs.

La formation de polaron ou de bipolaron est caractérisée par l'apparition d'états localisés sur les chaînes (Figure 5) et se manifestent par l'apparition dans la bande interdite d'états discrets voire à plus fortes concentrations de bandes polaroniques.

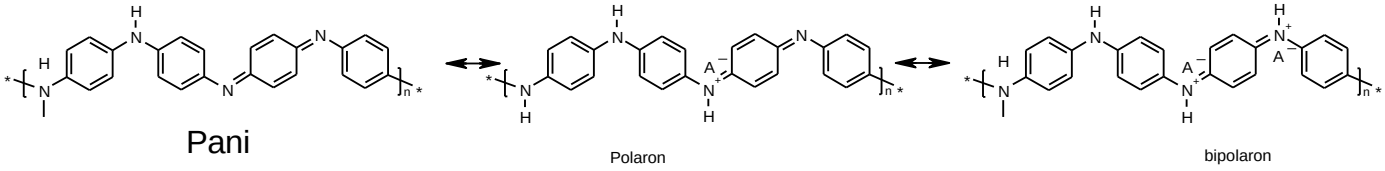


Figure 5 : dopage d'une chaîne de polyaniline (Pani) et formation d'un polaron et d'un bipolaron

Ces bandes polaroniques devraient permettre un comportement métallique mais dans la grande majorité des cas, le désordre maintient la localisation et la conduction est assurée par un processus de sauts thermiquement activés. On peut alors distinguer deux types de sauts :

- des sauts le long des chaînes polymères (sauts intra-chaînes)
- des sauts entre les chaînes (sauts inter-chaînes)

La conductivité macroscopique mesurée est une superposition de ces deux mécanismes microscopiques de conduction. Plusieurs modèles de conductivité intra et inter-chaînes ont été proposés [17-22], cependant, aucun des mécanismes proposés ne s'applique à

tous les polymères conducteurs et, ce qui est le plus important, tous les modèles proposés n'ont pas été validés. La conductivité intra-chaîne est favorisée par la forte compacité de l'assemblage des chaînes qui limite les torsions et favorise le recouvrement des orbitales π. Les sauts inter-chaînes sont favorisés par les contre-ions et ont des effets tridimensionnels.

B- La Polyaniline

1. Historique

Les premiers travaux sur la polyaniline (Pani) de Runge datent des années 1830 [23]. Quelques années plus tard, Fritzsche a entrepris les premières tentatives d'analyse de ces produits appelés aussi « noir d'aniline ».

En 1856, William Henry Perkin découvre la mauvéine par oxydation de l'aniline en présence de toluidine qui devient ainsi le premier colorant industriel breveté et fait de la Pani le premier polymère conducteur commercialisé, même si, à l'époque, elle n'était pas connue pour ses propriétés de conduction.

En 1910, les travaux de Green *et al.* [24] déterminent la terminologie actuelle de la Pani et de ses différents états d'oxydation.

Mais l'élan sur les études de la Pani a été donné par la découverte en 1974 de la synthèse du polyacétylène et de son dopage en 1977. En effet, après ces découvertes, l'ensemble des polymères conducteurs dont la Pani, grâce à leurs nombreuses applications potentielles, font l'objet de nombreuses recherches.

Depuis 1985 [25] et les travaux de MacDiarmid *et al.*, la Pani est apparue comme un matériau prometteur grâce à ses propriétés spécifiques. En effet, en comparaison avec les autres polymères conducteurs, elle apparaît comme un matériau stable vis-à vis de l'environnement extérieur [26] tout en ayant une conductivité élevée et contrôlable [27].

Au cours du développement de la Pani, l'intérêt porté à ce polymère a vu plusieurs grandes étapes :

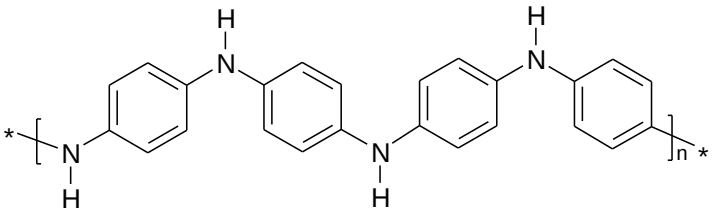
- Un intérêt initial dû à ses propriétés spécifiques et ses applications potentielles importantes
- Un déclin d'intérêt dû à ses faibles propriétés mécaniques (matériau infusible et insoluble)

- Un regain d'intérêt grâce à la découverte de nouveaux procédés de synthèse amenant les propriétés mécaniques nécessaires au polymère pour sa mise en œuvre.

2. La Polyaniline et son dopage

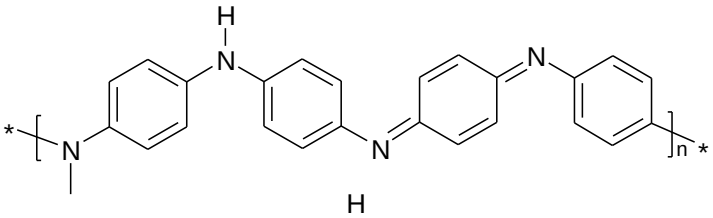
La polyaniline existe sous différentes formes qui dépendent de son état d'oxydation, les 3 formes principales sont :

- la leuco-éméraldine base : forme totalement réduite (solide blanc qui s'oxyde à l'air)
- l'éméraldine base : forme semi-oxydée (solide bleu qui est stable dans les conditions ambiantes)
- la pernigraniline base : forme totalement oxydée (solide rouge)



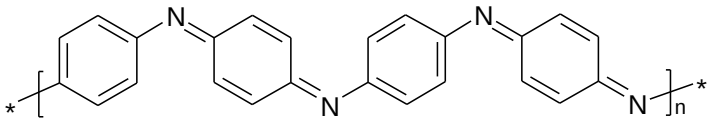
Leuco éméraldine Base : forme totalement réduite

PANI - LEB



Eméraldine Base : forme partiellement oxydée

PANI - EB



Pernigraniline Base : forme totalement oxydée

PANI - PNGB

Figure 6 : Structures chimiques des différentes formes de la polyaniline

La polyaniline (Pani) est constituée d'une succession de cycles aromatiques de type benzéniques pontés par un hétéroatome d'azote. La polyaniline éméraldine base (Pani-EB), forme la plus stable de la Pani, possède autant de groupements benzène diamine que de groupements quinone di-imine.

Comme pour les autres polymères conducteurs, le dopage de la Pani peut s'effectuer selon une réaction d'oxydoréduction (Figure 7) qui s'accompagne d'une modification du nombre d'électrons du système π. Il s'agit dans le cas de la Pani d'un dopage de type p, soit une réduction d'électrons (ou une introduction d'espèces accepteuses).

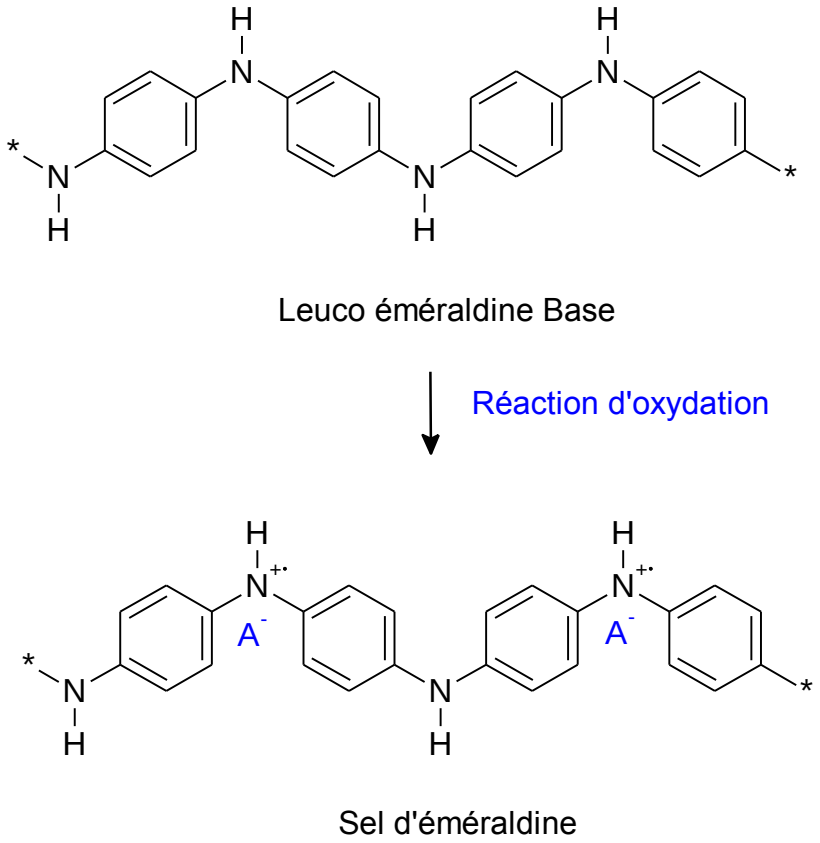


Figure 7 : Processus de dopage de la leuco-éméraldine base par oxydation

Mais la plus grande particularité de ce polymère est qu'il peut être également dopé par réaction avec un acide de Lewis [28-30] ou par simple protonation de la forme éméraldine base par un acide de Brönstedt [3]. Dans ce dernier cas, le dopage acido-basique (Figure 8) consiste en la protonation des atomes d'azote des sites imines. En effet, les pKa de 2,5 et 5,5 correspondent respectivement aux motifs benzène diamine et quinone diimine, favorisent la protonation des sites imines [23]. Le dopage acido-basique de la Pani s'effectue sans

modification du nombre d'électrons π ni de l'état d'oxydation de la chaîne, seules les orbitales de ces électrons sont modifiées. Le sel d'éméraldine ainsi obtenu est le même que dans le cas du dopage redox. Le dopage protonique de type p offre la possibilité de doper et dé-doper la Pani de manière infinie par un stimulus extérieur tel que le pH.

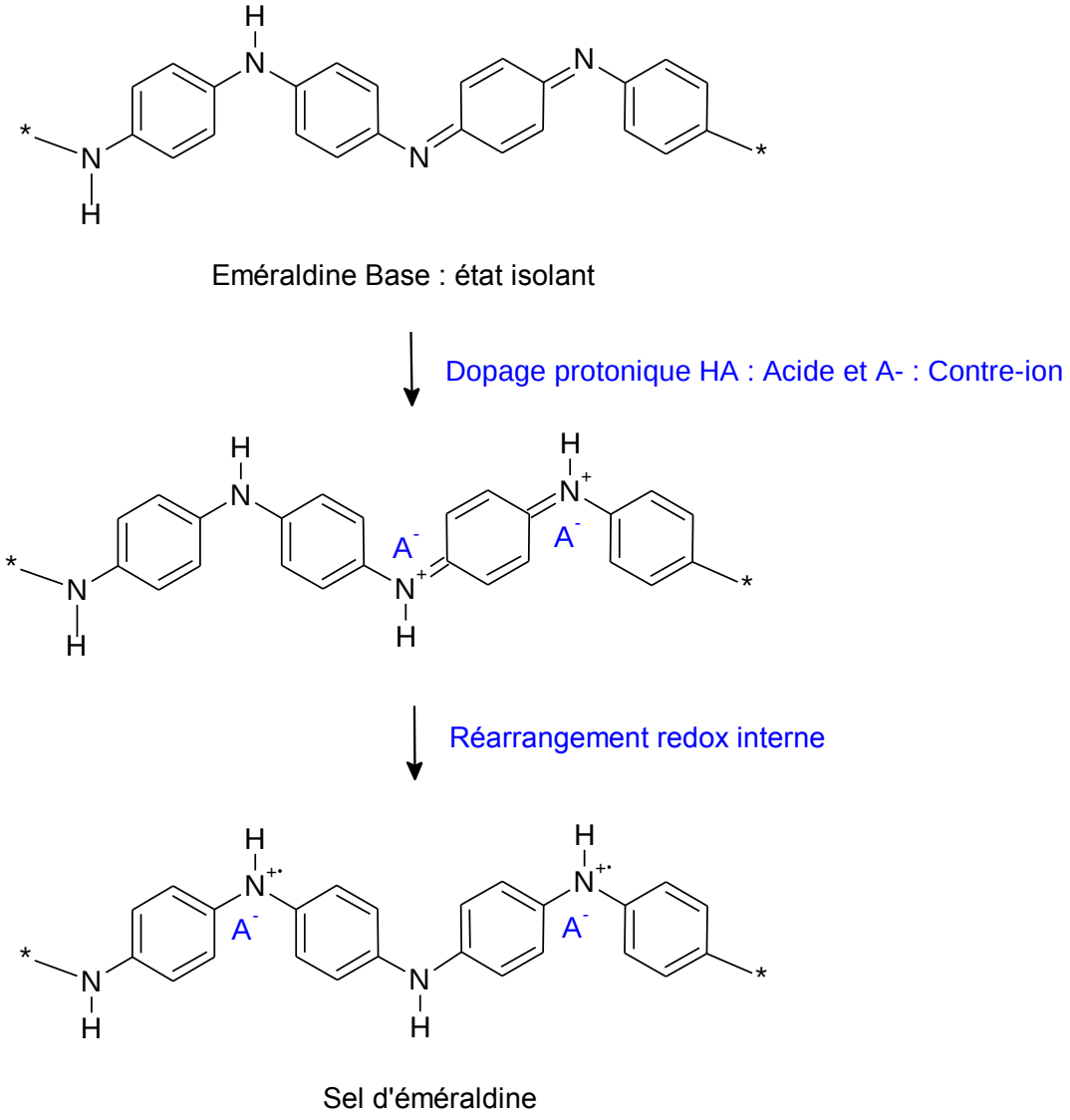


Figure 8 : Processus de dopage protonique de la polyaniline éméraldine base

La Pani offre une grande souplesse d'utilisation grâce à son dopage protonique. En effet, un grand nombre d'acides peut être utilisé, certains de ces acides fonctionnalisés en plus d'être dopants, peuvent être plastifiants ou agent de solubilisation de la polyaniline dans les solvants usuels.

3. Les applications

Les applications commerciales sont le plus souvent basées sur les avantages de mise en œuvre et de réduction des coûts de fabrication qu'apportent les polymères conducteurs vis-à-vis des matériaux inorganiques. Une synthèse des principales applications est présentée dans le Tableau 1.

Applications à l'état conducteur (dopé)	• Electronique plastique (électrodes et circuits) • Adhésif conducteur • Blindage électromagnétique • Revêtement antistatique • Peinture conductrice • Revêtement anti-corrosion
Applications utilisant le processus de dopage/dédopage	• Dispositifs électrochromes • **Capteurs chimiques** • Capteurs biochimiques • Capteurs thermiques • Batteries rechargeables
Applications à l'état non dopé	• Electronique plastique (transistors, cellules photovoltaïques) • Dispositifs d'affichage (OLED) • Laser polymère • Isolation de câbles à haute tension • Revêtement anti-corrosion

Tableau 1 : Synthèse des principales applications de la Pani et des polymères conducteurs en général

PARTIE 2 : L'ammoniac et ses capteurs

A- L'ammoniac

L'ammoniac est un gaz basique, incolore, à odeur piquante (sa limite olfactive est de 5 ppm), plus léger que l'air. Il est corrosif, toxique et dangereux pour l'environnement [5].

1. Historique

Au début du vingtième siècle, les besoins en nitrate servant à la fabrication d'engrais et d'explosifs étaient couverts par l'exploitation des gisements sud-américains. Afin, de ne plus dépendre de ces réserves, les chimistes européens s'efforcèrent de trouver une synthèse chimique de l'acide nitrique et des nitrates. La méthode alors mise au point utilise l'oxydation de l'ammoniac par l'air. Pour cette application industrielle, la quantité d'ammoniac provenant des eaux-vannes et des eaux de cokerie n'était plus suffisante. Il devenait donc impératif de produire de l'ammoniac industriellement. La première installation industrielle fut mise en place par BASF à Ludwigshafen (Allemagne) en 1913.

Aujourd'hui, la production annuelle d'ammoniac dans l'Ouest de l'Europe dépasse les 10 millions de tonnes d'après l'Agence Européenne pour l'Environnement. Cette production fait de l'ammoniac le produit synthétique dont le tonnage est le plus élevé.

2. Domaines d'applications

L'ammoniac est très largement utilisé, notamment dans la fabrication des engrais, dans l'industrie du pétrole et des carburants, dans le traitement des métaux, dans de nombreuses synthèses organiques, dans l'industrie du froid, des fibres textiles, des produits d'entretien ou encore dans l'industrie du papier.

3. Les émissions atmosphériques

Le rapport des émissions de l'ammoniac dans l'atmosphère en 2004 établi par l'Agence Européenne de l'Environnement montre que plus de 125 000 tonnes d'ammoniac ont été émises cette année là dans l'atmosphère. La Figure 9 représente la répartition par domaines d'activité des émissions d'ammoniac dans l'atmosphère pour l'Europe de l'Ouest et la France (Informations tirées du site internet de l'AEE).

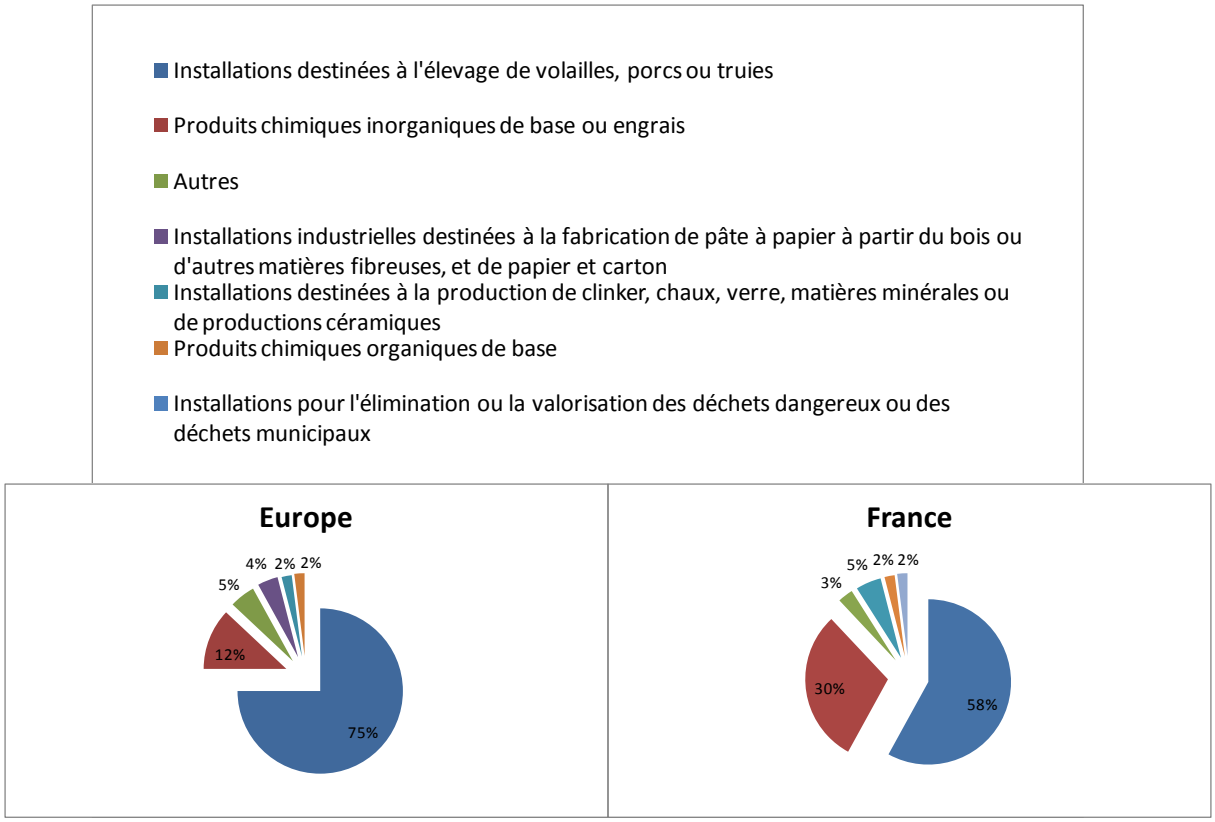


Figure 9 : Répartition par domaine d'activité des émissions d'ammoniac dans l'atmosphère pour l'Europe de l'Ouest et la France

4. Les risques liés à l'utilisation de l'ammoniac et la réglementation

L'ammoniac peut former des mélanges explosifs avec l'air dans les limites de 15 à 28% en volume. Le contact de l'ammoniac avec certains produits tels que le mercure, les halogènes, le calcium, l'oxyde d'argent,… est une source d'incendies et d'explosions. Le plus connu et le plus important des accidents liés à l'utilisation de l'ammoniac, ces dernières années, est celui du 21 septembre 2001 avec l'explosion de l'usine AZF à Toulouse.

Une exposition à l'ammoniac à forte concentration provoque chez l'Homme une irritation des muqueuses oculaires et respiratoires. L'exposition prolongée et répétée à l'ammoniac entraîne une tolérance : l'odeur et les effets irritants du gaz sont perçus à des concentrations plus élevées qu'initialement.

A cause de sa toxicologie et de sa réactivité, l'utilisation de l'ammoniac est soumise à un certain nombre de réglementations.

En France, des valeurs limites d'exposition en milieu professionnel (VLEP) dans l'air des locaux de travail ont été établies et sont continuellement remis à jour. Il existe en France deux types de valeurs :

- Valeur Limite d'Exposition à Court Terme (VLCT) : c'est la valeur mesurée sur une durée maximale de 15 minutes. Son respect prévient des risques d'effets toxiques immédiats ou à court terme
- Valeur Moyenne d'Exposition (VME) : c'est la valeur mesurée ou estimée sur la durée d'un poste de travail pendant 8 heures, elle est destinée à protéger les travailleurs des effets à moyen ou long terme. La VME peut être dépassée sur de courtes périodes, à condition de ne pas dépasser la VLCT

Pour l'ammoniac, ces valeurs sont fixées à 10 ppm (soit 7 mg/m^3) pour la VME et 20 ppm (soit 14 mg/m^3) pour la VLCT depuis mars 1997 (avant 1997, la VLE (valeur limite d'exposition) était fixée à 50 ppm). Pour information, en Europe, la VLCT est de 50 ppm (soit 36 mg/m^3).

B- Les capteurs d'ammoniac

1. Définition d'un capteur

Les capteurs sont les premiers éléments d'une chaîne d'acquisition [31]. A chaque mesurande (grandeur que l'on veut mesurer, dans notre cas la teneur en ammoniac) est associé un capteur dont le rôle est de traduire ce mesurande de valeur m en une grandeur électrique s(m), fonction connue du mesurande. Cette grandeur électrique s(m) est à l'origine du signal électrique que traite le système d'acquisition.

2. Les capteurs d'ammoniac sur le marché

Les dangers liés à l'utilisation de l'ammoniac peuvent être maîtrisés ; en effet, la reconnaissance à temps et avec précision d'une fuite peut minimiser les dégâts. C'est pourquoi les entreprises s'équipent de capteurs dont les propriétés dépendent du domaine d'applications (réfrigérant, synthèse, etc…).

Pour la surveillance des diverses concentrations, les techniques suivantes ont été mises sur le marché par les fabricants :

- Cellule de mesure électrochimique
- Système de mesure par semi-conducteur
- Système infrarouge avec unité d'aspiration
- Capteur à coloration thermique

Les exigences essentielles de la technologie des capteurs sont :

- Les bas coûts d'utilisation et de fabrication des capteurs
- La sélectivité
- La plage de mesure en accord avec les normes en vigueur
- Le court temps de réponse

Dans la suite de ce document, les différents systèmes de détection d'ammoniac déjà sur le marché sont présentés avec leurs avantages et inconvénients. Il n'est pas toujours aisé de relier les systèmes utilisés aux capteurs sur le marché. En effet, les fabricants n'affichent pas toujours le principe de la mesure. Ils en indiquent juste leur performance. Le prix d'une cellule de détection d'ammoniac sur le marché est environ de 80 euros.

a- Les capteurs électrochimiques

Cette technologie utilise la combustion électrochimique de l'ammoniac qui crée un courant faible utilisé comme signal de mesure. Ce sont des capteurs très sélectifs qui excluent la possibilité des fausses alertes. Le capteur peut mesurer de faibles concentrations en ammoniac d'environ 2 ou 3 ppm. Mais des concentrations élevées de plus de 500 ppm peuvent « épuiser » la cellule assez rapidement (durée de vie limitée – le plus souvent inférieure à 1 an). Les cellules électrochimiques peuvent être incorporées aussi bien dans des systèmes portables que fixes.

b- Les capteurs à semi-conducteurs

Les capteurs à semi-conducteurs brûlent l'ammoniac sur leur surface, ce qui a pour conséquence de modifier la résistance de l'élément de surface. Mais ce système n'est pas sélectif, en effet d'autres gaz et substances peuvent être brûlés eux aussi ; ces capteurs peuvent donc être à l'origine de fausses alertes. De plus, les faibles teneurs (inférieures à 20 ppm) ne peuvent pas être détectées avec fiabilité et de fortes teneurs supérieures à 30 000 ppm mettront en panne les capteurs.

c- Les capteurs à infrarouge avec système d'aspiration

Ce type de capteurs est sans doute le système le plus précis pour les faibles teneurs de l'ordre du ppm, mais le coût des analyses est aussi le plus élevé. En effet, ces capteurs sont munis d'un système d'aspiration amenant l'air à l'analyseur infrarouge ce qui engendre différents inconvénients :

- La mesure n'est pas faite en continu
- Les conduits d'aspiration doivent être nettoyés pour que l'accumulation de saletés ne perturbe pas les mesures
- L'augmentation des coûts d'entretien et d'acquisition

d- Les capteurs à combustion catalytique

Ces capteurs utilisent le dégagement de chaleur comme signal de mesure lors de la combustion de l'ammoniac. Ils ont une réaction minime avec l'ammoniac et ne peuvent être utilisés que pour des très grandes concentrations (supérieures à 30 000 ppm).

Cette présentation des systèmes commerciaux montrent bien qu'aucun d'eux ne répond entièrement aux critères essentiels de la technologie des capteurs. De gros progrès sont à faire sur les coûts de fabrication et d'utilisation des capteurs ainsi que sur la sélectivité.

e- Conclusion

Les capteurs, actuellement sur le marché, restent des dispositifs fragiles et sensibles à de nombreuses variables. Ils nécessitent un entretien et un contrôle permanents. Des tests et des étalonnages doivent être effectués régulièrement. Les changements d'atmosphère (température, humidité, gaz,…) au cours de la journée altèrent les performances des instruments portables.

Pour l'instant, il n'existe ni de capteur jetable (prix réduit) qui permettrait de changer la cellule au lieu de la ré-étalonner ni de cellule qui ne perdrait pas ses performances au cours du temps.

Toutes les cellules demandent donc un entretien permanent et ont une durée de vie très limitée, de 6 mois à 2 ans.

3. Les capteurs d'ammoniac dans la littérature

Ce domaine de recherche connaît un intérêt grandissant depuis ces trois dernières années. Plusieurs équipes de recherche s'intéressent à la mise au point de capteurs intégrant des PCI et en particulier de la Pani dans leur couches sensibles. Pour preuve, les travaux de Kukla [6] qui sont le point de départ de nombreuses études ont été citées 40 fois depuis 2005.

Les couches sensibles sont généralement des réseaux interpénétrés [32], notamment dans le cas de la polyaniline [33] ou des composites à base de polyaniline [7, 8, 34-36]. Les mises en œuvre de ces couches sensibles sont variées. En effet, une grande palette de techniques est utilisée : impression jet d'encre [37, 38], dépôt par plasma [39], tournette [33],films obtenus par la méthode de « langmuir » [40, 41].

Il est évident que les matériaux jusque-là étudiés ne correspondent pas aux prérogatives de transfert industriel (facilité de mise en œuvre, coût, toxicité…) d'ailleurs aucun des dispositifs étudiés n'a encore été commercialisé.

De plus, la majorité des équipes démontre la faisabilité du capteur mais ne s'intéresse pas aux performances réelles du capteur et aux demandes du marché. Les tests sont réalisés à de très fortes concentrations en polluant alors que l'on sait que la préoccupation actuelle porte sur la qualité des airs intérieurs (habitation et lieu de travail) et que les VLEP (valeur limite d'exposition professionnelle) pour l'ammoniac sont dans une gamme allant de 10 à 50 ppm.

Le point de départ de cette étude vient de cette constatation : « peu ou pas de travaux prennent en considération les critères nécessaires à tout transfert industriel tels que le coût, la facilité de mise en œuvre, les performances des capteurs en relation avec les normes en vigueur ».

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés au développement des capteurs à base de Pani en prenant en compte toutes les étapes, de la synthèse à la détection en passant par la mise en œuvre de la couche sensible et en respectant les principes de caractérisation des capteurs.

L'ensemble des étapes est présenté dans la prochaine partie de ce document.

Objectif et stratégie des travaux

L'objectif de cette thèse est de proposer un nouveau capteur d'ammoniac pour la protection des personnes à un coût de fabrication et d'utilisation réduit. Pour cela, l'utilisation d'un composite tout polymère dont la synthèse est transférable à l'échelle industrielle est préconisée.

Le choix de la polyaniline découle de ses propriétés et des optimisations possibles :

- Dopage protonique réversible
- Bas prix du monomère
- Optimisation des propriétés mécaniques

De plus, l'ammoniac est un gaz basique (pKa = 9) ayant les capacités de réagir avec la Pani conductrice (cf. p28).

Le principe de ce capteur est basé sur le fait que la variation du taux de protonation de la Pani engendre une variation de la conductivité de ce matériau [6] :

$$\text{Pani} - \text{Eméraldine base (Isolant)} \xRightleftharpoons{\text{taux de protonation}} \text{Pani} - \text{Sel d}'\text{éméraldine (Conducteur)}$$

Pour la simplification du système de mesure, c'est la résistance du matériau qui sera étudiée en présence d'ammoniac (Figure 10).

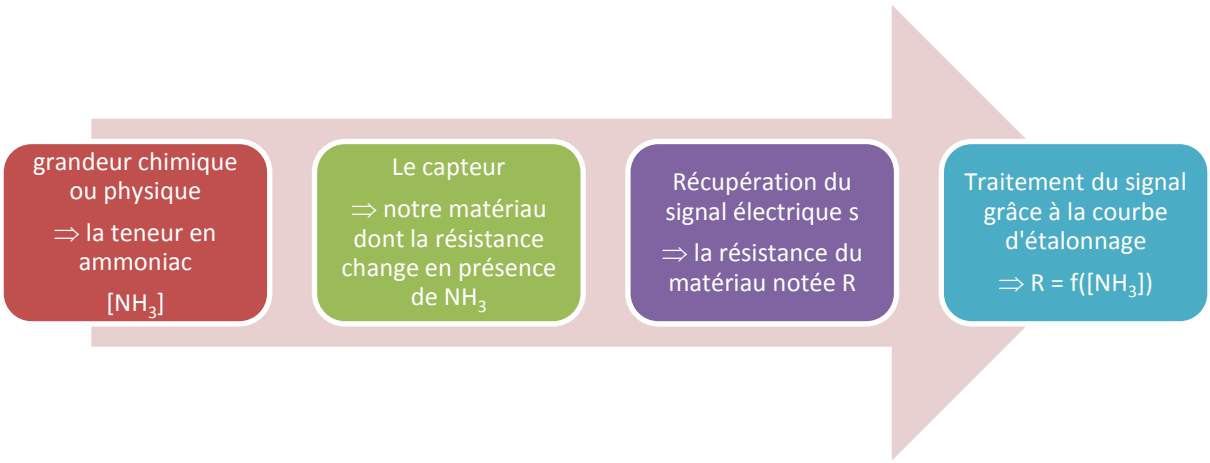


Figure 10 : Schéma de la chaîne de mesure du capteur

La mise au point d'un nouveau capteur se déroule suivant différentes étapes (choix du matériau, synthèse, mise en œuvre, fabrication du capteur, caractérisation, …) qui influent sur

les performances de celui-ci. L'ensemble des étapes est présenté sur la Figure 11. La présentation de ces étapes montre que cette mise au point est un travail pluridisciplinaire.

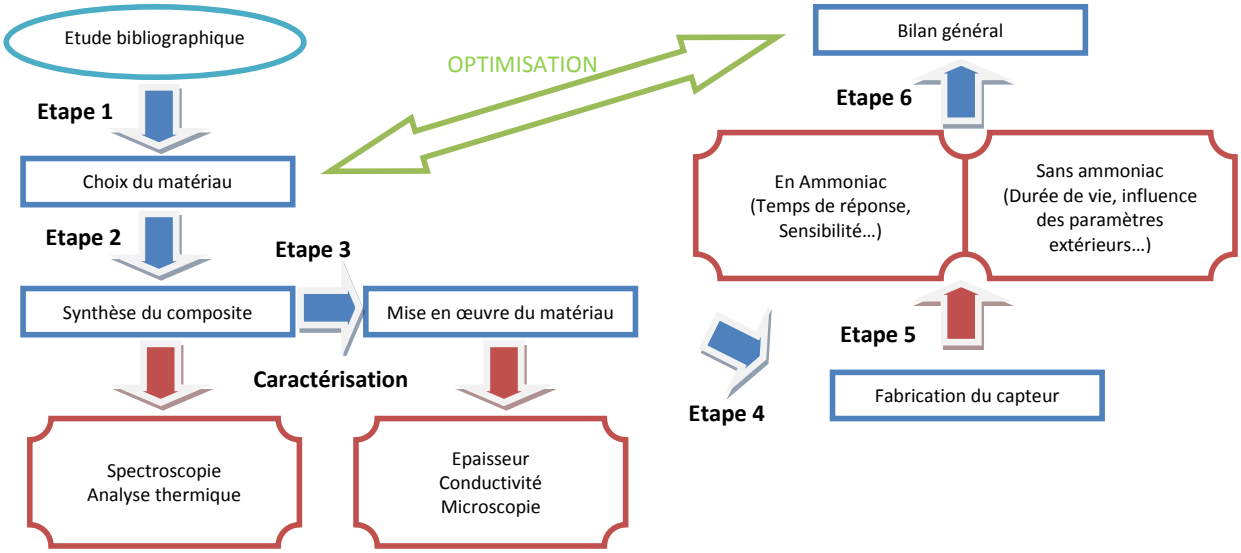


Figure 11 : Ensemble des étapes de la mise au point d'un capteur

La suite de ce manuscrit est divisée en trois chapitres. Le Chapitre 2 est consacré au choix et à la synthèse du matériau ainsi qu'à sa caractérisation physico-chimique ce qui correspond aux étapes 1 et 2 de la mise au point du capteur. Le chapitre 3 est consacré à la fabrication des capteurs (étapes 3 et 4) et à la mise au point du système de caractérisation en milieu contrôlé pour l'étape 5. Le dernier chapitre, quant à lui, montre la faisabilité des capteurs, rassemble les analyses des performances des différents capteurs réalisés (étapes 5 et 6) et met en parallèle les propriétés des capteurs avec la formulation chimique de la couche polymère sensible.

Références bibliographiques

[1] C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau et A.G. MacDiarmid, *Electrical conductivity in doped polyacetylene,* Physical Review Letters 39 (1977) p.1098-1101

[2] W. Huang, B.D. Humphrey et A.G. MacDiarmid, *Polyaniline, a novel conducting polymer. Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes,* Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases 82 (1986) p.2385-2400

[3] J.-C. Chiang et A.G. MacDiarmid, *`Polyaniline': Protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime,* Synthetic Metals 13 (1986) p.193-205

[4] F. Fassot, *Le nouvel âge d'or des fabricants de capteurs,* L'usine nouvelle N° 3094 (2008) p.36

[5] INRS, *Fiche toxicologique N°16 : Ammoniac et solutions aqueuses,* (édition 2007)

[6] A.L. Kukla, Y.M. Shirshov et S.A. Piletsky, *Ammonia sensors based on sensitive polyaniline films,* Sensors and Actuators B: Chemical 37 (1996) p.135-140

[7] G.K. Prasad, T.P. Radhakrishnan, D.S. Kumar et M.G. Krishna, *Ammonia sensing characteristics of thin film based on polyelectrolyte templated polyaniline,* Sensors and Actuators B: Chemical 106 (2005) p.626-631

[8] V.V. Chabukswar, S. Pethkar et A.A. Athawale, *Acrylic acid doped polyaniline as an ammonia sensor,* Sensors and Actuators B: Chemical 77 (2001) p.657-663

[9] S. Koul, R. Chandra et S.K. Dhawan, *Conducting polyaniline composite: a reusable sensor material for aqueous ammonia,* Sensors and Actuators B: Chemical 75 (2001) p.151-159

[10] A.A. Athawale et V.V. Chabukswar, *Acrylic acid-doped polyaniline sensitive to ammonia vapors,* 79 (2001) p.1994-1998

[11] D. Nicolas-Debarnot et F. Poncin-Epaillard, *Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors,* Analytica Chimica Acta 475 (2003) p.1-15

[12] A.-J. Attias, *Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques,* Techniques de l'ingénieur E 1862 (2002)

[13] J. Cornil et J.L. Bredas, *Nature of the optical transitions in charged oligothiophenes,* Advanced Materials 7 (1995) p.295-297

[14] J. Joo, E.J. Oh, G. Min, A.G. MacDiarmid et A.J. Epstein, *Evolution of the conducting state of polyaniline from localized to mesoscopic metallic to intrinsic metallic regimes,* Synthetic Metals 69 (1995) p.251-254

[15] Z. Jin, Y. Su et Y. Duan, *Development of a polyaniline-based optical ammonia sensor,* Sensors and Actuators B: Chemical 72 (2001) p.75-79

[16] M.E. Nicho, M. Trejo, A. Garcia-Valenzuela, J.M. Saniger, J. Palacios et H. Hu, *Polyaniline composite coatings interrogated by a nulling optical-transmittance bridge for sensing low concentrations of ammonia gas,* Sensors and Actuators B: Chemical 76 (2001) p.18-24

[17] C. Prassana, *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications : A pratical approach*, ed. Springer. (1999): Kluwer Academic Publisher. 720p.

[18] L. Zuppiroli, M.N. Bussac, S. Paschen, O. Chauvet et L. Forro, *Hopping in disordered conducting polymers,* Physical Review B 50 (1994) p.5196-5203

[19] Z.H. Wang, E.M. Scherr, A.G. MacDiarmid et A.J. Epstein, *Transport and EPR studies of polyaniline: A quasi-one-dimensional conductor with three-dimensional ``metallic'' states,* Physical Review B 45 (1992) p.4190-4202

[20] R. Payerne, P. Rannou, D. Djurado, F. Genoud et J.P. Travers, *New insight on local electronic transport properties of poly(aniline): A comparative study of oligo(aniline) model compound and polymer using spin dynamics techniques,* Synthetic Metals 152 (2005) p.193-196

[21] C.O. Yoon, M. Reghu, D. Moses, A.J. Heeger, Y. Cao, T.A. Chen, X. Wu et R.D. Rieke, *Hopping transport in doped conducting polymers in the insulating regime near the metal-insulator boundary: polypyrrole, polyaniline and polyalkylthiophenes,* Synthetic Metals 75 (1995) p.229-239

[22] Q. Li, L. Cruz et P. Phillips, *Granular-rod model for electronic conduction in polyaniline,* Physical Review B 47 (1993) p.1840-1845

[23] E.M. Genies, M. Lapkowski et C. Tsintavis, *La polyaniline : Préparation, Propriétés et Applications,* New Journal of Chemistry 12 (1988) p.181-196

[24] A.G. Green et A.E. Woodhead, *CCXLIII. - Aniline-black and allied compounds. Part I,* Journal of the Chemical Society, Transactions 97 (1910) p.2388-2403

[25] A.G. MacDiarmid, J.C. Chiang, A.F. Richter et A.J. Epstein, *Polyaniline: a new concept in conducting polymers,* Synthetic Metals 18 (1987) p.285-290

[26] A. Ray, G.E. Asturias, D.L. Kershner, A.F. Richter, A.G. MacDiarmid et A.J. Epstein, *Polyaniline: Doping, structure and derivatives,* Synthetic Metals 29 (1989) p.141-150

[27] A. Hugot-Le Goff et M.C. Bernard, *Protonation and oxidation processes in polyaniline thin films studied by optical multichannel analysis and in situ Raman spectroscopy,* Synthetic Metals 60 (1993) p.115-131

[28] I. Kulszewicz-Bajer, A. Pron, J. Abramowicz, C. Jeandey, J.L. Oddou et J.W. Sobczak, *Lewis acid doped polyaniline: Preparation and spectroscopic characterization,* Chemistry of Materials 11 (1999) p.552-556

[29] F. Genoud, I. Kulszewicz-Bajer, B. Dufour, P. Rannou et A. Pron, *Lewis acid doping of poly(aniline)-processing, spectroscopic and structural consequences,* Synthetic Metals 119 (2001) p.415-416

[30] K. Bienkowski, I. Kulszewicz-Bajer, F. Genoud, J.L. Oddou et A. Pron, *Conjugated polymers doped with Lewis acids,* Synthetic Metals 135-136 (2003) p.159-160

[31] G. Ash, *Aquisition de données - Du capteur à l'ordinateur*. 2ème ed. (2003), Paris: Dunod/mesure. 528p.

[32] C. Plesse, F. Vidal, H. Randriamahazaka, D. Teyssié et C. Chevrot, *Synthesis and characterization of conducting interpenetrating polymer networks for new actuators,* Polymer 46 (2005) p.7771-7778

[33] D. Verma et V. Dutta, *Role of novel microstructure of polyaniline-CSA thin film in ammonia sensing at room temperature,* Sensors and Actuators B: Chemical 134 (2008) p.373-376

[34] Q. Chang, K. Zhao, X. Chen, M. Li et J. Liu, *Preparation of gold/polyaniline/multiwall carbon nanotube nanocomposites and application in ammonia gas detection,* Journal of Materials Science 43 (2008) p.5861-5866

[35] M. Matsuguchi, J. Io, G. Sugiyama et Y. Sakai, *Effect of NH3 gas on the electrical conductivity of polyaniline blend films,* Synthetic Metals 128 (2002) p.15-19

[36] V. Singh, S. Mohan, G. Singh, P.C. Pandey et R. Prakash, *Synthesis and characterization of polyaniline-carboxylated PVC composites: Application in development of ammonia sensor,* Sensors and Actuators B: Chemical 132 (2008)

[37] F. Loffredo, G. Burrasca, L. Quercia et D. Della Sala, *Gas Sensor Devices Obtained by Ink-jet Printing of Polyaniline Suspensions,* Journal of Applied Polymer Science 247 (2007) p.357-363

[38] O. Ngamna, A. Morrin, A.J. Killard, S.E. Moulton, M.R. Smyth et G.G. Wallace, *Inkjet Printable Polyaniline Nanoformulations*. 2007. p. 8569-8574.

[39] A. Airoudj, D. Debarnot, B. Bêche et F. Poncin-Epaillard, *New sensitive layer based on pulsed plasma-polymerized aniline for integrated optical ammonia sensor,* Analytica Chimica Acta 626 (2008) p.44-52

[40] N.E. Agbor, J.P. Cresswell, M.C. Petty et A.P. Monkman, *An optical gas sensor based on polyaniline Langmuir-Blodgett films,* Sensors and Actuators B: Chemical 41 (1997) p.137-141

[41] S. Manigandan, A. Jain, S. Majumder, S. Ganguly et K. Kargupta, *Formation of nanorods and nanoparticles of polyaniline using Langmuir Blodgett technique: Performance study for ammonia sensor,* Sensors and Actuators B: Chemical 133 (2008) p.187-194

CHAPITRE 2 : Synthèse et Caractérisation du composite organique conducteur

Sommaire du Chapitre 2

CHAPITRE 2 : Synthèse et Caractérisation du composite organique conducteur..... 45

Sommaire du Chapitre 2 47

Introduction 49

PARTIE 1 : Synthèse du matériau organique conducteur 50

A- Les différentes voies de synthèse de la Polyaniline 50

1. Les voies de synthèses électrochimiques 50
2. Les voies de synthèses chimiques..... 50
3. Amélioration des propriétés mécaniques 51
   - ❖ Les mélanges en solution 53
   - ❖ Les mélanges en masse 53
   - ❖ Mélange et extrusion..... 54
   - ❖ Conclusion 54
   - ❖ Mélange de Pani dispersée et d'un latex 54
   - ❖ Alternative : un composite cœur-écorce tout polymère 55
4. Conclusion..... 55

B- Description de la synthèse du composite conducteur 56

1. Réponse au cahier des charges..... 56
2. Présentation du composite cœur-écorce et de sa synthèse 57
3. Présentation des réactifs employés..... 58
   - a- Les réactifs commerciaux..... 58
   - d- Synthèse du phosphate d'anilinium..... 59
4. Présentation générale de la synthèse des particules de cœur-écorce..... 59
5. Synthèse du cœur en latex 60
6. Synthèse de l'écorce de Pani 61
7. Récapitulatifs des composites synthétisés 61
   - a- Les conditions expérimentales..... 61

PARTIE 2 : Caractérisation des particules de morphologie cœur-écorce..... 63

A- Détermination de la formulation du composite 63

1. Le taux d'oxydation de la Pani 63
2. Vérification du taux de Pani en masse dans le composite par ATG 63

B- Mesure du pH des dispersions aqueuses 64

C- Mesure de la conductivité des films formés 65

1. Formation des films 65
2. Mesure des épaisseurs des films 66
3. Résultats..... 67
a- En fonction de la formulation 67
b- En fonction de la température 68
c- En vieillissement accéléré 69
d- En fonction du pH..... 70
D- Etude de la morphologie des composites..... 71

Conclusion..... *73*

Références bibliographiques..... *75*

Introduction

L'objectif est de synthétiser un matériau ayant les propriétés électriques de la polyaniline (Pani) et de bonnes propriétés filmogènes. De plus, sa synthèse doit répondre à un cahier des charges permettant le transfert vers une synthèse industrielle : un minimum d'étapes, des conditions douces pour l'environnement et un prix réduit.

La Pani ayant des propriétés mécaniques faibles, il n'est pas possible d'envisager son utilisation seule. Sa mise en œuvre doit être simplifiée soit par l'ajout d'additifs, soit par l'utilisation de dopants spécifiques, soit par la formation d'un composite dont la matrice possède de bonnes propriétés mécaniques. Un nombre important de synthèse est possible, c'est pour cela qu'une étude va permettre de déterminer quelle synthèse répond le mieux à notre cahier des charges.

Les différentes voix de synthèse de la polyaniline sont présentées et le procédé utilisé dans le cadre de l'étude plus amplement détaillé. Les formulations et les caractérisations des composites sont exposées dans la deuxième partie de ce chapitre.

PARTIE 1 : Synthèse du matériau organique conducteur

La Pani, grâce à ses propriétés intrinsèques, est une bonne candidate pour des applications dans le domaine des capteurs d'ammoniac [1, 2] (cf. Chap.1/Partie 1). Malheureusement, ses propriétés mécaniques la rendent difficile et parfois même impossible à mettre en œuvre. C'est pour cette raison que de nombreuses études ont été entreprises pour améliorer d'une part sa solubilité dans les solvants usuels et d'autre part ses propriétés mécaniques [3].

Dans cette première partie de chapitre, les voies de synthèse de la Pani les plus communes sont présentées, et sont suivies d'une présentation non-exhaustive des différentes possibilités d'amélioration des propriétés mécaniques. Nous nous limiterons aux voies amenant à un composite « tout polymère ». Enfin, le procédé choisi pour notre étude y est détaillé.

A- Les différentes voies de synthèse de la Polyaniline

1. Les voies de synthèses électrochimiques

Pour ce type de synthèse, il est nécessaire de plonger deux électrodes (anode et cathode) reliées à un générateur de courant continu dans une solution contenant le monomère à polymériser. Dans le cas de la polyaniline, l'électro-synthèse se fait par oxydation anodique de l'aniline. L'avantage de cette méthode est l'obtention directe de films d'architecture et d'épaisseur contrôlées (composite ou non) ; malheureusement, elle nécessite l'utilisation de matériel spécifique et la surface des dépôts est limitée par la taille des électrodes. Cette caractéristique restreint la mise en œuvre notamment dans le cas d'une application industrielle.

2. Les voies de synthèses chimiques

La synthèse par voie oxydante est la plus courante et la plus ancienne [4]. Elle requiert l'utilisation des trois réactifs suivants : l'aniline (le monomère), un acide (le dopant) et un oxydant (l'amorceur).

Les acides les plus usuels sont l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide sulfurique (H_2SO_4) ; les oxydants les plus utilisés sont le persulfate d'ammonium ($(NH_4)_2S_2O_8$) et l'iodate de potassium (KIO_3). La durée de la synthèse est généralement comprise entre 1 et 2 heures. Cette synthèse permet de récupérer de la Pani sous sa forme conductrice dopée HCl ou H_2SO_4, généralement en poudre. La Pani obtenue reste infusible et insoluble ce qui implique une mise en œuvre difficile voire impossible pour tout développement industriel.

3. Amélioration des propriétés mécaniques

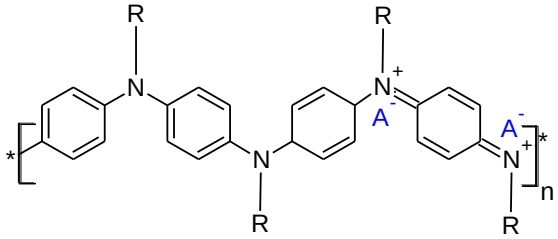
Pour améliorer les propriétés mécaniques de la Pani plusieurs voies sont envisageables. Il est possible :

- d'agir sur la structure de la chaîne macromoléculaire
- de rendre compatible la Pani avec une matrice polymère pour en améliorer les propriétés mécaniques
- d'optimiser le procédé de synthèse lui-même pour accéder par des méthodes chimiques à des composites

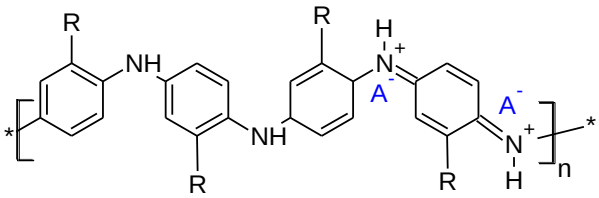
a- Modification chimique de la structure de la Pani

L'incorporation de substituants ayant des chaînes longues et flexibles sur le squelette du polymère est une bonne alternative pour rendre un polymère soluble [5]. Des groupements, le plus souvent alkyle, peuvent être greffés sur le cycle [6] ou sur les atomes d'azote [7] (Figure 1). Il est possible d'obtenir la Pani substituée soit en polymérisant le monomère modifié (aniline substituée) soit en modifiant la Pani déjà polymérisée.

Malheureusement, des études montrent que l'incorporation de ces chaînes diminue la conductivité de la Pani du fait de la diminution de la longueur de conjugaison. Dans le cas de l'application visée, il n'est pas envisageable d'utiliser cette voie qui nuirait aux propriétés physiques de la Pani. De plus, les travaux de Linfors et Ivaska [8] montrent que les Pani fonctionnalisées, même lorsqu'elles présentent des propriétés de conduction, sont moins sensibles au pH, les substituants gênant la transition « sel d'éméraldine – éméraldine base », ce qui, dans notre cas, limiterait la sensibilité à l'ammoniac.



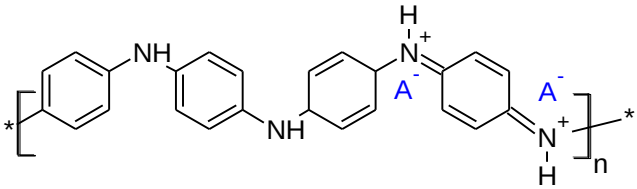
Greffage sur l'atome d'azote



Greffage sur le cycle

Figure 1 : Greffage de chaînes longues et flexibles (R) sur le squelette de la Pani

Une alternative est de polymériser la Pani en présence de dopants fonctionnalisés (Figure 2) ou greffés sur le squelette de la Pani [9-15].



Exemples d'acides (AH) possibles

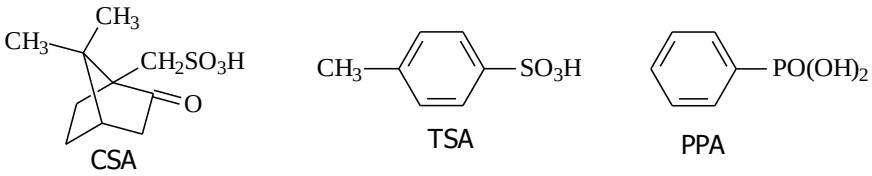


Figure 2 : Dopage par un acide fonctionnalisé

Ces acides permettent l'amélioration de la solubilité de la Pani dans des solvants tels que le xylène, le m-crésol ou le chloroforme. La complexité de la synthèse des dopants, le nombre d'étapes nécessaires à l'obtention d'une Pani conductrice ajoutés à l'utilisation de solvants toxiques ne permettent pas d'envisager une application industrielle avec de telles synthèses ; de plus, les dopants fonctionnalisés pourraient gêner la réaction entre la Pani et l'ammoniac. Cette voie n'est donc pas appropriée dans notre cas.

b- Mélange Polymère - Pani

Le mélange de la Pani avec un autre polymère permet d'obtenir des composites qui possèdent les propriétés mécaniques du polymère hôte tout en conservant le caractère conducteur de la Pani, à condition que le taux de Pani en masse soit supérieur au seuil de percolation [16-18] (Figure 3).

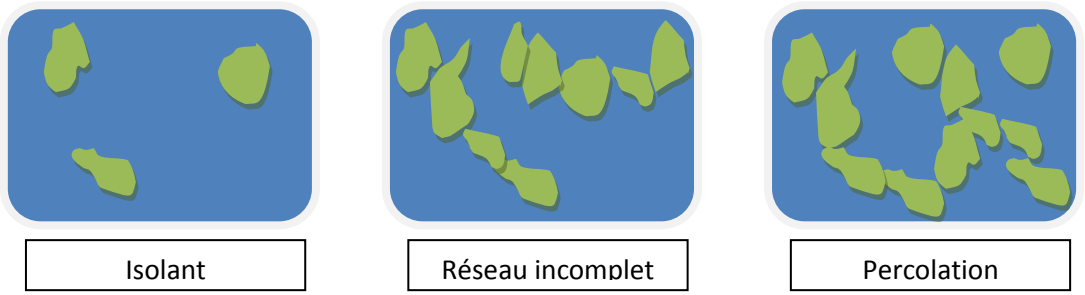


Figure 3 : Schéma de percolation de la Pani dans une matrice polymère

Dans le cas de mélanges, la Pani est synthétisée par voie chimique au préalable en tenant compte des propriétés du second polymère [19, 20]. Pour réduire le seuil de percolation et conserver les propriétés physiques de la Pani, il est nécessaire d'obtenir des mélanges où la répartition de la Pani est la plus uniforme possible. Plusieurs techniques de mélanges sont possibles :

- Les mélanges en solution

La Pani préalablement synthétisée, le plus souvent par voie oxydante, et le polymère hôte sont dissouts dans un solvant commun dépendant des propriétés des deux polymères (THF [21], 1-méthyl-2-pyrrolidonne [22], m-crésol [23], etc…) avant de mélanger les deux solutions ainsi obtenues. Des films minces sont ensuite formés par évaporation du solvant. Dans ce cas, la synthèse de la Pani et le dopant sont adaptés au couple « solvant/matrice » utilisé. Les conductivités des composites ainsi obtenus peuvent atteindre la gamme des matériaux conducteurs. Ce type de procédé n'est cependant pas adapté à un milieu industriel du fait de la multiplication des étapes de synthèse et l'utilisation de solvants toxiques et/ou corrosifs.

- Les mélanges en masse

Des poudres de Pani et de polymère hôte sont mélangées dans un mixeur. Les conditions de mélange doivent être optimisées pour chaque couple Pani/polymère hôte. Des mélanges Pani/poly-(méthacrylate de méthyle) et Pani/polystyrène ont été préparés par ce

procédé [24]. Les meilleures conductivités sont de l'ordre de 10^{-1} S/m pour le mélange Pani/poly-(méthacrylate de méthyle) grâce à la grande affinité des deux polymères. Les résultats de cette méthode simple sont hélas très dépendants de la compatibilité entre la matrice polymère et la polyaniline. De plus très peu d'exemples rapportent l'obtention de composites conducteurs.

❖ Mélange et extrusion

Dans ce processus, le polymère conducteur est dispersé dans une matrice polymère thermoplastique par mélange mécanique, puis moulé à chaud par compression dans une presse. Pour faciliter le processus de mise en œuvre, l'utilisation d'additifs de type plastifiants est recommandée voire nécessaire. Cette méthode est limitée aux matrices thermoplastiques et les températures de mise en œuvre peuvent être à l'origine de la perte des propriétés de conduction de la polyaniline.

❖ Conclusion

Les mélanges pour l'amélioration des propriétés mécaniques impliquent une multiplication des étapes de synthèse (synthèse de la Pani, pré-formulation et post-formulation). De plus, certains protocoles nécessitent l'utilisation de solvants toxiques et/ou corrosifs ce qui limite tout transfert industriel. Les protocoles doivent être ajustés aux couples de polymères choisis et au dopant de la Pani. Il n'existe pas de protocole universel, ce qui engendre une complexité de mise en œuvre et une optimisation préalable non négligeable.

c- <u>Les composites obtenus par voie chimique</u>

❖ Mélange de Pani dispersée et d'un latex

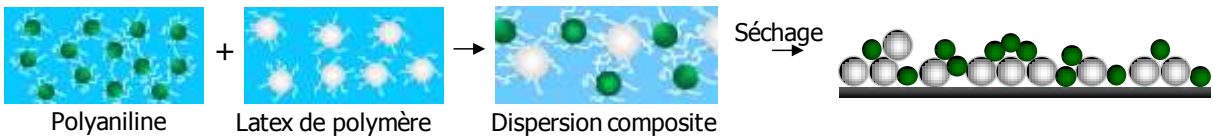


Figure 4 : Schéma de la formation d'un composite à partir de Pani stabilisée dans un milieu aqueux et de latex

Des dispersions en milieu aqueux ou alcoolique (de polyaniline et de matrice polymère) sont mélangées avant formation d'un film composite par simple évaporation de l'eau ou de l'alcool (Figure 4). Les particules de Pani sont stabilisées par des tensioactifs et dopées HCl. Les latex peuvent être du poly(chlorure de vinyle), du poly(méthacrylate de

méthyle), du polystyrène, du poly(alcool de vinyle)… [25-28]. Pour ce type de mélange, les conditions expérimentales sont optimisées pour concilier de bonnes propriétés mécaniques avec des performances conductrices. Néanmoins, la conduction n'est obtenue qu'au-delà du seuil de percolation dans le composite impliquant une bonne distribution de la Pani dans la matrice.

Une autre alternative est d'utiliser de l'acide dodécyl-benzène-sulfonique (DBSA) ayant deux rôles : celui du dopant de la Pani et de tensioactif pour la stabilisation des particules [29]. Toutefois, dans ce cas, la forte proportion de DBSA limite le transfert industriel de la synthèse, le DBSA étant un acide nocif pour l'homme.

- Alternative : un composite cœur-écorce tout polymère

L'obtention de composite par voie chimique a été proposée pour pallier aux inconvénients cités dans les méthodes précédentes. Il s'agit de contrôler la morphologie d'objets en dispersion pour optimiser la distribution de la polyaniline dans la matrice après évaporation du milieu dispersant (solvant : eau). Cette méthode est possible avec la synthèse de particules cœur-écorce [30, 31]. Le cœur composé d'un latex (la matrice) apporte ses propriétés mécaniques au composite tandis que la Pani lui confère les performances conductrices.

C'est sur la base de ces études que l'équipe de recherche de l'EPCP a mis au point un procédé de synthèse innovant permettant d'obtenir à moindre coût et dans des conditions douces un composite conducteur.

Dans le cadre du développement des capteurs utilisant un composite conducteur comme couche sensible, le composite doit pouvoir être mis en forme facilement. Dans ce procédé, la nature du cœur des particules peut être ajusté et des latex choisis à faible température de transition vitreuse permettent d'apporter des propriétés filmogènes au composite.

4. Conclusion

Dans la majorité des cas, l'obtention d'un composite conducteur à base de Pani reste longue, à étapes multiples, et consommatrice en réactifs et solvants corrosifs et/ou toxiques. Néanmoins, au vu des propriétés mécaniques de la Pani, l'utilisation de ce PCI seul ne peut pas être envisagée. Un de nos objectifs est de viser un transfert industriel des capteurs. La synthèse que nous choisissons doit donc répondre à un certain nombre de critères pour réduire

les coûts et satisfaire les normes en vigueur sur le respect de l'environnement. Elle doit être simple à mettre en œuvre, se dérouler en un minimum d'étapes et son coût de fabrication doit être réduit. De plus, pour faciliter sa mise en œuvre notre matériau doit posséder de bonnes propriétés filmogènes à température ambiante. Une étude des possibilités de voies de synthèse a permis de déterminer la technique la plus appropriée pour notre application. La synthèse d'un matériau composite constitué de particules de type cœur-écorce stabilisées dans l'eau développée à l'EPCP a été choisie et modifiée pour convenir à l'application visée en ajustant les paramètres qui sont le taux de Pani et la nature du dopant.

B- Description de la synthèse du composite conducteur

1. Réponse au cahier des charges

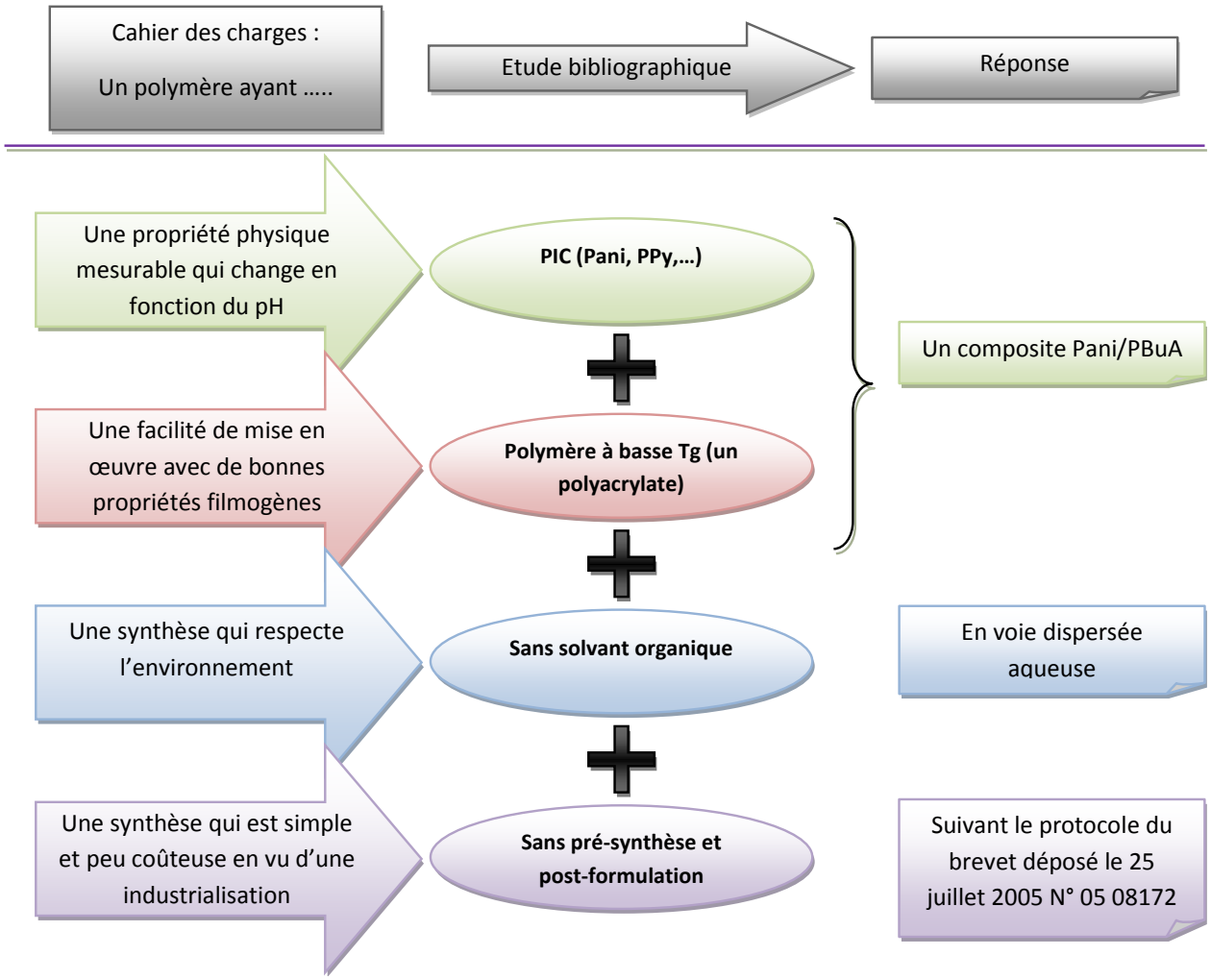


Figure 5 : Réponse au cahier des charges

D'après l'étude présentée sur la Figure 5, la synthèse de particules cœur-écorce suivant le protocole décrit dans le brevet « Particules nanocomposites électriquement conductrices possédant un cœur de polyacrylate d'alkyle et une écorce de polyaniline » déposé le 25 juillet 2005 sous le N° 05 08172, a été choisie. En effet, le cœur composé de poly-(acrylate de butyle) (PBuA) apporte au composite les propriétés d'un élastomère tandis que la Pani doit permettre d'observer un changement des propriétés électriques en présence d'ammoniac ; de plus, la synthèse du composite peut être faite dans des conditions douces (pas d'ajout d'acide, ni de solvant toxique), sans pré- ou post-traitement ce qui réduit considérablement le nombre d'étapes et par là-même le coût de fabrication du composite. Enfin, le nombre de réactifs est aussi réduit à son minimum.

Cette synthèse sera adaptée à nos besoins en ajustant le taux de Pani et en déterminant la nature du dopant à utiliser.

2. Présentation du composite cœur-écorce et de sa synthèse

Le procédé utilisé est basé sur la synthèse de composite Polymère-Pani en dispersion aqueuse : il s'agit de synthétiser des particules sphériques de type cœur-écorce stabilisées dans le milieu. Le cœur est constitué de la matrice polymère et l'écorce de Pani. La conductivité du matériau mis en forme repose sur le contrôle de l'architecture des particules lors de la synthèse en termes de morphologie (mono-dispersité en taille, homogénéité de la composition des particules) et de stabilité (éviter ou minimiser toute agrégation).

L'avantage premier de cette synthèse est qu'elle met en œuvre un procédé simple et sans contrainte (pas d'ajout d'acide, réactifs commerciaux, synthèse en une seule étape). Il est possible d'obtenir des matériaux de différentes compositions en jouant sur la teneur en Pani et la nature du dopant.

Au cours de l'élaboration de cette synthèse, plusieurs tensio-actifs et mélanges ont été testés. Il a été démontré que la surface des latex n'est jamais totalement recouverte mais que la Pani s'organise sous forme de plots de taille définie à la surface des cœurs (Figure 6). La taille des plots et leur nombre dépendent des conditions de synthèse (nature des tensio-actifs, taux de Pani, monodispersité en taille des latex,…). L'expérience montre que le tensioactif non-ionique de type alkylethoxylate avec 40 unités oxyéthylène (NP40) a de bonnes propriétés pour stabiliser les particules, alors que le tensioactif non-ionique avec une fonction

amide de type alkyl-amide ethoxylate (surfamide) améliore les propriétés de conductivité des composites formés en favorisant le recouvrement des particules de cœur par la polyaniline. De plus les liaisons hydrogène, entre la chaîne de Pani et la fonction amide du surfamide, favorisent la délocalisation des électrons [32]. Par conséquent, la longueur de conjugaison et donc la conductivité sont augmentées. Le bilan de ces études indique que les meilleures conductivités sont atteintes lorsqu'on utilise un mélange de tensio-actifs non-ioniques comprenant 65% de NP40 et 35% de surfamide.

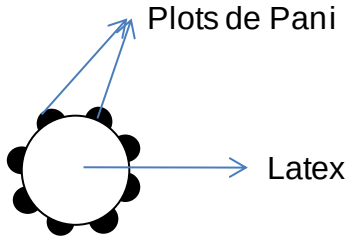


Figure 6 : Schéma de recouvrement des particules de latex

Trois dopants ont été choisis : l'acide chlorhydrique (HCl), l'acide sulfurique (H_2SO_4) et l'acide phosphorique (H_3PO_4). Tous sont des acides inorganiques commerciaux et peu chers.

La polyaniline dopée avec l'acide chlorhydrique a été largement étudiée et ses propriétés en tant que capteur d'ammoniac serviront de référence.

L'acide sulfurique a été choisi, car des études antérieures ont déjà démontré que la polyaniline dopée avec ce type d'acide (TSA, CSA, DBSA…) possède de bonnes propriétés de conduction.

Enfin, l'acide phosphorique a été sélectionné, car il a été reporté dans la littérature que la polyaniline dopée avec cet acide en plus d'être conductrice, a une stabilité thermique qui peut être renforcée ; cette caractéristique est un plus dans le cas de l'application visée.

3. Présentation des réactifs employés

a- Les réactifs commerciaux

Pour la synthèse des particules de morphologie cœur-écorce :

- l'acrylate de butyle (BuA) – Aldrich, CAS : 234923, >99% est préalablement purifié par passage sur une colonne d'alumine basique

- le nonylphénoléthoxylate avec des longueurs de chaîne hydrophile de 40 unités (NP40) - Rhodia – 70% dans l'eau, CAS : 127087-87-0
- le surfamide – Stepan
- le persulfate d'ammonium (APS) – Aldrich, CAS : 3,293-4,>98%
- le chlorhydrate d'anilinium (AniCl) - Aldrich, CAS : 13,331-0,>97%
- le sulfate d'anilinium (AniS) – Aldrich, CAS : 285153,>98%
- l'eau est distillée 1 fois

Pour la synthèse du phosphate d'anilinium :

- l'acide orthophosphorique (H_3PO_4) – Aldrich, CAS : 21,510, 85% dans l'eau
- l'acétonitrile (ACN) – Aldrich, CAS : 34851, ≥99,9%

Pour les caractérisations :

- le N-méthyle Pyrrolidonne (NMP) – Aldrich, CAS : 872-50-4, ≥99,9%
- l'acide chlorydrique (HCl) – Aldrich, CAS : 25,814-8, 37%
- l'hydroxyde de sodium (NaOH) – Aldrich, CAS : 31,951-1, 1,0N dans l'eau

d- Synthèse du phosphate d'anilinium

14,3mL d'H_3PO_4-85% (0,124 mol) sont dilués dans 100 mL d'acétonitrile (ACN) et introduits dans un erlenmeyer de 500 mL. Le mélange est mis dans un bain de glace sous agitation magnétique. Puis 9,78g (0,105 mol) d'aniline sont lentement introduits pour former un précipité de couleur blanche qui est filtré et rincé plusieurs fois à l'ACN avant de le mettre à sécher, sous vide, une nuit à température ambiante. 18,96 g (0,099 mol) de phosphate d'anilinium (AniP) sont récupérés, ce qui correspond à un rendement molaire de 95%.

4. Présentation générale de la synthèse des particules de cœur-écorce

Les composites synthétisés sont des particules ayant un cœur élastomère en PBuA et une écorce conductrice de Pani. Le procédé de synthèse (Figure 7) est décrit dans le brevet «Particules nanocomposites électriquement conductrices possédant un cœur de polyacrylate d'alkyle et une écorce de polyaniline », déposé le 29 juillet 2005 sous le N° 05 08172.

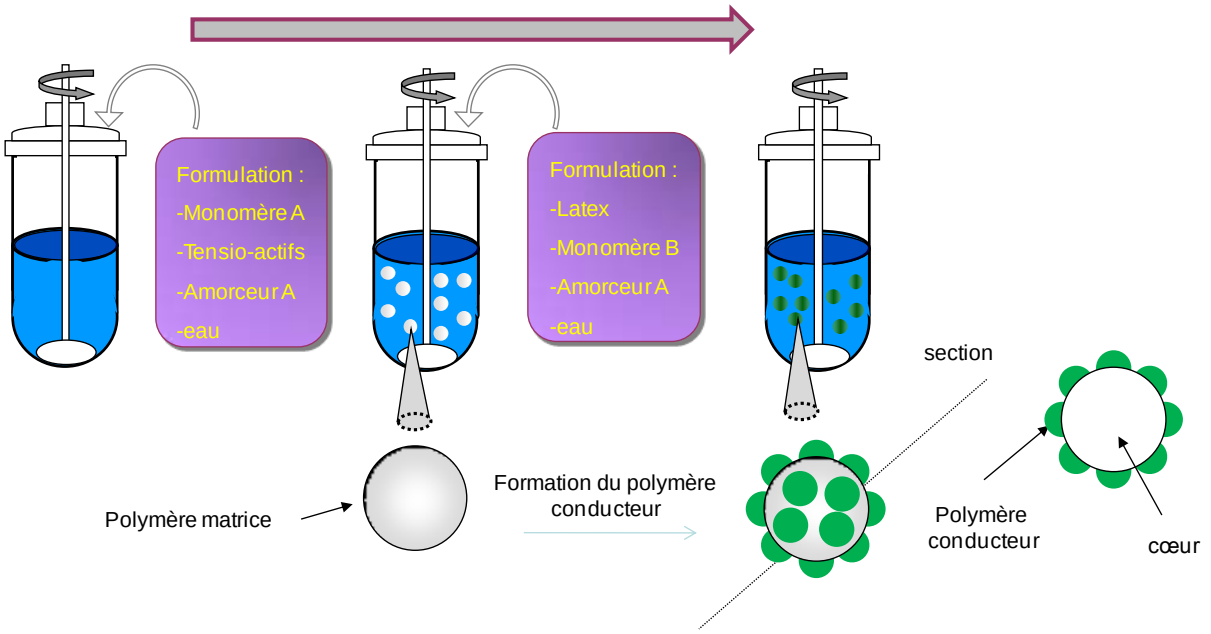


Figure 7 : Description de la synthèse des composites conducteurs

5. Synthèse du cœur en latex

Le latex est obtenu par polymérisation en émulsion du butylacrylate (BuA) en présence d'un mélange de tensio-actifs composé de 65% de NP40 et de 35% de surfamide en adaptant le protocole décrit par El Aasser *et al.* [33].

Dans un réacteur de 1L à double paroi, il est introduit 6,338 g de NP40 à 70% et 2,352 g de surfamide dans 400 mL d'eau distillée. Le tout est laissé sous agitation à température ambiante jusqu'à dissolution complète avant l'ajout en une fois de 190 g de BuA purifié (1,48 mol). Le mélange est mis sous forte agitation jusqu'à obtention d'un lait (formation de l'émulsion) avant d'être porté à 70 °C sous agitation mécanique (120 tr/min). En parallèle, 0,7 g d'APS ($3*10^{-3}$ mol) sont dissous dans 7 mL d'eau distillée pour former la solution oxydante. Après dissolution, la solution oxydante est ajoutée goutte à goutte au mélange réactionnel et le tout est laissé sous agitation mécanique à 120 tr/min et 70 °C pendant 9 h pour une complète polymérisation de l'acrylate.

La taille des particules ainsi obtenues est évaluée par diffusion dynamique de la lumière. Le diamètre des particules est évalué à 280 ± 10 nm et le taux de solide (correspondant à la masse du composé après évaporation du solvant), noté t_s, est mesuré par

thermogravimétrie. On obtient un rendement massique supérieur à 96% pour des t_s = 30 wt% de PBuA dans la dispersion.

Le latex précurseur ainsi obtenu possède une température de transition vitreuse basse (-49 °C), ce qui lui procure de très bonnes propriétés filmogènes à température ambiante.

6. Synthèse de l'écorce de Pani

Le protocole utilisé [34] permet la variation du rapport massique cœur/écorce et du type de dopant. Les quantités de réactifs utilisées dépendent du dopant et du pourcentage massique de Pani par rapport au PBuA.

La synthèse de l'écorce est réalisée sans ajout de tensio-actif, ni acide. Le dopant est introduit grâce à l'utilisation de sel d'anilinium (AniA) comme monomère.

Le latex (m_{latex}), l'eau (m_{eau}) et l'AniA (m_{AniA}) sont introduits dans un ballon de 500 mL et mis sous agitation magnétique durant 1 h. Pendant ce temps, la solution d'amorceur est préparée en mélangeant l'APS (m_{APS}) dans 5 g d'eau distillée. Le mélange réactionnel est refroidi sous agitation à 5 °C avant d'introduire goutte à goutte la solution d'amorceur. La polymérisation est laissée à 5 °C pendant 5 h sous agitation magnétique puis à température ambiante pendant 19 h.

7. Récapitulatifs des composites synthétisés

a- Les conditions expérimentales

Le protocole de synthèse utilisé nous a permis de réaliser des composites cœur/écorce avec différents pourcentages massiques notés wt% (ou taux de Pani) variant de 7 à 20 wt% et toujours donné par rapport au PBuA en excluant la masse du dopant afin de faciliter la comparaison entre les différents composites. Nous avons aussi utilisé 3 dopants différents à partir de 3 monomères : le chlorhydrate d'anilinium, le sulfate d'anilinium et le phosphate d'anilinium donnant respectivement de la Pani dopée HCl, H_2SO_4 et H_3PO_4. La nature des dopants a été choisie en fonction de l'application visée et de la synthèse utilisée.

Les expériences menées au cours de l'élaboration de cette synthèse ont montré que le rendement est quantitatif. Il est donc possible de déterminer le pourcentage massique (wt%) de Pani dans le matériau à partir des masses introduites au cours de la synthèse :

$$\text{wt\% de Pani} = \frac{m_{Ani}}{m_{Ani}+m_{PBuA}} * 100 \quad \text{où} \quad m_{PBuA} = m_{latex} * t_s$$

$m_{Ani}, m_{PBuA}, m_{Latex}$ correspondant respectivement aux masses du sel d'anilinium en excluant la masse du dopant utilisé, du PBuA et du latex à introduire dans le réacteur

t_s est le taux de solide du latex

L'ensemble des synthèses ciblées en faisant varier les teneurs en Pani et la nature des dopants est regroupé dans le Tableau 1.

wt% Pani / Dopant	7	10	15	20
HCl	X	X	X	X
H_2SO_4		X	X	X
H_3PO_4		X	X	X

Tableau 1 : Récapitulatif des synthèses réalisées

L'ensemble des conditions de synthèse pour l'écorce de Pani sont rassemblées dans le Tableau 2.

Composite		Monomère - AniA		Amorceur -APS	Latex - PBuA	Eau
% Pani théorique	Dopant	Nom	Quantité en g	Quantité en g	Quantité en g	Quantité en g
7	HCl	AniCl	3,01	5,25	95,54	75
10			4,70	8,27	96,41	150
15			3,48	6,28	48,72	170
20			5,01	8,79	48,02	111
10	H_2SO_4	AniS	4,63	7,48	100,07	137
15			3,98	6,39	48,12	143
20			5,46	8,75	48,13	210
10	H_3PO_4	AniP	6,86	8,17	95,55	162
15			5,46	6,48	47,81	148
20			6,16	7,42	38,44	181

Tableau 2 : récapitulatif des conditions expérimentales pour la synthèse de l'écorce de Pani

PARTIE 2 : Caractérisation des particules de morphologie cœur-écorce

A- Détermination de la formulation du composite

1. Le taux d'oxydation de la Pani

Les particules synthétisées après évaporation du solvant (eau) sont solubilisées dans la N-méthyle Pyrrolidone (NMP). Le solvant utilisé est basique et déprotone la Pani. Il n'est donc pas possible de vérifier le taux de protonation. Par contre l'état d'oxydation peut l'être.

Les spectres UV-Visible ont été enregistrés entre 300 et 800 nm. Des pics d'absorption à 330 nm et 637 nm caractéristiques d'une Pani sous la forme éméraldine base [35] sont observés pour l'ensemble des échantillons (Figure 8). C'est dans cet état d'oxydation que la Pani protonée est la plus conductrice.

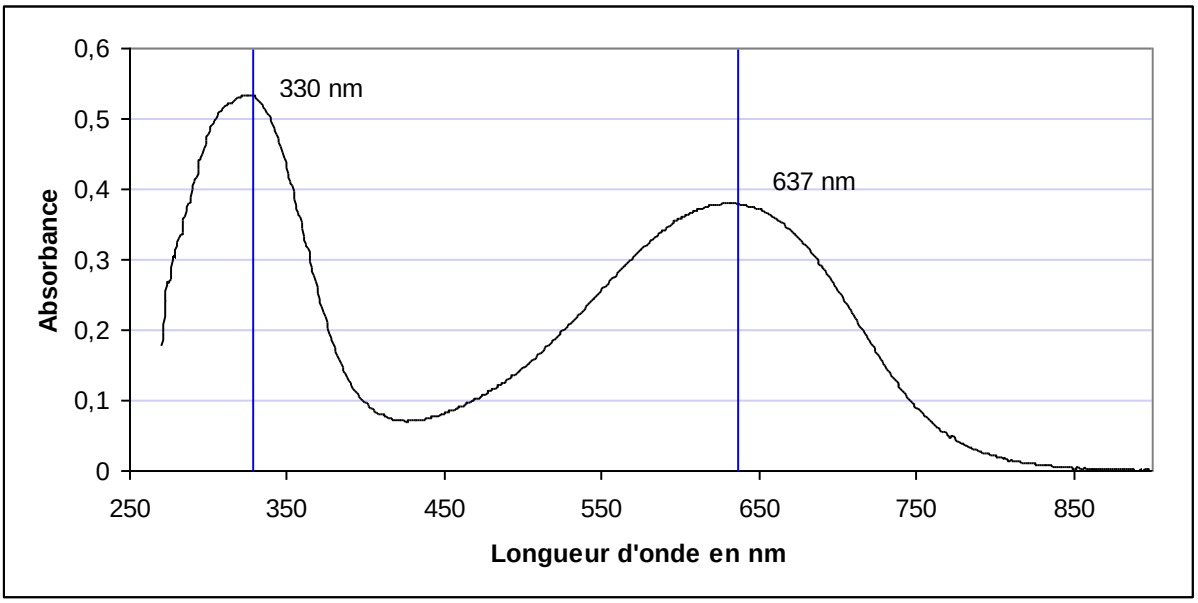


Figure 8 : Spectre UV-Visible des particules synthétisées dans la NMP (Exemple du composite ayant 10 wt% de Pani dopée HCl)

2. Vérification du taux de Pani en masse dans le composite par ATG

Une analyse thermogravimétrique (ATG) a permis de vérifier la composition des composites. Les analyses sont faites sous flux d'air avec un thermogravimètre TA instruments 2950. Le programme s'effectue en deux étapes : un équilibrage à 40°C suivi par une rampe de 10 °C/min jusqu'à 700 °C. Le thermogramme est ensuite dérivé et les aires des pics qui

correspondent à la dégradation du PBuA et de la Pani sont évaluées (Figure 9). Le rapport des ces aires permet de remonter à la composition des composites [36].

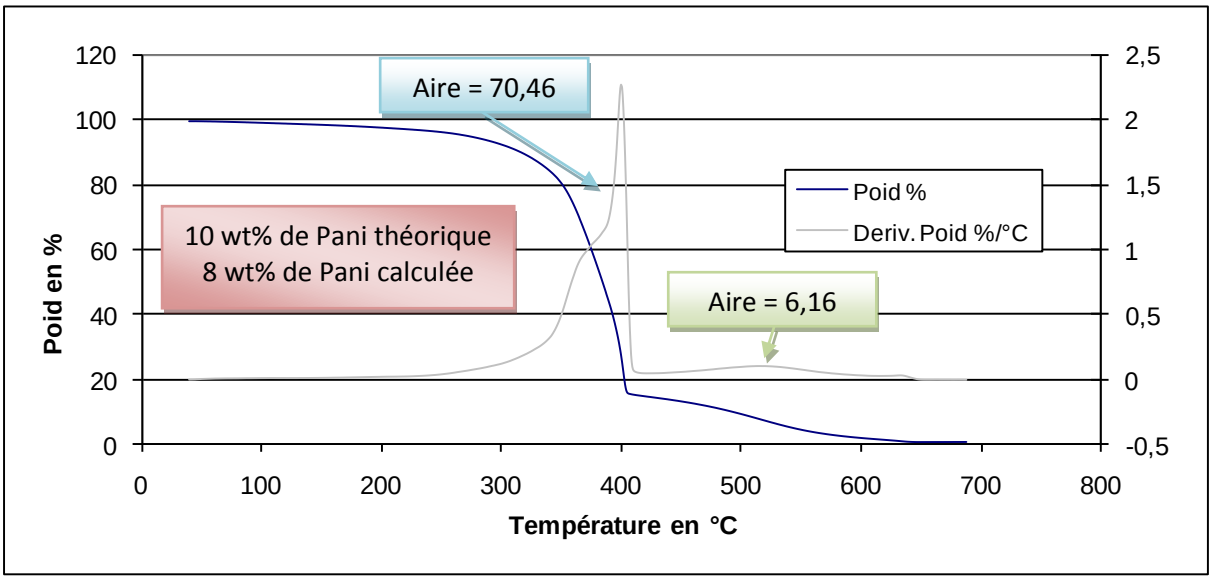


Figure 9 : Courbe thermogravimétrique et sa dérivée (Exemple du composite ayant 10 wt% de Pani dopée HCl)

Les deux pertes de masse distinctes correspondent respectivement au PBuA (début de la dégradation à 300°C) et à la Pani (début de la dégradation à 400°C).

La différence entre le wt% de Pani théorique et celui calculé dans l'exemple (Figure 9) n'est pas nécessairement due à un rendement de polymérisation de l'aniline plus faible que celui de la théorie. Cette différence peut être due à l'erreur de mesure engendrée par le fait qu'une diminution de la conductivité du polymère se produit à partir de 300 °C. Cette perte de conductivité s'explique par le relargage du dopant à cette température. La masse du dopant se mélange donc avec celle du PBuA, ce qui implique une surévaluation de la masse du PBuA et, par la même, une sous-évaluation de celle de la Pani dans le composite.

B- Mesure du pH des dispersions aqueuses

La mesure des pH des différentes synthèses a été réalisée à l'aide d'un pH-mètre, l'ensemble des résultats est regroupé dans le Tableau 3.

Composite		pH	
% Pani	Dopant		
7	HCl	0,93	0,9
10		0,95	
15		0,96	
20		0,93	
10	H_2SO_4	1,06	1,0
15		1,04	
20		1,01	
10	H_3PO_4	1,20	1,2
15		1,22	
20		1,20	

Tableau 3 : récapitulatif des mesures de pH des dispersions aqueuses

D'après nos mesures, le pH des solutions aqueuses ne dépend pas de la quantité de Pani mais du dopant utilisé. Dans tous les cas, les dispersions aqueuses obtenues sont très acides et peuvent être considérées comme ayant un pH voisin de 1.

C- Mesure de la conductivité des films formés

1. Formation des films

La formation des films se fait par évaporation de l'eau après avoir déposé de la dispersion aqueuse sur un substrat. La Figure 10 montre que les films réalisés ont une bonne tenue mécanique (non cassant, flexibles…) et sont faciles à mettre en œuvre.

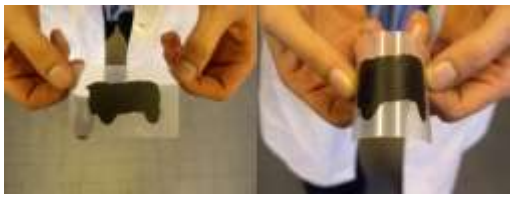


Figure 10 : Photo de films réalisés montrant la facilité de mise en œuvre des composites

2. Mesure des épaisseurs des films

L'évaluation de l'épaisseur des films (paramètre indispensable à la mesure de la conductivité) a été effectuée à l'aide d'un profilomètre.

Le profilomètre utilisé provient du constructeur STIL (Leader mondial des capteurs confocaux chromatiques pour la mesure dimensionnelle sans contact) et mis à notre disposition par l'Equipe « Propriétés Psycho-sensorielles des Matériaux », antenne de l'Ecole des Mines d'Alès à Pau. Le capteur CHR 150 est utilisé. Ses applications sont présentées sur la Figure 11.

Dans notre cas, une mesure de rugosité permet de vérifier la planéité des films réalisés et une mesure de différence de marche d'en évaluer leur épaisseur après soustraction de celle du substrat évaluée à 120 µm ± 5 µm. Les épaisseurs des films sont évaluées à 80 µm ± 10 µm (Figure 12).

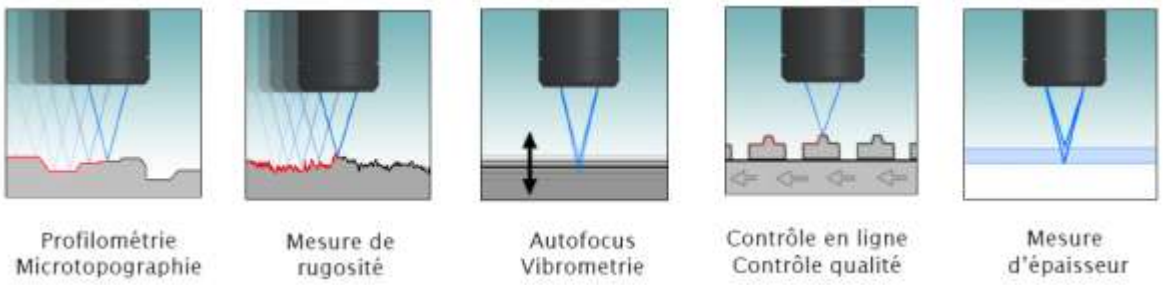


Figure 11 : Applications du capteur CHR 150 de STIL

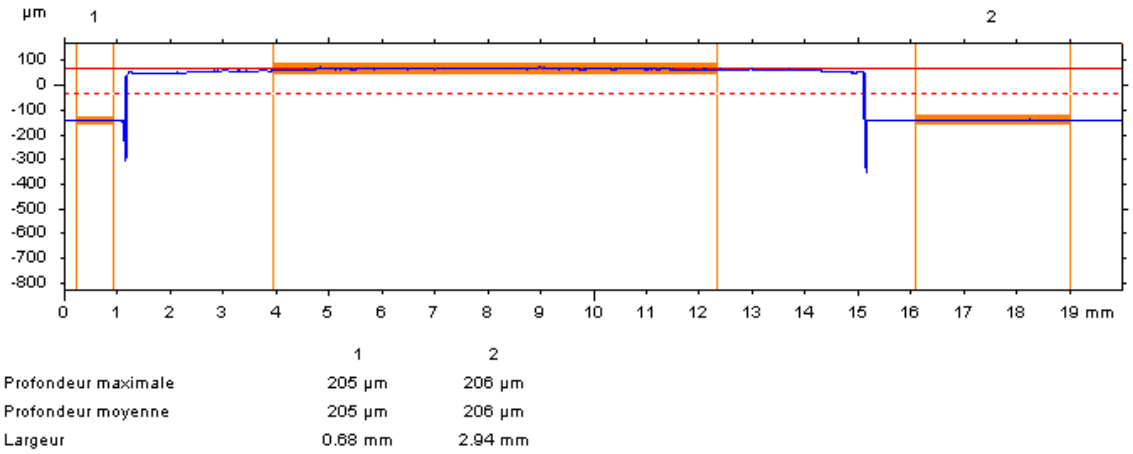


Figure 12 : Exemple de mesure d'épaisseur pour un film du composite 10 wt% de Pani dopée HCl (Epaisseur du substrat + film du composite)

3. Résultats

Pour les mesures de conductivité de nos films, le banc de mesure Van der Pauw utilisé (VDP - cf. Annexe 1) a été mis au point au laboratoire des polymères conducteurs de l'Ecole des Mines de Douai [17].

Les mesures de conductivité sont estimées à ± 8 % [37]. Une perte de conductivité est significative dès lors qu'elle atteint un ordre de grandeur (soit une puissance de dix).

a- En fonction de la formulation

Des mesures ont été réalisées pour chacun des films de différentes formulations (cf. Tableau 1). Le Tableau 4 regroupe les moyennes des conductivités mesurées sur plusieurs films pour chaque type de composites.

wt% Pani / Dopant	7	10	15	20
HCl	0,1	10	20	70
H_2SO_4		10	15	30
H_3PO_4		10	15	25

Tableau 4 : Conductivités en S/m pour l'ensemble des formulations

Les conductivités des composites dépendent essentiellement de la teneur en Pani dans le composite ; plus la teneur en Pani est importante plus la conductivité augmente. Il a été montré lors de l'élaboration de ces composites [32] que la taille des plots de Pani recouvrant le latex est uniforme. L'augmentation de la teneur en Pani accroît donc le nombre de plots qui se rapprochent les uns des autres et facilite la formation du continuum conducteur au moment de la réalisation des films (Figure 13).

L'influence due à la nature du dopant est négligeable pour les teneurs en Pani inférieures à 15 wt%. Cette constatation confirme que la conductivité des composites est essentiellement due au taux de protonation de la Pani et non à la nature du dopant dans notre cas.

Les conductivités mesurées correspondent au haut de la gamme des semi-conducteurs (0,01 S/m < $\sigma_{semi\text{-}conducteur}$ < 100 S/m).

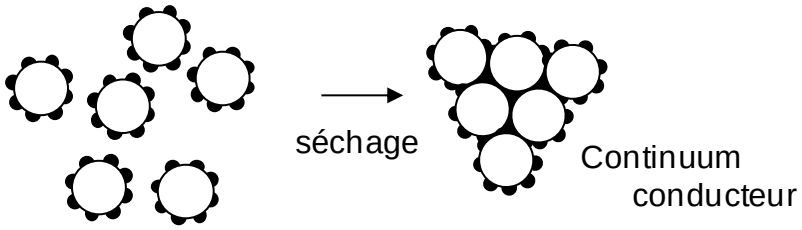


Figure 13 : Schéma de formation du continuum conducteur des particules de latex recouvertes de Pani

b- <u>En fonction de la température</u>

Une stabilité des composites en température apparait pour notre application dans le domaine des capteurs comme un atout essentiel. En effet, il est important que le composite ne soit pas sensible aux variations de température auxquelles il peut être soumis dans une atmosphère de travail.

Les mesures ont été réalisées avec le banc de mesure Van der Pauw de l'EMD dans l'enceinte climatique Vötsch VCL 4010. Au vu de l'application visée (la protection des personnes), l'étude a été limitée à une gamme de température comprise entre 10 et 80°C (Figure 14).

La conductivité des composites ayant 10 et 20 wt% de Pani dopée HCl est stable quelle que soit la température. La variation du dopant ne change pas les résultats.

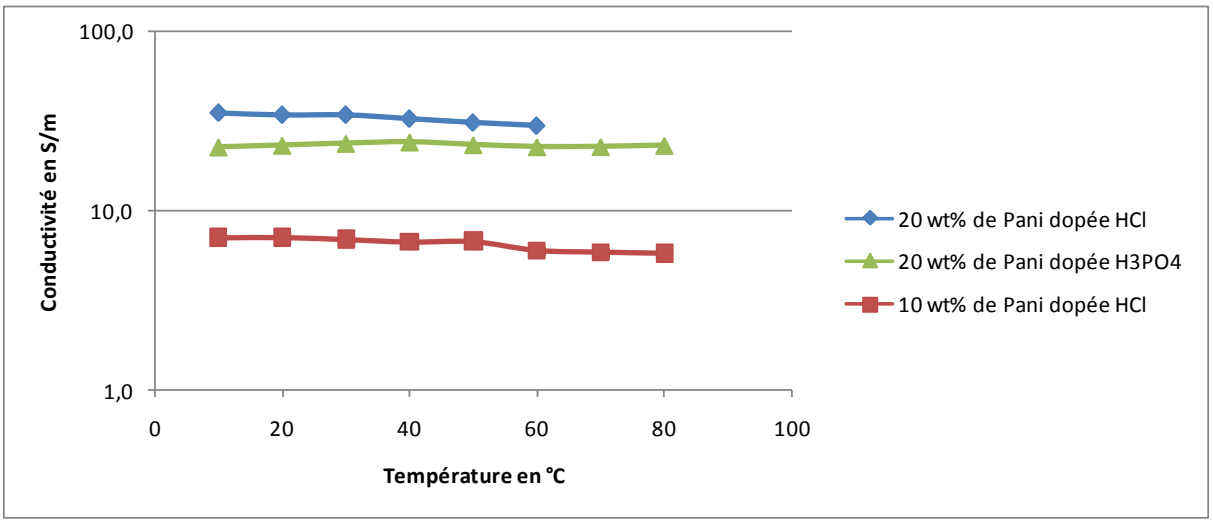


Figure 14: Etude de l'influence de la température sur la conductivité des matériaux

c- En vieillissement accéléré

Pour réaliser cette étude, 5 échantillons de chaque formulation sont exposés dans une enceinte de simulation du vieillissement aux rayonnements UV où la température est régulée à 50°C.

Cette enceinte permet de simuler de façon accélérée le vieillissement d'un matériau dû aux rayons du soleil, à la pluie et à la rosée. L'enceinte teste les matériaux en les exposant alternativement à des cycles de lumière et d'humidité, à des températures élevées et régulées. Elle reproduit l'effet des rayons du soleil à l'aide de lampes fluorescentes ultraviolettes (UV) ainsi que l'usure due à la pluie et à la rosée par production de condensation. En quelques jours, l'enceinte peut reproduire les dégâts que provoquent des mois ou des années d'exposition.

Les Figure 15 et 16 montrent une bonne stabilité de la conductivité des films formés et exposés dans l'enceinte de vieillissement accéléré.

Même s'il est difficile de déterminer une relation entre un temps d'exposition dans la chambre et un temps de vieillissement dû aux variations de température et d'humidité dans l'atmosphère, ces résultats permettent de démontrer la très bonne stabilité des conductivités des composites à base de Pani dopée HCl et H_2SO_4 exposés 96 heures dans l'enceinte de vieillissement accéléré.

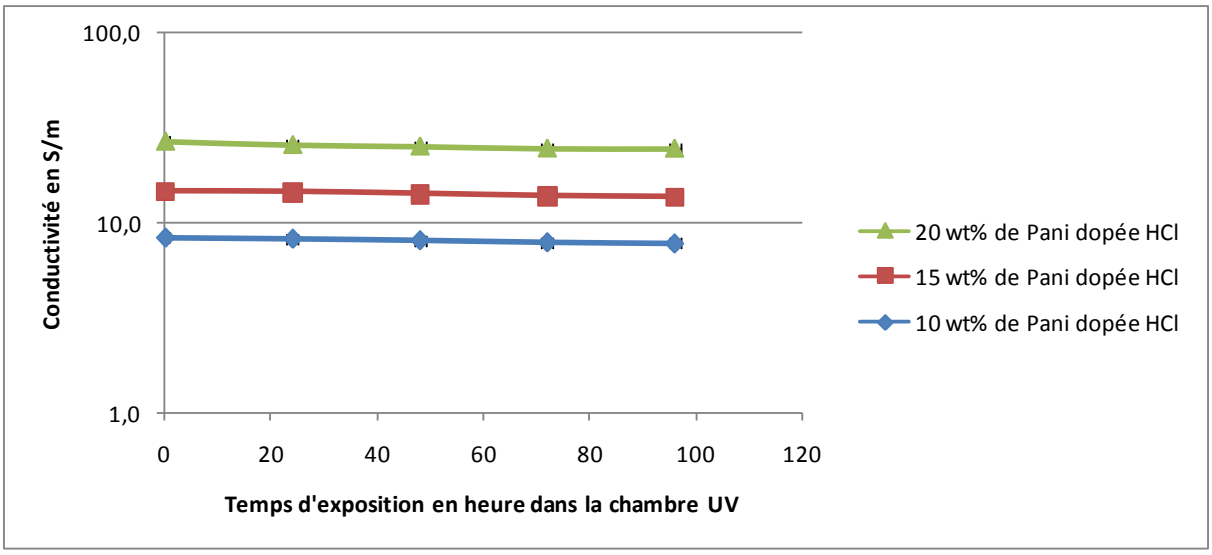


Figure 15 : Etude du vieillissement des composites contenant de la Pani dopée HCl

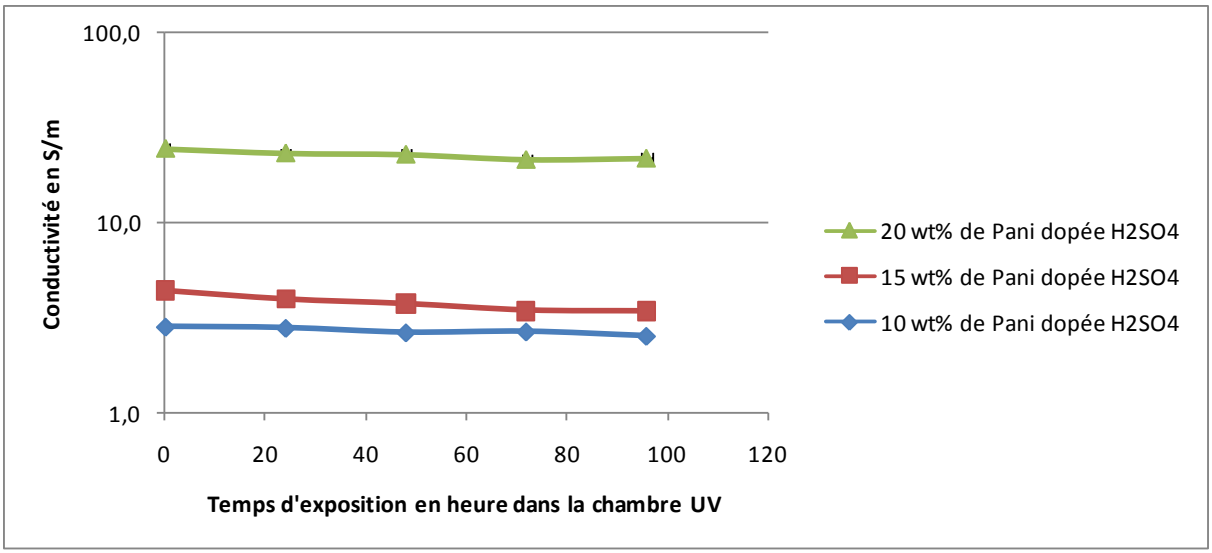


Figure 16 : Etude vieillissement des composites contenant de la Pani dopée H_2SO_4

Pour les composites contenant de la Pani dopée H_3PO_4 des études ont été menées par Mathieu Joubert au laboratoire de l'EPCP ; elles montrent aussi une très bonne stabilité de la conductivité après vieillissement thermique. Mais dans le cas de cette étude, le vieillissement dû à l'humidité n'est pas pris en compte.

d- <u>En fonction du pH</u>

Dans le cadre de l'application des composites dans le domaine des capteurs d'ammoniac, l'utilisation de la Pani a été choisie en outre pour sa sensibilité aux variations de pH (cf. dernière partie du chapitre 1). Il est donc essentiel que le composite formé montre une variation significative de conductivité lorsqu'il est soumis à différents pH.

Pour la réalisation de cette étude, plusieurs mélanges [HCl]/[NaOH] ont été réalisés pour obtenir des solutions de pH définis. Puis des films composites ayant 20 wt% de Pani y sont trempés 48h avant d'être séchés à température ambiante pour la mesure de leur conductivité. Sur la Figure 17, les conductivités des matériaux en fonction du pH des solutions ainsi obtenues sont reportées.

L'influence du pH sur la conductivité est très nette. En milieu acide (pH < 8), la conductivité diminue avec l'augmentation du pH, on passe d'une conductivité proche des 90 S/m à une conductivité proche des 5 S/m, mais elle reste toujours dans la gamme des semi-conducteurs. Autour de pH=9, une forte diminution de la conductivité est observée.

L'échantillon considéré perd 4 ordres de grandeur pour atteindre une conductivité inférieure à 0,01 S/m, le composite devient alors isolant.

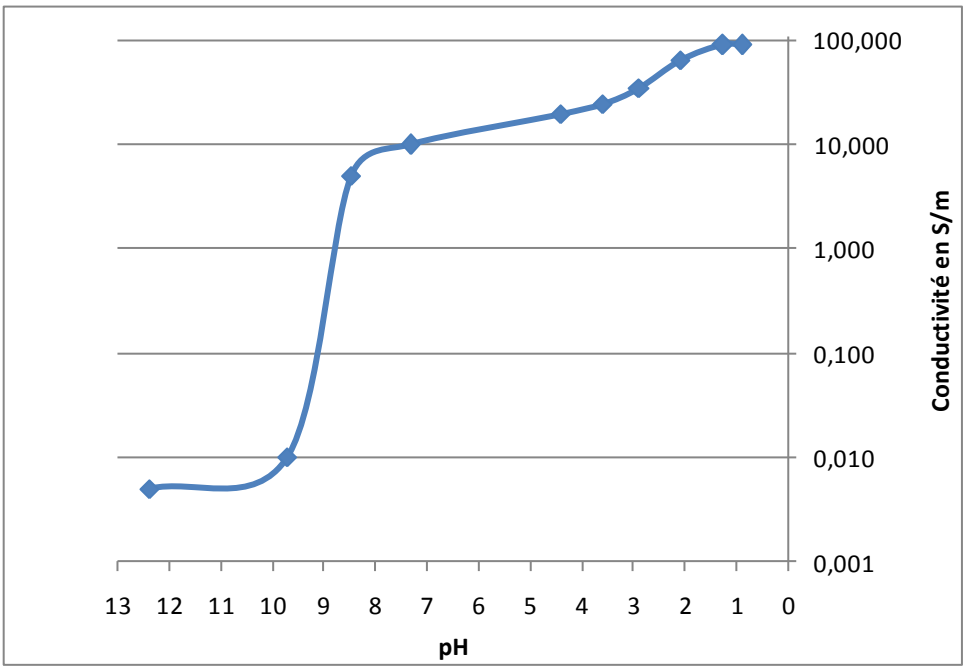


Figure 17 : Influence du pH sur la conductivité du composite ayant 20wt% de Pani dopée HCl

Cette étude de la conductivité des composites est positive. Les films répondent au cahier des charges. En effet, ils sont conducteurs, stables en température, résistants et sensibles au pH.

D- Etude de la morphologie des composites

Cette étude a été réalisée avec l'AFM Innova VEECO disponible à l'EPCP. C'est un microscope à force atomique à pointe fixe permettant l'analyse d'échantillons dont le diamètre et l'épaisseur sont respectivement inférieurs à 50 mm et à 18 mm. La sonde de balayage a un champ de mesure de 100 µm * 100 µm et une amplitude en z de 7,5 µm.

L'étude en mode « tapping » a été réalisée avec une pointe MPP-12100 de raideur k = 5 N/m et une fréquence f_0 comprise entre 106 et 173 Hz.

L'analyse du composite ayant 10 wt% de Pani dopée HCl est présentée sur la Figure 18. Cette méthode est particulièrement intéressante car elle permet de confirmer la morphologie des particules cœur-écorce avec la présence de plots de Pani répartis à la surface

de particules sphériques de PBuA. Les tailles des plots de Pani et du cœur de PBuA sont uniformes, les diamètres sont respectivement de 40 ± 5 nm et 260 nm ± 10 nm comme le montre l'analyse des images. Cette analyse corrobore les résultats obtenus lors de précédentes études [32, 36] sur des composites polystyrène/polyaniline. Ces images permettent aussi de constater la formation d'un continuum conducteur des plots de Pani qui assure la conductivité dans le composite.

La réponse de la pointe en contact avec les plots de Pani dépend de la dureté du matériau sur lequel repose ce plot. Un plot de Pani peut reposer soit sur un autre plot de Pani soit sur la matrice de PBuA. Il est clair que la réponse de la pointe est différente dans ces deux cas. Les phases obtenues se traduisent par des plots très claires dans le premier cas et foncés dans le second, comme le montre l'image de la Figure 18.

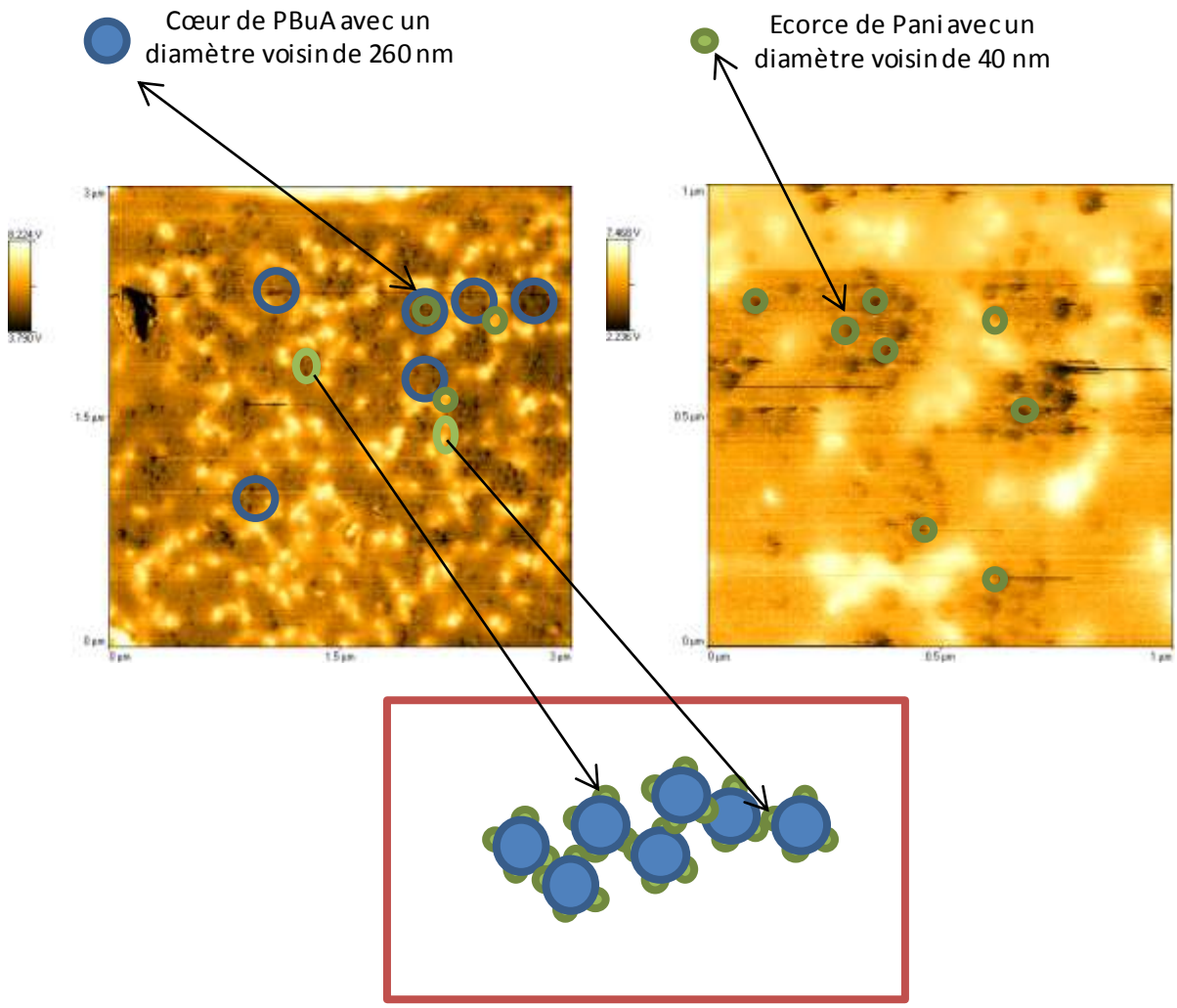


Figure 18 : Analyse de la morphologie des particules cœur-écorce par AFM

Conclusion

L'objectif était de synthétiser un matériau ayant les propriétés électriques de la polyaniline (Pani) et de bonnes propriétés filmogènes en respectant le cahier des charges : un minimum d'étapes, des conditions douces pour l'environnement et un prix réduit qui permet d'envisager un transfert industriel. Pour répondre à l'ensemble de ces besoins, la synthèse d'un composite de type cœur-écorce a été choisie. Le cœur constitué de PBuA apporte les propriétés filmogènes et l'écorce de Pani les propriétés de conduction sensible au pH. Cette synthèse va aussi nous permettre d'étudier l'influence du taux de Pani (wt% de Pani) contenu dans le composite et de la nature du dopant (HA) dans notre application. Le coût de la synthèse ne dépasse pas les 40 €/kg.

Plusieurs composites de type cœur/écorce ont été synthétisés avec des taux de Pani variant de 7 à 20 wt% et l'utilisation de trois dopants de la Pani : HCl, H_2SO_4 et H_3PO_4

Il a été montré que la conductivité des composites se situe dans la gamme des semi-conducteurs avec des variations dépendant de la formulation allant de 0,1 S/m à 70 S/m.

Une étude de la conductivité en température ainsi qu'en chambre de vieillissement accéléré montre une grande stabilité de la conductivité des composites, stabilité primordiale en vue de l'application capteur visée.

Les composites synthétisés montrent une nette sensibilité au pH, ce qui dans le cas de l'application à la détection de l'ammoniac est prometteur.

Pour la suite des caractérisations des composites, nous avons dû mettre au point une chambre d'exposition et élaborer des capteurs ayant comme couche sensible les composites synthétisés, ceci afin de vérifier la sensibilité des composites en présence d'ammoniac. Ces travaux sont présentés dans le chapitre suivant.

Références bibliographiques

[1] H. Bai et G. Shi, *Gas sensors Based on Conducting Polymers*, Sensors 7 (2007) p.267-307

[2] D. Nicolas-Debarnot et F. Poncin-Epaillard, *Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors,* Analytica Chimica Acta 475 (2003) p.1-15

[3] E.M. Genies, M. Lapkowski et C. Tsintavis, *La polyaniline : Préparation, Propriétés et Applications,* New Journal of Chemistry 12 (1988) p.181-196

[4] N. Gospodinova et L. Terlemezyan, *Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline,* Progress in Polymer Science 23 (1998) p.1443-1484

[5] D. Djurado, M. Bee, M. Gonzalez, C. Mondelli, B. Dufour, P. Rannou, A. Pron et J.P. Travers, *Molecular dynamics in plastic conducting compounds of polyaniline,* Chemical Physics 292 (2003) p.355-361

[6] A. Falcou, A. Longeau, D. Marsacq, P. Hourquebie et A. Duchêne, *Preparation of soluble N and o-alkylated polyanilines using a chemical biphasic process,* Synthetic Metals 101 (1999) p.647-648

[7] F. Cataldo et P. Maltese, *Synthesis of alkyl and N-alkyl-substituted polyanilines: A study on their spectral properties and thermal stability,* European Polymer Journal 38 (2002) p.1791-1803

[8] T. Lindfors et A. Ivaska, *pH sensitivity of polyaniline and its substituted derivatives,* Journal of Electroanalytical Chemistry 531 (2002) p.43-52

[9] S.J. Davies, T.G. Ryan, C.J. Wilde et G. Beyer, *Processable forms of conductive polyaniline,* Synthetic Metals 69 (1995) p.209-210

[10] Y. Cao, P. Smith et A.J. Heeger, *Counter-ion induced processibility of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers,* Synthetic Metals 48 (1992) p.91-97

[11] Y. Cao, P. Smith et A.J. Heeger, *Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline,* Synthetic Metals 57 (1993) p.3514-3519

[12] J.-C. Chiang et A.G. MacDiarmid, *`Polyaniline': Protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime,* Synthetic Metals 13 (1986) p.193-205

[13] M. Jayakannan, P. Anilkumar et A. Sanju, *Synthesis and characterization of new azobenzenesulfonic acids doped conducting polyaniline,* European Polymer Journal 42 (2006) p.2623-2631

[14] J. Laska, *Protonation/plasticization competitions in polyaniline doped with bis(2-ethylhexyl) hydrogen phosphate,* Synthetic Metals 129 (2002) p.229-233

[15] K. Tzou et R.V. Gregory, *A method to prepare soluble polyaniline salt solutions in situ doping of PANI base with organic dopants in polar solvents,* Synthetic Metals 53 (1993) p.365-377

[16] M. Tabellout, K. Fatyeyeva, P.Y. Baillif, J.F. Bardeau et A.A. Pud, *The influence of the polymer matrix on the dielectric and electrical properties of conductive polymer composites based on polyaniline,* Journal of Non-Crystalline Solids 351 (2005) p.2835-2841

[17] S. Fauveaux, Elaboration de composites conducteurs à base de polyaniline: Réalisation et caractérisation de blindage électromagnétique large bande, Thèse, Electronique : Université de Bordeaux I (2003)

[18] M. Sniechowski, Structure and dynamics of conducting polyaniline based compounds, Thèse, Chimie : Université Joseph fourier (2005)

[19] N. Gospodinova, P. Mokreva, T. Tsanov et L. Terlemezyan, *A new route to polyaniline composites,* Polymer 38 (1997) p.743-746

[20] S. Kutanis, M. Karakisla, U. Akbulut et M. Sacak, *The conductive polyaniline/poly(ethylene terephthalate) composite fabrics,* Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 38 (2007) p.609-614

[21] S. Neves et C.P. Fonseca, *Mixed solid device based on conducting polymer composite and polymer electrolyte,* Journal of the Brazilian Chemical Society 15 (2004) p.395-399

[22] C. Barthet, M. Guglielmi et P. Baudry, *A polyaniline + polyethylene oxide mixture as a composite polymer positive electrode in solid-state secondary batteries,* Journal of Electroanalytical Chemistry 431 (1997) p.145-152

[23] M. Trznadel et P. Rannou, *Effect of solvent-dopant competition on the conductivity of polyaniline films,* Synthetic Metals 101 (1999) p.842

[24] L. Terlemezyan, M. Mihailov et B. Ivanova, *Electrically conductive polymer blends comprising polyaniline,* Polymer Bulletin 29 (1992) p.283-287

[25] S.P. Armes, M. Aldissi, M. Hawley, J.G. Beery et S. Gottesfeld, *Morphology and structure of conducting polymers,* Langmuir 7 (1991) p.1447-1452

[26] J. Stejskal, P. Kratochvil et M. Helmstedt, *Polyaniline Dispersions. 5. Poly(vinyl alcohol) and Poly(N-vinylpyrrolidone) as Steric Stabilizers,* Langmuir 12 (1996) p.3389-3392

[27] P. Banerjee et B.M. Mandal, *Conducting Polyaniline Nanoparticle Blends with Extremely Low Percolation Thresholds,* Macromolecules 28 (1995) p.3940-3943

[28] Y. Haba, E. Segal, M. Narkis, G.I. Titelman et A. Siegmann, *Polymerization of aniline in the presence of DBSA in an aqueous dispersion,* Synthetic Metals 106 (1999) p.59-66

[29] J.-E. Österholm, Y. Cao, F. Klavetter et P. Smith, *Emulsion polymerization of aniline,* Polymer 35 (1994) p.2902-2906

[30] C. Barthet, S.P. Armes, S.F. Lascelles, S.Y. Luk et H.M.E. Stanley, *Synthesis and Characterization of Micrometer-Sized, Polyaniline-Coated Polystyrene Latexes*. 1998. p. 2032-2041.

[31] C. Barthet, S.P. Armes, S.F. Lascelles, S.Y. Luk et H.M.E. Stanley, *Synthesis and Characterization of Micrometer-Sized, Polyaniline-Coated Polystyrene Latexes,* Langmuir 14 (1998) p.2032-2041

[32] N. Kohut-Svelko, S. Reynaud, R. Dedryvère, H. Martinez, D. Gonbeau et J. François, *Study of a nanocomposite based on a conducting polymer: Polyaniline,* Langmuir 21 (2005) p.1575-1583

[33] E. Özdeger, E.D. Sudol, M.S. El-Aasser et A. Klein, *Role of the nonionic surfactant Triton X-405 in emulsion polymerization. II. Homopolymerization of n-butyl acrylate,* 35 (1997) p.3827-3835

[34] N. Kohut-Svelko, F. Dinant, S. Magana, G. Clisson, J. François, C. Dagron-Lartigau et S. Reynaud, *Overview of the preparation of pure polyaniline and conductive composites in dispersed media and by thermal processes: From laboratory to semi-industrial scale,* Polymer International 55 (2006) p.1184-1190

[35] J.E. Albuquerque, L.H.C. Mattoso, D.T. Balogh, R.M. Faria, J.G. Masters et A.G. MacDiarmid, *A simple method to estimate the oxidation state of polyanilines,* Synthetic Metals 113 (2000) p.19-22

[36] N. Kohut-Svelko, Synthèse et caractérisation de nanocomposites à base d'un polymère conducteur: la polyaniline, Thèse, Chimie-Physique : Université de Pau et des Pays de l'Adour (2004)

[37] N. Dumarquez et N. Vallart, *Etude et Caractérisation métrologique d'un capteur organique pour mesure atmosphérique,* Projet TRM de l'Ecole des Mines de Douai Sujet N°9 (2007) p.1-5

CHAPITRE 3 : Elaboration, optimisation et calibration de la chambre d'exposition en ammoniac et des capteurs

Sommaire du Chapitre 3

CHAPITRE 3 : Elaboration, optimisation et calibration de la chambre d'exposition en ammoniac et des capteurs 79

Sommaire du Chapitre 3 81

PARTIE 1 : La chambre d'exposition 83

A- Description de la chambre d'exposition 83

B- Calculs préliminaires à l'utilisation de la chambre d'exposition 85

C- Vérifications des teneurs générées en ammoniac 85

1. Vérification des débits générés 85
2. Vérification des teneurs en ammoniac dans la chambre d'exposition 86

PARTIE 2 : Fabrication d'un capteur et premiers tests 92

A- Fabrication des capteurs 92

1. Définition d'un capteur résistif et d'un montage 4 fils 92
   - a- Capteur résistif 92
   - b- Montage 4 fils 92
2. Formation des films 93
3. Réalisation des capteurs 95
4. Mise en place du logiciel d'acquisition de la résistance 96

B- Description des essais et comportement en ammoniac 96

1. Description des essais 97
2. Etude du comportement en ammoniac 98
3. Etude des performances des capteurs 101
   - a- Quelques définitions 101
   - b- Etude des performances de nos capteurs 101
     - ❖ Paramètre R_0 102
     - ❖ Paramètre R_t/R_0 102
     - ❖ Paramètre $\Delta(R/R_0)$ 103
     - ❖ Paramètre S_t 103
     - ❖ Paramètre $t_{r\text{-capteur}}$ 103
     - ❖ Bilan 104

Conclusion 105

Références bibliographiques 107

PARTIE 1 : La chambre d'exposition

Dans le cadre de l'étude, il était important de développer et de mettre en place un dispositif expérimental permettant d'exposer les capteurs à des atmosphères contrôlées en température et en humidité relative tout en ayant la parfaite maîtrise de la concentration du polluant, dans notre cas l'ammoniac. La mise en place de cette chambre d'exposition a été inspirée par celle déjà en fonctionnement dans le département Chimie-Environnement de l'Ecole des Mines de Douai [1]. L'installation de cette chambre d'exposition comprend le choix des dispositifs et instruments, la calibration (vérification de l'adéquation entre les conditions imposées et expérimentales). Ces étapes sont décrites dans la première partie de ce chapitre.

A- Description de la chambre d'exposition

La chambre d'exposition est un dispositif qui doit permettre de reproduire différentes conditions rencontrées dans l'air ambiant (température, humidité, concentration en polluant). Elle doit être chimiquement inerte. Les dispositifs existant sont généralement de forme cylindrique, annulaire ou rectangulaire.

Le dispositif expérimental est présenté sur la Figure 1. Il est constitué :

- d'un système de génération et de dilution de gaz produisant de l'air à humidité relative et concentration en ammoniac contrôlées.
- d'une chambre d'exposition dans laquelle sont placés les capteurs.
- du système de mesure et d'acquisition de la résistance des capteurs.

La chambre d'exposition choisie d'un volume de 3,5 litres est placée dans une enceinte climatique (Vötsch VCL 4010) de 100 litres qui permet de contrôler la température dans une gamme allant de -40°C à 150°C. Le mélange gazeux entrant dans la chambre d'exposition est généré à partir d'une bouteille de gaz du polluant (dans notre cas une bouteille d'air comprimé contenant de l'ammoniac à 15000 ppm) diluée avec de l'air épuré provenant d'un générateur d'air zéro (CLAIND AZ 2020) alimenté par un compresseur. Des régulateurs de débit massique (MKS instruments) contrôlent les débits des différentes voies, ce qui permet d'obtenir de l'air à une humidité relative et une concentration en polluant

souhaitées. En effet, l'humidification est assurée par le passage d'une partie de l'air épuré dans un barboteur et le taux d'humidité relative dépendra des débits d'air sec et d'air humide qui seront imposés ainsi que des conditions expérimentales (température). Le mélange souhaité est réalisé juste avant l'entrée de la chambre d'exposition par la jonction des trois voies (air sec, air humide, mélange gazeux contenant le polluant).

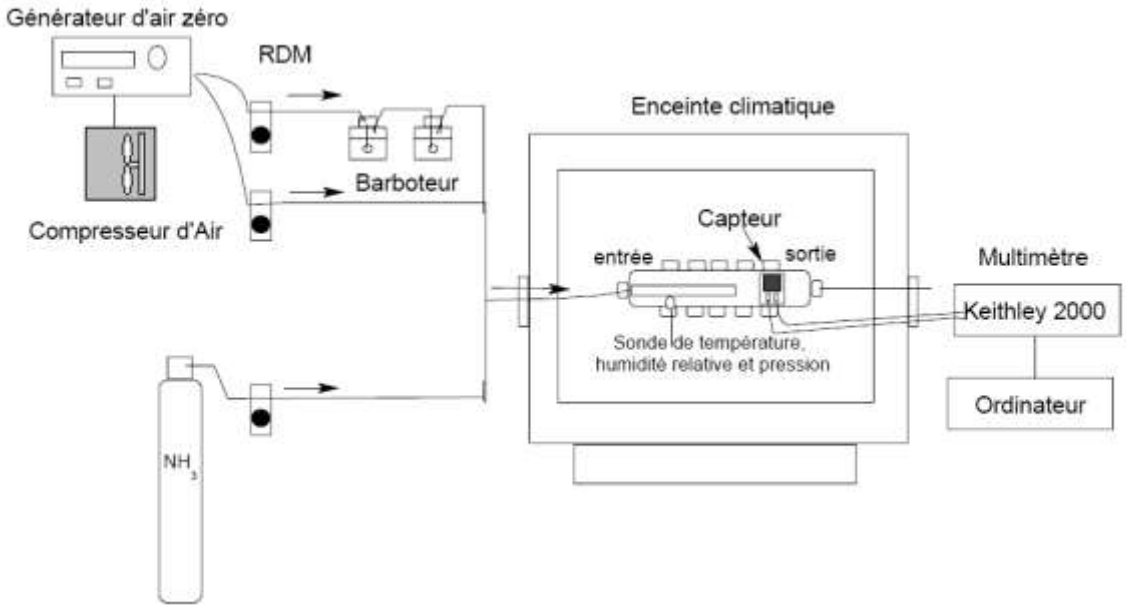


Figure 1 : Schéma du système d'exposition en ammoniac

Le débit d'entrée dans la chambre d'exposition (somme des débits des 3 voies) est, dans notre cas, compris entre 4 et 5 L/min. Le temps de renouvellement de l'air dans la chambre d'exposition est donc compris entre 42 et 53 secondes. Il est admis qu'au-delà de 2 renouvellements de l'air dans la chambre d'exposition (soit un volume de 7 L), la composition de l'air est celle attendue en termes de concentration de polluant et d'humidité relative, ce qui, dans notre cas, a lieu après un temps maximum de 1min 46s.

Une sonde multifonction (Testo n° 0635.1540) est placée à l'intérieur de la chambre d'exposition. Elle sert à réaliser des mesures en continu dans la chambre d'exposition de la température et de l'humidité relative. Des mesures de pression dans la chambre d'exposition ont été réalisées à l'aide d'une autre sonde (Testo n° 06381847) afin de s'assurer pour des raison de sécurité que le dispositif expérimental n'est pas en surpression.

B- Calculs préliminaires à l'utilisation de la chambre d'exposition

On utilise pour le contrôle de l'humidité et des teneurs dans la chambre d'exposition, 3 régulateurs de débit massique (RDM), un pour le contrôle du débit d'air zéro sec, un pour le contrôle de débit d'air zéro humide et le dernier pour le contrôle du débit du mélange comprimé en bouteille contenant l'ammoniac (NH_3).

Les calculs pour le contrôle de l'humidité sont les suivants :

$$RDM_{\text{sec}} + RDM_{hum} = RDM_{air}$$

où RDM_{sec} correspond au débit en L/min d'air zéro sec

RDM_{hum} correspond au débit en L/min d'air zéro humide

RDM_{air} correspond au débit total en L/min d'air zéro

Les débits d'air sec et humide sont ajustés à la valeur d'humidité relative souhaitée en se basant sur la mesure fournie par la sonde Testo. La somme des débits est comprise entre 4 et 5 L/min.

La concentration souhaitée en ppm dans la chambre d'exposition ([chambre]ppm) est déterminée par :

$$[chambre]ppm = \frac{RDM_{NH3}}{RDM_{air}} \times [bouteille]ppm$$

RDM_{NH3} correspond au débit en L/min d'ammoniac

[bouteille]ppm correspond à la concentration de la bouteille d'ammoniac

C- Vérifications des teneurs générées en ammoniac

1. Vérification des débits générés

Les débits des 3 RDM sont systématiquement vérifiés avec un débitmètre Drycal DC-Lite à piston de graphite raccordé à la référence nationale détenue par le LNE (Laboratoire National d'Etalonnage).

Les consignes des débits d'air sec et humide sont ajustées en fonction de la mesure d'humidité relative réalisée avec la sonde Testo.

Une droite d'étalonnage, pour le RDM de l'ammoniac, reliant le débit réel (mesuré avec le Drycal DC-Lite) au débit de consigne dans les conditions expérimentales est établie

avant chaque série d'essais (Figure 2). Les consignes du RDM de l'ammoniac sont corrigées avec les débits mesurés à l'aide du Drycal DC-Lite en appliquant l'équation de la droite d'étalonnage présentée sur la Figure 2.

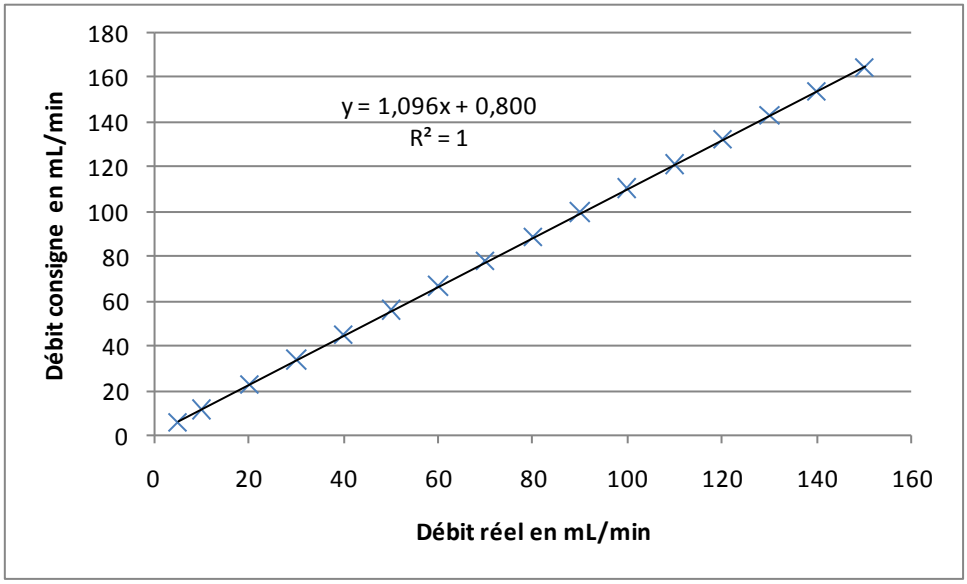


Figure 2 : Exemple d'une courbe d'étalonnage du RDM pour l'ammoniac

2. Vérification des teneurs en ammoniac dans la chambre d'exposition

Les teneurs générées en ammoniac dans la chambre d'exposition ont été vérifiées en comparaison avec des mesures réalisées à l'aide d'une méthode de dosage préconisée par l'INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité)[2].

Cette méthode est basée sur le prélèvement par pompage à travers un filtre en fibre de quartz imprégné avec une solution d'acide sulfurique. Le filtre est ensuite désorbé dans de l'eau déminéralisée et analysé par chromatographie ionique à détection conductimétrique (DX 120, Dionex).

La chromatographie ionique est une technique séparative et d'analyse d'espèces ioniques inorganiques ou organiques dans des mélanges en solution. La mesure repose sur l'évaluation en continu de la conductance électrique G de la solution qui traverse la cellule de mesure. Le principe de la mesure de G consiste à appliquer une différence de potentiel entre deux électrodes de surface S immergées dans la solution. La différence de potentiel génère un courant I entre deux électrodes. Ce courant suit la loi d'ohm (U = RI) et la mesure de la résistance électrique R permet de déterminer la conductance électrique G, exprimée en

Siemens (S) ou Ω^{-1}, par la relation : G = 1/R. Le signal d'analyse est donné par la différence ΔG entre la conductance de la solution contenant l'analyte (dans notre cas NH_4^+) et la conductance de l'éluant.

a- Le principe

L'acide sulfurique, présent sur le filtre en fibre de quartz, réagit avec l'ammoniac gazeux selon l'équation :

$$NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+ \qquad \textbf{Équation 1}$$

pour former un ion NH_4^+ qui peut être dosé par chromatographie ionique.

b- Préparation des échantillonneurs

Une solution d'imprégnation contenant 1,5 mol/L d'acide sulfurique et 4 %V/V de glycérol est préparée. Chaque filtre en fibre de quartz est imprégné par 500 µL de cette solution acide à l'aide d'une micropipette. Les filtres sont ensuite séchés pendant 3 heures dans une étuve ventilée à 50°C. Les filtres imprégnés ainsi obtenus sont ensuite installés dans les cassettes porte-filtre pour les prélèvements.

c- Prélèvement sur les filtres en fibre de quartz imprégnés

Les prélèvements se font selon le protocole exposé sur la Figure 3. Pour s'assurer que le perçage n'est pas atteint lors du prélèvement et que l'ensemble de l'ammoniac a réagi, un filtre de garde est placé en série avec le premier. Au moment des analyses, aucun perçage du premier filtre n'a été constaté.

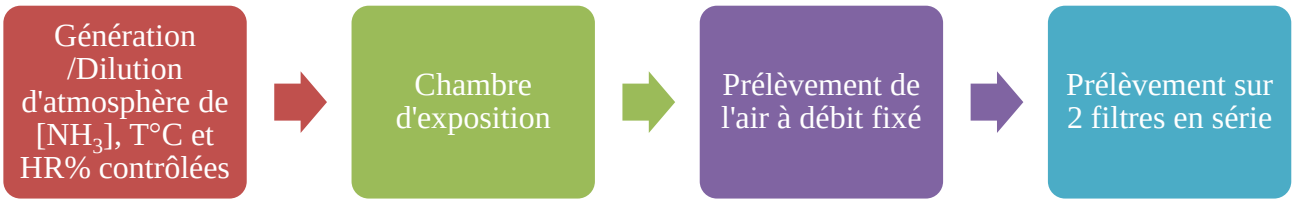


Figure 3 : Protocole de prélèvement sur les filtres imprégnés

Le débit des prélèvements est fixé à 100 mL/min pour une durée de prélèvement de 30 min. Au cours des différents prélèvements, un suivi de la température (T°C), de l'humidité relative (rh%) et de la pression a été réalisé à l'aide des sondes Testo.

d- Analyse des filtres imprégnés

Après le prélèvement, les filtres en fibre de quartz imprégnés sont désorbés dans 20 mL d'eau déminéralisée et placés sous agitation dans une cuve à ultrasons pendant 5 à 10 min.

La chromatographie ionique est étalonnée dans une gamme de 0,5 à 5 mg/L en NH_4^+ (Figure 4). L'aire du pic enregistré est proportionnelle à la concentration en ions ammonium présents dans la solution d'extraction. A titre d'exemple, la Figure 5 présente un chromatogramme pour un prélèvement réalisé dans la chambre d'exposition quand la concentration générée en ammoniac était de 100 ppm.

La concentration en ions NH_4^+, la durée du prélèvement et le débit de celui-ci permettent de remonter à une teneur en mg/m^3 en ammoniac dans la chambre d'exposition avec l'équation suivante :

$$[NH_3] = \frac{17}{18} * \frac{[NH_4^+] * V_{désorpt}}{D_{prélèv} * t_{prélèv}} * 10^3$$

$[NH_3]$ correspond à la concentration en mg/L mesurée par prélèvement dans la chambre d'exposition

$[NH_4^+]$ correspond à la concentration en mg/L mesurée par chromatographie ionique

$V_{désorpt}$ correspond au volume en mL de la solution de désorption du filtre

$D_{prèlev}$ correspond à la vitesse de prélèvement en mL/min

$t_{prélèv}$ correspond au temps du prélèvement en min

L'ensemble des mesures est reporté dans le Tableau 1. Pour chaque teneur en ammoniac, les prélèvements et les analyses ont été réalisés à deux reprises, afin de s'assurer de la reproductibilité et de la fiabilité des résultats.

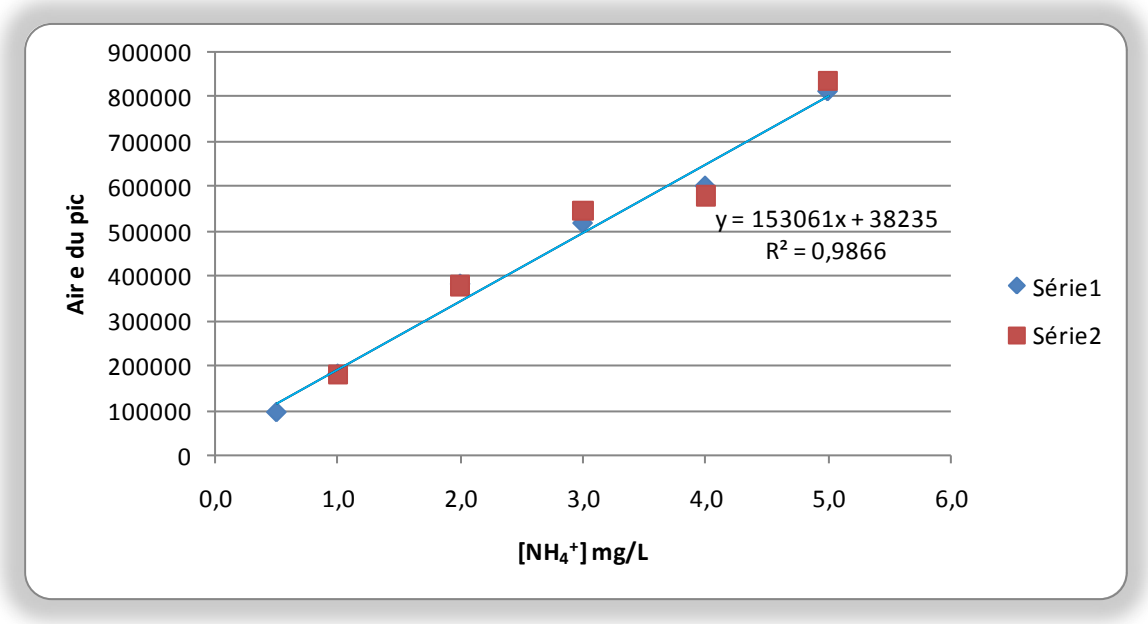


Figure 4 : Etalonnage de la chromatographie ionique

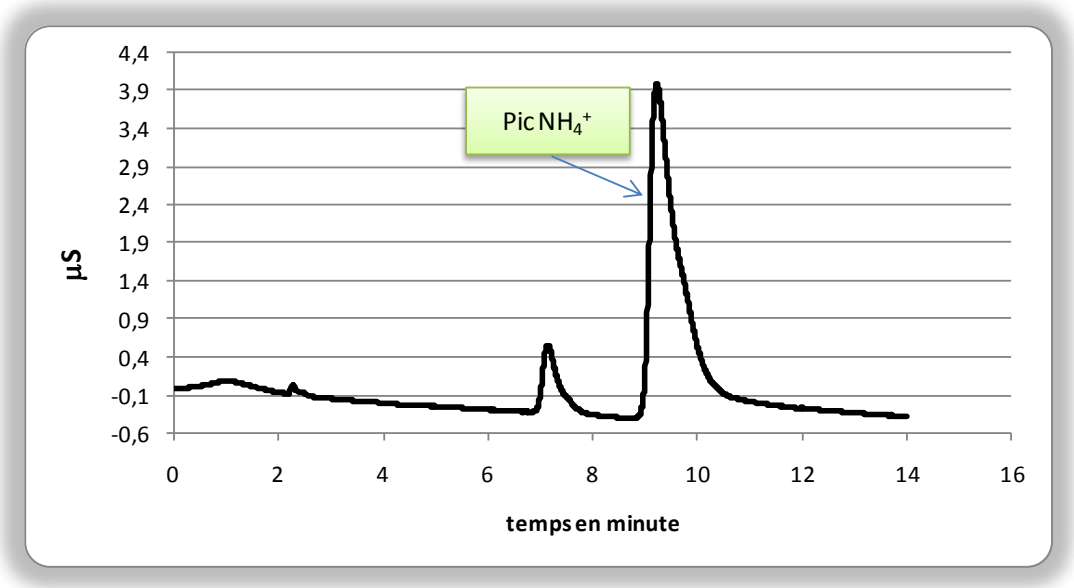


Figure 5 : Exemple d'un chromatogramme pour un prélèvement réalisé dans la chambre d'exposition [NH_3] générée = 100 ppm

L'analyse de l'ensemble des résultats montre qu'il y a un bon accord entre la teneur mesurée en ammoniac avec la méthode de l'INRS et la teneur générée et estimée à partir des débits des différents RDM (Figure 6). Les écarts d'estimation de la concentration en

ammoniac entre les deux méthodes sont majoritairement compris dans un intervalle de ± 5 ppm.

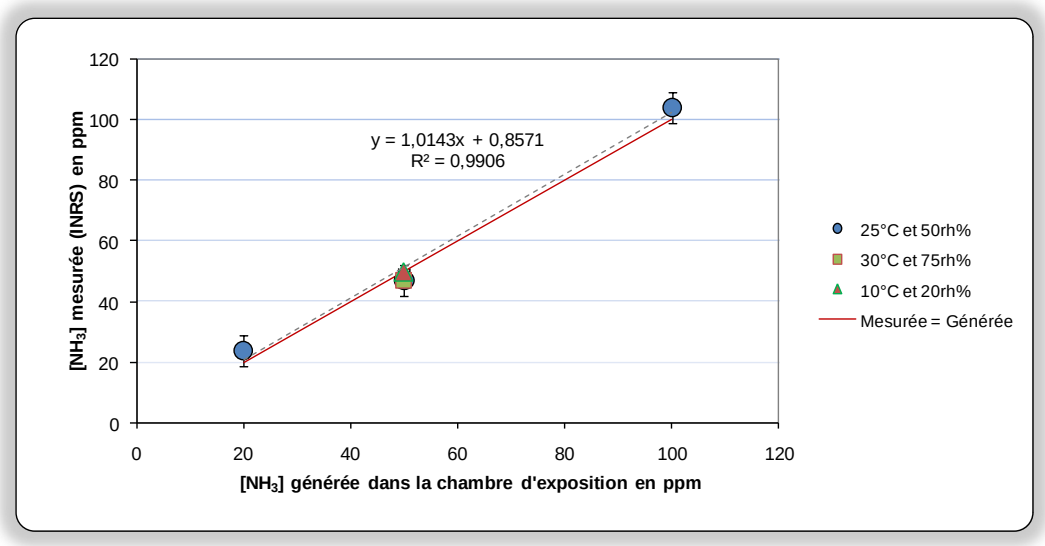


Figure 6 : Comparaison entre la [NH_3] mesurée avec la méthode de l'INRS et la [NH_3] générées dans la chambre d'exposition pour des températures et humidités relatives différentes

La chambre d'exposition a été mise en place. Les vérifications et étalonnages ont permis de valider l'installation. Cette chambre permettra d'exposer les capteurs en température, humidité relative et pollution en ammoniac contrôlées.

Filtre	débit NH_3 mL/min	$[NH3]_{prévu}$ ppm	T en °C Avant	T en °C Après	rh% Avant	rh% Après	$D_{Prélév}$ mL/min	$V_{désorpt}$ mL	$t_{prélév}$ min	aire du pic	$[NH_4^+]$ mg/mL	m_{NH4+} mg	m_{NH3} mg	[NH3] mg/m^3	[NH3] ppm
1a	5,2	20	24,4	24,2	50,7	49,8	102,95	20	30	/	/	/	/	/	/
1b	5,2	trace					102,95	20	30	/	/	/	/	/	/
2a	5,2	20	24,2	25	49,8	48,2	102,60	20	30	456902	2,79	55,80	52,7	17,12	**24**
2b	5,2	trace					102,60	20	30	11487	0,07	1,40	1,3	0,43	1
3a	12,5	50	24,6	25	49,7	48,4	102,90	20	30	832180	5,08	101,60	96,0	31,08	**44**
3b	12,5	trace					102,90	20	30	/	trace	trace	trace	trace	trace
4a	12,5	50	24,0	25,4	49,9	48,1	103,30	20	30	898026	5,48	109,60	103,5	33,40	**47**
4b	12,5	trace					103,30	20	30	8739	0,05	1,00	0,9	0,30	0
5a	25,8	100	25	25,1	49,6	48,2	102,50	40	30	983861	6,01	240,40	227,0	73,84	**104**
5b	25,8	trace					102,50	40	30	/	trace	trace	trace	trace	trace
6a	25,8	100	24,8	25,1	49,5	47,7	102,20	20	30	1494160	9,12	182,40	172,3	56,19	79
6b	25,8	trace					102,20	20	30	8640	0,05	1,00	0,9	0,31	0
7a	0	blanc	24,9	24,7	49,3	49,7	101,50	20	30	trace	trace	trace	trace	trace	trace
7b	0	blanc					101,50	20	30	trace	trace	trace	trace	trace	trace
8a	12,5	50	29,6	29,7	79,9	71	101,20	20	30	887872	5,42	108,40	102,4	33,72	**48**
8b	12,5	trace					101,20	20	30	/	trace	trace	trace	trace	trace
9a	12,5	50	29,3	29,5	76,2	71,1	100,55	20	30	860280	5,25	105,00	99,2	32,87	**46**
9b	12,5	trace					100,55	20	30	/	trace	trace	trace	trace	trace
10a	12,5	50	12,0	11,9	19,5	30,0	101,00	20	30	872876	5,33	106,60	100,7	33,23	**47**
10b	12,5	trace					101,00	20	30	/	trace	trace	trace	trace	trace
11a	12,5	50	12,0	12,2	27,6	39,0	100,20	20	30	962419	5,88	117,60	111,1	36,95	**52**
11b	12,5	trace					100,20	20	30	9008	trace	trace	trace	trace	trace

trace correspond à des teneurs en ammoniac dans la chambre d'exposition inférieure à 0,5 ppm

Tableau 1 : Récapitulatif des analyses des prélèvements en ammoniac

PARTIE 2 : Fabrication d'un capteur et premiers tests

A- Fabrication des capteurs

La fabrication du capteur se déroule en deux grandes étapes. La première étape consiste à former un film à partir des composites en dispersion aqueuse et synthétisés selon le protocole décrit dans le chapitre 2. La seconde étape est l'intégration de ce film dans un système, pour en mesurer la résistance.

Avant de décrire ces étapes, la définition d'un capteur résistif et le dispositif de mesure de la résistance sont présentées.

1. Définition d'un capteur résistif et d'un montage 4 fils

a- Capteur résistif

Un capteur résistif est, du point de vue électrique, une résistance pure R dont la valeur est liée aux paramètres qui la déterminent par une expression de la forme :

$$R = F(a,b,c) / \sigma$$

où F (a,b,c) est fonction de la géométrie et des dimensions a,b,c et σ est la conductivité du matériau constitutif :

$$\sigma = q.(\mu_p\, p + \mu_n\, n)$$

où q est la charge élémentaire du matériau, μ_p et μ_n sont les mobilités respectives des trous de densité p et des électrons de densité n.

Tout mesurande agissant sur :

- la mobilité des porteurs,
- la densité des charges libres,
- la dimension géométrique,

est susceptible d'être traduit électriquement par la variation de la résistance qu'il impose à un capteur résistif.

b- Montage 4 fils

Lorsque le capteur est éloigné de l'installation de mesure (le multimètre), les valeurs sont perturbées par les câbles de connectique dont la résistance est susceptible de varier avec

la température. Pour éliminer cette source d'erreur, le montage mis en place permet l'élimination de l'influence des fils de liaison par une mesure de résistance en montage 4 fils.

Le capteur de résistance R(m) est relié par deux fils à une source de courant I_a et par deux fils de résistance R_l au dispositif de mesure de résistance d'entrée R_i (Figure 7).

La tension de mesure V_m aux bornes de la résistance R_i est :

$$V_m = \frac{R(m).R_i}{R(m) + R_i + 2R_l} \cdot I_a$$

Dès lors que sont satisfaites les conditions : $R_i >> R_l$ et $R_i >> R(m)$, on a :

$$V_m = R(m).\ I_a$$

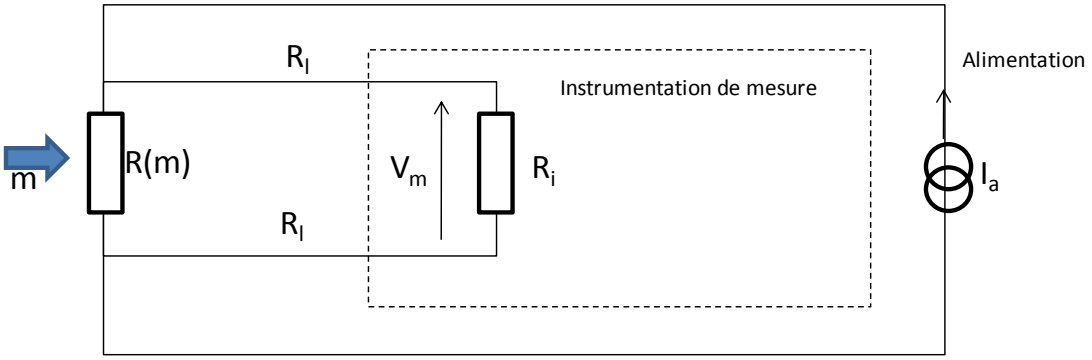


Figure 7 : Mesure de résistance par montage 4 fils

Les variations de résistance (R) mesurées avec ce système sont inversement proportionnelles aux variations de conductance (G) du matériau. (cf. Définitions du Chap.1/Partie1). Il est donc possible de relier la conductance d'un matériau et sa résistance par la relation suivante :

$$G = \frac{1}{R}$$

2. <u>Formation des films</u>

La formation des films se fait par évaporation du solvant (eau) des dispersions synthétisées. Plusieurs techniques ont été testées pour le dépôt de la solution : le pinceau, la seringue, le tournette, l'aérographe ou le filmographe. Quelle que soit la technique utilisée, la réalisation des films se fait selon les 3 étapes suivantes :

- les solutions sont déposées sur un support (transparent, alumine, verre, époxy…)
- le solvant (eau) est évaporé, dans un premier temps, dans les conditions ambiantes
- les échantillons sont mis au four sous vide à 40°C pour terminer le séchage

Il paraît important d'établir une procédure standard d'élaboration des films afin que nos résultats soient reproductibles et comparables.

Pour se placer dans les meilleures conditions, les dispersions utilisées sont préalablement homogénéisées pour que les particules de polymères soient uniformément réparties lors de la formation du film. Pour cela, on utilise un sonificateur qui casse les éventuels agrégats de la solution permettant une re-dispersion homogène.

Les différentes techniques de dépôt à notre disposition ont été testées. Les avantages et/ou les inconvénients de ces techniques sont regroupés dans le Tableau 2.

Techniques	*Avantages*	*Inconvénients*
Pinceau	Simplicité de mise en œuvre	Pas de contrôle des épaisseurs, ni de la quantité de solution utilisée
Seringue	Contrôle de la quantité de solution	Pas de contrôle des épaisseurs
Spin-coater	Contrôle de la quantité de solution Contrôle des épaisseurs	L'eau ne s'évapore pas assez rapidement
Aérographe	Répartition homogène du produit	Encombrement des buses (1,02 mm)
Filmographe	Contrôle de la quantité de solution Contrôle des épaisseurs	Protocole à ajuster avec le taux de solide des solutions

Tableau 2 : Bilan des techniques de dépôt des films

Au vu de ce bilan, les films sont réalisés à l'aide du filmographe sur des supports plastiques type transparent de dimension A4 (Figure 8), selon le protocole suivant :

- Dépôt de 24 mL de la solution sur l'ensemble du support plastique
- Passage de la barre de hauteur 300µm à une vitesse de 0,5 cm/s
- 1 min de temps de repos

- 2ème passage de la barre dans les mêmes conditions
- Séchage à température ambiante pendant 2 heures
- Fin du séchage dans un four ventilé à 40°C

Figure 8 : Réalisation d'un film à l'aide d'un filmographe sur un support plastique

3. Réalisation des capteurs

La réalisation des capteurs consiste à établir des contacts électriques afin de mesurer la résistance du film. Plusieurs techniques sont possibles. Elles ont été testées et comparées en termes de faisabilité et de fiabilité des résultats :

- Les films sont directement déposés sur une plaque époxy avec des contacts en cuivre. Cette méthode pose des problèmes d'oxydation à l'interface entre le cuivre et le composite, ce qui dégrade les contacts électriques.
- Des soudures sont établies à l'aide de métal de Woods (alliage ayant un bas point de fusion) qui présente l'avantage de fondre à une température de 60 °C, ce qui permettrait de ne pas dégrader le film. Mais il y a un problème d'adhérence entre le métal et le polymère.
- Les contacts sont établis par dépôt d'or sur le polymère suivi d'une microsoudure. Cette méthode a été testée et n'est pas adaptée aux propriétés mécaniques du composite.

- Les contacts sont faits à l'aide d'une laque chargée à l'argent. Mais, les laques de ce type contiennent de la N-methylpyrrolidone (NMP) qui est un solvant basique et dédope la Pani.

Après de nombreux essais, la solution retenue est la suivante :

Une résine époxyde électro-conductrice chargée à l'argent (épotechny E204) est utilisée pour établir les contacts selon la Figure 9, il n'y a pas de réaction entre la résine et le composite (pas de dédopage), la méthode est simple à mettre en œuvre et il y une bonne adhésion.

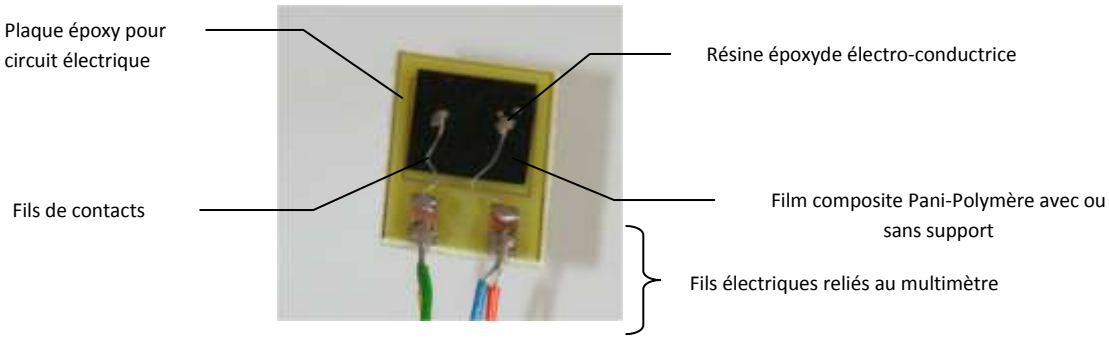


Figure 9 : Photo d'un capteur

4. Mise en place du logiciel d'acquisition de la résistance

Pour suivre la résistance du capteur en continu dans la chambre d'exposition, un logiciel développé sous LabView a été mis au point. Il nous permet, grâce au multimètre Keitley 2000, d'enregistrer la résistance en fonction du temps et de changer la consigne température (seul paramètre de la chambre d'exposition non-contrôlé par les débits des RDM) de l'enceinte climatique Vötsch VCL 4010.

B- Description des essais et comportement en ammoniac

Un protocole de caractérisation des capteurs dans la chambre d'exposition sous ammoniac a été mis au point. Ce protocole est présenté dans cette partie et est suivi par une étude de la variation de la résistance des capteurs exposés à des concentrations contrôlées en ammoniac.

1. Description des essais

Pour les tests, la température et l'humidité relative sont respectivement fixées à 25°C et 50 rh%. Ces paramètres sont mesurés avant et après chaque essai à l'aide de la sonde Testo.

Les essais en ammoniac se déroulent toujours selon le protocole suivant (Figure 10) :

- à t < 120s : enregistrement de la résistance R_0 (résistance mesurée dans les conditions de l'essai sans ammoniac)
- à 120s < t < (t_{expo}+120s) : enregistrement de la résistance en présence d'une teneur fixée et contrôlée en ammoniac
- à t > (t_{expo}+120s) : suivi de la résistance mais arrêt de la pollution en ammoniac

Le t_{expo} correspond à la durée d'exposition du capteur à la teneur fixée en ammoniac. Ce temps d'exposition varie de 3 min pour les expositions les plus courtes à 30 min pour les expositions les plus longues.

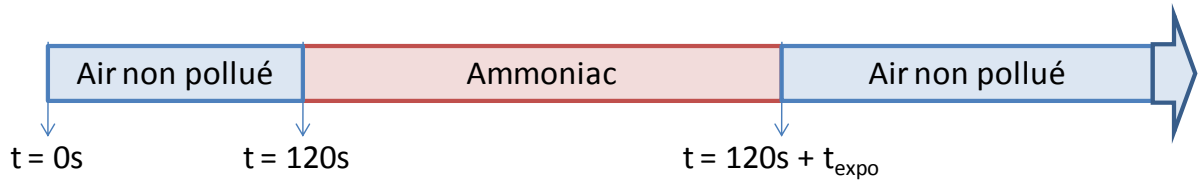


Figure 10 : Protocole des essais en ammoniac pour une exposition

Pour la réalisation des cycles d'exposition en ammoniac, une nouvelle donnée notée t_{rep} correspondant au temps de repos interviendra dans le protocole des essais (Figure 11) :

- à t < 120s : enregistrement de la résistance R_0 (résistance mesurée dans les conditions de l'essai sans ammoniac)
- à 120s < t < (t_{expo}+120s) : enregistrement de la résistance en présence d'une teneur fixée et contrôlée en ammoniac
- à (t_{expo}+120s) < t < (t_{expo}+120s+t_{rep}) : suivi de la résistance avec arrêt de la pollution en ammoniac
- à (t_{expo}+120s+t_{rep}) < t < (2*t_{expo}+120s+t_{rep}) : enregistrement de la résistance en présence d'une teneur fixée et contrôlée en ammoniac

- à $(2*t_{expo}+120s+t_{rep}) < t < (2*t_{expo}+120s+2*t_{rep})$: suivi de la résistance avec arrêt de la pollution en ammoniac
- …

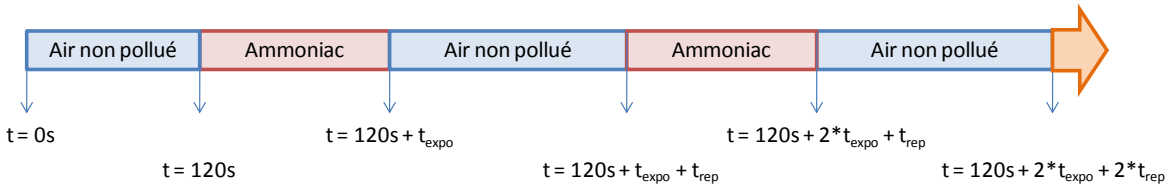


Figure 11 : Protocole des cycles d'exposition en ammoniac

2. Etude du comportement en ammoniac

Les capteurs ont une résistance stable à une température et une humidité données (R_0 à 25 °C et 50 rh%). En présence d'ammoniac, cette résistance augmente continuellement tant que le capteur détecte le polluant dans l'atmosphère et dans les intervalles de temps considérés ici; puis la résistance diminue à nouveau lorsque la pollution en ammoniac est arrêtée (Figure 12).

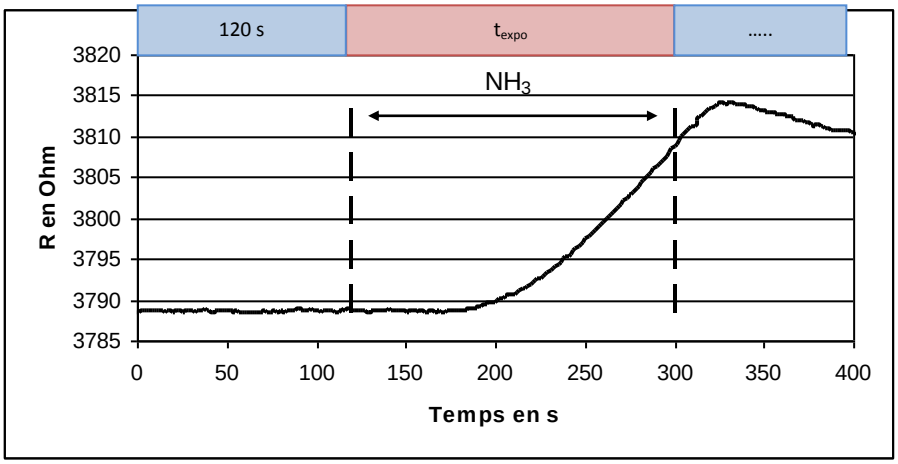


Figure 12 : Comportement type en présence d'ammoniac - Exemple du composite avec 10% de Pani dopé HCl exposé 3 min à 50 ppm d'ammoniac

La résistance mesurée est inversement proportionnelle à la conductance du composite. L'analyse du comportement de la Pani en présence d'ammoniac présentée dans ce paragraphe s'appuie sur les résultats de l'université de Kiev [3] qui sont le point de départ de nombreux travaux portant sur le sujet [4-12].

La réaction de protonation de la Pani (Eméraldine base) (Figure 14) est obtenue grâce à la dissociation en solution d'un acide de type HA en un proton, H^+, et en un anion, A^-.

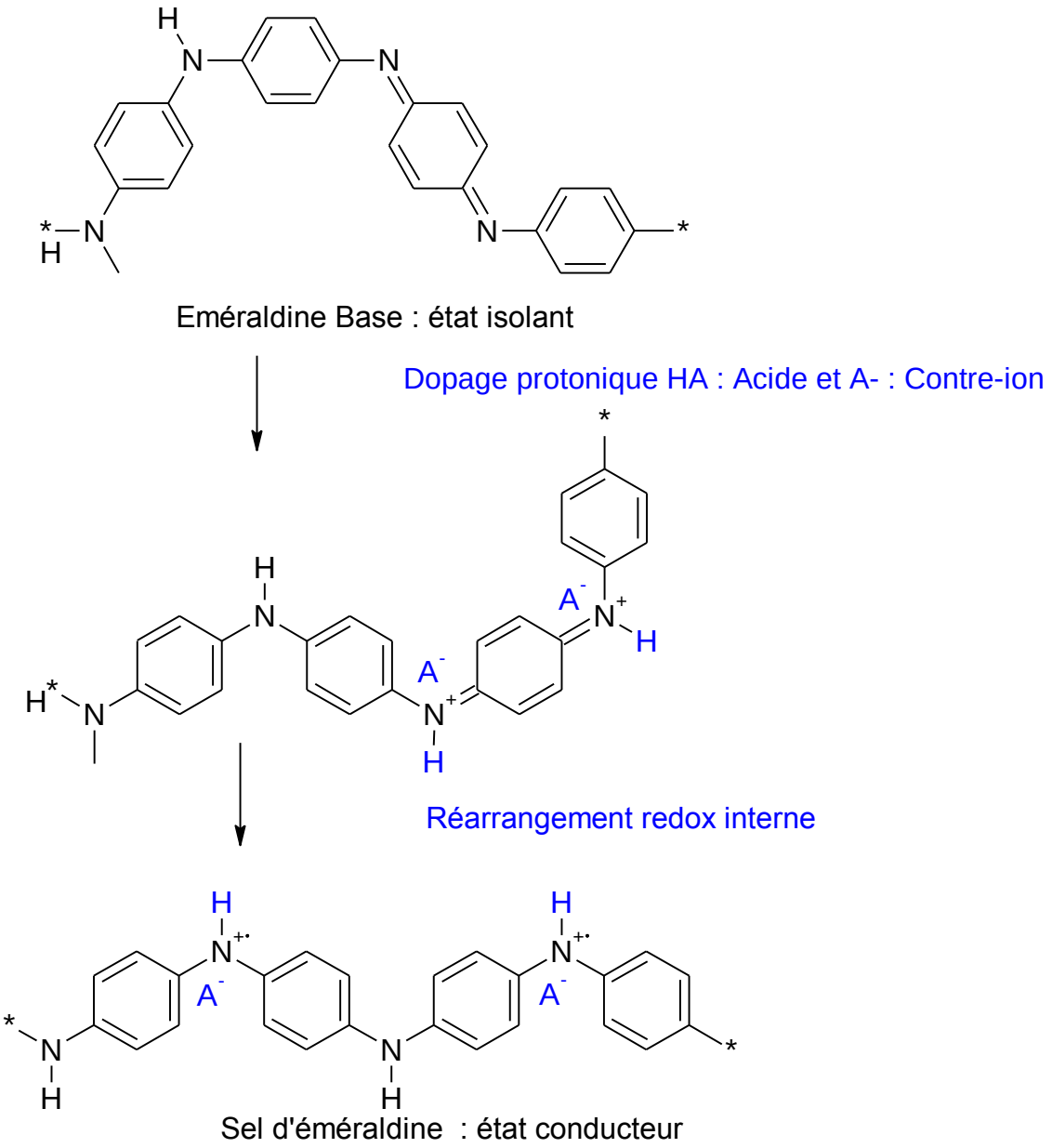
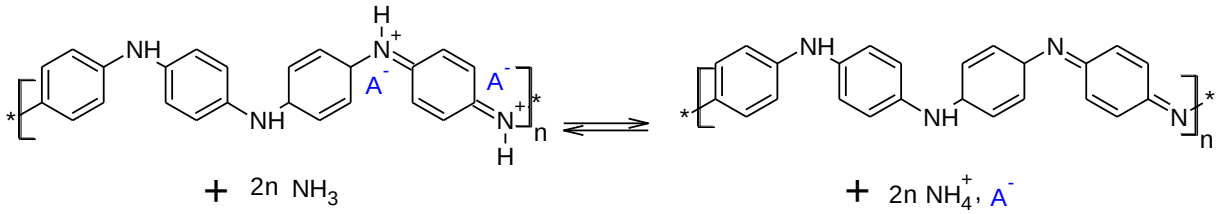


Figure 13 : Dopage protonique de la polyaniline éméraldine base

Quand la Pani interagit avec l'ammoniac, la réaction réversible suivante a lieu:



En présence de NH_3 dans l'atmosphère, la réaction est déplacée vers la droite. NH_3 arrache un proton à la Pani, pour former l'ion ammonium NH_4^+ qui est énergiquement plus stable. Cet ion reste proche du radical acide (dans notre cas le dopant), A^-, déjà présent. Cette réaction correspond à la déprotonation de la Pani et donne un polymère isolant. La réaction de déprotonation augmente la résistance de la Pani.

Mais en air non pollué (sans régénérescence d'ammoniac), la réaction est alors déplacée à gauche. L'ammonium, NH_4^+, est décomposé en NH_3 qui se volatilise et libère un proton qui réagit avec la Pani en restaurant le taux de dopage initial et donc la conductivité.

Cette même étude [3] montre aussi que la vitesse de réaction de reprotonation de la Pani est plus lente que la vitesse de déprotonation, ce qui s'explique assez facilement par le fait qu'au moment de la désorption, des sites sont actifs pour l'adsorption engendrant une compétition entre ces deux mécanismes.

La polyaniline est sensible à l'ammoniac. Cette sensibilité est mise en évidence par un changement d'état de la Pani qui passe d'un état conducteur à un état isolant. Un phénomène de compétition entre deux procédés de gains de protons a été constaté lors de précédentes études. Il est possible de parler d'effet de compensation. Il s'agit bien d'une réaction de chimisorption même si elle a l'apparence d'une physisorption.

Un schéma global du phénomène est présenté sur la Figure 14.

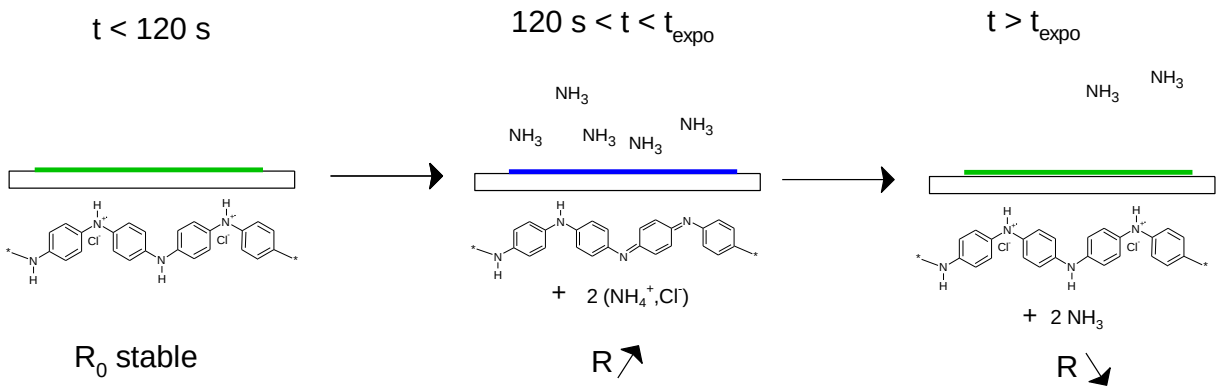


Figure 14 : Schéma de réaction des composites pendant les essais en ammoniac

3. Etude des performances des capteurs

a- Quelques définitions

Les performances des capteurs se définissent à l'aide de plusieurs paramètres qui sont :

- l'étendue de mesure : elle correspond à la plage de valeurs du mesurande pour lesquelles, le capteur répond aux spécifications du constructeur
- les conditions d'utilisation : elles présentent les conditions expérimentales liées à l'utilisation du capteur (les interférents possibles, la plage de température, la plage d'humidité relative,…)
- le temps de réponse : il sert à quantifier la rapidité du capteur, c'est-à-dire à apprécier son aptitude à suivre les variations du mesurande.
- la sensibilité : pour une valeur donnée du mesurande, elle est égale au quotient de la variation de la sortie électrique par la variation correspondante du mesurande ($S(m) = (\frac{\Delta s}{\Delta m})$)
- la résolution : elle permet de déterminer l'incertitude de mesure dans l'étendue de mesure du capteur
- la durée de vie : elle détermine le temps pour lequel les caractéristiques du capteur sont fiables
- les grandeurs d'influence : ce sont les grandeurs physiques autres que le mesurande qui sont susceptibles d'affecter la sortie électrique s du capteur. La grandeur d'influence la plus générale est la température, mais l'humidité, la pression, les gaz interférents peuvent aussi exercer une influence sur la réponse du capteur

b- Etude des performances de nos capteurs

Les premiers essais réalisés ont permis de définir plusieurs critères d'évaluation des performances des capteurs. Ces critères d'évaluation vont permettre de comparer les capteurs les uns aux autres en fonction de la formulation de leur couche sensible.

❖ Paramètre R_0

R_0 correspond à la résistance du capteur avant exposition en ammoniac à 25 °C et 50 rh%. Elle est évaluée sur une période de 120 s avant l'exposition. Les mesures sont réalisées à l'aide du multimètre Keithley 2000 capable de mesurer des résistances comprises entre 100 μΩ à 120 MΩ. L'incertitude de mesure donnée par le constructeur est notée u(R) et s'exprime selon l'équation :

$$u(R) = \pm(0{,}003\% \text{ du R mesurée} + 0{,}0005\% \text{ du calibrage})$$

Avec u(R) correspond à l'incertitude sur R

R est la résistance mesurée par le multimètre Keithley 2000

le calibrage correspond à la gamme de mesure du multimètre Keithley 2000

Pour simplifier la présentation des résultats et évaluer les incertitudes de l'ensemble des paramètres, l'erreur de mesure la plus importante réalisée est admise à l'ensemble des résistances qui sont donc données avec une précision de ± 6,5 Ω.

❖ Paramètre R_t/R_0

Le rapport de la résistance R_t (résistance mesurée au temps t) et R_0 (moyenne des résistances enregistrées entre 0 et 120 s) soit le paramètre R_t/R_0 indique l'amplitude du signal après un temps d'exposition à l'ammoniac de (t – 120) s.

Plus un capteur à une amplitude de signal élevée en fonction du temps d'exposition, plus il sera considéré comme performant.

L'incertitude sur l'amplitude du signal est liée à l'incertitude sur la mesure de la résistance.

L'incertitude liée au temps a été majorée à son maximum de 5 s qui correspond à l'intervalle entre deux mesures et qui peut ainsi prendre en considération les incertitudes liées à l'expérimentateur.

L'ensemble de ces considérations amènent à une incertitude sur l'amplitude du signal R_t/R_0 de ± 0,000025.

L'évaluation de ces deux paramètres permet de tracer la courbe d'évolution de la résistance relative : $R/R_0 = f(t)$

❖ Paramètre $\Delta(R/R_0)$

Pour l'analyse des amplitudes de variation de la résistance relative dans les cycles d'exposition, le paramètre $\Delta(R/R0)$ est utilisé. Il se calcule suivant l'équation :

$$\Delta(R/R_0) = \frac{R_{t2}}{R_0} - \frac{R_{t1}}{R_0}$$

Avec $\frac{R_{t1}}{R_0}$ correspondant à l'amplitude au temps t_1

$\frac{R_{t2}}{R_0}$ correspondant à l'amplitude au temps t_2

$t_2 - t_1$ correspondant au soit au temps de repos soit au temps d'exposition

L'incertitude sur ce paramètre est évaluée à ± 0,00005.

❖ Paramètre S_t

Le paramètre S_t correspond à la sensibilité du capteur et dépend du temps d'exposition et de la teneur en ammoniac. Elle s'exprime en ppm^{-1} et se calcule suivant l'équation :

$$S_t = \frac{\frac{R_t}{R_0} - 1}{[NH_3]}$$

Avec R_t/R_0 représentant l'amplitude du signal

$[NH_3]$ représentant la concentration en ppm d'ammoniac dans la chambre

Plus la sensibilité du capteur est importante meilleures sont ses performances. Il est aussi important de noter que la sensibilité d'un capteur ayant une courbe d'étalonnage linéaire est constante dans l'étendue de mesure considérée.

L'incertitude sur les concentrations en ammoniac générées dans la chambre a été déterminée au chapitre 3 et estimée à ± 5 ppm. Cette incertitude additionnée à celle de l'amplitude du signal donne une incertitude sur la sensibilité de ± 0,00005 ppm^{-1}.

❖ Paramètre $t_{r\text{-capteur}}$

$t_{r\text{-capteur}}$ correspond au temps de réponse du capteur, il est calculé en prenant en compte le temps de renouvellement de la chambre d'exposition et le temps auquel on observe une évolution de la résistance en présence d'ammoniac.

Le temps où on observe une évolution de la résistance en présence d'ammoniac est déduit en traçant la dérivée de $R/R_0 = f(t)$, il correspond au temps où un changement de pente est observé, il est noté t_{pente}.

Le temps de réponse du capteur est ensuite calculé en déduisant de t_{pente}, le temps de renouvellement de la chambre d'exposition, suivant l'équation :

$$t_{r\text{-}capteur} = t_{pente} - 42 \text{ s}$$

Ainsi des capteurs peuvent avoir un temps de réponse négatif s'ils commencent à réagir avec l'ammoniac pendant le temps de renouvellement de la chambre. Tous les capteurs ayant un temps de réponse nul ou négatif ($t_{r\text{-}capteur} \leq 0$) sont considérés comme des capteurs ayant un temps de réponse instantané.

Plus un capteur a un temps de réponse court, plus il sera considéré comme performant.

L'incertitude sur le temps de réponse est estimée à ± 10 s.

❖ Bilan

L'ensemble des paramètres utilisés qui permettent l'évaluation des performances des capteurs, est présenté sur la Figure 15. Dans le cas de l'exemple, le temps d'exposition en ammoniac est de 3 min.

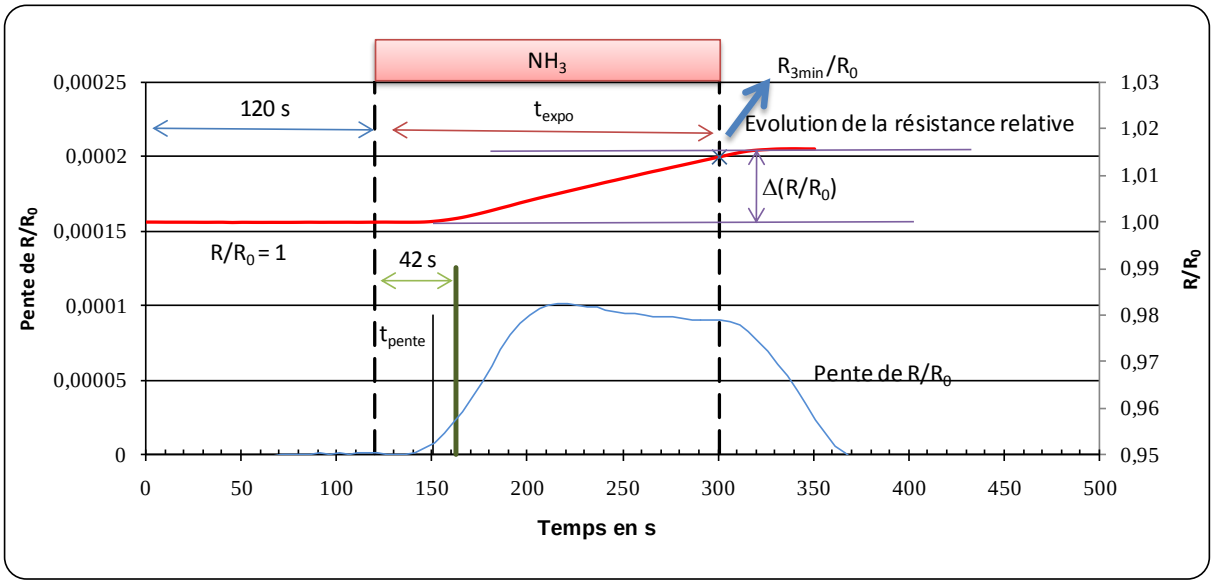


Figure 15 : Bilan d'étude des performances d'un capteur avec l'étude de $(R/R_0) = f(t)$

Conclusion

La mise en place d'un système expérimental et d'un protocole de fabrication des capteurs est décrite dans la première partie de ce chapitre.

Le dispositif expérimental permet de générer des atmosphères à température, humidité relative et teneur en ammoniac contrôlées. Les teneurs en ammoniac dans la chambre d'exposition ont été vérifiées par inter-comparaison entre les teneurs en ammoniac calculées d'après les débits générés dans la chambre et les teneurs obtenues suivant une méthode d'analyse par prélèvement de l'air dans cette même chambre d'exposition.

Ainsi, les capteurs fabriqués sont étudiés selon le protocole décrit dans la deuxième partie de ce chapitre (cf. Figure 15, p.104). Les premiers essais effectués sur des capteurs à base de polyaniline sont positifs. En effet, les dispositifs répondent de façon significative à une pollution en ammoniac. L'évaluation des performances de ces capteurs se fait par détermination de l'amplitude de la variation de la résistance relative, de la sensibilité et du temps de réponse en présence d'ammoniac. L'ensemble des paramètres est présentés.

Dans la suite du manuscrit est présentée une analyse approfondie des différents capteurs réalisés à partir de l'ensemble des composites synthétisées. Cette analyse va permettre de montrer l'influence du dopant de la Pani et du pourcentage massique de Pani dans la formulation de la couche sensible pour déterminer le dispositif répondant au mieux au cahier des charges.

Références bibliographiques

[1] A. Pennequin, Développement et qualification de méthodes d'échantillonnage passif pour mesurer les composites organiques volatils dans l'air intérieur, Thèse, Chimie atmosphérique, Université des sciences et technologie de Lille (2005)

[2] INRS, *Prélèvement et dosage de l'ammoniac par piégeage spécifique,* Fiche 013 (2004)

[3] A.L. Kukla, Y.M. Shirshov, et S.A. Piletsky, *Ammonia sensors based on sensitive polyaniline films,* Sensors and Actuators B: Chemical 37 (1996) p.135-140

[4] P.P. Sengupta et B. Adhikari, *Influence of polymerization condition on the electrical conductivity and gas sensing properties of polyaniline,* Materials Science et Engineering: A 459 (2007) p.278-285

[5] G.K. Prasad, T.P. Radhakrishnan, D.S. Kumar, et M.G. Krishna, *Ammonia sensing characteristics of thin film based on polyelectrolyte templated polyaniline,* Sensors and Actuators B: Chemical 106 (2005) p.626-631

[6] V.V. Chabukswar, S. Pethkar, et A.A. Athawale, *Acrylic acid doped polyaniline as an ammonia sensor,* Sensors and Actuators B: Chemical 77 (2001) p.657-663

[7] S. Koul, R. Chandra, et S.K. Dhawan, *Conducting polyaniline composite: a reusable sensor material for aqueous ammonia,* Sensors and Actuators B: Chemical 75 (2001) p.151-159

[8] S.K. Dhawan, D. Kumar, M.K. Ram, S. Chetra, et D.C. Trivedi, *Application of conducting polyaniline as sensor material for ammonia,* Sensors and Actuators B: Chemical 40 (1997) p.99-103

[9] H. Bai, Q. Chen, C. Li, C. Lu, et G. Shi, *Electrosynthesis of polypyrrole/sulfonated polyaniline composite films et their applications for ammonia gas sensing,* Polymer 48 (2007) p.4015-4020

[10] D.S. Sutar, N. Padma, D.K. Aswal, S.K. Deshpete, S.K. Gupta, et J.V. Yakhmi, *Preparation of nanofibrous polyaniline films and their application as ammonia gas sensor,* Sensors and Actuators B: Chemical 118 (2007) p.286-292

[11] F. Loffredo, G. Burrasca, L. Quercia, et D. Della Sala, *Gas Sensor Devices Obtained by Ink-jet Printing of Polyaniline Suspensions,* Journal of Applied Polymer Science 247 (2007) p.357-363

[12] A. Airoudj, D. Debarnot, B. Beche, et F. Poncin-Epaillard, *A new evanescent wave ammonia sensor based on polyaniline composite,* Talanta 76 (2008) p.314-319

CHAPITRE 4 : Capteurs : Test, calibration et évaluation des performances

Sommaire du Chapitre 4

CHAPITRE 4 : Capteurs : Test, calibration et évaluation des performances..... 109

Sommaire du Chapitre 4 111

PARTIE 1 : Etudes des différents capteurs..... 113

A- Introduction 113

B- Rappels sur les capteurs étudiés et le protocole de mesure 113

a- Rappels sur les capteurs étudiés 113

b- Rappels sur le protocole d'exposition 114

c- Interprétation des résultats 114

❖ L'amplitude du signal..... 114

❖ La sensibilité 115

❖ Le temps de réponse du capteur 115

C- Etude des capteurs à base de composite contenant la Pani dopée HCl 116

1. Influence du taux de Pani dans le composite sur la réponse du capteur 116

2. Etude des capteurs fabriqués à base de 10 wt% de Pani dopée HCl 119

a- Influence de la teneur en ammoniac – courbe d'étalonnage 119

b- Expositions répétées en ammoniac 122

c- Durée de vie du capteur 125

3. Bilan et Conclusion..... 125

D- Etude des capteurs à base de composites contenant la Pani dopée H_3PO_4 126

1. Influence du taux de Pani dans le composite 126

a- Etude des capteurs à base de 20 wt% de Pani dopée H_3PO_4..... 126

❖ Premières constatations..... 126

❖ Exposition en ammoniac 129

❖ Influence de la teneur en ammoniac..... 130

b- Les capteurs à base de 10 wt% de Pani dopée H_3PO_4 131

2. Etude des capteurs à base de 10 wt% de Pani dopée H_3PO_4 132

a- Influence de la teneur en ammoniac – courbe d'étalonnage 132

b- Expositions répétées en ammoniac 134

3. Bilan et Conclusion..... 137

E- Etude des capteurs constitués des composites contenant la Pani dopée H_2SO_4 ... 138

F- Bilan des différents capteurs et Conclusion 138

PARTIE 2 : Etude des grandeurs d'influence 141

A- Etude de l'évolution de la résistance en fonction de la température et de l'humidité relative sans ammoniac 141
B- Etude de l'évolution de la résistance en fonction de la température et de l'humidité relative en présence d'ammoniac..... 143
1. Influence de l'humidité relative sur la réponse du capteur en présence de NH_3 143
2. Influence de la température sur la réponse du capteur en présence de NH_3..... 145
C- Conclusion 146

Conclusion..... 147

- Bilan sur les composites à base de Pani dopée HCl 147
- Bilan sur les composites à base de Pani dopée H_3PO_4 147
- Bilan sur les composites à base de Pani dopée H_2SO_4 148
- Perspectives pour les capteurs à base de 10 wt% de Pani dopée HCl 148

Références bibliographiques..... 151

PARTIE 1 : Etudes des différents capteurs

A- Introduction

Des études récentes (2000-2008) montrent que le comportement de la polyaniline (Pani) en présence d'ammoniac (NH_3) est fonction de son mode de synthèse, des conditions d'utilisation, du dopant, du solvant et bien entendu du polymère (matrice) associé à la Pani [1-5]. Il est donc nécessaire de tester l'ensemble des composites synthétisés et présentés dans le chapitre 2, pour déterminer la formulation la plus adaptée à notre application, selon les critères en termes de sensibilité, temps de réponse et réversibilité.

C'est cette étude qui est présentée dans la première partie de ce chapitre après un bref rappel du protocole des expositions des capteurs.

B- Rappels sur les capteurs étudiés et le protocole de mesure

a- Rappels sur les capteurs étudiés

Il est important de rappeler qu'en vue d'une industrialisation. Il a été choisi de s'orienter vers une synthèse à bas coût, réalisée en un minimum d'étapes dans des conditions douces soucieuses de l'environnement (pas d'acide, ni de solvant organique) (cf. Chap. 2/Partie 2). La synthèse de particules sphériques composites en milieu dispersé aqueux a ainsi été optimisée pour obtenir des particules cœur-écorce ayant un cœur mou (poly(acrylate de butyle) – PBuA, à basse température de transition vitreuse) recouvert d'une écorce de Pani conductrice. La mise en œuvre de la dispersion est simple et permet d'obtenir des films par simple évaporation de l'eau (cf. chap.3/Partie 3). Les films ainsi réalisés servent de couches sensibles aux capteurs chimiques en faisant intervenir le processus de dopage-dédopage de la Pani (variation de la résistance).

Dans ce chapitre les capteurs seront identifiés par les formulations des composites qui constituent leurs couches sensibles. Un capteur ayant x wt% de Pani dopée HA correspond donc au capteur dont la couche sensible est constituée du composite ayant x wt% de Pani dopée avec l'acide HA et (100-x) wt% de PBuA. Dans notre étude HA peut être HCl, H_2SO_4 ou H_3PO_4.

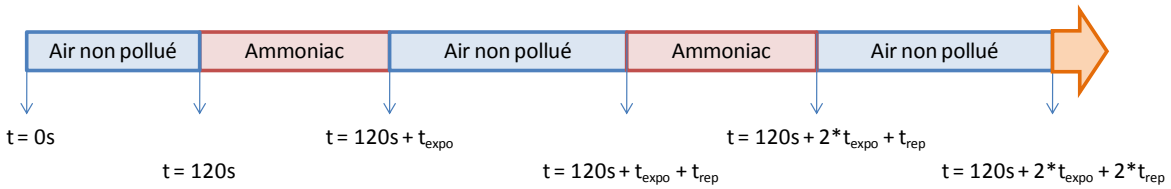
b- Rappels sur le protocole d'exposition

Afin de comparer les capteurs entre eux et de les classer en fonction de leurs performances. Un protocole de mesure a été défini et suivi tout au long de notre étude.

Dès lors que le capteur est en chambre d'exposition, la résistance R est continuellement mesurée et enregistrée à des intervalles réguliers de 5 s.

Dans un premier temps, le capteur est exposé sous air non pollué à température et taux d'humidité contrôlés pendant 120 s pour déterminer la résistance de référence R_0 du capteur. Puis l'évolution de la résistance du capteur est enregistrée lorsque ce dernier est soumis pendant un temps d'exposition noté t_{expo} soit de 3, de 10 ou de 30 min à une pollution en ammoniac fixe et de concentration notée $[NH_3]$ comprise entre 10 et 150 ppm.

Lorsque le capteur est soumis à des pollutions répétées, un temps de repos (t_{rep}) entre chaque exposition est défini. Le protocole est schématisé comme ci-dessous :



c- Interprétation des résultats

L'évaluation des performances des capteurs est possible en traçant R/R_0 en fonction du temps. Différentes valeurs représentatives de ces performances sont également déterminées :

- L'amplitude du signal

Le rapport de la résistance R_t (résistance mesurée au temps t) et R_0 (moyenne des résistances enregistrées entre 0 et 120 s) soit le paramètre R_t/R_0 indique l'amplitude du signal après un temps d'exposition à l'ammoniac de (t – 120) s.

Plus un capteur a une amplitude de signal élevée, plus il sera considéré comme performant.

L'incertitude sur l'amplitude du signal est liée à l'incertitude sur la mesure de la résistance et a été déterminée au chapitre 3 à ± 0,000025.

Pour l'analyse des amplitudes de variation de la résistance relative dans les cycles d'exposition, le paramètre Δ(R/R0) est utilisé. Il se calcule suivant l'équation :

$$\Delta(R/R_0) = \frac{R_{t2}}{R_0} - \frac{R_{t1}}{R_0}$$

Avec $\frac{R_{t1}}{R_0}$ correspondant à l'amplitude au temps t_1

$\frac{R_{t2}}{R_0}$ correspondant à l'amplitude au temps t_2

$t_2 - t_1$ correspondant soit au temps de repos soit au temps d'exposition

L'incertitude sur ce paramètre est évaluée à ± 0,00005.

- La sensibilité

La sensibilité du capteur est notée S_t et dépend du temps d'exposition et de la teneur en ammoniac. Elle s'exprime en ppm^{-1} et se calcule suivant l'équation :

$$S_t = \frac{\frac{R_t}{R_0} - 1}{[NH_3]}$$

Avec R_t/R_0 représentant l'amplitude du signal et $[NH_3]$ représentant la concentration en ppm d'ammoniac dans la chambre d'exposition.

Plus la sensibilité du capteur est importante meilleures en sont ses performances. Il est aussi important de noter que la sensibilité d'un capteur ayant une courbe d'étalonnage linéaire est constante dans l'étendue de mesure considérée.

L'incertitude sur la sensibilité de ± 0,00005 ppm^{-1} a été déterminée au chapitre 3.

- Le temps de réponse du capteur

Le temps de réponse du capteur ($_{tr}$-capteur) est défini en déduisant de t_{pente} (Changement de pente de R/R_0), le temps de renouvellement de la chambre d'exposition, suivant l'équation :

$$t_{r\text{-capteur}} = t_{pente} - 42 \text{ s}$$

Les capteurs ayant un temps de réponse inférieur à 0 répondent déjà pendant le renouvellement de l'air dans la chambre. Tous les capteurs ayant un temps de réponse nul ou

négatif ($t_{r\text{-capteur}} \leq 0$) sont considérés comme des capteurs ayant un temps de réponse instantané.

Plus un capteur a un temps de réponse court, plus il sera considéré comme performant.

L'incertitude sur le temps de réponse est estimée à ± 10 s.

L'ensemble des paramètres d'évaluation des performances des capteurs et des incertitudes associées est regroupé dans le Tableau 1.

Paramètre	R	R_t/R_0	$\Delta(R/R_0)$	S_t	$t_{r\text{-capteur}}$
Incertitude	± 6,5 Ω	± 0,000025	± 0,00005	± 0,00005 ppm^{-1}	± 10 s

Tableau 1: Ensemble des incertitudes des paramètres d'évaluation des capteurs

C- Etude des capteurs à base de composite contenant la Pani dopée HCl

1. Influence du taux de Pani dans le composite sur la réponse du capteur

Pour cette étude, les capteurs fabriqués avec les composites à base de 7, 10, 15 et 20 wt% de Pani dopée HCl sont exposés pendant 30 min à une atmosphère contenant 100 ppm de NH_3. Les conditions expérimentales sont fixées à 25 °C pour la température et à 50 rh% pour l'humidité relative.

La Figure 1 représente l'évolution de la résistance relative (R/R_0) en fonction du temps.

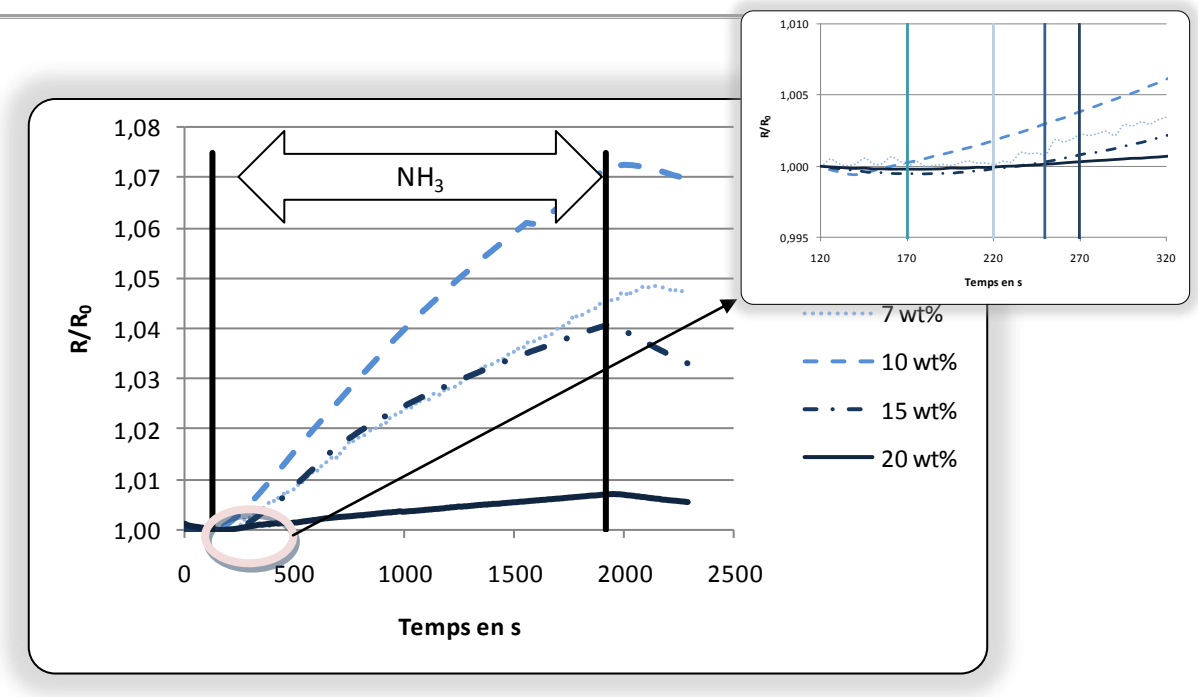
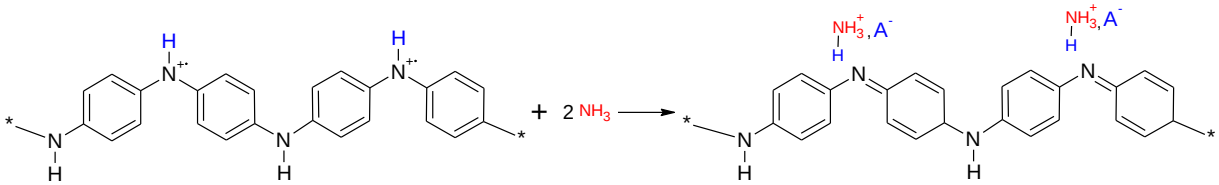


Figure 1 : Influence de la teneur en wt% de Pani dans les composites - Pani dopée HCl - exposés 30 min à 100 ppm en NH_3

Il est intéressant, dans un premier temps, de revenir sur le profil d'évolution de la résistance lors des expositions en ammoniac. Lorsque le capteur est exposé à l'ammoniac, la résistance de la couche sensible augmente car la polyaniline est dédopée selon la réaction acido basique suivante :



Le Tableau 2 regroupe l'ensemble des paramètres qui évaluent les performances des différents capteurs, ainsi que les valeurs de conductivités mesurées pour les composites de même formulation par la méthode de Van der Pauw.

Il est important de noter que les mesures de résistance à température ambiante et 50 rh% sont en accord avec les valeurs de conductivité. Rappelons ici que la conductance est inversement proportionnelle à la résistance et que la conductivité et la résistivité sont liées à la conductance et à la résistance par un facteur de géométrie (dépendant de la forme du matériau) ; ce qui implique que l'augmentation de la conductivité engendre une élévation de la conductance et une diminution de la résistance.

L'étude de ce tableau est facilitée par l'utilisation d'un jeu de couleur, plus la case est foncée meilleur est le paramètre d'évaluation du capteur.

		7 wt%	10 wt%	15 wt%	20 wt%
σ	$S.m^{-1}$	0,1	10	20	70
$R_0 \pm 6,5$	Ohm	187579	3680	1152	927
R_{30min}/R_0		1,047	1,073	1,039	1,007
S_{30min}	ppm^{-1}	0,0005	0,0010	0,0005	0,0001
$t_{r\text{-}capteur}$	s	60	0*	90	110

Tableau 2 : Récapitulatif des performances des capteurs à base de Pani dopée HCl après une exposition de 30 min à 100 ppm (*$t_{r\text{-}capteur} = t_{pente} - 42$ s si $t_{r\text{-}capteur} \leq 0$, le capteur a un temps de réponse considéré comme instantané)

Son analyse permet d'établir un classement des capteurs, selon le temps de réponse et la sensibilité (le nom du capteur est déterminé par la masse de Pani contenue dans le composite utilisé pour sa fabrication) :

- Selon le temps de réponse des capteurs : 10 wt% > 7 wt% > 15 wt% > 20 wt%
- Selon la sensibilité : 10 wt% > 15 wt% > 7 wt% < 20 wt%

Cette étude montre que le taux de Pani contenu dans le composite influence les performances des capteurs. Cependant, il est intéressant de constater que les performances des capteurs ne sont pas directement proportionnelles aux taux de Pani dans la couche sensible. En effet, le composite à 10 wt% de Pani a les meilleures performances, dues à un temps de réponse que l'on considère dans nos conditions comme instantané (≤ 0 s) et une amplitude du signal après 30 min d'exposition ammoniac supérieure aux autres capteurs. C'est pourquoi des études plus approfondies ont été réalisées sur les capteurs fabriqués avec le composite ayant 10 wt% de Pani dopée HCl.

Dans la littérature, il a déjà été constaté à plusieurs reprises que le taux de Pani influence la réponse des composites en présence d'ammoniac et que ces deux facteurs ne sont pas proportionnels [1, 6]. Néanmoins, ce phénomène n'a encore pu être expliqué.

2. Etude des capteurs fabriqués à base de 10 wt% de Pani dopée HCl

a- Influence de la teneur en ammoniac – courbe d'étalonnage

Pour démontrer la faisabilité des capteurs d'ammoniac, la proportionnalité de la réponse du matériau à la teneur en ammoniac dans l'atmosphère doit être vérifiée. Pour réaliser cette étude, le capteur est soumis à des teneurs comprises entre 10 et 150 ppm en NH_3. On mesure l'évolution de la résistance et on trace (R/R_0) en fonction du temps (Figure 2).

Sans interprétation complémentaire, l'évolution de la Figure 2 montre déjà que l'évolution de la résistance dépend de la teneur en ammoniac.

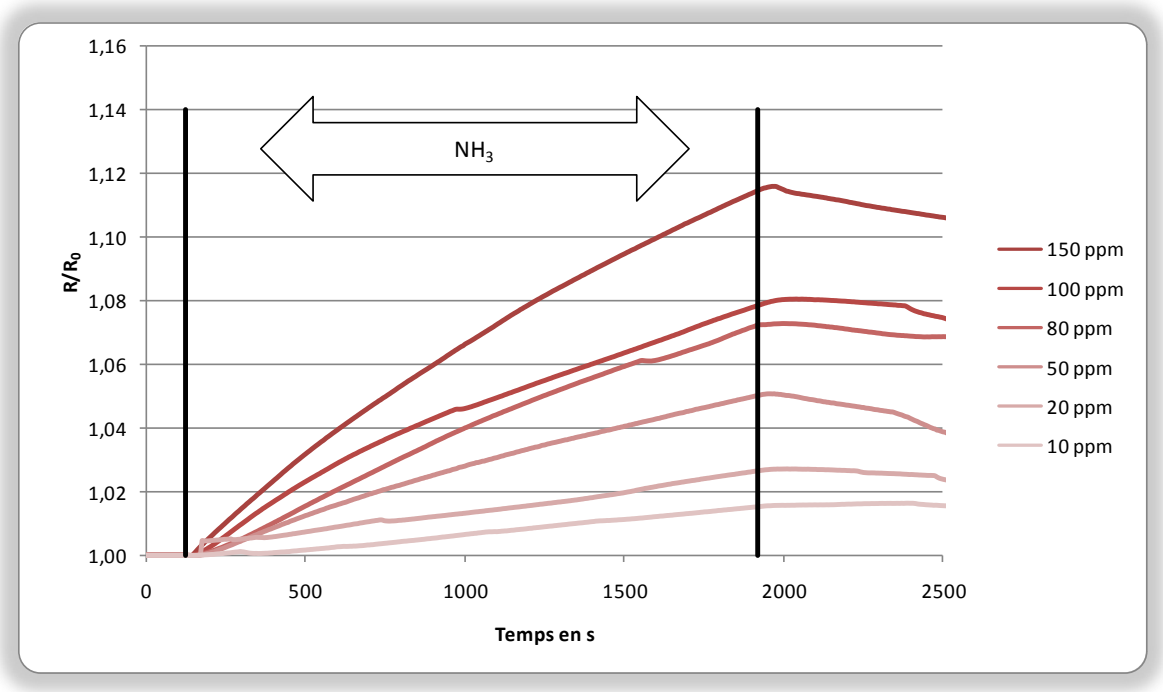


Figure 2 : Expositions de 30 min à différentes teneurs en ammoniac du capteur à base du composite 10wt% de Pani dopée HCl

Les performances du capteur en fonction de la teneur en ammoniac sont regroupées dans le Tableau 3.

		10ppm	20ppm	50ppm	80ppm	100ppm	150ppm
R_0 ±6,5	Ohm	3308	3419	3402	3680	3470	3728
R_{30min}/R_0		1,016	1,027	1,051	1,080	1,072	1,116
S_{30min}	ppm-1	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
tr-capteur	s	240	220	40	20	0*	<0*

Tableau 3 : Récapitulatif des performances du capteur à base de Pani 10wt% dopée HCl après des expositions de 30min à différentes [NH_3] (*$t_{r\text{-capteur}} = t_{pente} - 42$ s si $t_{r\text{-capteur}} \leq 0$, le capteur a un temps de réponse considéré comme instantané)

Différents points peuvent être soulignés à l'étude de ces performances :

- L'amplitude du signal après 30 min d'exposition en ammoniac (R_{30min}/R_0) augmente avec la teneur en ammoniac
- La sensibilité à 30 min d'exposition peut être considérée comme constante dans l'étendue de mesure allant de 10 à 150 ppm
- Le temps de réponse du capteur ($t_{r\text{-capteur}}$) diminue avec la teneur en ammoniac

Ces mesures montrent que ces capteurs répondent déjà aux critères pré-requis. Ils sont sensibles en pouvant détecter des pollutions dont les concentrations correspondent aux valeurs d'exposition en milieu professionnel (20 ppm pour la valeur d'exposition à court terme).

Le temps de réponse augmente aux faibles pollutions. Il est de 4 min pour une détection de 10 ppm. Néanmoins, ce temps de réponse est toujours plus faible que les temps de réponse rapportés dans la littérature pour des capteurs ayant un système similaire (basé sur la variation de la résistance ou de la conductance d'un composite contenant de la Pani).

En effet, une étude très récente de 2008 montre que le temps de réponse d'un capteur ayant pour couche sensible un composite constitué de Pani et de polychlorure de vinyle (PVC) est au minimum 5 min [3].

Une autre étude qui date de 2005 [6] montre un temps de réponse de plus de 6 min pour la détection de 10 ppm avec un capteur ayant pour couche sensible un composite de Pani et de poly(4-styrène-sulfonate-co-maléique acide) (PSSM).

Afin de rendre compte de l'étalonnage du capteur, on reporte $R_{30min}/R_0 = f([NH_3])$ sur la Figure 3.

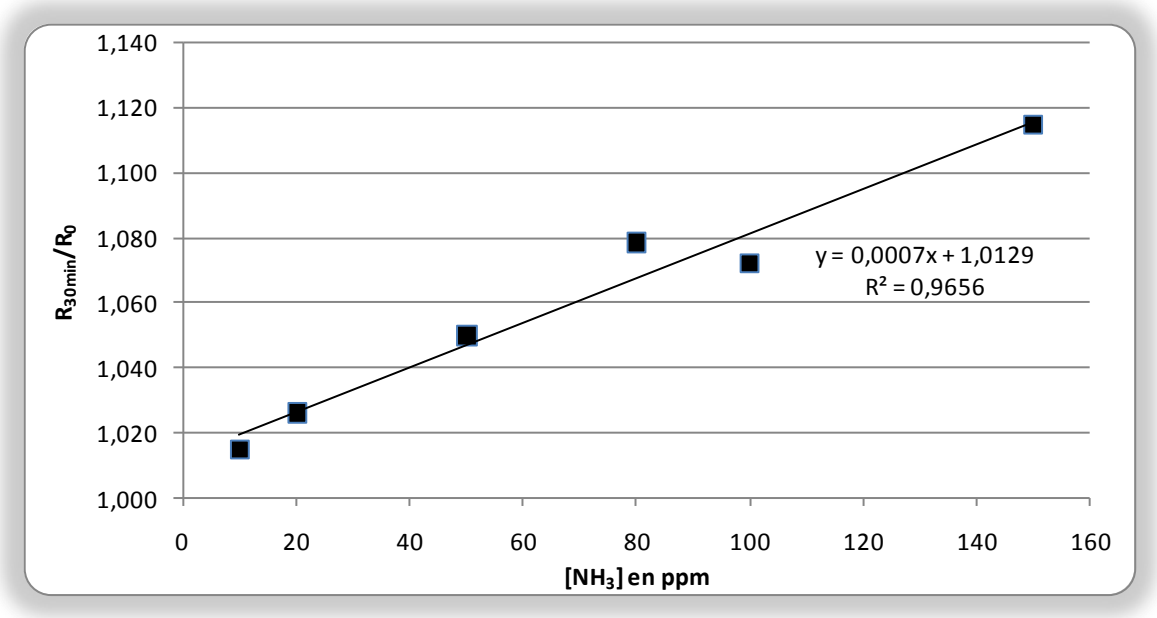


Figure 3 : Courbe d'étalonnage du capteur à base du composite 10wt% de Pani dopée HCl - R_{30min}/R_0 = f ([NH3])

L'évolution de R_{30min}/R_0 = f ([NH_3]) suit une régression linéaire. Ceci permet de confirmer que ces capteurs, sans développement complémentaire (sans amplification du signal, sans filtre) sont capables de détecter une pollution en ammoniac et d'informer sur sa concentration.

Ce résultat est déjà en soit très prometteur. En effet, l'ensemble des composites à base de Pani déjà testé dans la littérature pour une application dans la détection de l'ammoniac, ne montre pas forcément une courbe d'étalonnage linéaire. Des études [1] avec un composite ayant de la Pani dopée DiOHP dans une matrice de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) montrent une réponse suivant une loi exponentielle dans une étendue de mesure allant de 10 à 500 ppm.

La sensibilité constante et la linéarité du signal mesuré en fonction du mesurande démontrent la faisabilité d'un capteur d'ammoniac basé sur le composite 10 wt% de Pani dopée HCl. Ce dispositif ne fait pas que donner une information sur la présence d'une pollution à l'ammoniac, il informe en temps réel et sur site de la gravité de la situation et a une sensibilité constante dans l'étendue de mesure considérée (10 - 150 ppm).

b- Expositions répétées en ammoniac

Pour réaliser cette étude, le capteur est soumis à des cycles d'expositions (3 min en ammoniac pour 10 min de temps de repos sous renouvellement d'air non pollué). L'analyse de ces cycles va permettre de déterminer la perte ou le gain de performance après chaque exposition ainsi que la réversibilité de la réponse du capteur.

Le capteur à base de 10 wt% de Pani dopée HCl a ainsi été exposé à 8 pollutions successives en ammoniac (100 ppm). La résistance de la couche sensible a été enregistrée sur toute la période.

Les résultats sont présentés sur la Figure 4 avec la variation de R/R_0 et de sa dérivée. Pour une meilleure lisibilité, les $\Delta(R/R_0)$ correspondant aux différences d'amplitudes pour chaque exposition et après chaque temps de repos, sont calculées et reportées sur la Figure 5.

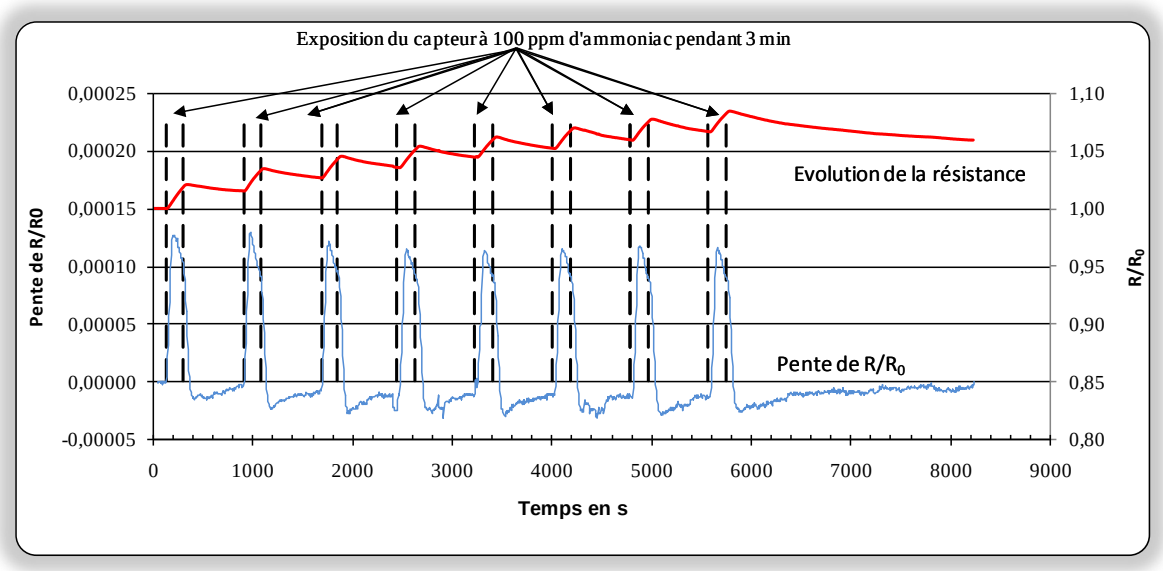


Figure 4 : Cycle d'exposition du capteur à base de 10 wt% de Pani dopée HCl où t_{rep} = 10 min, t_{expo}= 3 min et $[NH_3]$ = 100 ppm

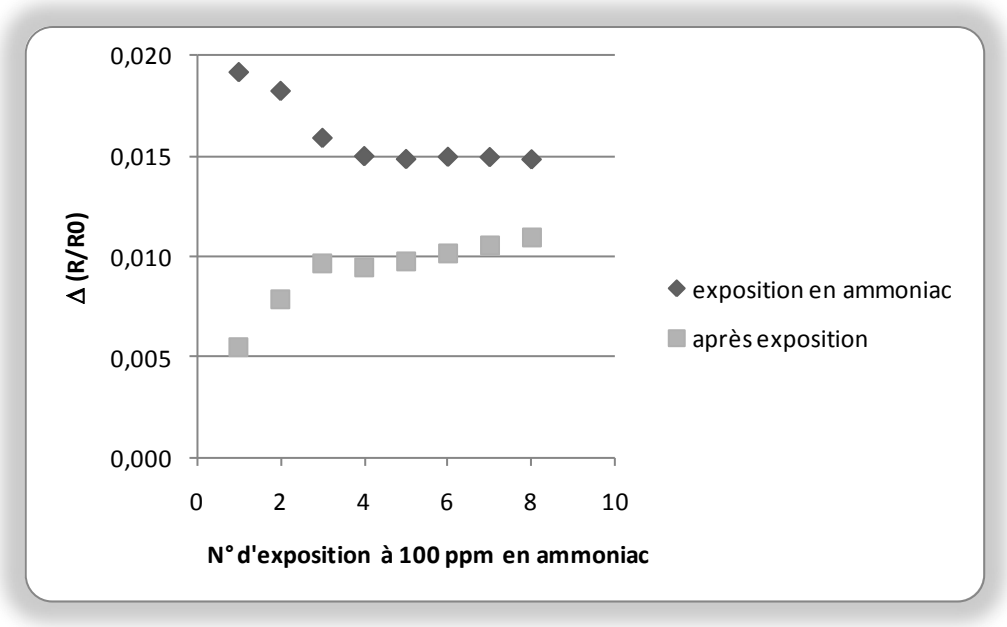


Figure 5 : Analyse des différentes expositions du capteur à base de 10 wt% de Pani dopée HCl où t_{rep} = 10 min, t_{expo}= 3 min et [NH_3] = 100 ppm

L'analyse de ces figures permet de relever les points suivants quant aux performances du capteur :

Le premier et le plus important est la capacité du capteur à détecter des pollutions successives. En effet, la couche sensible a réagi à chacune des expositions. De plus, il est fort intéressant de constater que ces détections successives sont possibles même si la résistance du capteur n'a pas retrouvé son niveau initial (R_0) entre deux pollutions. Ceci peut s'expliquer par le fait que les sites réactifs de la couche sensible (les sites dopés) sont en concentration suffisante pour détecter des taux de pollution importants.

La courbe bleue de la Figure 4 qui représente la dérivée de (R/R_0) = f(t) confirme que le temps de réponse est quasi-instantané pour des teneures d'au moins 100 ppm. Les ruptures de pente concordent avec les changements d'état de l'air d'exposition (état pollué et non pollué).

Il est important de comparer les amplitudes de réponse sous exposition polluée en ammoniac et sous air non pollué ($\Delta(R/R_0)$). Ces amplitudes quasi constantes en exposition après la troisième exposition démontrent la possibilité de dosage des teneurs même pour des expositions successives à des temps très courts.

L'évolution de la résistance relative en présence d'ammoniac est largement supérieure à l'évolution de retour sous air non pollué (une fois l'ammoniac éliminé de l'atmosphère d'exposition). Rappelons ici que l'amplitude en présence d'ammoniac est calculée pour un temps d'exposition de 3 min alors que celle en présence d'air non pollué pour un temps de repos de 10 min. Cette différence a déjà été constatée dans la littérature [6, 7] et lors de nos premiers essais (cf. Chap.3/Partie2) et s'explique par le fait qu'au moment de la reprotonation de la Pani, il y a un relargage d'ammoniac pouvant réagir à nouveau avec les sites redopés de la Pani et ralentissant la reprotonation de la Pani. La réaction entre la Pani et l'ammoniac est schématisée sur la Figure 6.

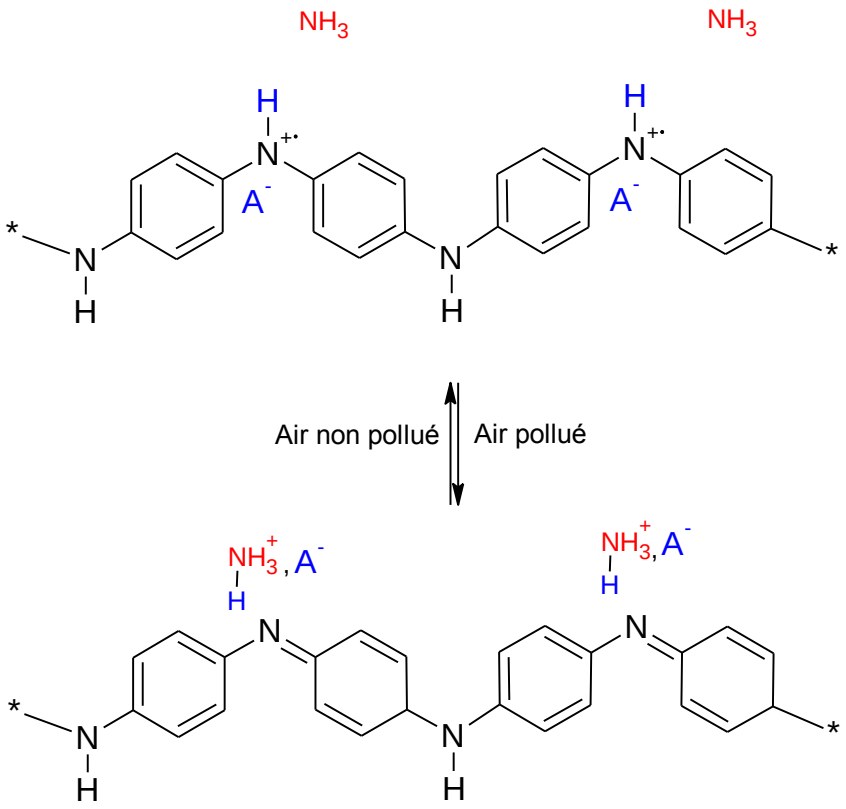


Figure 6 : Schéma de la réaction réversible entre la Pani et l'ammoniac

La résistance de ce capteur laissé sous air non pollué a été remesurée le lendemain des essais. On constate qu'elle est revenue à son niveau initial avant toute exposition soit R_0. Ceci confirme la réversibilité de la réponse des capteurs.

c- Durée de vie du capteur

La durée de vie des capteurs est liée à celle de la couche sensible. L'étude du vieillissement de cette couche à été réalisée et présenté dans le chap. 2/Partie 2. Elle confirme une grande stabilité des propriétés à long terme.

De plus, des études réalisées montrent que les couches sensibles fabriquées 2 ans avant d'être testées en tant que capteurs réagissent toujours aussi bien en présence d'ammoniac.

3. Bilan et Conclusion

L'analyse des capteurs à base de Pani dopée HCl a permis de démontrer l'influence de la teneur en Pani sur la variation de la résistance des capteurs en présence d'ammoniac et la faisabilité d'un capteur d'ammoniac avec une étendue de mesure allant de 0 à 150 ppm. En effet, l'établissement d'une courbe d'étalonnage et la sensibilité constante en fonction de la teneur en ammoniac, additionnés à la stabilité des propriétés physiques des composites ont suffi à démontrer la faisabilité d'un capteur tout polymère à base des composites 10 wt% de Pani dopée HCl.

Cette étude a aussi illustré la réversibilité sans aucune intervention extérieure de ces capteurs, la réaction est spontanément réversible quand le capteur n'est plus soumis à une atmosphère contenant de l'ammoniac. Cette particularité est un atout majeur dans l'évaluation des performances d'un capteur. Cette étude a fait l'objet d'une publication [8].

A ce stade de notre étude, un premier bilan sur les performances du capteur à base 10 wt% de Pani dopée HCl peut être établi :

- Les amplitudes de réponse sont proportionnelles à la teneur en ammoniac
- La sensibilité du capteur est constante dans l'étendue de mesure considérée (10 à 150 ppm)
- Le temps de réponse est proportionnel à la teneur en ammoniac et ne dépasse pas 4 min.
- La réversibilité spontanée de la réponse du capteur est établie

L'ensemble des performances du capteur à base de 10 wt% de Pani dopée HCl est présenté dans le Tableau 4.

EM (Etendue de mesure)	0 - 150 ppm
Conditions d'utilisation	25 °C et 50 rh% en atmosphère contrôlée
Temps de réponse	instantané
Réutilisable sans maintenance	oui
Sensibilité	0,0010 ppm^{-1}
Réversibilité	oui
Résolution	± 10 ppm
Durée de vie	> 2 ans

Tableau 4: Premier bilan des caractéristiques du capteur à base de 10 wt% de Pani dopée HCl

Pour la suite des travaux, les capteurs à base de Pani dopée H_3PO_4 vont être testés dans les mêmes conditions que ceux à base de Pani dopée HCl. Ainsi, il sera possible d'étudier l'effet du dopant de la Pani sur les propriétés de détection de l'ammoniac.

D- Etude des capteurs à base de composites contenant la Pani dopée H_3PO_4

De précédentes études rapportent que l'utilisation de l'acide phosphorique (H_3PO_4) comme dopant amène à la Pani une meilleure stabilité thermique.

1. Influence du taux de Pani dans le composite

a- Etude des capteurs à base de 20 wt% de Pani dopée H_3PO_4

❖ Premières constatations

Au moment de l'établissement de la valeur de R_0, il a été constaté que la résistance du capteur fabriqué avec le composite ayant 20 wt% de Pani varie en fonction du temps de façon périodique, comme le montre la Figure 7.

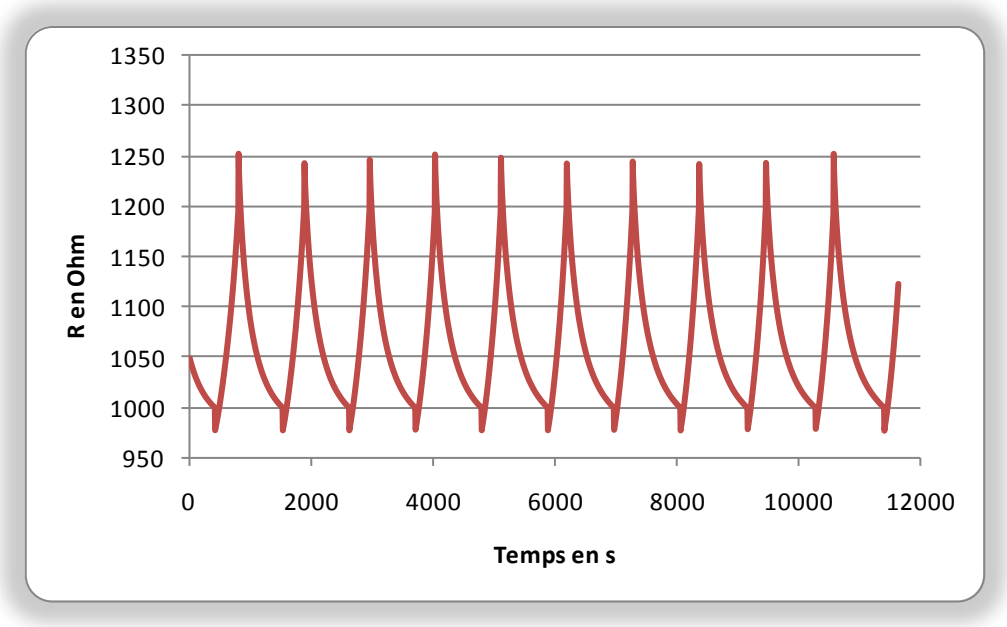


Figure 7 : Evolution de la résistance du capteur ayant 20 wt% de Pani dopée H_3PO_4 dans la chambre d'exposition sans ammoniac

Cette variation a une amplitude plus importante que celle engendrée par la présence d'ammoniac dans le cas de l'étude précédente des capteurs à base de Pani dopée HCl. Elle ne peut donc pas être assimilée à un bruit de fond.

Il nous a donc semblé nécessaire de mieux comprendre les phénomènes pouvant expliquer le comportement de ces composites sous air à température ambiante et humidité relative fixée à 50 rh%.

Dans un premier temps, il apparait évident que ce comportement est lié à la nature du dopant. Etant donné que hors mis le dopant, la nature du matériau est identique à celui ayant 20 wt% de Pani dopée HCl qui présente une résistance constante.

Le point de départ de notre réflexion est basé sur les différents pKa des composés mis jeu et la présence de dioxyde de carbone dans l'air de la chambre d'exposition :

- La polyaniline est caractérisée par deux pKa (5,5 et 2,5) comme reporté dans la littérature [9].
- L'ammoniac est une base présentant un pKa de 9,2
- L'acide phosphorique (triacide) qui a été choisi comme dopant possède 3 pKa de 12,3 ; 7,2 et 2,1.
- Le dioxyde de carbone possède un pKa de 6,4

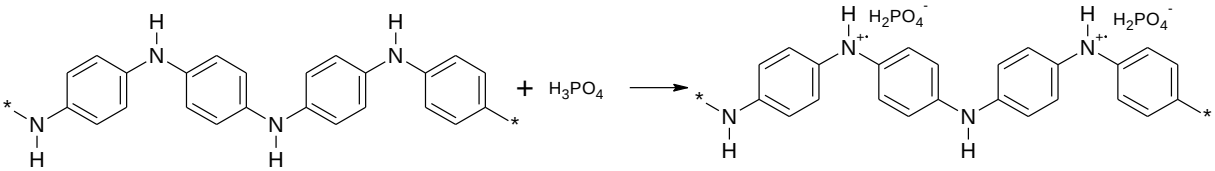
Les couples acido-basiques de l'ensemble des composés sont reportés sur une même échelle de pKa pour une meilleure vision d'ensemble :

Acide	Base	pKa
H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	2,1
Pani,H^+	Pani	2,5 /5,
CO_2	HCO_3^-	6,3
$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	7,2
NH_4^+	NH_3	9,2
HCO_3^-	CO_3^{2-}	10,3
HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	12,3

Figure 8 : Echelle des pKa des espèces mises en jeu

En considérant les propriétés de chacun des composés, il est possible de dire que :

- La Pani est principalement dopée par $H_2PO_4^-$:



Équation 1

- Le couple CO_2/HCO_3^- est en réaction équilibrée avec le couple $HPO_4^{2-}/H_2PO_4^-$, la différence de leur pKa étant voisine de 1 :

$$CO_2, H_2O + HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H_2PO_4^- + HCO_3^-$$

Équation 2

- Le CO_2 réagit totalement avec PO_4^{2-} :

$$CO_2, H_2O + PO_4^{3-} \longrightarrow HPO_4^{2-} + HCO_3^-$$

Équation 3

En présence de CO_2, il n'y a donc pas de PO_4^{3-} (cf. Équation 3). Seules les espèces HPO_4^{2-} et $H_2PO_4^-$ sont présentes (cf. Équation 2).

La polyaniline est principalement dopée par $H_2PO_4^-$.

Le dioxyde de carbone présent est en réaction équilibrée avec le dopant de la polyaniline. Ce phénomène peut être à l'origine des oscillations observées dans le cas des capteurs ayant pour couche sensible un composite à base de Pani dopée H_3PO_4.

❖ Exposition en ammoniac

Ce capteur a ensuite été exposé à l'ammoniac. La Figure 9 montre qu'après une première exposition de 3h 20 min à 100 ppm la résistance du capteur se stabilise.

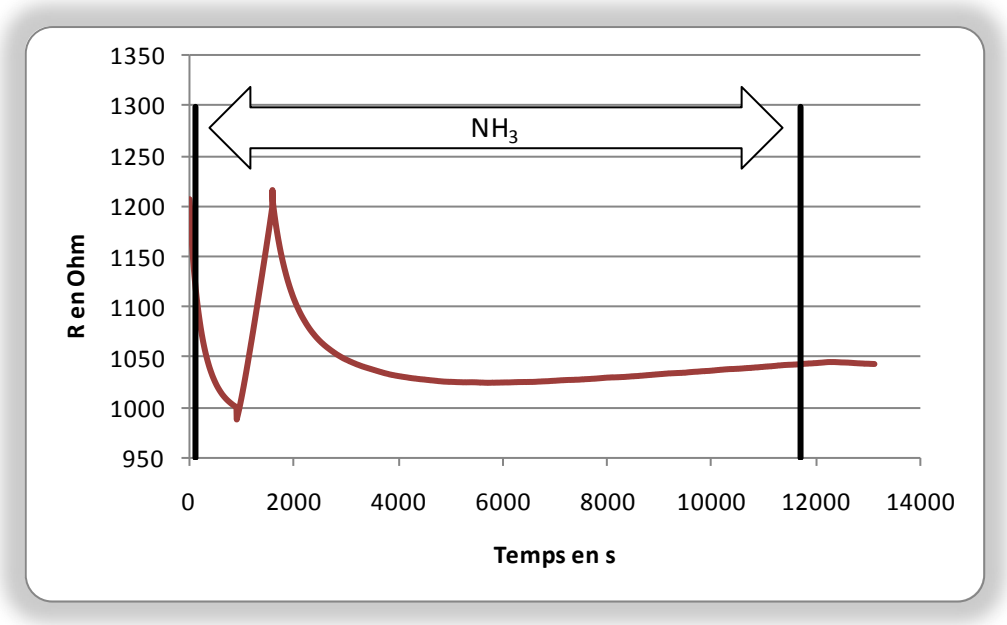


Figure 9 : Prétraitement en ammoniac ([NH_3] = 100 ppm) du capteur ayant 20 wt% de Pani dopée H_3PO_4

Il est important de noter que la concentration en dioxyde de carbone dans la chambre d'exposition, de l'ordre de 40 ppm, est très inférieure à celle des conditions réelles dans l'atmosphère (plus de 700 ppm). Au moment de l'exposition, l'ammoniac, dans ce domaine de concentration, peut ainsi agir comme un « purificateur d'air » en éliminant toute présence de CO_2 selon l'équation suivante :

$$CO_2, H_2O + NH_3 \longrightarrow NH_4^+ + HCO_3^-$$

Équation 4

Le dioxyde de carbone éliminé, la réaction équilibrée décrite plus haut (Équation 2) n'existe plus et de ce fait le phénomène d'oscillation du capteur disparaît.

Le système se stabilise et on peut mesurer une résistance stable du composite à base de Pani dopée H_3PO_4.

Même s'il est évident que le développement des capteurs est fortement compromis du fait de leurs possibles sensibilités au CO_2, il nous a semblé nécessaire de poursuivre cette étude en exposant les capteurs à différentes concentrations en ammoniac. Compte-tenu de la particularité de ces dispositifs, la chambre et les capteurs ont été pré-conditionnés en présence d'ammoniac. Pendant ce pré-conditionnement, la résistance du capteur se stabilise et le protocole classique (cf. p.114) peut être mis en œuvre.

- Influence de la teneur en ammoniac

Le capteur a été soumis à des teneurs en ammoniac allant de 10 à 150 ppm. Les résultats de ces expositions sont présentés sur la Figure 10 et analysés dans le Tableau 5.

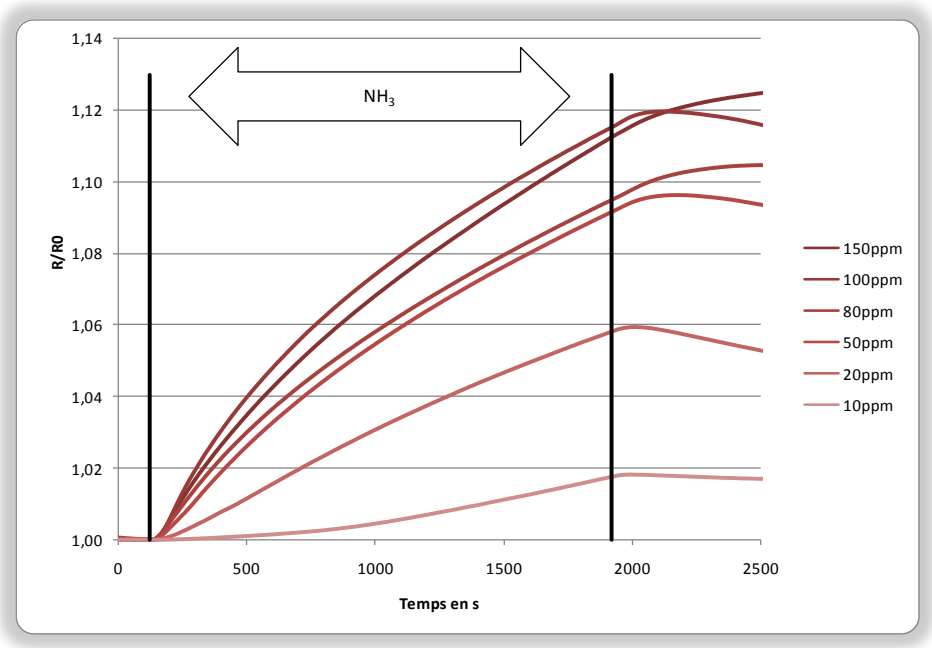


Figure 10 : Exposition de 30 min à différentes teneurs en ammoniac du capteur à base du composite 20wt% de Pani dopée H_3PO_4

		10ppm	20ppm	50ppm	80ppm	100ppm	150ppm
R0 ±6,5	Ohm	1183	1201	1234	1311	1164	1343
R_{30min}/R_0		1,017	1,058	1,092	1,095	1,115	1,112
S_{30min}	ppm^{-1}	0,0020	0,0030	0,0020	0,0010	0,0010	0,0005
$t_{r\text{-}capteur}$	s	98	0*	<0*	<0*	<0*	<0*

Tableau 5 : Récapitulatif des performances du capteur à base de Pani 20wt% dopée H_3P0_4 après des expositions de 30min à différentes [NH_3] (*$t_{r\text{-}capteur} = t_{pente} - 42$ s si $t_{r\text{-}capteur} \leq 0$, le capteur a un temps de réponse considéré comme instantané)

Contrairement à l'étude faite sur les capteurs de Pani dopée HCl, il est difficile ici de mettre en évidence un comportement de la réponse cohérent. Ni les temps de réponse, ni les amplitudes de réponse ne sont proportionnels au taux de pollution présent dans la chambre. De plus, la sensibilité est loin d'être constante dans l'étendue de mesure étudiée. Ces dispositifs ne sont pas adaptés pour rendre compte du niveau de pollution. Néanmoins, ils pourront être développés comme détecteur de fuite : leur temps de réponse reste court et l'amplitude de réponse suffisante même pour les faibles concentrations en ammoniac.

b- Les capteurs à base de 10 wt% de Pani dopée H_3PO_4

Pour les capteurs fabriqués avec le composite ayant 10 wt% de Pani dopée H_3PO_4, le comportement de la résistance est stable avant exposition en ammoniac comme pour les capteurs fabriqués avec les composites ayant de la Pani dopée HCl. Les raisons pour lesquelles le dioxyde de carbone ne semble pas interagir avec la couche sensible ne sont pas encore élucidée à ce jour. Néanmoins, un effet de concentration peut être proposé. En effet, l'atténuation des oscillations avait déjà été observée dans le cas de l'étude des capteurs à base de 15 wt% de Pani dopée H_3PO_4, la concentration du dopant dans la couche sensible est ici encore diminuée, et le dioxyde de carbone n'est présent que dans des petites proportions dans la chambre d'exposition aux alentours de 40 ppm.

Les expériences suivantes sur le capteur à base de 10 wt% de Pani dopée H_3PO_4 ont donc été faites selon le protocole d'exposition classique.

2. Etude des capteurs à base de 10 wt% de Pani dopée H_3PO_4

a- Influence de la teneur en ammoniac – courbe d'étalonnage

De la même façon que pour l'étude du capteur à base de 10 wt% de Pani dopée HCl, le capteur est soumis à différentes expositions successives de 30 min en ammoniac à des teneurs allant de 10 à 150 ppm. Les résultats sont présentés sur la Figure 11 et les performances reportées dans le Tableau 6.

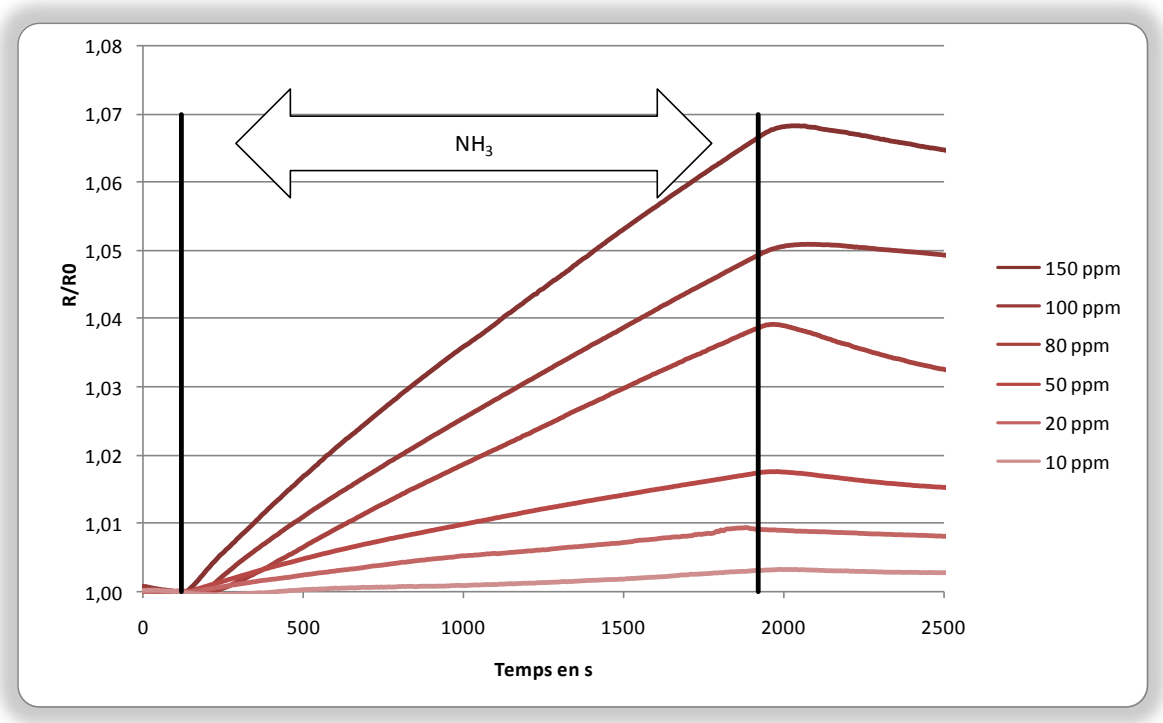


Figure 11 : Exposition de 30 min à différentes teneurs en ammoniac du capteur à base du composite 10wt% de Pani dopée H_3PO_4

		10ppm	20ppm	50ppm	80ppm	100ppm	150ppm
R0 ±6,5	Ohm	2660	2664	2672	2790	2857	2836
R_{30min}/R_0		1,003	1,009	1,017	1,039	1,049	1,066
S_{30min}	ppm-1	0,0003	0,0005	0,0003	0,0005	0,0005	0,0004
tr-capteur	s	240	20	<0*	50	30	<0*

Tableau 6 : Récapitulatif des performances du capteur à base de Pani 10wt% dopée H_3P0_4 après des expositions de 30min à différentes [NH_3] (*$t_{r\text{-}capteur} = t_{pente} - 42$ s si $t_{r\text{-}capteur} \leq 0$, le capteur a un temps de réponse considéré comme instantané)

Différents points peuvent être soulignés à l'étude de ces performances :

- L'amplitude du signal après 30 min d'exposition en ammoniac (R_{30min}/R_0) augmente avec la teneur en ammoniac
- La sensibilité à 30 min d'exposition peut être considérée comme constante dans l'étendue de mesure allant de 10 à 150 ppm
- Le temps de réponse du capteur ($t_{r\text{-}capteur}$) est court pour toutes les mesures à des teneurs supérieures à 20 ppm

Ces mesures montrent que ces capteurs répondent aux critères pré-requis au même titre que les capteurs à base de 10 wt% de Pani dopée HCl. Ils sont sensibles aux pollutions dont les concentrations correspondent aux valeurs d'exposition en milieu professionnel (20 ppm pour la valeur d'exposition à court terme).

Le temps de réponse est faible. Il est de maximum 4 min pour une détection de 10 ppm, ce qui correspond au même temps de réponse que les capteurs à base de 10 wt% de Pani dopée HCl.

Afin de rendre compte de l'étalonnage du capteur, on reporte $R_{30min}/R_0 = f([NH_3])$ sur la Figure 12.

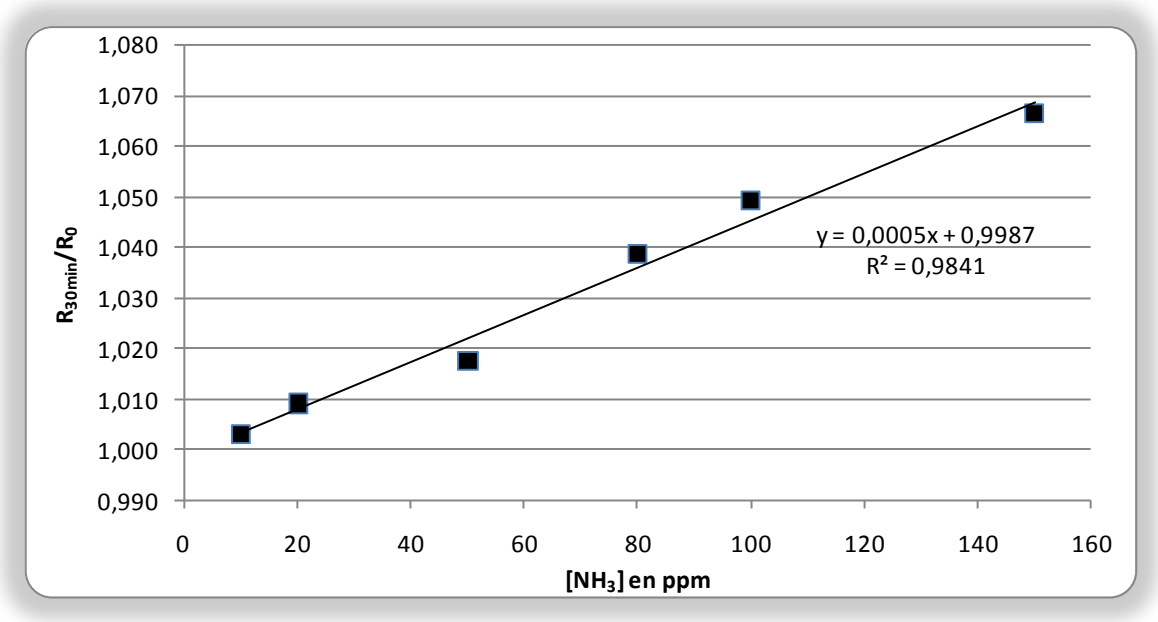


Figure 12 : courbe d'étalonnage du capteur à base du composite 10wt% de Pani dopée H_3P0_4 - $R_{30min}/R_0 = f([NH3])$

L'évolution de $R_{30min}/R_0 = f([NH_3])$ suit une régression linéaire, ceci permet de confirmer que ces capteurs, sans développement complémentaire (sans amplification du signal, sans filtre) sont capables de détecter une pollution en ammoniac et d'informer sur sa concentration.

Ce résultat est identique à celui du capteur à base de 10 wt% de Pani dopée HCl :

La sensibilité constante et la linéarité du signal mesuré en fonction du mesurande démontre la faisabilité d'un capteur d'ammoniac basé sur le composite 10 wt% de Pani dopée H_3PO_4. Ce dispositif ne se cantonne pas à donner une information sur la présence d'une pollution en ammoniac. Il informe en temps réel et sur site de la gravité de la situation avec une sensibilité constante dans l'étendue de mesure considérée (10 - 150 ppm).

Cette étude prouve la faisabilité de capteurs d'ammoniac ayant comme couche sensible un composite de PBuA et de 10 wt% de Pani dopée H_3PO_4.

Néanmoins, les performances de ces capteurs restent en deçà de celles observées précédemment avec la Pani dopée HCl. En effet, les amplitudes de réponse et la sensibilité sont plus faibles.

b- Expositions répétées en ammoniac

Pour réaliser cette étude, le capteur est soumis à des cycles d'expositions (3 min en ammoniac pour 10 min de temps de repos sous renouvellement d'air non pollué). L'analyse de ces cycles va permettre de déterminer la perte ou le gain de performance après chaque exposition ainsi que la réversibilité de la réponse du capteur.

Le capteur à base de 10 wt% de Pani dopée HCl a ainsi été exposé à 8 pollutions successives en ammoniac (100 ppm), la résistance de la couche sensible a été enregistrée sur toute la période.

Les résultats sont présentés sur la Figure 13 avec la variation de R/R_0 et de sa dérivée.

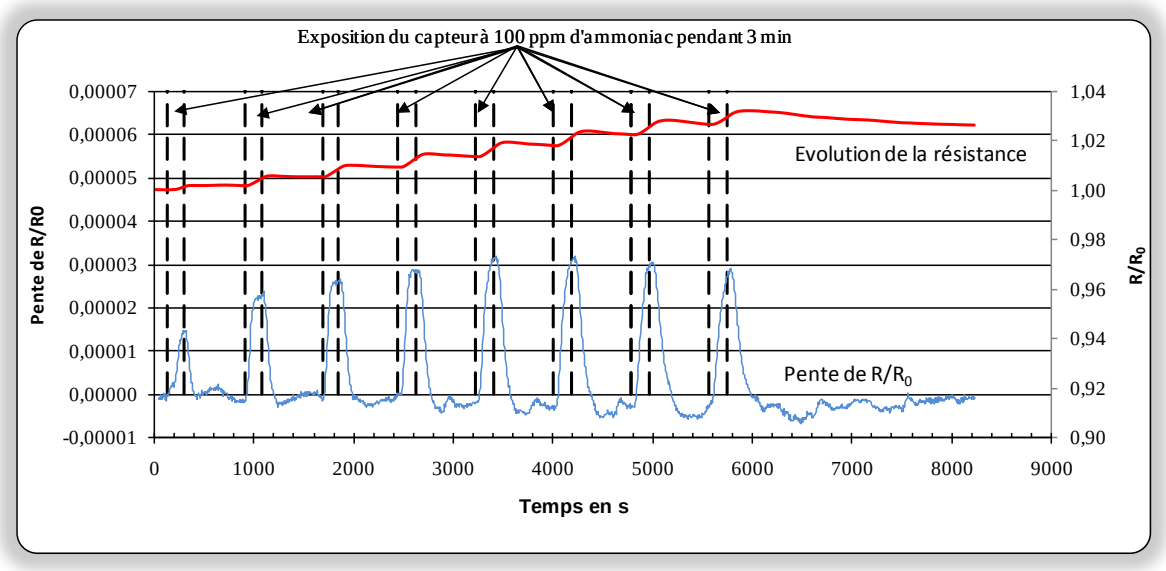


Figure 13 : Cycle d'exposition du capteur à base de 10 wt% de Pani dopée H_3PO_4 où t_{rep} = 10 min, t_{expo}= 3 min et [NH_3] = 100 ppm

Pour une meilleure lisibilité, les $\Delta(R/R_0)$ correspondant aux différences d'amplitudes pour chaque exposition et après chaque temps de repos, sont calculées et reportées sur la Figure 14.

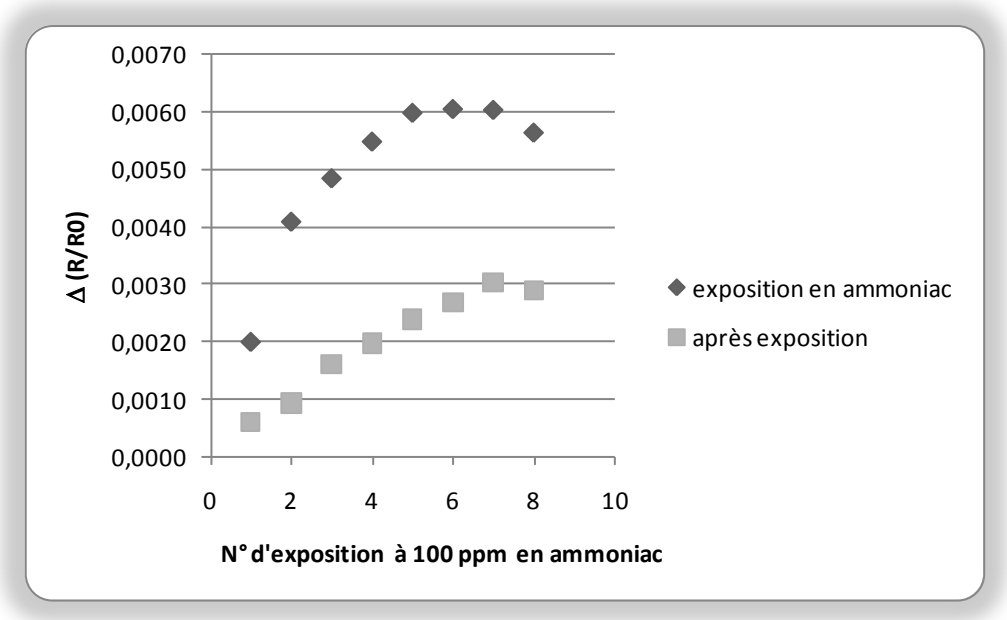


Figure 14 : Analyse des différentes expositions du capteur à base de 10 wt% de Pani dopée H_3PO_4 où t_{rep} = 10 min, t_{expo}= 3 min et [NH_3] = 100 ppm

L'analyse de ces figures permet de relever les points suivants quant aux performances du capteur :

De la même façon que le capteur à base de 10 wt% de Pani dopée HCl, ce capteur est capable de détecter des pollutions successives. En effet, la couche sensible a réagi à chacune des expositions. Il est, de plus, fort intéressant de constater que ces détections successives sont possibles même si la résistance du capteur n'a pas retrouvé son niveau initial (R_0) entre deux pollutions.

La courbe bleue de la Figure 13 qui représente la dérivée de $(R/R_0) = f(t)$ confirme que le temps de réponse est quasi-instantané. Les ruptures de pente concordent avec les changements d'état de l'air d'exposition (état pollué et non pollué). Néanmoins, contrairement au capteur à base de 10 wt% de Pani dopée HCl, ce temps de réponse augmente avec le nombre d'expositions (décalage de plus en plus important entre la rupture de pente et la mise en présence d'ammoniac).

Il est important de comparer les amplitudes de réponse sous exposition polluée en ammoniac et sous air non pollué ($\Delta(R/R_0)$). L'évolution de la résistance relative en présence d'ammoniac est largement supérieure à l'évolution de retour sous air non pollué (une fois l'ammoniac éliminé de l'atmosphère d'exposition). Rappelons ici que l'amplitude en présence d'ammoniac est calculée pour un temps d'exposition de 3 min alors que celle en présence d'air non pollué l'est pour un temps de repos de 10 min. Cette différence a déjà été constatée dans l'étude du capteur à base de 10 wt% de Pani et s'explique par le fait qu'au moment de la reprotonation de la Pani, il y a un relargage d'ammoniac pouvant réagir à nouveau avec les sites redopés de la Pani et ralentissant la reprotonation de la Pani. La réaction entre la Pani et l'ammoniac est schématisée sur la Figure 6 de la p.124.

Néanmoins, la variation des amplitudes avec le nombre d'expositions montre une amplitude de réponse maximum à la 6ème exposition. Il est difficile dans ce cas de doser l'ammoniac. Pour des expositions trop rapprochées, les fuites d'ammoniac peuvent être détectées mais pas dosées précisément.

La résistance de ce capteur laissé sous air non pollué a été remesurée le lendemain des essais et montre qu'elle est revenue à son niveau initial avant toute exposition soit R_0. Ceci confirme la réversibilité des capteurs.

Pour accélérer, le temps de retour à l'état initial des études ont montré la possibilité de régénérer le niveau initial de la résistance grâce à un traitement thermique [7]. En effet, une

augmentation de la température permet de libérer plus facilement la couche sensible des résidus de NH_4^+.

3. Bilan et Conclusion

L'analyse des capteurs à base de Pani dopée H_3PO_4 a permis de démontrer l'influence de la teneur en Pani sur la variation de la résistance des capteurs. Seule la couche sensible à base de 10 wt% de Pani présente les caractéristiques suffisantes pour la conception d'un capteur d'ammoniac, avec une résistance stable dans les conditions de l'étude.

L'établissement d'une courbe d'étalonnage et la sensibilité constante en fonction de la teneur en ammoniac, additionnés à la stabilité des propriétés physiques des composites ont suffisent à démontrer la faisabilité d'un capteur tout polymère à base des composites 10 wt% de Pani dopée H_3PO_4.

Cette étude a aussi illustré la réversibilité sans aucune intervention extérieure de ces capteurs. La réaction est spontanément réversible quand le capteur n'est plus soumis à une atmosphère contenant de l'ammoniac. Néanmoins, ces performances dans le cadre d'expositions répétées sont altérées par le nombre d'expositions.

A ce stade de notre étude, un premier bilan sur les performances du capteur à base 10 wt% de Pani dopée H_3PO_4 peut être établi :

- Les amplitudes de réponse sont proportionnelles à la teneur en ammoniac à conditions que le temps de repos entre ces expositions soit suffisant.
- La sensibilité du capteur est constante dans l'étendue de mesure considérée (10 à 150 ppm)
- Le temps de réponse est de maximum 4 min pour la détection de 10 ppm d'ammoniac. Dans le cas d'expositions répétées à court terme, ce temps de réponse augmente avec le nombre des expositions
- La réversibilité spontanée de la réponse du capteur est établie

L'ensemble des performances du capteur à base de 10 wt% de Pani dopée H_3PO_4 est présenté dans le Tableau 4.

EM (Etendue de mesure)	0 - 150 ppm
Conditions d'utilisation	25 °C et 50 rh% en atmosphère contrôlée
Temps de réponse	1 à 3 min
Réutilisable sans maintenance	après un temps de repos
Sensibilité	0,0004 ppm^{-1}
Réversibilité	oui
Résolution	± 10 ppm
Durée de vie	> 1 an (par rapport au premier capteur fabriqué)

Tableau 7 : Premier bilan des caractéristique du capteur à base de 10 wt% de Pani dopée H_3PO_4

E- Etude des capteurs constitués des composites contenant la Pani dopée H_2SO_4

Les mesures de résistance des trois capteurs réalisées à base des composites ayant 10, 15 et 20 wt% de Pani dopée H_2SO_4 montrent une instabilité. Les variations de résistance en présence d'ammoniac ne sont pas reproductibles. Il est nécessaire pour ces capteurs d'effectuer des analyses plus approfondies pour comprendre leur comportement en présence d'ammoniac.

H_2SO_4 est un diacide. Ses pKa sont de -3 pour le couple H_2SO_4/HSO_4^- et de 1,9 pour le couple HSO_4^-/SO_4^{2-}. Si on reprend l'échelle des pKa (cf. p128), il est clair que dans ce cas, on ne peut pas mettre en cause le rôle de CO_2.

Une étude bibliographique a été menée et aucune des études déjà réalisées ne permet d'expliquer le phénomène [10].

Dans le cadre de nos travaux, les formulations à base de Pani dopée H_2SO_4 pour la conception de capteurs d'ammoniac sont considérées comme non appropriées au même titre que le sont les formulations à bases de 15 et 20 wt% de Pani dopée H_3PO_4.

F- Bilan des différents capteurs et Conclusion

Sur les 10 formulations du composite testées, l'ensemble des formulations à base de Pani dopée HCl et le composite ayant 10 wt% de Pani dopée H_3PO_4 montrent de bonnes propriétés pour la réalisation de capteur d'ammoniac.

Des études approfondies ont été réalisées sur le capteur à base de 10 wt% de Pani dopée HCl montrant les meilleurs performances des capteurs à base de Pani dopée HCl et sur le capteur à base de 10 wt% de Pani dopée H_3PO_4.

Les capteurs sont utilisables plusieurs fois. Il est important de souligner que ces capteurs sont une rupture technologique. En effet, en plus d'être sensibles, réactifs en un temps court voire instantané, ils sont réversibles, réutilisables sans altération de leurs performances et ne nécessitent pas de réétalonnage après exposition en ammoniac, ni maintenance. La gamme d'utilisation est large de 10 à 150ppm et nous n'avons pas observé de saturation même pour les teneurs les plus élevées (150 ppm) et successives.

La mise en parallèle des caractéristiques de ces deux capteurs, présentée dans le Tableau 8, montre que le capteur à base du composite ayant 10 wt% de Pani dopée HCl a les meilleures performances. En effet, il est le plus simple d'utilisation (n'ayant pas besoin de temps de repos entre deux mesures), a le temps de réponse le plus court (répondant de manière instantanée dans notre protocole de mesure) et a la sensibilité la plus importante.

Capteur	à base du composite ayant 10 wt% Pani dopée HCl	à base du composite ayant 10 wt% Pani dopée H_3PO_4
EM (Etendue de mesure)	0 - 150 ppm	0 - 150 ppm
Conditions d'utilisation	25 °C et 50 rh% en atmosphère contrôlée	25 °C et 50 rh% en atmosphère contrôlée
Temps de réponse	instantanée	1 à 3 min
Réutilisable sans maintenance	oui	après un temps de repos
Sensibilité	0,0010 ppm^{-1}	0,0004 ppm^{-1}
Réversibilité	oui	oui
Résolution	± 10 ppm	± 10 ppm
Durée de vie	> 2 ans (par rapport au premier capteur fabriqué)	> 1 an (par rapport au premier capteur fabriqué)

Tableau 8: Bilan des caractéristiques des capteurs à base du composite ayant 10 wt% de Pani dopée HCl et de 10 wt% de Pani dopée H_3PO_4

Au vu de ces résultats, le capteur à base de 10 wt% de Pani dopée HCl est retenu comme étant le capteur le plus performant de l'ensemble des capteurs testés. La suite des caractérisations pour déterminer l'impact des grandeurs d'influence (température et humidité relative) se feront sur ce capteur.

PARTIE 2 : Etude des grandeurs d'influence

Les grandeurs d'influence sont des grandeurs physiques ou chimiques qui sont susceptibles d'affecter la réponse des capteurs. Compte-tenu des conditions d'exposition de nos capteurs, les grandeurs d'influence à étudier sont la température et l'humidité relative.

Dans notre cas, la protection des personnes est envisagée. Il est donc nécessaire d'étudier le comportement des capteurs à des températures et des humidités relatives correspondant à des atmosphères de travail. Les capteurs sont donc soumis à des températures comprises entre 10 et 30 °C et des humidités relatives allant de 20 à 80 rh%.

Cette étude a été réalisée sur les capteurs ayant 10 wt% de Pani dopée HCl, ces capteurs ayant montré les meilleures performances à 25 °C et 50 rh%.

Dans un premier temps, le capteur est exposé en atmosphère non pollué au moins 30 min à différentes températures et humidités relatives, l'évolution de la résistance relative est enregistrée. Puis, le même capteur est soumis à des expositions de 100 ppm en ammoniac pendant 3 et 10 min à différentes températures et humidités relatives. L'ensemble des résultats est analysé et comparé pour déterminer l'impact de ces deux grandeurs d'influence sur le capteur étudié.

A- Etude de l'évolution de la résistance en fonction de la température et de l'humidité relative sans ammoniac

La Figure 15 montre le comportement en température et humidité relative du capteur fabriqué avec le composite ayant 10 wt% de Pani dopée HCl. Ref est la résistance mesurée à une température de 25 °C et une humidité relative de 50 rh%, R/Ref représente donc la variation de la résistance par rapport à cette référence.

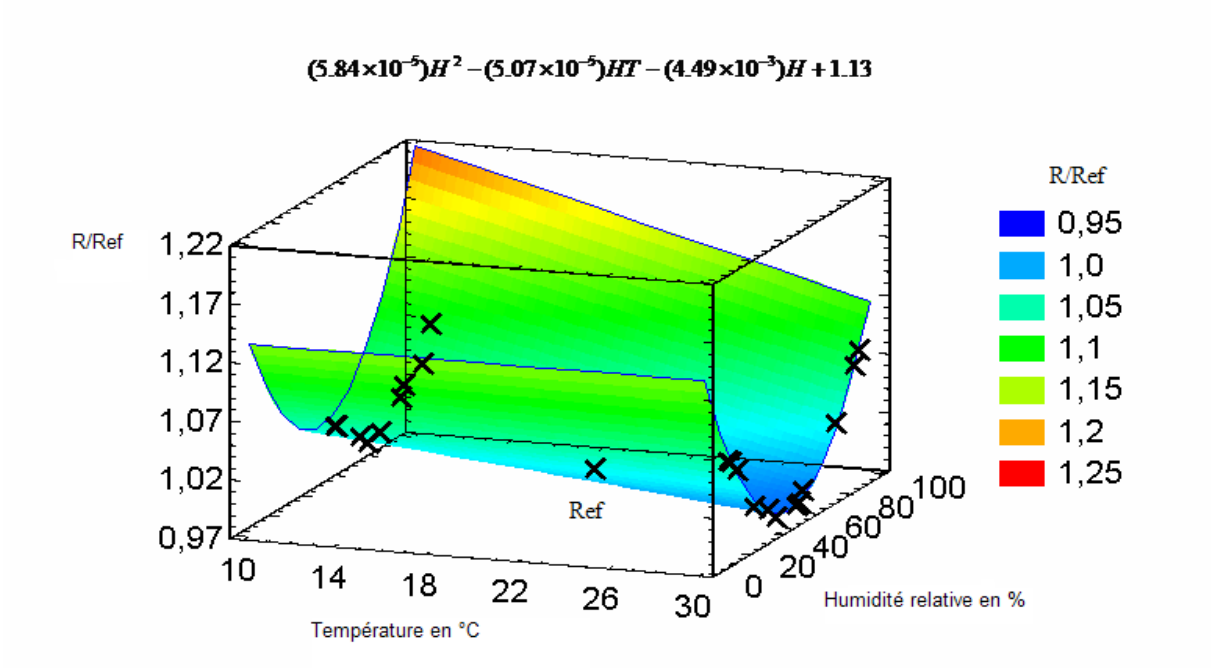


Figure 15 : Comportement en température et humidité relative du capteur ayant 10 wt% de Pani dopée HCl

Tout d'abord, il est intéressant d'observer que la température n'influe pas sur le capteur dans la gamme étudiée. En effet, à humidité relative fixe et température variable, R/Ref n'évolue pas. Ce résultat est en accord avec les résultats du chapitre 2 (stabilité de la conductivité des composites en fonction de la température).

En revanche, l'humidité est un facteur ayant une grande influence sur les caractéristiques de la couche sensible. L'analyse de la Figure 15 montre un comportement en « cuvette » de la résistance en fonction du taux d'humidité. La conductivité maximale qui correspond dans notre cas à la R/Ref minimum est atteinte à des taux d'humidité relative proche des 50 rh% pour l'ensemble des températures étudiées.

Il est possible d'expliquer ce comportement en « cuvette » en s'appuyant sur de précédentes études :

Le modèle « variable size metallic island » exposé par KAHOL [11] reposant sur le modèle de conduction par saut de ZUPPIROLI [12] et sur des phénomènes déjà observés par TAKA [13], peut expliquer l'augmentation de la conductivité entre 20 et 50 rh% qui se traduit dans notre cas, par la diminution de R/Ref. En effet, ce modèle propose une organisation du matériau en zones dopées qui correspondent à des zones fortement conductrices séparées par

des zones-non dopées dont l'étendue dépend de la quantité d'eau dans le matériau. La présence d'eau diminue la taille des zones non-dopées. L'augmentation de la conductivité est argumentée par l'augmentation des zones conductrices en présence d'humidité. En effet, dans le cas de nos composites, la polyaniline est dispersée dans une matrice très hydrophobe : le PBuA, les zones riches en polyaniline plus hydrophiles seront « solvatées ».

En ce qui concerne, la perte de conductivité qui se produit au-delà de 50 rh%, elle peut s'expliquer par deux phénomènes déjà décrits dans la littérature :

- (1) Une oxydation due à la diffusion de l'oxygène [14]
- (2) Une dé-protonation de la chaîne polymère

Dans notre cas, il semble difficile de retenir l'hypothèse d'une oxydation de la couche sensible. En effet, cette « dégradation » aurait aussi lieu à des humidités relatives plus faibles. En revanche, l'hypothèse de la dé-protonation de la Pani est tout à fait acceptable puisque la polyaniline est sensible au pH. Sous humidité relative élevée, l'eau en solvatant les chaînes de Pani agit comme un dé-dopant du fait de son pH généralement compris entre 6 et 7.

B- Etude de l'évolution de la résistance en fonction de la température et de l'humidité relative en présence d'ammoniac

Il est maintenant nécessaire de vérifier si le comportement du capteur en température et humidité relative influe sur la réponse de celui-ci également en présence d'ammoniac. C'est pourquoi, un même capteur à base du composite ayant 10 wt% de Pani dopée HCl a été soumis à des teneurs en ammoniac à différentes températures et humidités relatives.

1. Influence de l'humidité relative sur la réponse du capteur en présence de NH_3

Deux études ont été réalisées, la première (Figure 16) a été faite avec un temps d'exposition très court (3 min) et une teneur en ammoniac de 50 ppm et une seconde (Figure 17) avec un temps d'exposition de 10 min et une teneur en ammoniac de 100 ppm.

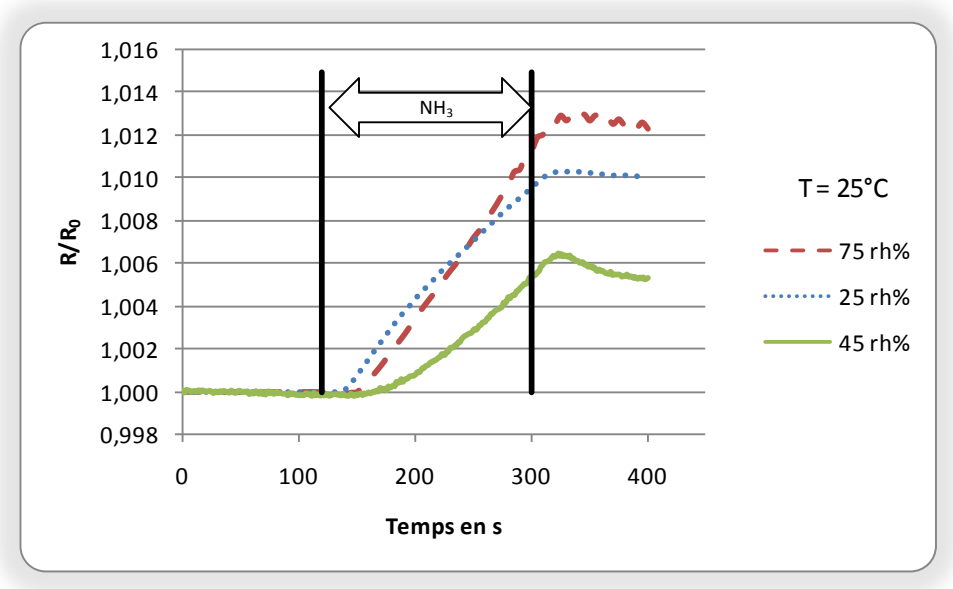


Figure 16 : Etude en température et humidité relative - exposition du capteur ayant 10 wt% de Pani dopée HCl à 50 ppm pendant 3 min à 25°C

Cette étude montre que la réponse du capteur pour un temps très court d'exposition à l'ammoniac a le même comportement que la résistance du capteur sans ammoniac en fonction de l'humidité relative. En effet, il est aussi observé un phénomène en cuvette avec un minima de la réponse du capteur pour des taux proches de 50 rh%.

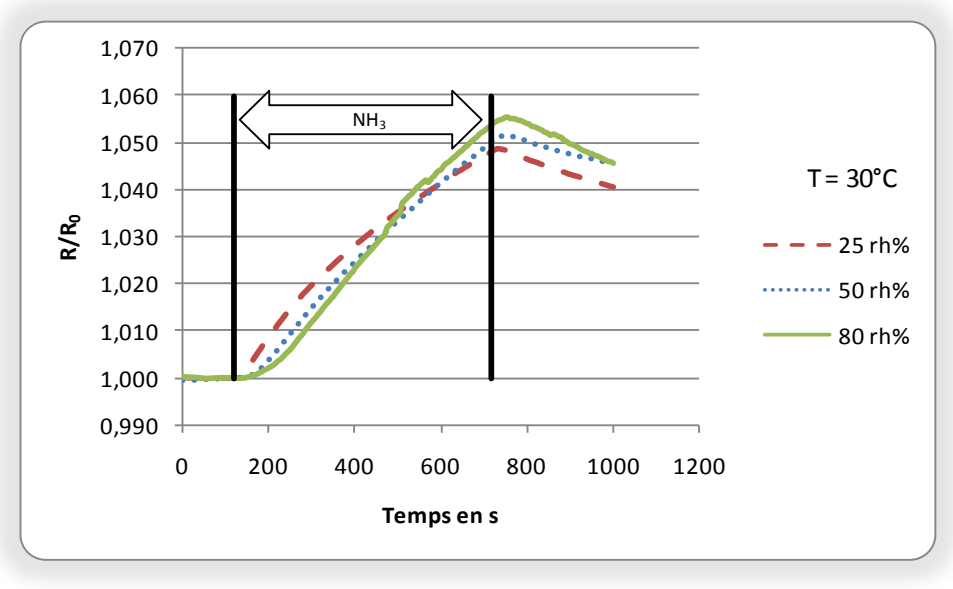


Figure 17 : Etude en température et humidité relative - exposition du capteur ayant 10 wt% de Pani dopée HCl à 100 ppm pendant 10 min à 30°C

Lorsqu'on étudie ce même capteur au même taux d'humidité relative mais exposé sur des temps plus longs, on observe une atténuation de l'influence de l'humidité.

Cette analyse montre que le capteur est capable de détecter la présence d'ammoniac quelles que soient les conditions en humidité relative après une exposition courte. Mais pour le dosage précis de cette teneur, le temps d'exposition doit être plus important (> 10 min).

2. Influence de la température sur la réponse du capteur en présence de NH_3

Il a été constaté que la température n'influait pas sur la résistance du capteur (Chap.4/Partie 1) et que ce résultat corroborait ceux obtenus précédemment sur la conductivité du matériau constituant le capteur (Chap.2/Partie 2). L'étude présentée sur la Figure 18 est en accord avec ces résultats. En effet, la température n'influe pas sur la réponse du capteur en présence d'ammoniac dans la gamme étudiée (de 10 à 30 °C).

Cette constatation est un atout majeur pour nos composite, ceci n'est pas le cas pour l'ensemble des composites à base de Pani. Si on reprend, par exemple, l'étude de l'université de Kiev [7] avec de la Pani dopée $HClO_4^-$, elle montre une variation de la réponse du capteur en ammoniac due à la variation de la température.

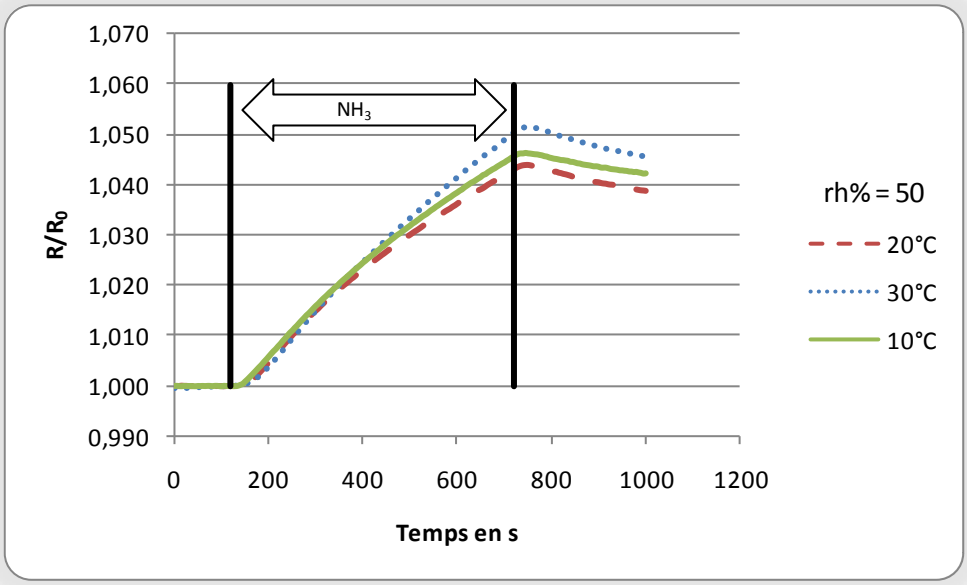


Figure 18 : Etude en température et humidité relative - exposition du capteur ayant 10 wt% de Pani dopée HCl à 100 ppm pendant 10 min à 50 rh%

C- Conclusion

La détermination de l'influence de la température et de l'humidité est primordiale dans le cas des capteurs, car ce sont les deux grandeurs d'influence les plus prépondérantes.

La caractérisation du capteur à base de 10 wt% de Pani en température et humidité relative correspondant à notre étude (de 10 à 30 °C et de 20 à 80 rh%) montre que ces performances ne sont pas altérées pour la détection de l'ammoniac.

Dans le cas des très faibles pollutions en ammoniac à des taux d'humidité relative élevés (conditions extrêmes dans cette étude), les fuites d'ammoniac sont détectées instantanément. Mais, pour que la réponse soit quantitative, le temps d'exposition doit être majoré afin de différencier la réponse, d'une part, due à l'influence de l'ammoniac, et d'autre part, due à celle de l'humidité relative.

La première partie de l'étude de l'influence de la température et de l'humidité a fait l'objet d'une publication [15].

Conclusion

Dans la partie 1, l'ensemble des formulations de la couche sensible a été testé. Les résultats montrent que le comportement des capteurs dans la chambre d'exposition dépend de la nature et du pourcentage massique de Pani contenu dans le composite.

❖ Bilan sur les composites à base de Pani dopée HCl

Nous avons démontré la faisabilité des capteurs ayant pour couche sensible des composites à base de polyaniline dopée HCl. Les meilleures performances ont été obtenues avec le composite contenant 10 wt% de Pani dopée HCl.

Ces dispositifs sont sensibles à des teneurs en ammoniac allant de 10 à 150 ppm. Leur réponse est proportionnelle aux taux de pollution (capteur étalonné). Ils sont réactifs avec des temps de réponse courts. Enfin, ils sont réversibles et utilisables plusieurs fois.

En effet, ces capteurs montrent des performances en accord avec celles du marché en termes de temps de réponse, de sensibilité, de résolution, de gamme d'étude et de conditions d'utilisations. Ces dispositifs ont montré leur capacité à doser l'ammoniac avec une étendue de mesure de 0 à 150 ppm à des températures allant de 10 à 30 °C et des humidités relatives comprises entre 20 et 80 rh%.

De plus, la nature de la couche sensible mise au point permet de lever le verrou technologique de la réversibilité. Cette caractéristique est un « plus » et permet de détecter de manière successive des fuites d'ammoniac sans intervention extérieure, ni réétalonnage, ce qui réduit de façon significative le prix de l'entretien des cellules de détection.

❖ Bilan sur les composites à base de Pani dopée H_3PO_4

Nous avons pu mettre en évidence l'influence du CO_2 sur les capteurs à bases de 15 et 20 wt% de Pani dopée H_3PO_4. Ainsi, il n'est pas possible d'envisager le développement de ces capteurs. En revanche, les capteurs à base de 10 wt% de Pani dopée H_3PO_4 ont donné des résultats très satisfaisants :

- Les amplitudes de réponse sont proportionnelles à la teneur en ammoniac à conditions que le temps de repos entre ces expositions soit suffisant.
- La sensibilité du capteur est constante dans l'étendue de mesure considérée (10 à 150 ppm)

- Le temps de réponse est de maximum 4 min pour la détection de 10 ppm d'ammoniac. Dans le cas d'expositions répétées à court terme, ce temps de réponse augmente avec le nombre des expositions
- La réversibilité spontanée de la réponse du capteur est établie

Néanmoins, ce capteur a montré des caractéristiques contraignantes pour notre application avec un temps et une amplitude de réponse qui dépendant du nombre d'expositions et du temps entre ces expositions. C'est pourquoi, il est pour l'instant considéré comme moins performant que le capteur à base de 10 wt% de Pani.

Il est toutefois possible d'envisager des études avec des capteurs ayant moins de Pani dopée H_3PO_4 dans leur couche sensible en élaborant un composite ayant 7 wt% de Pani.

❖ Bilan sur les composites à base de Pani dopée H_2SO_4

Les composites à base de Pani dopée H_2SO_4 n'ont pas montré les caractéristiques suffisantes pour faire d'eux des capteurs d'ammoniac. Il est nécessaire d'étudier l'influence de ce dopant sur les caractéristiques du composites pour en comprendre les raisons.

Nous espérons que cette étude pourra être développée par la suite dans le laboratoire.

❖ Perspectives pour les capteurs à base de 10 wt% de Pani dopée HCl

Nous prévoyons de tester ces capteurs sur site dans les conditions réelles d'utilisation. Mais il est déjà intéressant de comparer les performances des capteurs à base de Pani (10 wt% de Pani dopée HCl) avec les capteurs existants sur le marché. Cette étude est présentée dans le Tableau 9.

Capteur	à base de Pani	Figaro TGS 826	Membrapor type NH3/CR-200	NEMOTO NT/NH3	Sensoric NH3 3E 100
EM (Etendue de mesure)	0 - 150 ppm	30 - 300 ppm	0 - 100 ppm	0 - 100 ppm	0 - 100 ppm
Conditions d'utilisation	10 à 30°C 20 à 80 rh%	10 à 30°C 20 à 80 rh%	-10 à 40°C 15 à 90 rh%	-40 à 40°C 15 à 90 rh%	-40 à 40°C 15 à 90 rh%
Temps de réponse	instantanée	rapide	< 50 s	< 90 s	< 120 s
Réversibilité	oui	/	/	/	/
Résolution	± 10 ppm	-	± 4 ppm	± 10 ppm	± 2 ppm
Durée de vie	> 2 ans	1 an	1 an	6 mois	1 an
Type	PCI	semi-conducteur	électrochimique	électrochimique	semi-conducteur

Tableau 9 : Comparaison des caractéristiques du capteur à base de Pani avec des capteurs déjà sur le marché

Il est fort intéressant de noter que les capteurs à base de 10 wt% de Pani dopée HCl présentent sans développement supplémentaire des performances qui leur permettent tout à fait de concurrencer les capteurs déjà sur le marché en termes d'étendue de mesure, de temps de réponse et de durée de vie.

De plus, ces capteurs présentent un avantage non négligeable, puisqu'ils sont réversibles sans intervention extérieure entre deux mesures.

La suite des travaux à mener pour le développement de ce capteur se décompose en deux parties.

La première consiste à étudier l'influence des gaz interférents présents sur les sites où le capteur est potentiellement utilisable.

La deuxième consiste à intégrer le dispositif à un système de traitement de mesure permettant de relier directement le signal de la résistance aux teneurs en ammoniac en prenant en compte les paramètres d'influence (humidité relative, temps d'exposition).

Références bibliographiques

[1] M. Matsuguchi, J. Io, G. Sugiyama et Y. Sakai, *Effect of NH3 gas on the electrical conductivity of polyaniline blend films,* Synthetic Metals 128 (2002) p.15-19

[2] P.P. Sengupta et B. Adhikari, *Influence of polymerization condition on the electrical conductivity and gas sensing properties of polyaniline,* Materials Science and Engineering: A 459 (2007) p.278-285

[3] V. Singh, S. Mohan, G. Singh, P.C. Pandey et R. Prakash, *Synthesis and characterization of polyaniline-carboxylated PVC composites: Application in development of ammonia sensor,* Sensors and Actuators B: Chemical 132 (2008), sous presse

[4] H. Tai, Y. Jiang, G. Xie, J. Yu, X. Chen et Z. Ying, *Influence of polymerization temperature on NH3 response of PANI/TiO2 thin film gas sensor,* Sensors and Actuators B: Chemical 129 (2008) p.319-326

[5] S. Wu, F. Zeng, F. Li et Y. Zhu, *Ammonia sensitivity of polyaniline films via emulsion polymerization,* European Polymer Journal 36 (2000) p.679-683

[6] G.K. Prasad, T.P. Radhakrishnan, D.S. Kumar et M.G. Krishna, *Ammonia sensing characteristics of thin film based on polyelectrolyte templated polyaniline,* Sensors and Actuators B: Chemical 106 (2005) p.626-631

[7] A.L. Kukla, Y.M. Shirshov et S.A. Piletsky, *Ammonia sensors based on sensitive polyaniline films,* Sensors and Actuators B: Chemical 37 (1996) p.135-140

[8] M. Bouhadid, C. Thévenot, F. Ehrenfeld, N. Redon, J. Desbrières, B. Grassl et S. Reynaud, *Intrinsically conducting composite films and hydrogels for chemical sensors and drug release,* Acceptée Sensor Letters (2007)

[9] E.M. Genies, M. Lapkowski et C. Tsintavis, *La polyaniline : Préparation, Propriétés et Applications,* New Journal of Chemistry 12 (1988) p.181-196

[10] M.M. Ayad et E.A. Zaki, *Doping of polyaniline films with organic sulfonic acids in aqueous media and the effect of water on these doped films,* European Polymer Journal, sous presse

[11] P.K. Kahol, A.J. Dyakonov et B.J. McCormick, *An electron-spin-resonance study of polyaniline and its derivatives: polymer interactions with moisture,* Synthetic Metals 84 (1997) p.691-694

[12] L. Zuppiroli, M.N. Bussac, S. Paschen, O. Chauvet et L. Forro, *Hopping in disordered conducting polymers,* Physical Review B 50 (1994) p.5196-5203

[13] T. Taka, *Humidity dependency of electrical conductivity of doped polyaniline*, Synthetic Metals 57 (1993) p.5014-5019

[14] B. Sixou, N. Mermilliod et J.P. Travers, *Aging effects on the transport properties in conducting polymer polypyrrole*, Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics 53 (1996) p.4509-4521

[15] M. Bouhadid, N. Redon, H. Plaisance, J. Desbrières et S. Reynaud, *Effect of Humidity on Ammonia Gas Sensitivity of Intrinsically Conducting Composite Films*, Macromolecular Symposia 268 (2008) p.9-13

Conclusion Générale et Perspectives

Conclusion générale

Un capteur chimique constitué de matériaux organiques à bas coût a pu être mis au point. La réduction des coûts a été obtenue par l'utilisation de particules de type cœur/écorce dont la synthèse se déroule dans des conditions douces soucieuses de l'environnement et en un minimum d'étapes.

L'ensemble des travaux a répondu aux objectifs que nous nous étions fixés au début de l'étude sur la mise au point des capteurs et l'évaluation de leurs performances.

Pour cela, la synthèse de particules sphériques composites en milieu dispersé aqueux a été optimisée pour obtenir des particules cœur-écorce ayant un cœur de PBuA (à basse température de transition vitreuse) recouvert d'une écorce de Pani conductrice. Ainsi, le PBuA apporte de bonnes propriétés mécaniques à notre composite et facilite la mise en œuvre, sous forme de films. La synthèse respecte le cahier des charges fixé permettant un transfert industriel. Elle se déroule dans des conditions douces, soucieuses de l'environnement (ni acide, ni solvant) et en un minimum d'étapes.

De plus, des protocoles ont été élaborés pour la mise en œuvre des composites sous forme de films, et leur intégration dans le dispositif capteur afin d'évaluer leur résistance.

En ce qui concerne l'évaluation des performances des capteurs, elle a été rendue possible avec la réalisation d'une chambre d'exposition permettant le contrôle de la température, de l'humidité relative et de la concentration du polluant, le tout à pression atmosphérique.

Enfin, un protocole d'analyse des performances a été mis au point avec le choix de paramètres d'évaluation (amplitude de la variation de la résistance relative, temps de réponse, sensibilité,…)

Les études en chambre d'exposition des capteurs ont montré que la formulation de la couche sensible, en termes de taux de Pani compris dans le composite et de nature du dopant de la Pani, influence les performances des capteurs.

L'analyse des performances des capteurs a démontré que le capteur à base de 10 wt% de Pani dopée HCl présente, sans développement supplémentaire, des performances qui lui permette tout à fait de concurrencer les capteurs déjà sur le marché, en termes d'étendue de mesure, de temps de réponse et de durée de vie. De plus, ce capteur présente un avantage non négligeable qui permet de lever le verrou technologique de la réversibilité des capteurs et d'utiliser le capteur sans intervention extérieure entre deux mesures.

Perspectives

Les travaux menés lors de cette thèse ont permis la mise en place de plusieurs projets qui, pour la plupart, débutent en cette fin d'année 2008.

Tout d'abord, avec le commencement d'une nouvelle thèse sur la conception d'un capteur d'ammoniac à base de matériaux organiques. Les objectifs en sont :

- la caractérisation des capteurs commerciaux dans la chambre d'exposition
- l'étude des gaz interférents
- l'intégration du dispositif dans un système de traitement de mesure permettant de relier directement le signal de la résistance aux teneurs en ammoniac en prenant en compte les paramètres d'influence (humidité relative, temps d'exposition)

Ensuite, l'intégration de l'Equipe Polymère Conducteur de l'Ecole des Mines de Douai dans le département Chimie-Environnement a permis d'ouvrir la conception des capteurs à base de matériaux organiques, aux capteurs de COV. Rappelons que les teneurs en COV sont caractéristiques de la qualité de l'air.

La conjoncture actuelle amène l'ensemble des laboratoires travaillant en chimie atmosphérique à s'intéresser à la pollution des airs intérieurs. C'est pour cela qu'un projet de capteur à base de matériaux organiques capable de détecter le formaldéhyde est à l'étude. Le formaldéhyde est classé depuis 2004 dans la catégorie des « cancérogènes certains pour l'homme » ; malheureusement, il entre dans la composition de nombreux produits d'usage courant (mousses isolantes, laques, matériaux de construction, papiers, produits ménagers, etc…).

Il faut bien comprendre que l'ensemble des projets est motivé par la carence actuelle de dispositifs performants pour la détection d'un grand nombre d'espèces présent dans l'atmosphère (COV, formaldéhyde, ammoniac, etc..). De plus, l'utilisation de matériaux organiques permet de diminuer le coût de fabrication et d'utilisation des capteurs.

Valorisation des résultats

Les résultats obtenus au cours de la thèse ont été valorisés par une seconde place au prix CMC2 de 2008, 2 articles dans des revues internationales avec comité de lecture, ainsi que plusieurs présentations orales et par posters à des congrès.

Prix

2ème au prix CMC2 (club micro-capteur chimie) en 2008

Parmi les 4 thèses sélectionnées pour le prix de thèse de la SFC section aquitaine en 2008, présentation orale le 15 octobre 2008

Publications

M. Bouhadid, N. Redon, H. Plaisance, J. Desbrières, S. Reynaud, *Effect of humidity on NH_3 gas sensitivity of intrinsically conducting composite films,* Macromolecular Symposia 268 (2008) p9-13

M. Bouhadid, C. Thévenot, F. Ehrenfeld, N. Redon, J. Desbrières, B. Grassl, S. Reynaud, Sensor Letters, 2007, acceptée, *Intrinsically conducting composite films and hydrogels for chemical sensors and drug release.*

Présentations Orales

Avril 2008: NANOFUN-POLY–2nd Young Polymer Scientists Conference à Terni, Italie :

Myriam Bouhadid, Nathalie Redon, Jacques Desbrières et Stéphanie Reynaud, *Intrinsically conducting composite films obtained by an environmentally friendly way fir chemical sensors.*

Juillet 2007: Advanced Polymer Material for Photonics and Electronics in Prague, Czech Republic :

Stéphanie Reynaud, Bruno Grassl, Caroline Thévenot, **Myriam Bouhadid**, Nathalie Redon et Jacques Desbrières, *Intrinsically conducting composite films and hydrogels for chemical sensors and drug release.*

Mai 2007: E-MRS 2007 à Strasbourg, France :

Stéphanie Reynaud, Bruno Grassl, Caroline Thévenot, **Myriam Bouhadid**, Nathalie Redon et Jacques Desbrières, *Intrinsically conducting composite films and hydrogels for chemical sensors and drug release.*

Présentations par Posters

Novembre 2007: GFP 2007 à Strasbourg, France :

Myriam Bouhadid, Nathalie Redon, Hervé Plaisance, Jacques Desbrières et Stéphanie Reynaud, Study of the influence of temperature and humidity on an intrinsically conducting composite used for the detection of ammonia.

Octobre 2007: Aquitaine Conferences à Arcachon, France :

Caroline Thévenot, Bruno Grassl, Jacques Desbrières, Stéphanie Reynaud, **Myriam Bouhadid** and Nathalie Redon, Intrinsically conducting composite films and hydrogels for chemical sensors and delivery systems.

Septembre 2007: MNPC 2007 à Grau du Roi, France :

Myriam Bouhadid, Stéphanie Reynaud, Nathalie Redon et Jacques Desbrières, Utilisation d'un composite intrinsèquement conducteur dans la détection de gaz acido-basique.

Octobre 2006: SAJEC 2006 à Balaruc-les-Bains, France :

Myriam Bouhadid, Nathalie Redon, Hervé Plaisance, Stéphanie Reynaud et Jacques Desbrières, La polyaniline utilisée comme capteur de gaz acido-basique.

Annexe 1

Annexe 1 : Mesure de la conductivité par la méthode de Van der Pauw

Un banc de mesure automatisé par Labview a été mis en place par le laboratoire [1]. Il est basé sur la méthode de mesure de Van der Pauw [2, 3]. Il permet de déterminer la conductivité d'un échantillon de dimension 13*13 mm et d'épaisseur connue.

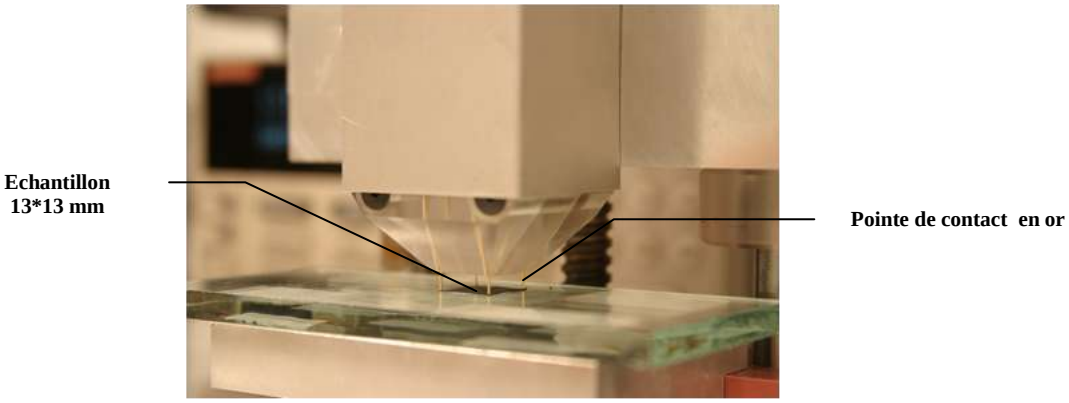


Figure 1 : Tête de mesure du banc Van der Pauw

Il faut établir quatre contacts sur les extrémités de l'échantillon (Figure 1). Deux contacts servent à l'injection d'un courant continu, alors que les deux autres mesurent la tension créée par le courant injecté. La tension mesurée est caractéristique de la résistivité du matériau. Il est nécessaire pour la méthode van der Pauw d'effectuer 8 mesures décrites sur la Figure 2.

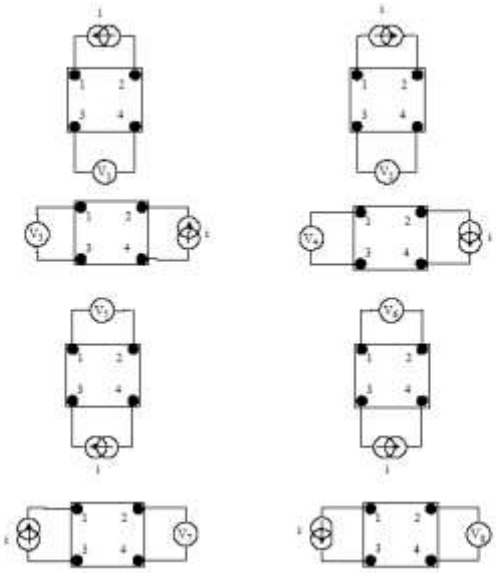


Figure 2 : Mesures requises par la méthode Van der Pauw

On peut calculer par cette méthode 2 valeurs de la résistivité ρ_a et ρ_b :

$$\rho_a = \left(\frac{\pi . f_a}{4.\ln 2}\frac{e}{I}\right).(V_2 + V_4 - V_1 - V_3)$$

$$\rho_b = \left(\frac{\pi . f_b}{4.\ln 2}\frac{e}{I}\right).(V_6 + V_8 - V_5 - V_7)$$

V_x : Tension mesurée selon la Figure 2
I : Courant mesuré en Ampère
e : Epaisseur du matériau en mètres
f_a *et* f_b : Facteurs géométriques basés sur la symétrie de l'échantillon
($f_a = f_b = 1$ pour une symétrie parfaite)

f_a *et* f_b sont déterminés en résolvant l'équation suivante :

$$\frac{q_x - 1}{q_x + 1} = \frac{f_x}{\ln 2}.\mathrm{Arc}\cosh\left(\frac{1}{2}\exp\left(\frac{\ln 2}{f_x}\right)\right)$$

où $q_a = \frac{V_2 - V_1}{V_4 - V_3}$ et $q_b = \frac{V_6 - V_5}{V_8 - V_7}$

La moyenne de ces deux résistivités va nous permettre de déterminer la résistivité globale de notre matériau et d'en déduire sa conductivité, σ :

$$\rho = \frac{\rho_a + \rho_b}{2}$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

Les conditions de validité de cette méthode sont les suivantes :

- Les pointes de contacts sont petites devant la surface de l'échantillon
- L'épaisseur de l'échantillon doit être inférieure à 600 µm (dans nos conditions)
- ρ_a et ρ_b ne doivent pas différer de plus de 10 % pour que le matériau soit considéré homogène.

Au laboratoire, il existe deux systèmes expérimentaux qui permettent de piloter le banc de mesure via une interface GPIB à l'aide du logiciel Labview. Un deuxième banc a été réalisé et est consacrée aux mesures en température et humidité contrôlées.

[1] S. Fauveaux, Elaboration de composites conducteurs à base de polyaniline: Réalisation et caractérisation de blindage électromagnétique large bande, Thèse, Electronique, Université de Bordeau I (2003)

[2] L.J. Van der Pauw, *A method of measuring the resistivity and hall coefficient on lamellae of arbitrary shape,* Philips technical review 20 p.220-224

[3] M.G. Buehler et W.R. Thurber, *Measurement of the resistivity of a thin square sample with a square four-probe array,* Solid State Electronics 20 (1977) p.403-406

Glossaire

Les abréviations et sigles utilisés :

ACN	Acétonitrile
AFM	Microscope à force atomique
AniA	Sel d'anilinium
AniCl	Chlorhydrate d'anilinium
AniP	Phosphate d'anilinium
AniS	Sulfate d'anilinium
APS	Ammonium persulfate
BC	Bande de conduction
BuA	Acrylate de butyle
BV	Bande de valence
COV	Composé organique volatil
DBSA	Acide Dodécyl-benzène-sulfonique
$\mathbf{D_{prèlev}}$	Vitesse de prélèvement en mL/min
EMD	Ecole des Mines de Douai
EPCP	Equipe de Physique et Chimie des Polymères
G	Conductance
$\mathbf{H_2SO_4}$	Acide sulfurique
$\mathbf{H_3PO_4}$	Acide ortho-phosphorique
HCl	Acide chlorhydrique
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IPREM	Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux
$\mathbf{KIO_3}$	Iodate de potassium
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
m	Mesurande
$\mathbf{m_X}$	Masse d'un composé X
NaOH	Hydroxyde de sodium
$\mathbf{NH_3}$	Ammoniac
$\mathbf{NH_4^+}$	Ion ammonium
$\mathbf{(NH_4)_2S_2O_8}$	Persulfate d'ammonium

NMP	N-méthyle Pyrrolidonne
NP40	Nonylphénoléthoxylate avec une longueur de chaîne hydrophile de 40 unités
Pani	Polyaniline
Pani- LEB	Polyaniline leuco éméraldine base
Pani-EB	Polyaniline éméraldine base
Pani-PNGB	Polyaniline Pernigraniline base
PBuA	Poly(acrylate de butyle)
PCI	Polymères conducteurs intrinsèques
ppm	Partie par million
R	Résistance
$\mathbf{R/R_0}$	Variation relative de la résistance
$\mathbf{R_0}$	Résistance des capteurs avant exposition en ammoniac
RDM	Régulateur de débit massique
$\mathbf{RDM_{air}}$	Débit total en L/min d'air zéro
$\mathbf{RDM_{hum}}$	Débit en L/min d'air zéro humide
$\mathbf{RDM_{NH3}}$	Débit en L/min d'ammoniac
$\mathbf{RDM_{sec}}$	Débit en L/min d'air zéro sec
rh%	Humidité relative
S	Siemens
s	Signal électrique
$\mathbf{S_t}$	Sensibilité du capteur après une exposition à l'ammoniac d'un temps t
$\mathbf{t_{expo}}$	Temps d'exposition à une teneur d'ammoniac fixée
$\mathbf{t_{pente}}$	Temps auquel on constate un changement pente de R/R_0 en fonction du temps
$\mathbf{t_{prélèv}}$	Temps du prélèvement en min
$\mathbf{t_{r\text{-}capteur}}$	Temps de réponse du capteur
$\mathbf{t_{rep}}$	Temps de repos entre deux expositions
$\mathbf{t_s}$	Taux de solide
UPPA	Université de Pau et des Pays de l'Adour
V	Tension aux bornes d'une résistance
$\mathbf{V_{désorpt}}$	Volume de la solution de désorption du filtre

VDP	Van der Pauw (mode de mesure de la conductivité)
VLCT	Valeur limite d'exposition à court terme
VLEP	Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel
VME	Valeur moyenne d'exposition
wt%	Pourcentage massique

[bouteille]ppm	Concentration de la bouteille d'ammoniac en ppm
[chambre]ppm	Concentration d'ammoniac dans la chambre d'exposition en ppm
[X]	Concentration d'un composé X
°C	Degrés Celsius
$\Delta(R/R_0)$	Différence entre deux variations relatives de la résistance à des temps différents
Ω	Ohm
ρ	Résistivité
σ	Conductivité

.

Quelques définitions :

La **résistivité** d'un matériau représente sa capacité à s'opposer à la circulation du courant électrique. Elle correspond à la **résistance** d'un tronçon de matériau de 1 m de longueur et de 1 m^2 de section ; elle s'exprime Ω.m (Ohm mètre) dans le système international d'unités.

La **conductivité** électrique est l'aptitude d'un matériau à laisser les charges électriques se déplacer librement, autrement dit à laisser le passage du courant électrique. La conductivité est l'inverse de la résistivité. Elle correspond à la **conductance** d'un tronçon de matériau de 1 m de longueur et de 1 m^2 de section ; elle s'exprime en S/m dans le système international des unités. C'est le rapport entre la densité de courant et l'intensité du champ électrique. C'est l'inverse de la résistivité.

Les polymères conducteurs désignent des macromolécules qui ont la propriété de transporter des charges (électrons ou trous).

Un **capteur** permet de traduire un **mesurande** m (grandeur que l'on veut mesurer, dans notre cas la teneur en ammoniac) en un **signal électrique** s (dans notre cas la variation de la résistance).

Un **composite** est une association de matériaux de nature différente. Dans le cas étudié, il s'agit de la polyaniline (Pani) et d'une matrice polymère.

Le **seuil de percolation** correspond au pourcentage massique (wt%) de Pani nécessaire pour apporter les propriétés conductrices au composite considéré.

La **Pani dopée HA** représente la polyaniline dopée avec l'acide HA, où HA correspond à H_2SO_4, H_3PO_4 ou HCl.

10 wt% Pani dopée HCl représente le composite ayant 90 wt% de matrice polymère et 10 wt% de Pani dopée HCl.

Quelques relations importantes :

Entre les ppm et les $mg.m^{-3}$:

$$mg.m^{-3} = \text{Densité normée} * ppm$$

$$\text{Densité normée} = \text{Masse molaire} / \text{Masse volumique}$$

10 ppm d'ammoniac correspondent approximativement à 7,095 $mg.m^{-3}$ d'ammoniac

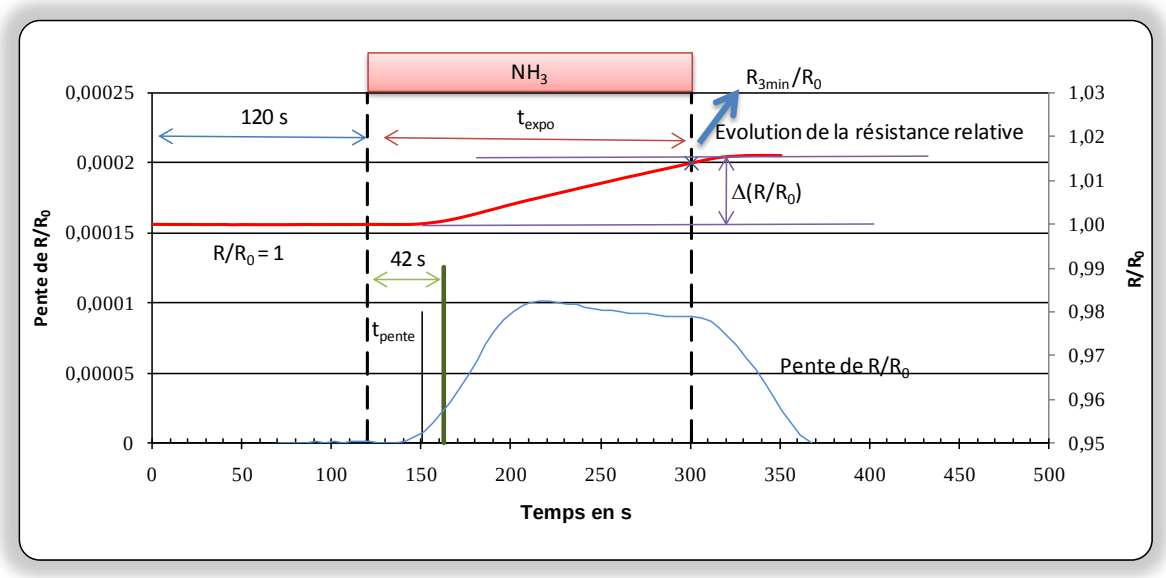
La résistance notée R est inversement proportionnelle à la conductance notée G :

$$R = \frac{1}{G}$$

La loi d'ohm : La différence de potentiel ou tension notée V (en volts) aux bornes d'une résistance notée R (en ohms) est proportionnelle à l'intensité du courant électrique notée I (en ampères) qui la traverse, d'où :

$$V = RI$$

Récapitulatif pour l'étude des performances des capteurs :



Remerciements

Ce travail a été effectué à l'Ecole des Mines de Douai. Les premiers temps au département Métrologie-Qualité dirigé par Jean-Paul Senelear puis au département Chimie-Environnement dirigé par Jean-Claude Galloo. Je les remercie tous les deux pour m'avoir accueillie au sein de leur département respectif.

La collaboration avec l'Equipe de Physique et Chimie des Polymères de l'Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux de Pau m'a permis d'effectuer différents séjours au sein de cette équipe et je tiens à remercier l'ensemble du personnel pour l'accueil chaleureux qu'ils m'ont à chaque fois réservé et qui m'a rendu la vie plus belle.

Jean-Luc Wojkiewicz m'a accueillie au sein de son équipe polymère conducteur et je le remercie pour son soutien et ses conseils.

Je tiens à adresser mes remerciements à Claude Chevrot et Natalia Gospodinova pour le temps passé à l'analyse de ce manuscrit et l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux, ainsi qu'à Hervé Plaisance pour avoir présidé le Jury de ma thèse et m'avoir donné de nombreux conseils tout au long de ces 3 années.

Je remercie Jacques Desbrières pour avoir dirigé ma thèse et pour ces encouragements constants malgré la distance géographique.

Nathalie Redon a suivi l'ensemble du projet et m'a encadré au quotidien, je tiens donc à lui adresser mes remerciements pour son soutien moral constant ainsi que ces conseils avisés.

Stéphanie Reynaud a encadré et dirigé toute la partie chimie de ma thèse et malgré la distance qui nous séparait, elle a su me conseiller et me soutenir tout au long de ces 3 ans. Je profite donc de l'occasion pour lui adresser un grand MERCI.

Je tiens particulièrement à remercier Pierre Bedart et Christian Mortelette pour la réalisation technique des dispositifs ainsi que pour leur gentillesse.

Un grand Merci aussi à Thierry Leonardis pour la mise en place de la chambre d'exposition et surtout pour les moments de détente autour d'un bon café (ou d'un bœuf…).

Laurent Rubatat et Virginie Pellerin ont réalisé les images AFM. Je les remercie pour le temps qu'ils m'ont consacré.

Je n'oublie pas l'ensemble des personnes du département Métrologie-Qualité et les mots fléchés de 10h. Merci à tous de leur soutien et de leur encouragements lors de nos discussions de couloir et en particulier à : Fred, Roselyne, Christian, Martine, Jérôme, Mathieu, Sam … et bien sûr mes deux petits coups de cœur avec Eléonore (nos pauses radio et nos petites sorties) et Natalia (la piscine, les cours de français et son petit séjour en Alsace)….

Merci aussi à l'ensemble des personnes du département Chimie-Environnement et de l'EPCP et en particulier à celles avec qui j'ai partagé des bons moments de détente : Les douaisiens……Jérémy (merci pour tout et pour ton super tee-shirt), Emese (bonne route à toi et garde ta douceur…), Anaïs (continue à chanter et à sursauter au moindre bruit), Giovanni (notre gaffeur), Fred (super chanteur de Karaoké), Alodie (…et sa franchise), Cindy (le top des stagiaires), Matthieu (un bordelais qui s'est perdu dans le nord), Nicolas (plus connu sous le nom de docteur Visez)….Les palois…..Sabrina (un petit rayon de soleil), Caroline (trop de choses à dire…je t'adore), Jérémy (papy Jéjé), Pierre (toujours la petite blague), Laurent (supers souvenirs avec les taureaux même si la route fut longue), Mario (notre belge européen), Anne-Claude (…tout de blanc vêtue), Damien (mon landais préféré)…. Et les anciens douaisiens avec qui j'ai toujours gardé un petit contact et qui m'ont soutenue jusqu'à la fin de ma thèse : Caroline (les boutiques, les discussions interminables), Pierre (nos zinzins), Juliette (un rayon de bonne humeur)….. Mais aussi tous les autres que je ne peux pas citer mais à qui j'adresse un merci…

Merci pour terminer à mes parents qui m'ont toujours soutenue et en particulier à ma petite correctrice d'orthographe personnelle et à mes amis qui savent comment recharger mes batteries (Fanny, Hélène, Stéphanie, Delphine, Amélie,…)

Pour n'oublier personne : Merci à tous ceux qui ont partagé avec moi un moment de travail ou de détente ces trois dernières années….

Résumé / Abstract

L'objectif de nos travaux est la réalisation d'un capteur d'ammoniac ayant une couche sensible tout organique capable de détecter et de doser l'ammoniac sur site et en temps réel. L'ensemble des étapes nécessaires à la conception d'un capteur de la synthèse à l'évaluation des performances sont présentées. Les choix du matériau et de sa synthèse ont été faits dans le but de rendre la conception du capteur transférable en milieu industriel. Le matériau ainsi choisi a été caractérisé pour s'assurer de sa capacité à s'intégrer dans le dispositif de détection. La mise en place d'une chambre d'exposition a permis d'évaluer les performances des capteurs dans une atmosphère contrôlée en température, humidité relative et concentration en ammoniac. Une étude des grandeurs d'influence comme la température et l'humidité relative a été réalisée. Les performances des capteurs ainsi réalisés ayant pour couche sensible un composite tout polymère à base de polyaniline montrent que ces dispositifs, sans développement supplémentaire, peuvent déjà concurrencer les capteurs d'ammoniac sur le marché en termes d'étendue de mesure, de temps de réponse, de durée de vie… De plus, ces capteurs présentent un avantage non négligeable en levant le verrou technologique de la réversibilité des réponses permettant ainsi d'utiliser le capteur sans intervention extérieure entre deux mesures de pollution atmosphérique.

Mots-clés : Capteurs chimiques, polymères conducteurs, polyaniline, ammoniac, conductivité.

The main objective of this project was to prepare, study and test new generation of chemical sensors based on conducting polymer composite material. All the steps concerning the feasibility of the sensors have been studied. The active layer was made of composite containing intrinsically conducting polymers as polyaniline (Pani). The synthesis of the conducting composites was optimized and obtained with an environmental friendly process (no acid nor organic solvent) at low cost and thus easy to scale up. Several composites made of polyacrylate/polyaniline were obtained, parameters as dopant chemical nature and polyaniline content were studied. To answer the fundamental questions and to reach the applications mentioned, the structure and several physico-chemical properties (composite formulation, response to gas exposure, signal treatment…) were studied in details on samples and devices that are prepared and characterized in a systematic and controlled way. The procedure to test these new sensors has been optimized in a climatic chamber previously calibrated to control the temperature, the relative humidity and the ammonia concentration parameters. Performances of the sensors were then carried out in terms of reproducibility, sensibility, reversibility, selectivity… Effects of specific conditions as humidity, temperature, and more commonly ageing study were studied and the sensor response was recorded to certify the gas sensor safe for use in hazardous location.

This study demonstrated the feasibility of whole polymer (polyaniline composite) sensors to detect ammonia. Moreover, all the performances of this new chemical sensor are in line with the market needs in terms of response time, sensitivity, reproducibility. At last, these sensors introduce a breakthrough technology since their response is reversible with no need of servicing or calibration between two exposures. This feature is very interesting in terms of time-life and cost.

Keywords: Chemical sensors, conducting polymers, polyaniline, ammonia, conductivity.