



HAL
open science

**Etude de la réponse de capteurs de gaz à base d'oxyde
d'étain en présence d'oxydes d'azote (NO_x).
Modélisation des interactions NO_x-SnO₂**

Emmanuel Leblanc

► **To cite this version:**

Emmanuel Leblanc. Etude de la réponse de capteurs de gaz à base d'oxyde d'étain en présence d'oxydes d'azote (NO_x). Modélisation des interactions NO_x-SnO₂. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1999. Français. NNT : . tel-00836561

HAL Id: tel-00836561

<https://theses.hal.science/tel-00836561>

Submitted on 21 Jun 2013

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.

THESE

Présentée par

Emmanuel LEBLANC

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

**DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

(Spécialité : GENIE DES PROCÉDES)

**ETUDE DE LA REPONSE DE CAPTEURS DE GAZ A BASE
D'OXYDE D'ETAIN EN PRESENCE D'OXYDES D'AZOTE (NO_x).
MODELISATION DES INTERACTIONS NO_x-SnO₂**

Soutenue à Saint-Etienne le 22 décembre 1999

COMPOSITION du JURY

Monsieur	R.	LALAUZE	Président
Messieurs	Y.	LAURENT	Rapporteurs
	M.	PRIMET	
Madame	L.	MONTANARO	Examineurs
Messieurs	G.	THOMAS	
	L.	PERIER-CAMBY	

THESE

Présentée par

Emmanuel LEBLANC

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

**DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

(Spécialité : GENIE DES PROCEDES)

**ETUDE DE LA REPONSE DE CAPTEURS DE GAZ A BASE
D'OXYDE D'ETAIN EN PRESENCE D'OXYDES D'AZOTE (NO_x).
MODELISATION DES INTERACTIONS NO_x-SnO₂**

Soutenue à Saint-Etienne le 22 décembre 1999

COMPOSITION du JURY

Monsieur	R.	LALAUZE	Président
Messieurs	Y.	LAURENT	Rapporteurs
	M.	PRIMET	
Madame	L.	MONTANARO	Examineurs
Messieurs	G.	THOMAS	
	L.	PERIER-CAMBY	

*à Marie,
à ma famille.*

Cette étude a été réalisée au centre Sciences des Processus Industriels et Naturels (SPIN) de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. Je souhaiterais remercier ici toutes les personnes qui ont contribué au bon déroulement de cette thèse.

Tout d'abord un grand merci à Nathalie Berne pour avoir tapé et mis en forme ce manuscrit, avec compétence et gentillesse.

Je tiens à remercier vivement Messieurs Yves Laurent et Michel Primet pour avoir accepté de juger ce mémoire de thèse et d'en être les rapporteurs.

Je remercie également Monsieur René Lalauze et Madame Laura Montanaro pour avoir également accepté de juger ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à Messieurs Gérard Thomas et Laurent Perier-Camby pour avoir dirigé cette thèse. Ces trois années sous leur direction m'ont permis de beaucoup apprendre dans les domaines de l'expérimentation, de la modélisation et de la méthodologie à appliquer lors de travaux de recherche.

Ce sujet n'aurait pu avoir lieu sans l'apport des compétences de l'Equipe Chimie-Physique des Semi-Conducteurs de Monsieur Christophe Pijolat. Que Monsieur Pijolat, ainsi que tous les membres de son équipe, trouvent ici toute ma reconnaissance.

Je tiens également à remercier les membres de l'Equipe Instrumentation et Analyse de Monsieur Di Benedetto pour leur aide dans le domaine des gaz et de l'instrumentation, ainsi que leur grande convivialité.

Je garde une profonde reconnaissance à Messieurs Michel Primet et Patrick Gelin du Laboratoire d'Application de la Chimie à l'Environnement de l'Université Claude Bernard de Lyon, pour le temps qu'ils ont consacré à la résolution des problèmes rencontrés.

Enfin, j'exprime ma gratitude à l'ensemble du personnel du centre SPIN qui m'a épaulé pendant ces trois années.

SOMMAIRE

Introduction	1
Chapitre A : Les capteurs de gaz à base de dioxyde d'étain : technologie, principe de fonctionnement et limites d'utilisation	7
I. La technologie et les propriétés des capteurs à base d'oxyde d'étain	7
1. Les capteurs conductimétriques à base d'oxyde d'étain et leurs domaines d'applications	7
2. Réponses de capteurs à base d'oxyde d'étain	10
2.1. <i>Réponse vis-à-vis des gaz réducteurs</i>	11
2.2. <i>Réponse vis-à-vis de gaz oxydants</i>	12
2.3. <i>Effet antagoniste des gaz oxydants et réducteurs sur la réponse de capteurs à base d'oxyde d'étain</i>	12
II. Origine de la réponse des capteurs à base d'oxyde d'étain	14
1. Les défauts dans le dioxyde d'étain (effet de volume)	14
1.1. <i>Les défauts prédominants</i>	14
1.2. <i>Variation de la conductance avec la pression partielle d'oxygène</i>	17
1.3. <i>Effet d'ajout de gaz (exemple du monoxyde de carbone)</i>	20
2. Notion de charge d'espace et effets sur les propriétés électriques	22
3. Ensemble des phénomènes pouvant intervenir dans la mesure de conductance	25
III. Etude des interactions en surface entre les gaz et le dioxyde d'étain	26
1. Etude des espèces oxygénées à la surface du dioxyde d'étain	26
2. Etude des espèces hydroxylées à la surface du dioxyde d'étain	28
3. Etude de l'interaction entre les oxydes d'azote et le dioxyde d'étain	29
IV. Résumé des propriétés des capteurs à base de dioxyde d'étain et possibilités d'amélioration	34

Chapitre B : Les oxydes d'azote : description et particularités – Etude bibliographique et expérimentale	37
I. Les enjeux économiques et législatifs relatifs aux oxydes d'azote	37
1. Les sources d'oxyde d'azote	37
2. Les techniques d'élimination	39
2.1. Elimination des NO_x pour les sources fixes	40
2.1.1. <u>Les techniques primaires</u>	40
2.1.2. <u>Les techniques secondaires</u>	41
2.2. Elimination des NO_x pour les sources mobiles	42
2.2.1. <u>Les techniques primaires</u>	42
2.2.2. <u>Les techniques secondaires</u>	43
3. La législation relative aux oxydes d'azote	44
II. Propriétés et réactivité des oxydes d'azote	46
1. Structure moléculaire des oxydes d'azote [3a, 54]	46
1.1. Les atomes constitutifs : l'azote et l'oxygène	46
1.2. Les molécules d'oxyde d'azote	47
1.2.1. <u>NO₂ et N₂O₄</u>	47
1.2.2. <u>Le monoxyde d'azote, NO</u>	48
1.2.3. <u>Le trioxyde de diazote, N₂O₃</u>	48
1.2.4. <u>Le pentoxyde de diazote, N₂O₅</u>	49
1.2.5. <u>Le protoxyde d'azote, N₂O</u>	49
2. Etude thermodynamique et cinétique des réactions entre oxydes d'azote	49
2.1. Introduction	49
2.2. Aspects théoriques sur les oxydes d'azote	50
2.2.1. <u>Détermination thermodynamique des principales espèces en présence</u>	50
2.2.2. <u>Etude cinétique pour le système (NO, NO₂, O₂)</u>	52
2.2.2.1. <u>Mécanisme réactionnel</u>	52
2.2.2.2. <u>Etude comparée des constantes cinétiques données dans la littérature</u>	55
2.3. Etude expérimentale de la réaction entre les oxydes d'azote	56
2.3.1. <u>Dispositif expérimental et mode opératoire</u>	56
2.3.2. <u>Résultats et discussion</u>	59
2.3.2.1. <u>Conservation de la matière entre NO et NO₂</u>	59
2.3.2.2. <u>Résultats cinétiques</u>	60
2.3.2.2.1. <u>Conversion du monoxyde d'azote</u>	60
2.3.2.2.2. <u>Conversion du dioxyde d'azote</u>	62
2.3.2.3. <u>Résultats thermodynamiques</u>	63
2.4. Conclusion	64

III. Conclusion générale	65
Chapitre C : Elaboration des échantillons. Mise au point et essais d'un appareil de mesure de conductance adapté à l'étude des oxydes d'azote	67
<hr/>	
I. Elaboration et caractérisation des échantillons	67
1. Caractérisation de la poudre de dioxyde d'étain	67
2. Mode d'élaboration des échantillons compactés	68
2.1. <i>Le pressage uniaxial à cru</i>	68
2.2. <i>Le frittage des pastilles. Caractérisation des compacts après traitement thermique par porosimétrie d'intrusion de mercure.</i>	69
2.3. <i>Le dépôt des électrodes</i>	70
2.4. <i>Synoptique du mode d'élaboration</i>	71
II. Mise en place d'un système de mesure de conductance adapté à l'étude des oxydes d'azote	72
1. Dimensionnement de l'appareillage de mesure de conductance	72
2. Réponse conductimétrique de SnO₂ solide compacté en présence de gaz CO, NO et NO₂ ou dans le cas de mélange de ces gaz. Mise en évidence de l'effet antagoniste de CO et NO₂	76
Chapitre D : Etude de l'interaction NO_x-SnO₂	79
<hr/>	
I. Etude catalytique des interactions entre NO_x et SnO₂ pulvérulent	79
1. Objectifs et méthode	80
2. Conditions expérimentales	82
2.1. <i>Appareillage</i>	82
2.2. <i>Choix des paramètres expérimentaux</i>	84
2.2.1. <i>Test de l'appareillage sans SnO₂</i>	84
2.2.2. <i>Détermination des conditions expérimentales pour un contrôle cinétique de la réaction</i>	85
2.2.3. <i>Choix des températures d'étude</i>	86
2.2.4. <i>Détermination du régime de la réaction</i>	88
2.3. <i>Conclusion</i>	89
3. Résultats expérimentaux	89

3.1.	<i>Conservation de la matière azotée entre les espèces NO et NO₂</i>	90
3.2.	<i>Conversion de NO vers 350°C</i>	90
3.3.	<i>Conversion de NO ou NO₂ vers 450°C</i>	91
3.3.1.	<i>Conversion de NO</i>	91
3.3.2.	<i>Conversion de NO₂</i>	92
3.4.	<i>Conversion de NO₂ vers 500°C</i>	92
4.	Modélisation du mécanisme réactionnel	93
4.1.	<i>Proposition de mécanismes</i>	93
4.2.	<i>Mécanisme M1, réaction en phase adsorbée</i>	96
4.3.	<i>Mécanisme M2 : réaction entre une phase adsorbée et une phase gazeuse</i>	99
4.4.	<i>Mécanisme M3 : mécanisme type Mars et Van Krevelen</i>	100
4.5.	<i>Comparaison entre les expressions littérales des conversions théoriques et les variations constatées expérimentalement</i>	101
4.6.	<i>Etude de la validité de l'hypothèse d'un faible taux de conversion en sortie de réacteur</i>	107
5.	Conclusion	111
II.	Description des modes d'adsorption des oxydes d'azote sur le dioxyde d'étain et de leur interaction avec les groupements hydroxyles de SnO₂ en poudre. Etude par thermodésorption et DRIFTS	112
1.	Objectifs	112
2.	Dispositifs expérimentaux et modes opératoires	113
2.1.	<i>Dispositif expérimental et mode opératoire pour les études infrarouge</i>	113
2.2.	<i>Dispositif expérimental et mode opératoire pour les études de thermodésorption</i>	114
3.	Résultats expérimentaux	115
3.1.	<i>Caractérisation infrarouge des groupements hydroxyles</i>	115
3.2.	<i>Adsorption du dioxyde d'azote sur du dioxyde d'étain déshydroxylé</i>	116
3.3.	<i>Adsorption du dioxyde d'azote sur le dioxyde d'étain hydroxylé</i>	118
3.4.	<i>Adsorption du monoxyde d'azote en présence d'oxygène</i>	120
4.	Interprétation	121
4.1.	<i>Analyse des groupements hydroxyles</i>	121
4.2.	<i>Détermination des structures des oxydes d'azote adsorbées sur le dioxyde d'étain</i>	122
4.2.1.	<i>Attribution des pics infrarouge</i>	122
4.2.2.	<i>Nature des espèces de surface lors de l'adsorption de NO₂ sur SnO₂ déshydroxylé</i>	123
4.2.3.	<i>Nature des espèces de surface lors de l'adsorption de NO₂ sur SnO₂ hydroxylé</i>	124

4.2.4.	<u>Adsorption de NO sur SnO₂ en présence d'oxygène</u>	125
5.	Conclusion	125
III.	Etude de l'adsorption des oxydes d'azote sur SnO₂ pulvérulent par DSC et thermogravimétrie	126
1.	Objectif	126
2.	Conditions expérimentales	127
2.1.	<i>Montage expérimental</i>	127
2.2.	<i>Mode opératoire</i>	128
3.	Résultats expérimentaux et interprétations	129
3.1.	<i>Influence de la température</i>	129
3.2.	<i>Détermination de la prise de masse et de l'enthalpie d'adsorption lors de l'adsorption de NO₂</i>	131
4.	Conclusion	134
IV.	Etude et interprétation des courbes de conductance de SnO₂ compacté en fonction des pressions partielles d'oxydes d'azote et d'oxygène	135
1.	Objectif et méthode	135
2.	Proposition d'un mécanisme global d'interaction entre les oxydes d'azote et le dioxyde d'étain	136
2.1.	<i>Schéma du mécanisme M₁ – Réaction NO + ½ O₂ → NO₂</i>	136
2.2.	<i>Compatibilité avec le mécanisme catalytique</i>	138
2.3.	<i>Evolution théorique de la conductance en fonction des pressions partielles d'oxydes d'azote et d'oxygène</i>	140
2.3.1.	<u>Conductance en absence de polluant gazeux</u>	141
2.3.2.	<u>Conductance en présence de dioxyde d'azote et d'oxygène</u>	142
2.3.3.	<u>Conductance en présence de monoxyde d'azote et d'oxygène</u>	143
3.	Evolution expérimentale de la conductance en fonction de p_{O₂}, p_{NO} et p_{NO₂}. Comparaison avec la modélisation	145
3.1.	<i>Conductance en absence de polluant gazeux</i>	145
3.2.	<i>Conductance en présence de dioxyde d'azote</i>	146
3.3.	<i>Conductance en présence de monoxyde d'azote</i>	147
4.	Conclusion	149
V.	Conclusion générale du chapitre	151

Chapitre E : Optimisation des capteurs de gaz	153
I. Rôle des électrodes dans la variation de conductance	153
1. Objectif	153
2. Effet respectif de SnO₂ et des électrodes sur les variations de conductance	153
2.1. <i>Montage expérimental</i>	153
2.2. <i>Mesure de la conductance sous monoxyde de carbone et sous oxygène</i>	155
2.3. <i>Conclusion</i>	157
3. Influence de la géométrie des électrodes sur la sensibilité de SnO₂ au monoxyde de carbone	158
3.1. <i>Montage expérimental et mode opératoire</i>	158
3.2. <i>Résultats expérimentaux</i>	159
4. Conclusion	160
II. Etude de mélanges SnO₂-MoO₃	161
1. Objectifs et aspects bibliographiques	161
1.1. <i>Etude de la stabilité du système SnO₂-MoO₃</i>	162
1.2. <i>Rôle du molybdène dans la variation de conductivité</i>	163
2. Elaboration à partir de mélanges de poudres de SnO₂ et MoO₃	164
2.1. <i>Caractérisation de l'oxyde de molybdène</i>	164
2.1.1. <i>Analyses préalables</i>	164
2.1.2. <i>Analyse granulométrique et étude au Microscope Electronique à Balayage</i>	165
2.2. Préparation et caractérisation des pastilles pour les mesures de conductance	167
2.2.1. <i>Préparation : mode opératoire</i>	167
2.2.2. <i>Caractérisation des compacts après traitement thermique</i>	167
2.2.2.1. <i>Caractérisation en volume</i>	167
2.2.2.2. <i>Caractérisation de la surface des pastilles</i>	169
2.2.2.2.1. <i>Microscopie électronique à balayage</i>	169
2.2.2.2.2. <i>Thermodésorption et DRIFTS</i>	171
2.2.2.2.3. <i>Mesure de l'activité catalytique</i>	172
2.3. <i>Mesures de conductance en présence de CO, NO et NO₂</i>	175
3. Elaboration par imprégnation du dioxyde d'étain avec du molybdate d'ammonium	178
3.1. <i>Mode opératoire</i>	178
3.2. <i>Caractérisation des compacts après traitement thermique</i>	179
3.3. <i>Mesures de conductance en présence de CO, NO et NO₂ à 450°C</i>	182

3.4.	<i>Evolution de la conductance sous monoxyde de carbone en fonction de la température pour SnO₂ et (SnO₂+1 % MoO₃)</i>	184
4.	Conclusion	186
III.	Réalisation d'un capteur de mesure NO_x totaux	187
1.	Objectif	187
2.	Elaboration d'un système de conversion	188
2.1.	<i>Evaluation des capacités de conversion</i>	188
2.2.	<i>Réponse d'une pastille (SnO₂ + 10% MoO₃) intégrée dans le système de conversion</i>	189
3.	Elaboration d'un capteur sensible au monoxyde d'azote	190
3.1.	<i>Elaboration du capteur</i>	190
3.2.	<i>Choix de la température d'utilisation</i>	191
3.3.	<i>Réponse CO, NO et NO₂ sans système de conversion</i>	192
3.4.	<i>Réponse CO, NO et NO₂ avec un système de conversion en amont</i>	192
4.	Conclusion	194
	Conclusion	195
	Annexe 1 : Calcul d'une expression de vitesse en fonction des fractions molaires des différents composés	199
	Annexe 2 : Détermination de l'expression théorique de $\tau_{\text{NO}_x}^{(L)}$ en fonction de la vitesse spécifique	201
	Bibliographie	205

Introduction

La pollution de l'air est un problème actuel des sociétés industrielles. Maîtriser les émissions de polluants atmosphériques passe en premier lieu par une identification (aspect qualitatif : nature chimique) puis par une analyse précise de ces gaz (aspect quantitatif : mesure des concentrations).

L'identification et l'analyse des gaz s'effectuent généralement à l'aide d'analyseurs, le plus souvent spectrométriques (spectromètres I.R. ou U.V.). Ces appareils, bien que très précis, ne sont malheureusement pas adaptés à toutes les applications sur le terrain, en raison de leur prix, de leur encombrement ou encore de leur maintenance.

On peut trouver cependant des applications dans différents domaines où on ne demande pas une grande précision dans la mesure des teneurs en polluants gazeux, mais simplement une indication du niveau de pollution. Dans ce cas, il est possible d'utiliser des capteurs moins précis, mais beaucoup moins onéreux (coût unitaire inférieur à 100 F) et présentant un faible encombrement.

Le durcissement des lois relatives à la pollution atmosphérique conduit actuellement à de nouveaux marchés pour ce type de capteurs. Parmi ceux-ci on peut en citer deux principaux :

- l'utilisation de réseaux de microcapteurs à gaz dans *les agglomérations urbaines* qui permet de suivre, et éventuellement de prévoir, l'évolution de la pollution atmosphérique dans le temps et dans l'espace. Ce marché concerne le développement de capteurs à gaz à faible coût, capables de détecter des polluants gazeux comme le monoxyde de carbone (CO) ou le dioxyde d'azote (NO₂) à de très faibles teneurs (de l'ordre de quelques dizaines de ppb) ;
- un deuxième marché concerne *le secteur automobile*, avec dans les prochaines années la mise en place sur chaque nouveau véhicule européen d'un système OBD (On Board Diagnostic). Le principe consiste à installer sur le véhicule un ensemble de capteurs à gaz, reliés au tableau de bord, qui aura pour fonction de contrôler en continu le bon état de

marche du système antipollution du véhicule (catalyseur, filtre à particules). Pour ce marché, les capteurs à gaz sont développés dans l'objectif de la détection des gaz, comme le monoxyde de carbone (CO), ou les oxydes d'azote (NO_x) à des teneurs de l'ordre de la centaine de ppm. Ces capteurs étant situés dans la ligne d'échappement des gaz de combustion, des contraintes comme la température, les vibrations, le temps de réponse ou la puissance électrique nécessaire à leur fonctionnement doivent également être prises en compte.

Ces deux exemples montrent combien le marché des capteurs à gaz est un marché d'avenir.

A l'heure actuelle, les capteurs les plus fabriqués dans le monde sont de type conductimétrique à base de dioxyde d'étain, SnO₂ (société Figaro, Japon). Le principe consiste à chauffer ce matériau semi-conducteur à une température comprise généralement entre 300°C et 500°C et à mesurer ses variations de résistance électrique. La variation de cette résistance en fonction de la nature et des pressions partielles des différents polluants gazeux, présents en faible quantité dans l'air, permet alors d'en déduire les différentes concentrations de ces gaz.

Les performances d'un capteur à gaz peuvent être évaluées par trois paramètres :

- ☛ sensibilité aux gaz,
- ☛ sélectivité vis-à-vis d'un gaz par rapport aux autres composés,
- ☛ stabilité dans le temps (stabilité du signal électrique).

Les capteurs de gaz à base de dioxyde d'étain ont été longuement étudiés par le passé, principalement en raison de leurs bonnes sensibilités aux gaz, notamment au monoxyde de carbone ou à l'alcool. Ils présentent cependant d'importants problèmes de sélectivité et de stabilité.

En terme de sélectivité, les problèmes principaux apparaissent lorsqu'il y a à la fois dans l'atmosphère un polluant gazeux oxydant, par exemple le dioxyde d'azote, et un polluant gazeux réducteur, par exemple le monoxyde de carbone. Ainsi, la présence de dioxyde d'azote diminue la conductance du dioxyde d'étain alors que le monoxyde d'azote augmente sa conductance. Le signal est alors totalement annihilé : le capteur ne donne aucune réponse.

On rencontre également des problèmes de sélectivité entre gaz réducteurs comme par exemple entre le monoxyde de carbone (CO) et le monoxyde d'azote (NO).

Les objectifs de cette thèse consistent à étudier les oxydes d'azote en phase gazeuse, à mieux comprendre les interactions de ces gaz avec le dioxyde d'étain et, enfin, à tenter d'améliorer les problèmes de sélectivité des capteurs.

Pour réaliser ces objectifs notre démarche comporte cinq étapes :

- ❶ ***Analyser, d'après la littérature, les différentes propriétés du dioxyde d'étain et tenter de comprendre son rôle en tant que capteur à gaz (chapitre A) :***

Lorsqu'on effectue une étude bibliographique sur les propriétés du dioxyde d'étain en tant que capteur à gaz, on est surtout frappé par la multitude des recherches effectuées au niveau des laboratoires dans ce domaine et, à l'opposé, par le faible nombre de telles recherches ayant abouti à des applications industrielles. Nous insisterons tout particulièrement dans cette partie sur ces rares développements industriels.

Dans un deuxième temps nous synthétiserons les différentes théories visant à interpréter les variations de conductance de ce type de capteur à gaz (notion de défauts ponctuels, de charges d'espaces, ...).

Enfin, comme l'adsorption des polluants gazeux sur le dioxyde d'étain semble être une étape importante des mécanismes imaginés pour interpréter les variations de conductance, une synthèse bibliographique en ce qui concerne les interactions entre SnO₂ et les gaz que nous avons choisi d'étudier (CO, NO et NO₂) sera effectuée.

La vapeur d'eau ayant une forte influence sur la réponse de ce type de capteurs, les données sur l'interaction de ce gaz avec le dioxyde d'étain seront également présentées.

② *Faire un bilan des connaissances sur les polluants gazeux que les capteurs sont amenés à détecter, notamment les oxydes d'azote (chapitre B) :*

Dans ce chapitre nous présenterons d'abord les enjeux économiques et législatifs liés aux oxydes d'azote.

Nous essayerons aussi de mieux cerner quelles sont, parmi les différentes formes d'oxydes d'azote possibles (N_2O , NO , NO_2 , N_2O_4 , ...), celles que les capteurs de gaz sont amenés réellement à rencontrer dans les conditions classiques d'utilisation. Pour cela, une étude expérimentale et théorique sur les aspects cinétiques et thermodynamiques des réactions entre ces espèces gazeuses sera effectuée.

③ *Caractériser clairement la sélectivité des capteurs à base de dioxyde d'étain vis-à-vis des oxydes d'azote (chapitre C) :*

Des pastilles frittées de SnO_2 seront élaborées et un appareil mis au point afin d'effectuer des mesures de conductance, sous air contenant des concentrations connues en monoxyde de carbone, dioxyde d'azote et monoxyde d'azote.

④ *Etudier les interactions en phase gazeuse entre les oxydes d'azote et le dioxyde d'étain afin d'essayer de mieux comprendre quels sont les phénomènes à l'origine de la variation de conductance en présence de ces gaz (chapitre D) :*

La variation de conductance est supposée avoir deux origines :

- ☛ l'adsorption des polluants gazeux (NO , NO_2),
- ☛ La conversion catalytique de ces polluants à la surface du capteur.

Dans un premier temps, nous essayerons de préciser le mécanisme d'interaction de NO et de NO_2 avec SnO_2 et de rechercher les étapes limitantes dans le mécanisme catalytique. Puis nous étudierons les différentes structures d'adsorption de ces espèces par thermodésorption, spectrométrie infrarouge et couplage thermogravimétrie-calorimétrie.

A l'aide de ces différentes expériences, nous essayerons alors d'interpréter les variations de conductance de SnO₂ en présence de NO ou NO₂.

⑥ ***Etudier des solutions pour pallier les problèmes de sélectivité des capteurs à base de dioxyde d'étain :***

Plusieurs solutions sont envisageables afin d'améliorer les propriétés des capteurs à gaz. Nous nous proposons d'en étudier deux particulièrement : la première consiste à faire varier la géométrie des électrodes et la deuxième à modifier la composition du dioxyde d'étain par l'ajout d'un autre oxyde.

- ☛ L'élément sensible d'un capteur à gaz est constitué par le dioxyde d'étain et par deux électrodes (pour les contacts électriques). Après avoir quantifié l'influence de ces deux éléments sur la variation de conductance, nous nous proposons d'optimiser la sensibilité des capteurs à gaz en jouant sur la géométrie des électrodes.
- ☛ Dans la littérature, de nombreuses études ont montré qu'une modification de la composition du dioxyde d'étain, en ajoutant par exemple des ions de valence différente de celle de l'ion Sn⁴⁺, pouvait améliorer les propriétés des capteurs.

Dans cette partie, nous chercherons à améliorer la sélectivité de SnO₂, notamment vis-à-vis des oxydes d'azote, en ajoutant à ce composé du trioxyde de molybdène (MoO₃). Le choix de cet oxyde s'explique par diverses raisons : propriétés catalytiques de MoO₃, rôle du molybdène dans la conversion des oxydes d'azote dans certains appareils d'analyse par chimiluminescence, ...

L'ajout de ce composé peut s'effectuer soit par voie solide-solide (mélange de poudres et frittage), soit en imprégnant du dioxyde d'étain par une solution de molybdate d'ammonium.

L'influence de la quantité d'ajout sur la variation de conductance pour divers mélanges gazeux contenant CO, NO et NO₂ sera évaluée.

Nous chercherons alors à développer un nouveau capteur, capable de mesurer la concentration totale en NO_x (somme des concentrations de NO et de NO_2), en utilisant les résultats de l'étude précédente. Ce type de capteur pourrait avoir de nombreuses applications comme par exemple dans le secteur automobile où c'est précisément la quantité totale des oxydes d'azote qui doit être analysée.

Chapitre A

Les capteurs de gaz à base de dioxyde d'étain : technologie, principe de fonctionnement et limites d'utilisation

I. La technologie et les propriétés des capteurs à base d'oxyde d'étain

1. Les capteurs conductimétriques à base d'oxyde d'étain et leurs domaines d'application

Le principe des capteurs à base d'oxyde d'étain est basé sur la variation de la conductance G (Ω^{-1}) que présente ce matériau lorsque la concentration ou la nature du gaz varie autour de sa surface. Contrairement aux méthodes d'analyses classiques, couramment utilisées en laboratoire, comme la chromatographie en phase gazeuse, ou la spectroscopie d'absorption infrarouge, les systèmes utilisant les capteurs à base d'oxyde métallique sont peu coûteux et peu encombrants. Par contre, ils sont souvent moins efficaces et moins précis que les systèmes précédemment cités, et ceci pour de multiples raisons détaillées plus loin.

Dans les années 70, le gouvernement japonais a mis en place un ensemble de lois visant à rendre obligatoire le contrôle de la présence de gaz dangereux comme le méthane dans les locaux à usage domestique. Cette nouvelle réglementation explique le fort développement des capteurs à gaz, au Japon, durant cette même période. Ainsi, le premier brevet concernant ces dispositifs a été déposé en 1962 par Seiyama et Tagushi [1]. Les premiers capteurs ont été commercialisés en 1968 par la société japonaise Figaro Engineering [2].

A l'heure actuelle, la majorité des capteurs à semi-conducteurs installés sur site ont été commercialisés par cette société, soit directement, soit intégrés dans des systèmes de détection construits par d'autres sociétés. Ainsi, que ce soit au Japon ou dans le reste du monde, il existe très peu d'autres compagnies qui commercialisent des capteurs à semi-conducteurs ; ce qui place la société Figaro Engineering en position de quasi monopole sur ce marché.

Les capteurs (figure A1) vendus par cette société permettent la détection de nombreux gaz comme le gaz de ville, l'hydrogène sulfuré ou encore le monoxyde de carbone. Les domaines d'application peuvent aller de la surveillance et du contrôle des émissions (mesure de la pollution atmosphérique en ville) à la surveillance et au contrôle de procédés, en chimie notamment, en passant par le domaine de la sécurité en milieu domestique [3].

Ces capteurs sont élaborés de la façon suivante : le matériau sensible à base d'oxyde d'étain est déposé sur un support poreux en céramique de forme tubulaire (diamètre de 1 mm et longueur de 3 mm) (figure A1). Le chauffage de cet élément sensible est effectué par l'intermédiaire d'une résistance bobinée à l'intérieur du tube. L'élément sensible est protégé par un boîtier perméable aux gaz de 1 cm de diamètre environ.

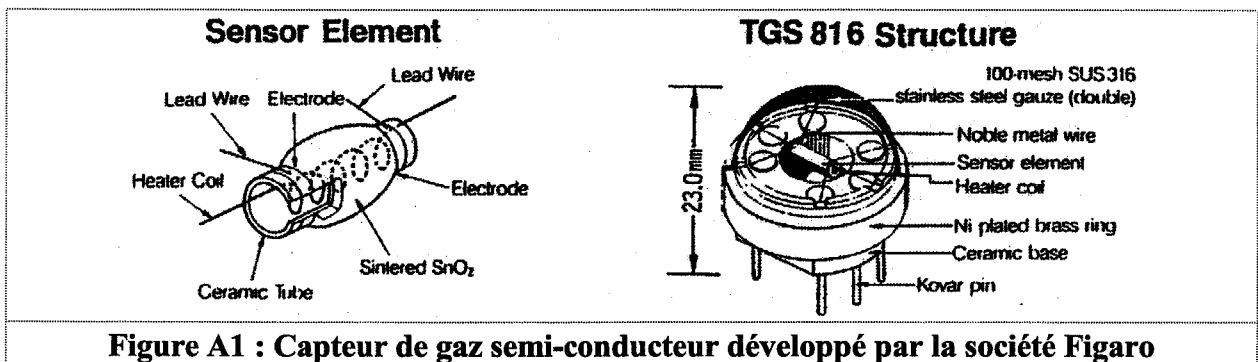


Figure A1 : Capteur de gaz semi-conducteur développé par la société Figaro

Le capteur TGS est intégré dans un circuit (figure A2) comprenant une résistance R_L connue et une alimentation délivrant une tension V_C alternative ou continue montée en série. La mesure proprement dite s'effectue en mesurant les variations de la tension V_{RL} aux bornes de R_L .

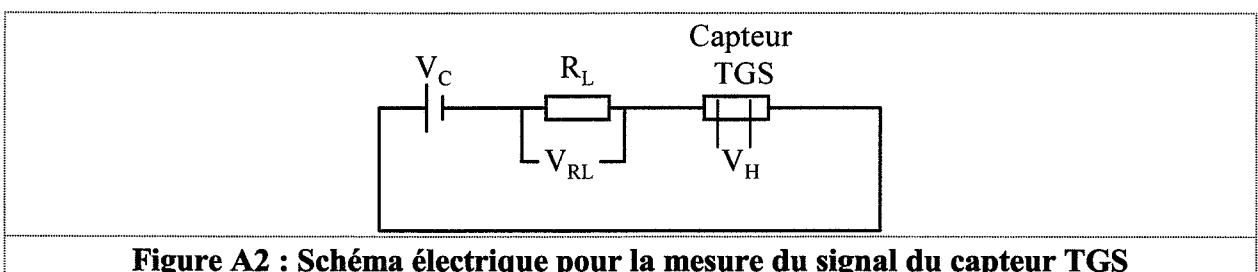


Figure A2 : Schéma électrique pour la mesure du signal du capteur TGS

En parallèle à ce montage, une tension V_H appliquée aux bornes de la résistance permet de régler la température d'utilisation. Pour ce type de capteur, les caractéristiques principales sont : la tension d'alimentation, V_C , la tension de chauffage, V_H , et la puissance électrique

consommée, P_S . Les caractéristiques d'un capteur TGS 111 pour la détection du monoxyde de carbone sont par exemple : $V_C = 24$ V maximum, $V_H = 5$ V et $P_S = 15$ mW maximum.

La valeur de P_S , puissance nécessaire au fonctionnement du capteur, est un paramètre crucial dans le choix du capteur notamment pour les applications automobiles (mesures des polluants à l'échappement ou dans l'habitacle) où le nombre de capteurs par voiture ne cesse de croître (80 % des capteurs sont utilisés dans le domaine de l'automobile) et où la puissance électrique est limitée. Enfin, les capteurs TGS en apportent l'illustration, la mise en place d'un système de détection comprend non seulement la partie capteur, élément sensible proprement dit, mais également toute l'électronique nécessaire au traitement du signal. Ce dernier point peut devenir prépondérant en termes d'encombrement et de coût du système.

Les besoins et marchés en Europe :

Tous capteurs confondus (y compris analyseurs infrarouges), le marché C.E.E. a été évalué en 1990 à environ 4 millions de capteurs (dont 3 millions de sondes λ pour l'automobile) pour un montant total d'environ 120 millions de dollars américains. Les prévisions pour 1996 font état d'un marché de 15 millions de capteurs dont 1,1 million de capteurs à semi-conducteurs, principalement à base de dioxyde d'étain. La progression du nombre de capteurs à semi-conducteurs est donc considérable (+ 20 %) pour un prix moyen par capteur de 10 à 20 dollars en 1990. Le prix du système global peut cependant varier dans des plages importantes suivant les applications visées et l'électronique associé.

Une des tendances actuelles de l'élaboration des capteurs à gaz consiste à utiliser les techniques issues de la micro-électronique [4], ce qui permet une grande automatisation des procédés de fabrication et donc une importante réduction des coûts. Par ailleurs, la micro-électronique a aussi permis d'une part la miniaturisation des éléments sensibles avec tous les avantages qui en découlent (baisse de la puissance nécessaire lors de l'utilisation et nouveaux domaines d'application), et d'autre part de garantir la reproductibilité sur des lots très importants de capteurs.

En conclusion, on peut noter l'énorme disproportion entre les nombreuses recherches menées sur les capteurs de type semi-conducteurs dans les laboratoires et le faible nombre de

réalisations industrielles ayant abouti à des produits commerciaux. De plus, la majorité des produits du marché sont à base d'oxyde d'étain (capteurs TGS).

Le peu de transferts technologiques du laboratoire à l'industrie s'explique principalement par la mauvaise maîtrise de l'évolution dans le temps des capteurs. En effet, les capteurs sont généralement suffisamment sensibles mais présentent des problèmes de dérive. De plus si les problèmes de sélectivité entre gaz peuvent éventuellement se résoudre (au niveau de l'élément sensible lui-même, par des techniques de dopage, ou au niveau de l'instrumentation associée par l'utilisation de réseaux neuronaux, ...), par contre l'évolution dans le temps de la réponse du capteur est beaucoup plus compliquée à résoudre en termes de traitement électronique du signal.

2. Réponses de capteurs à base d'oxyde d'étain

Comme il a été dit précédemment, les publications relatives aux capteurs à base d'oxyde d'étain sont extrêmement nombreuses. L'objectif de ce paragraphe est, en s'appuyant sur cette bibliographie, de faire ressortir le comportement général de ce type de capteurs vis-à-vis des gaz pour lesquels ils présentent une sensibilité.

La performance d'un capteur vis-à-vis d'un gaz (G) est évaluée en mesurant la sensibilité relative S_r ou absolue S définie chacune par :

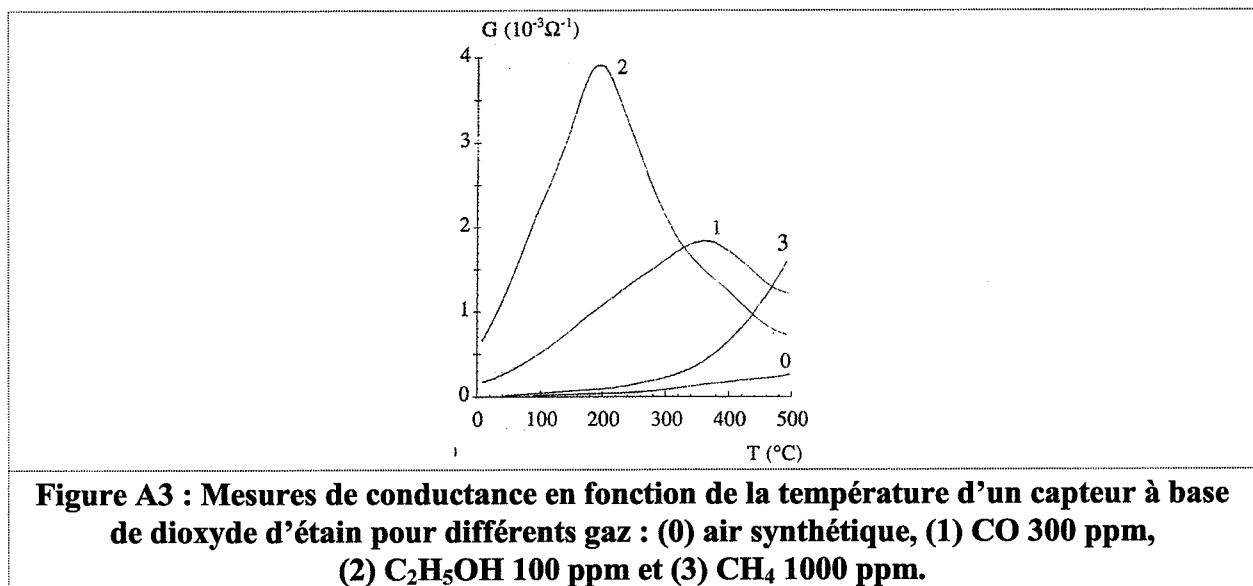
$$S_r(T) = \frac{\sigma_G(T) - \sigma_0(T)}{\sigma_0(T)} \quad \text{et} \quad S(T) = \sigma_G(T) - \sigma_0(T)$$

où : $\sigma_G(T)$ est la conductance du capteur pour le gaz (G) à la température T, et à la pression partielle P_G

$\sigma_0(T)$ est la conductance sous un gaz de référence (généralement l'air) à la température T.

2.1. Réponse vis-à-vis des gaz réducteurs

Les gaz qui s'oxydent au contact de la surface du capteur sont dits gaz réducteurs. Ils ont pour effet d'augmenter la conductance par rapport à un signal sous air comme le montrent les travaux de Tournier *et al.* [5] réalisés sur un capteur utilisant un élément sensible à base de dioxyde d'étain massif (figure A3). Ces capteurs SnO₂ sont généralement très sensibles à l'alcool éthylique et présentent un optimum en fonction de la température situé vers 200°C. Les teneurs en gaz sont exprimées en ppm en volume.



Ils présentent également une bonne sensibilité au monoxyde de carbone avec un optimum en température aux alentours de 400°C et aux hydrocarbures comme le méthane à plus haute température.

Outre les hydrocarbures et le monoxyde de carbone, l'étude des polluants atmosphériques inclut la détection des oxydes d'azote (NO_x). Ces gaz sont généralement présents sous la forme de monoxyde d'azote ou de dioxyde d'azote.

Le monoxyde d'azote est un gaz réducteur vis-à-vis du dioxyde d'étain. Akyama *et al.* [6] ont montré que les capteurs à base d'oxyde d'étain sont faiblement sensibles vis-à-vis de ce gaz. De plus, le sens de variation du signal sous NO peut changer suivant la température du capteur. Pour ces deux raisons, les capteurs à base de dioxyde d'étain pur ne semblent pas appropriés à la détection du monoxyde d'azote.

2.2. Réponse vis-à-vis de gaz oxydants

Le dioxyde d'azote NO_2 est un gaz oxydant vis-à-vis du dioxyde d'étain. Il a pour effet de diminuer la conductance.

Contrairement au monoxyde d'azote, les capteurs à base de SnO_2 sont en général très sensibles vis-à-vis du dioxyde d'azote. Williams *et al.* [7] ont ainsi développé des capteurs couche épaisse à base de SnO_2 , sensibles à NO_2 à basse température (optimum à 200°C).

2.3. Effet antagoniste des gaz oxydants et réducteurs sur la réponse de capteurs à base d'oxyde d'étain

Dans de nombreuses applications, les polluants à détecter comprennent à la fois des gaz réducteurs et oxydants. C'est le cas par exemple pour les systèmes équipés de capteurs pour le contrôle de la pollution atmosphérique. Ces capteurs doivent en effet être capables de détecter à la fois le monoxyde de carbone CO et le dioxyde d'azote NO_2 .

Dans ces environnements gazeux, les effets antagonistes des gaz réducteurs (CO , ...) et oxydants (NO_2) peuvent aller jusqu'à causer une annulation du signal du capteur. Cet effet a été mis en évidence par différents auteurs [7, 8] et a été confirmé par nos propres expériences sur une pastille de dioxyde d'étain massive (figure A4). Ces expériences ont été effectuées avec un appareillage présenté dans la littérature [20], le chauffage de l'échantillon est intégré au support de l'échantillon, la mesure de la conductance est effectuée par l'intermédiaire de deux barreaux d'or qui viennent appuyer sur les dépôts d'or de la pastille de SnO_2 assurant ainsi les contacts électriques.

La conductance sous air augmente régulièrement avec la température (courbe 1). Ce résultat est en accord avec l'évolution de la conductance en fonction de la température pour un semi-conducteur. Comme pour les études menées par Tournier *et al.* [5], nos expériences montrent une forte sensibilité du dioxyde d'étain vis-à-vis du monoxyde de carbone avec un optimum aux alentours de 300°C (courbe 2). L'ajout de dioxyde d'azote avec le monoxyde de carbone a

pour conséquence de faire chuter la conductance (courbes 3 et 4). Cet effet est prépondérant à basse température.

L'étude en présence de dioxyde d'azote seul (courbe 5) présente des valeurs de conductance inférieures à celles obtenues sous air. Ce résultat s'explique par les propriétés oxydantes du dioxyde d'azote.

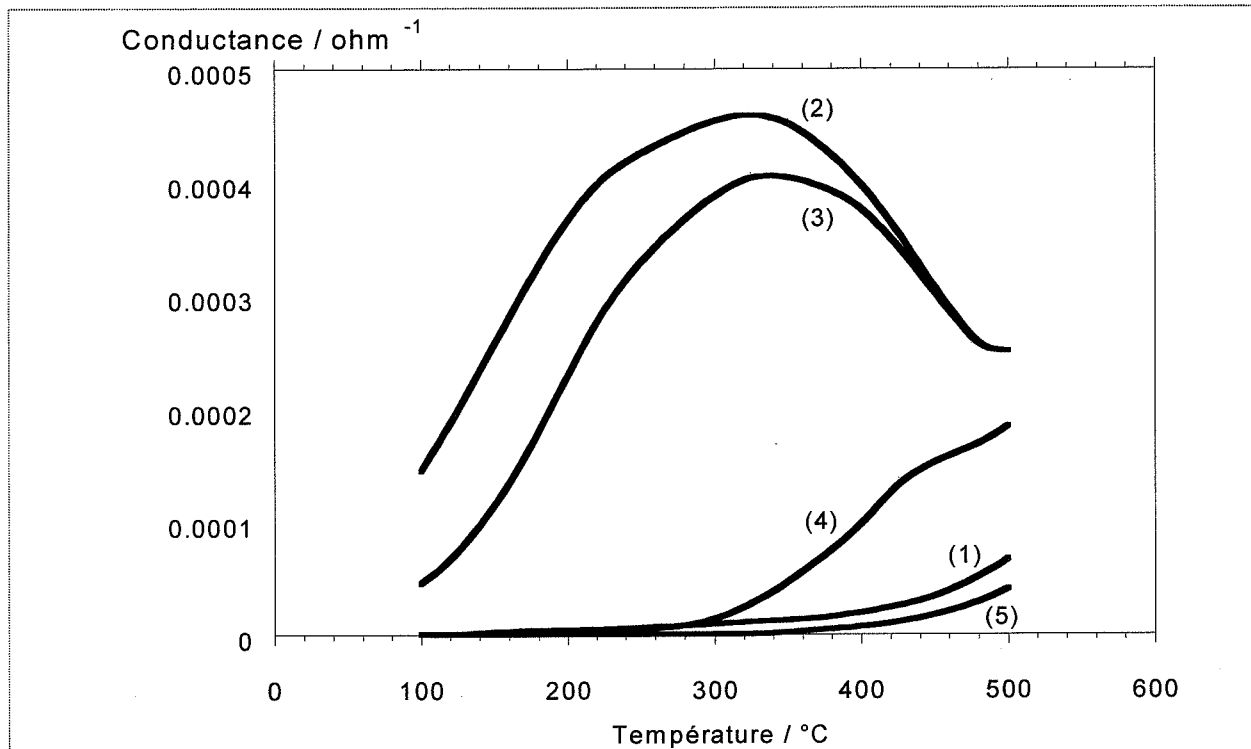


Figure A4 : Mesures en fonction de la température de la conductance d'une pastille de dioxyde d'étain pour différents gaz : (1) air synthétique, (2) CO 150 ppm, (3) CO 150 ppm + 25 ppm NO₂, (4) CO 150 ppm + 175 ppm NO₂ et (5) NO₂ 175 ppm.

En conclusion, l'annihilation du signal de conductance en présence de CO et NO₂ montre que les capteurs à base de SnO₂ sont difficilement utilisables dans le cas où il y a, à la fois, présence de gaz oxydants et réducteurs.

Le tableau ci-après résume les propriétés générales des capteurs à base de dioxyde d'étain vis-à-vis des principaux polluants gazeux.

Gaz	Sensibilité
Alcool	très bonne
HC (CH ₄)	bonne
CO	bonne
NO	mauvaise
NO ₂	bonne

II. Origine de la réponse des capteurs à base d'oxyde d'étain

Nous nous intéressons dans ce chapitre aux phénomènes physico-chimiques pouvant expliquer les variations de conductance en fonction des pressions partielles des gaz. Pour cela nous étudierons dans un premier temps les propriétés semi-conductrices du dioxyde d'étain. Nous constaterons alors que, pour interpréter la sensibilité des capteurs, de nombreux paramètres doivent être pris en compte comme les propriétés intrinsèques du matériau (effet de volume), la chimisorption des gaz à la surface de SnO₂ (effet de surface), la polycristallinité des produits ainsi que la présence d'électrodes pour les mesures électriques.

1. Les défauts dans le dioxyde d'étain (effet de volume)

1.1. Les défauts prédominants

Le cristal de dioxyde d'étain SnO₂, comme la majorité des oxydes semi-conducteurs, n'est pas parfait. En effet, il possède des imperfections qui sont en fait des ruptures de la périodicité du réseau : les défauts. Ceux-ci peuvent être étendus comme les plans de cisaillement ou ne concerner qu'un élément du cristal. On parle alors de défaut ponctuel qui traduit le manque (lacune) ou l'excès (interstitiel) d'un atome dans la maille cristalline.

Les défauts ponctuels sont généralement décrits par une symbolique des éléments de structure basée sur la notation de Kröger-Vink [11]. En désignant par Z un élément de structure, atome, molécule ou lacune sur un site précis S du cristal (position normale ou interstitielle) et en notant C la charge efficace d'un élément de structure (différence entre sa charge réelle et la charge qu'il aurait dans le cristal idéal), on décrit le défaut ponctuel par : Z_S^C .

Le dioxyde d'étain est un semi-conducteur de type n avec les électrons comme porteurs majoritaires. La conductance de ce matériau peut donc s'exprimer par :

$$\sigma = [e^-] e \mu_e$$

avec : e : charge d'un électron

$[e^-]$: concentration en électrons libres dans le matériau

$[\mu_e]$: mobilité des électrons.

Comme tout semi-conducteur, le dioxyde d'étain se caractérise par sa largeur de bande interdite : « gap ». Les valeurs se situent dans une fourchette de 3,5 à 4,1 eV selon les auteurs [12-15] avec une valeur moyenne de 3,6 eV ; ce qui classe SnO_2 parmi les semi-conducteurs à large bande.

En supposant uniquement la présence de défauts intrinsèques dans le matériau, la présence d'électrons comme porteurs majoritaires peut s'interpréter soit en considérant des lacunes d'oxygène, soit en considérant des atomes d'étain en position interstitielle.

De nombreux auteurs ont montré que les défauts intrinsèques prédominants dans SnO_2 sont les lacunes d'oxygène [16-17] : le dioxyde d'étain est un oxyde sous stoechiométrique en oxygène que l'on peut écrire SnO_{2-x} . Selon la notation de Kröger-Vink, ces lacunes peuvent être neutres, V_0^x , simplement ionisées, V_0° , ou doublement ionisées, $V_0^{''}$. De plus, Egdell *et al.* [18] et Munnix *et al.* [19] ont montré que dans SnO_2 (contrairement à TiO_2 et à MoO_3) il ne se forme pas de plans de cisaillement cristallographiques (par coalescence des lacunes en défauts étendus). De même, Dutraive [20] et Kirby [21], par des études thermodynamiques et thermogravimétriques, ont exclu l'hypothèse d'une réduction de SnO_2 en SnO avec l'augmentation de température ou sous l'action de gaz réducteurs (CO , CH_4 , ...).

L'étude des niveaux d'énergie pour les défauts dans les monocristaux de dioxyde d'étain a été effectuée dans la littérature par conductivité électrique thermostimulée ou thermoluminescence. Ainsi, il semblerait que les lacunes d'oxygène se comportent comme des pièges à électrons proches de la bande de conduction (BC), c'est-à-dire comme des niveaux donneurs peu profonds [22]. Le niveau le moins profond sous la BC (35 ± 5 meV) est le

premier état ionisé de la lacune d'oxygène (état d'ionisation V_0 / V_0°). Le plus profond (150 ± 10 meV) est le second état ionisé de ces mêmes lacunes ($V_0^\circ / V_0^{\circ\circ}$) [23].

En plus de ces deux niveaux d'énergie, différents auteurs considèrent la présence de groupements hydroxyles. Ainsi, Sassoulas [24] a observé, dans des films de SnO_2 , trois pics de thermoluminescence situés à 113 K, 133 K et 199 K associés à des niveaux pièges localisés à 0,18 eV, 0,30 eV et 0,35 eV dans la bande de conduction. Ces trois pics ont été respectivement associés aux lacunes d'oxygène ionisées une fois, deux fois et aux groupements hydroxyles.

Poupon [25] a également étudié les défauts intrinsèques du dioxyde d'étain en dopant ce matériau par de l'aluminium ou du niobium et en le caractérisant par thermoluminescence et conductivité électrique. Il retrouve les trois pics de thermoluminescence identifiés par Sassoulas, à des températures globalement identiques : 110, 140 et 195 K. Cependant, l'interprétation de ces pics diffère en ce qui concerne les énergies d'activation et les défauts associés à chaque pic. Ainsi, Poupon associe ces trois pics à des niveaux pièges d'électrons localisés respectivement à 0,08 eV, 0,12 eV et 0,17 eV de la bande de conduction. Une étude de la conductivité électrique sous pression partielle d'oxygène lui permet d'identifier ces pics respectivement aux lacunes d'oxygène simplement ionisées, aux groupements hydroxyles et aux lacunes d'oxygène doublement ionisées. Il en déduit un schéma de bandes simplifié représentatif des défauts du dioxyde d'étain et des niveaux d'énergie associés (figure A5).

En résumé, le dioxyde d'étain peut être caractérisé comme étant un semi-conducteur de type n, sous stoechiométrie en oxygène, avec comme défauts prédominants des lacunes d'oxygène simplement ou doublement ionisées et également des groupements hydroxyles sur des sites oxygène.

Dans le paragraphe suivant, nous allons voir comment l'étude des variations de concentration de ces défauts permet d'interpréter l'évolution de la conductance.

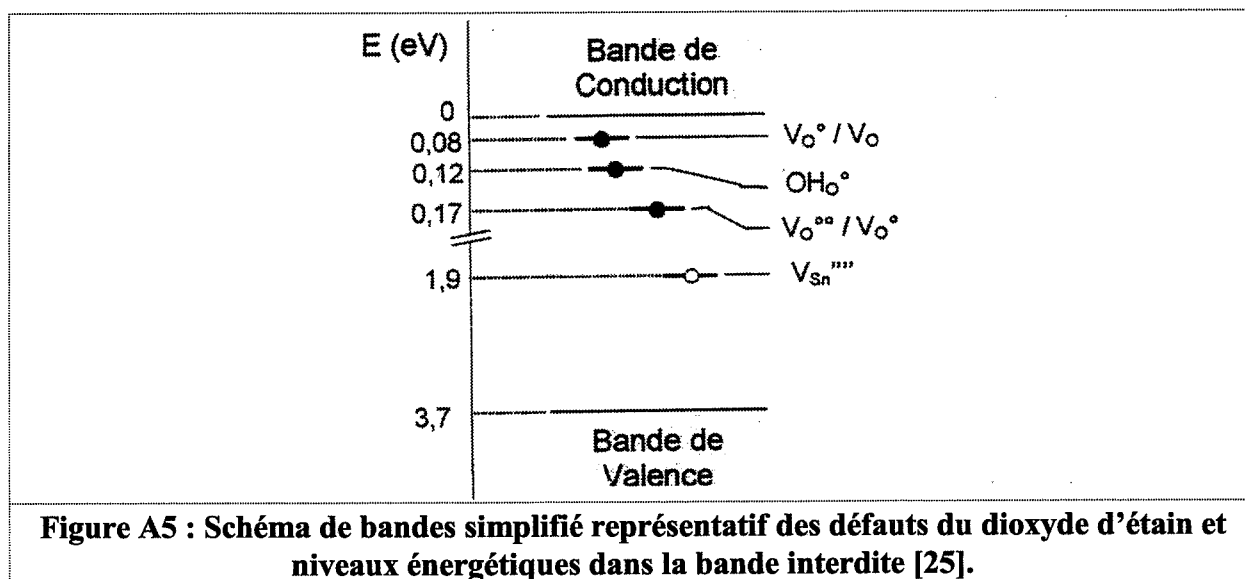
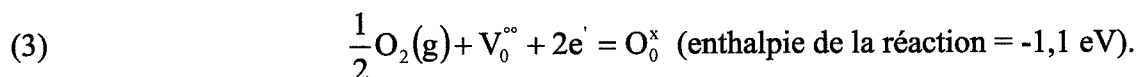
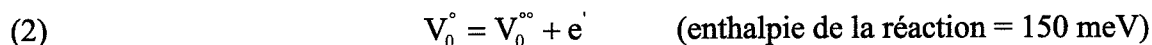
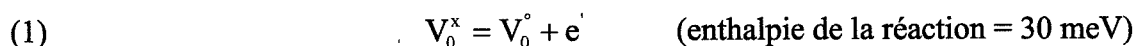


Figure A5 : Schéma de bandes simplifié représentatif des défauts du dioxyde d'étain et niveaux énergétiques dans la bande interdite [25].

1.2. Variation de la conductance avec la pression partielle d'oxygène

Dans un souci de simplification, les études présentées dans ce mémoire ont été majoritairement effectuées sous gaz sec avec des oxydes déshydroxylés ; la concentration en défauts OH_O[•] sera donc considérée comme négligeable par la suite. Seules les lacunes d'oxygène sont prises en compte.

Les concentrations des défauts prédominants sont régies par des équilibres quasi chimiques. En ce qui concerne les lacunes d'oxygène, ces équilibres peuvent s'écrire sous la forme :



Les enthalpies de réaction ont été déterminées par Maier *et al.* [22].

Pour écrire les constantes d'équilibre de ces différentes réactions, les défauts sont supposés infiniment dilués, l'activité [O₀^x] peut donc être considérée égale à 1, d'où :

$$K_1 = \frac{[V_0^\circ][e']}{[V_0^x]}; \quad K_2 = \frac{[V_0^{\circ\circ}][e']}{[V_0^\circ]}; \quad K_3 = \frac{1}{P_{O_2}^{1/2}[V_0^{\circ\circ}][e']^2}$$

L'électroneutralité des espèces chargées est alors donnée par :

$$[e'] = 2[V_0^{\circ\circ}] + [V_0^\circ]$$

Suivant le défaut considéré comme prédominant, deux cas, appelés cas de Brouwer, peuvent alors être définis :

$$[e'] = 2[V_0^{\circ\circ}] \quad (\text{cas 1})$$

$$[e'] = [V_0^\circ] \quad (\text{cas 2})$$

Dans le cas 1, la concentration en électrons peut s'écrire sous la forme :

$$[e'] = 2^{1/3} K_3^{-1/3} P_{O_2}^{-1/6}$$

Dans le cas 2, on obtient :

$$[e'] = K_3^{-1/2} K_2^{-1/2} P_{O_2}^{-1/4}$$

Comme nous l'avons vu précédemment (paragraphe 2.1., la conductance, σ , est directement proportionnelle à la concentration en électrons, d'où :

$$(\text{cas 1}) \quad \log \sigma \# -\frac{1}{6} \log P_{O_2}$$

$$(\text{cas 2}) \quad \log \sigma \# -\frac{1}{4} \log P_{O_2}$$

La présence de lacunes V_0° ou $V_0^{\circ\circ}$ permet donc d'expliquer les variations de conductance du dioxyde d'étain en fonction de P_{O_2} .

D'autre part, le calcul de la pente pour la courbe $\log \sigma = f(\log P_{O_2})$ apparaît comme une technique de détermination du défaut prédominant.

Dans la littérature, les études de la variation de la conductance en fonction de la pression d'oxygène sont nombreuses. Bien que les résultats soient assez disparates et dépendent des conditions opératoires, il semble que l'on puisse tirer les tendances suivantes :

- ☛ à basse température, la pente de la courbe $\log \sigma = f(\log P_{O_2})$ est de $-1/4$ puis augmente vers $-1/6$ avec l'augmentation de la température de mesure [20, 26] ;
- ☛ la valeur de la pente dépend fortement de la température de frittage du matériau.

Comme le montrent les travaux de Murakami [27] et Dutraive [20] (tableaux A1 et A2) la pente tend à augmenter avec l'augmentation de la température de frittage.

Nous remarquerons tout particulièrement la pente de $-1/4$ qui a été obtenue par Dutraive avec la même poudre et la même température de frittage (600°C) que dans nos propres études.

Au vu des calculs effectués en début de paragraphe, ces résultats expérimentaux peuvent simplement s'interpréter par la présence, à basse température, de lacunes d'oxygène simplement ionisées V_0° qui, à plus haute température, s'ionisent à leur tour en lacunes doublement ionisées $V_0^{\circ\circ}$.

La présence de lacunes d'oxygène simplement ou doublement ionisées permet donc d'expliquer les variations de conductance du dioxyde d'étain en fonction de la pression partielle d'oxygène.

Température de frittage	Températures de mesure	
	500°C	700°C
600°C	-1/4	
800°C	-1/5	-1/9
1000°C	-1/7,7	-1/10
1200°C	-1/6	-1/6

Tableau A1 : valeurs des pentes expérimentales obtenues par Murakami.

Température de frittage	Température de mesure		
	300°C	500°C	600°C
600°C	-1/4	-1/4	-1/5,5
1200°C	-1/6,2	-1/6,5	-1/5

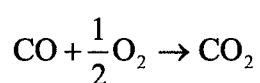
Tableau A2 : valeurs des pentes expérimentales obtenues par Dutraive.

1.3. Effet d'ajout de gaz (exemple du monoxyde de carbone)

L'effet sur la conductance d'un polluant gazeux présent en faible quantité dans l'air peut s'expliquer de diverses manières. Les paragraphes suivants présentent deux interprétations basées sur des effets de volume dans le cas du monoxyde de carbone.

Variation de la pression d'oxygène à la surface du capteur :

Aux températures d'utilisation des capteurs (300-500°C), il se produit généralement une conversion catalytique du polluant gazeux à la surface du dioxyde d'étain ($\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}, \dots$). Le SnO_2 est notamment connu pour ses propriétés d'oxydation du monoxyde de carbone à basse température [20] :



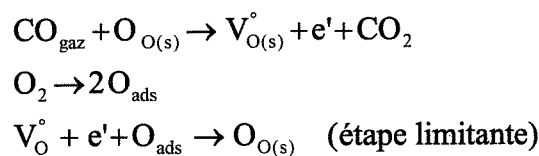
Cette réaction a pour effet de consommer de l'oxygène et donc de faire chuter la pression de ce gaz à la surface du capteur. D'après les études présentées précédemment, il s'en suit une augmentation de la conductance.

Cette interprétation de la variation de conductance, en présence d'un polluant gazeux, est basée sur une variation de la pression d'oxygène localement à la surface du capteur. La réaction catalytique est alors contrôlée par un régime diffusionnel externe relatif à l'oxygène.

Effet cinétique :

Une autre approche consiste à considérer toujours la variation de conductance liée à la conversion catalytique des polluants gazeux mais, cette fois-ci, la réaction n'est plus contrôlée par un régime diffusionnel, mais par un régime chimique (notion de vitesse des différentes réactions à la surface de SnO₂).

Ainsi, la variation de conductance en présence d'un gaz peut être interprétée par une oxydation ou une réduction de ce gaz à la surface du dioxyde d'étain. Cette nouvelle réaction vient alors modifier les concentrations en lacunes d'oxygène, ce qui a pour effet de faire varier la conductance du capteur. Williams *et al.* [28] proposent, par exemple, un mécanisme développé pour interpréter la variation de conductance de l'oxyde de zinc :



Par rapport à une configuration, où seul l'oxygène est en interaction avec le SnO₂, un état quasi stationnaire est atteint. Les concentrations en lacunes d'oxygène et en électrons, dans le matériau, donc la nouvelle valeur de conductance qui en résulte, sont alors fixées par la vitesse de l'étape limitante, et dépendent des pressions des gaz en présence (CO, CO₂, O₂).

2. Notion de charge d'espace et effets sur les propriétés électriques

Dans la partie précédente, nous avons expliqué la variation de conductance par la présence dans le matériau de défauts ponctuels. Une autre interprétation consiste à prendre en compte la présence d'espèces chargées à la surface de SnO₂, et de considérer l'aspect polycristallin de ce matériau, c'est-à-dire prendre en compte la présence de nombreux joints de grains.

La surface du dioxyde d'étain présente de nombreuses espèces chimisorbées. Heiland et Kohl [29] parlent notamment d'espèces O⁻-σ présentes au-dessus de 200°C. La présence de ces composés chargés négativement a pour effet d'appauvrir en électrons une zone, appelée zone de déplétion, proche de la surface du dioxyde d'étain.

Le matériau peut donc se diviser en deux zones : une zone exempte de porteurs libres dite zone isolante, sous jacente de la surface, et une zone caractéristique du matériau non déplétée dite zone conductrice, au cœur du matériau.

L'épaisseur, d_{sc} , de la zone de déplétion isolante est donnée par :

$$d_{sc} = \frac{\sum_j N_{s,j} q_j \theta_j}{N_D e}$$

où : N_D est le nombre d'électrons par unité de volume

$N_{s,j}$, q_j et θ_j respectivement le nombre par unité de surface, la charge et le taux de recouvrement associé au composé j adsorbé à la surface du dioxyde d'étain.

Dans les capteurs à gaz, notamment ceux fabriqués en utilisant des couches minces de dioxyde d'étain (CVD, sérigraphie, ...), la structure du matériau sensible peut se représenter par un ensemble de grains reliés les uns aux autres soit par des joints de grain, soit par des « encolures ».

Comme le montre Mc Aleer *et al.* [30], trois configurations peuvent alors être rencontrées suivant les valeurs de l'épaisseur de la zone de déplétion et la taille des particules (figure A6).

Les cas a et b concernent les capteurs où l'élément sensible est constitué de petites particules de SnO₂ (diamètre proche de d_{SC}) bien soudées les unes aux autres. Le contact entre deux particules est assuré par des encoches relativement larges.

Le cas c représente les capteurs où l'élément sensible est constitué de particules de SnO₂ ayant des tailles élevées vis-à-vis de l'épaisseur de la zone de déplétion.

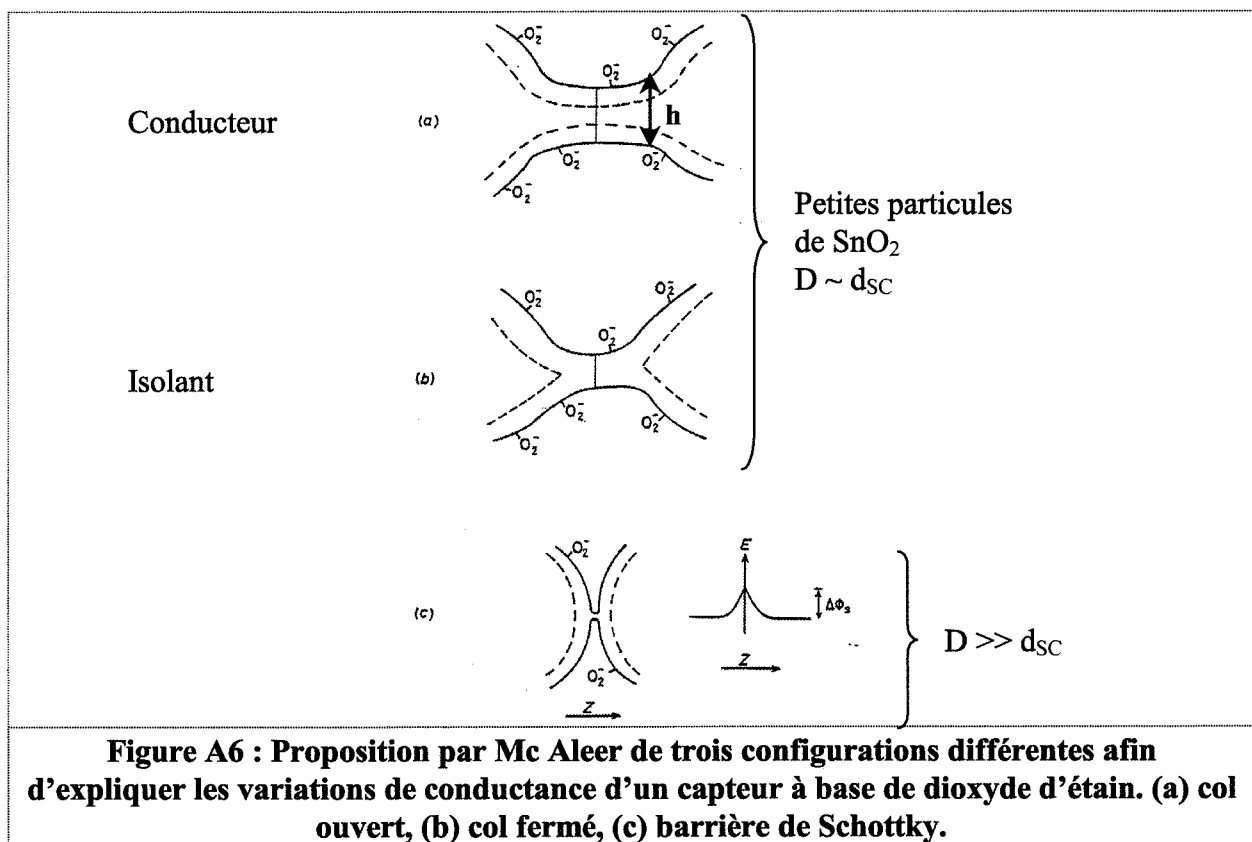


Figure A6 : Proposition par Mc Aleer de trois configurations différentes afin d'expliquer les variations de conductance d'un capteur à base de dioxyde d'étain. (a) col ouvert, (b) col fermé, (c) barrière de Schottky.

Nous noterons h l'épaisseur du col entre deux grains et D le diamètre des particules.

☛ Pour $h > 2d_{SC}$ (cas a), la conductivité est déterminée par la zone non déplétée d'épaisseur $(h - 2d_{SC})$ au centre de l'encolure. L'évolution de la conductivité est alors interprétée par la variation de la largeur de ce « tunnel » lorsque la composition de l'atmosphère gazeuse varie.

☛ Pour $h < 2d_{SC}$ (cas b), on passe à un comportement beaucoup plus résistif. La conductivité est directement liée au taux de recouvrement en espèces chargées, θ .

☛ Cas c : les « encolures » ne jouent plus aucun rôle sur la conductivité et c'est l'effet des joints de grain qui devient prédominant. Dans ce cas, la conductivité est limitée par le transport des électrons à travers une barrière de potentiel appelée barrière de Schottky. La valeur de ce potentiel, $\Delta\phi_s$, dépend du taux de recouvrement en espèces chargées suivant la formule :

$$\Delta\phi_s = \frac{\left(\sum_j N_{s,j} q_j \theta_j \right)^2}{2e \epsilon \epsilon_0 N_D}$$

avec : ϵ : permittivité diélectrique relative

ϵ_0 : permittivité diélectrique du vide.

La conductivité s'exprime dans ce cas sous la forme :

$$\sigma \propto \exp\left(\frac{-e\Delta\phi_s}{kT}\right)$$

La variation de conductivité lorsque la nature du gaz change s'explique alors par les variations du taux de recouvrement, θ_j , et donc du potentiel $\Delta\phi_s$.

L'équipe du Professeur Yamazoe [31] a cherché à modéliser l'influence de la taille des particules et de l'épaisseur de la zone de déplétion sur la sensibilité d'un capteur à base d'oxyde d'étain. Pour cela, ils ont supposé des grains de même diamètre, reliés par des encolures de taille 0,8 fois le diamètre des particules (cas a et b selon Mc Aleer). Ils ont également supposé que la mesure de conductance globale était principalement due à la conductance issue de ces encolures. Les résultats mettent en évidence un maximum de sensibilité des capteurs pour une taille de particule (ou « encolure » puisque $h \approx 0,8 D$) proche de 2 fois l'épaisseur de la zone de déplétion, soit : $h \approx 2d_{SC}$. Ainsi dans cette configuration, le

matériau, sous la simple action d'un nouveau polluant gazeux, peut passer d'un état conducteur (cas a) à un état isolant (cas b).

Pour atteindre cette configuration particulière, il est possible de jouer sur la taille des particules. L'épaisseur de la zone de déplétion variant généralement de 1 à 100 nm [30], cela explique pourquoi les capteurs à gaz sont généralement élaborés à partir de particules de petites tailles.

Il est également possible de jouer sur l'épaisseur de la zone de déplétion en faisant varier N_D , la concentration volumique en électrons, à l'aide de dopants appropriés [31, 32].

3. Ensemble des phénomènes pouvant intervenir dans la mesure de conductance

Dans le paragraphe 1, les variations de conductance ont été interprétées en faisant uniquement appel aux propriétés intrinsèques du matériau, alors considéré comme un monocristal. Cette interprétation a été complétée dans le paragraphe 2 par la prise en compte de la polycristallinité du dioxyde d'étain, ce qui est plus proche de la réalité expérimentale.

Cependant, les capteurs sont constitués à la fois d'un élément sensible à base de dioxyde d'étain polycristallin et d'électrodes pour permettre le contact électrique. De nombreux phénomènes autres que ceux précédemment décrits, pas seulement dus au dioxyde d'étain, peuvent donc intervenir. Le schéma proposé par Lalauze *et al.* [9] montre toute la difficulté à expliquer l'origine de la sensibilité de ces capteurs (figure A7). Ainsi, la mesure de la conductance globale peut être interprétée comme la contribution de différentes parties du capteur : le grain lui-même, le joint de grain et l'interface métal/semi-conducteur localisée aux électrodes. La variation des propriétés électriques de ces trois ensembles s'explique généralement par des phénomènes d'adsorption (chimisorption) ou de catalyse en surface.

Il est généralement très difficile de quantifier la contribution de chacun de ces phénomènes puisque l'ensemble de cette chaîne est pris en compte au cours de la mesure de conductance.

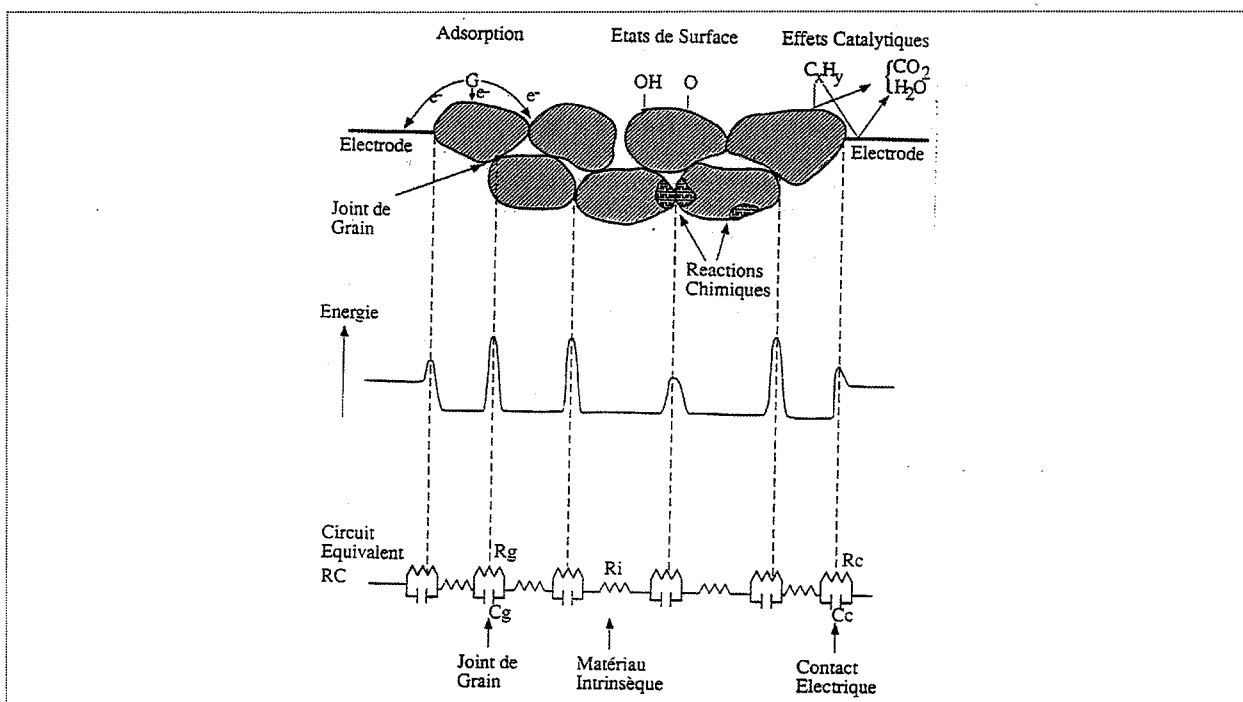


Figure A7 : Représentation schématique d'un matériau polycristallin et de l'ensemble des phénomènes physico-chimiques pris en compte pour la mesure des propriétés électriques d'après Lalauze et al. [9].

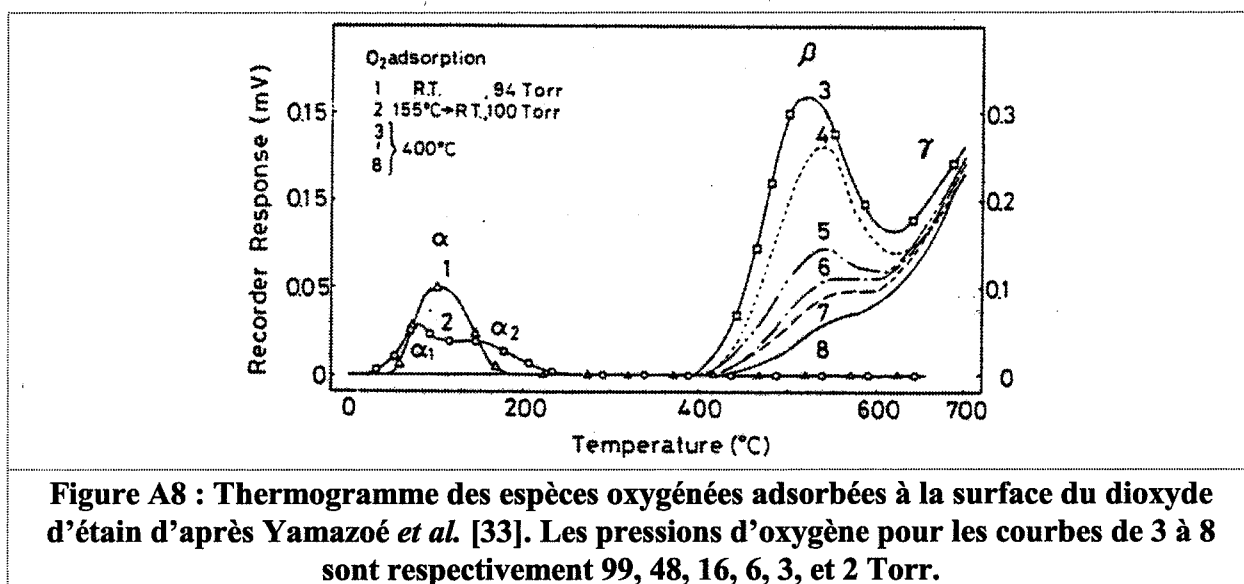
III. Etude des interactions en surface entre les gaz et le dioxyde d'étain

1. Etude des espèces oxygénées à la surface du dioxyde d'étain

Pour le dioxyde d'étain, la stoechiométrie du cristal en oxygène en surface joue un rôle important dans la variation de conductivité. Ainsi, les lacunes d'oxygène V_O^x jouent un rôle de donneurs d'électrons [17], en se ionisant une fois ou deux fois, ce qui a pour effet d'augmenter la conductance. A l'opposé, l'oxygène gazeux, en s'adsorbant à la surface du dioxyde d'étain, sous la forme $O^- - \sigma$, joue un rôle accepteur d'électron, ce qui a pour effet de faire diminuer la conductance.

Pour mieux comprendre les variations de conductivité des capteurs à base de dioxyde d'étain, différents auteurs ont essayé de caractériser ces espèces oxygène adsorbées. Yamazoe *et al.* [33] ont pour cela effectué des études de thermodésorption. Les gaz désorbés sont analysés par un spectromètre de masse et un détecteur à conductivité thermique. Quatre espèces oxygénées qui désorbent à 80°C (α_1), 150°C (α_2), 500°C (β) et au-delà de 600°C (γ) ont été

mises en évidence. Les intensités de ces pics sont reliées à la pression partielle d'oxygène et à la température à laquelle se fait l'adsorption (figure A8).



Les pics α_1 et α_2 sont attribués respectivement à des espèces $O_2 - \sigma$ et $O_2^- - \sigma$. Le pic β est dû à des espèces $O^- - \sigma$ ou $O^{2-} - \sigma$ et l'origine du pic γ est supposée être un départ d'oxygène du réseau cristallin expliqué par un début de décomposition.

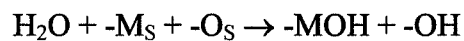
D'autre part, Heiland *et al.* [29] ont mis en évidence l'instabilité de l'espèce $O^{2-} - \sigma$. Le pic β semble donc pouvoir être attribué majoritairement à des espèces $O^- - \sigma$.

Dans les faits, les capteurs à base de dioxyde d'étain ont généralement une température d'utilisation fixe, située entre 300°C et 500°C. Au vu des résultats précédents, à ces températures, il semble que l'oxygène à la surface de SnO_2 sera présent, soit sous la forme d'oxygène du réseau, O_O^x , soit sous la forme d'oxygène dissocié, $O^- - \sigma$. Les études effectuées par Yamazoe [33] et Heiland [29] ont montré que le taux de recouvrement de l'oxygène dissocié sur le dioxyde d'étain était très faible ($10^{-2} - 10^{-3}$).

2. Etude des espèces hydroxylées à la surface du dioxyde d'étain

Comme pour l'oxygène, l'adsorption de l'eau sur le dioxyde d'étain a été bien étudiée dans la bibliographie en raison de la forte influence de l'humidité sur les caractéristiques électriques des capteurs.

Tamaki *et al.* [34] ont caractérisé par thermodésorption cette interaction H₂O - SnO₂. Ces auteurs mentionnent deux pics de désorption à 80°C (α) et 430°C (β). Le pic α est attribué à un départ d'eau physisorbée et le pic β à un départ de groupements hydroxyles. Ces derniers apparaissent par adsorption dissociative d'une molécule d'eau suivant l'équation :



avec : -M_S : site cationique

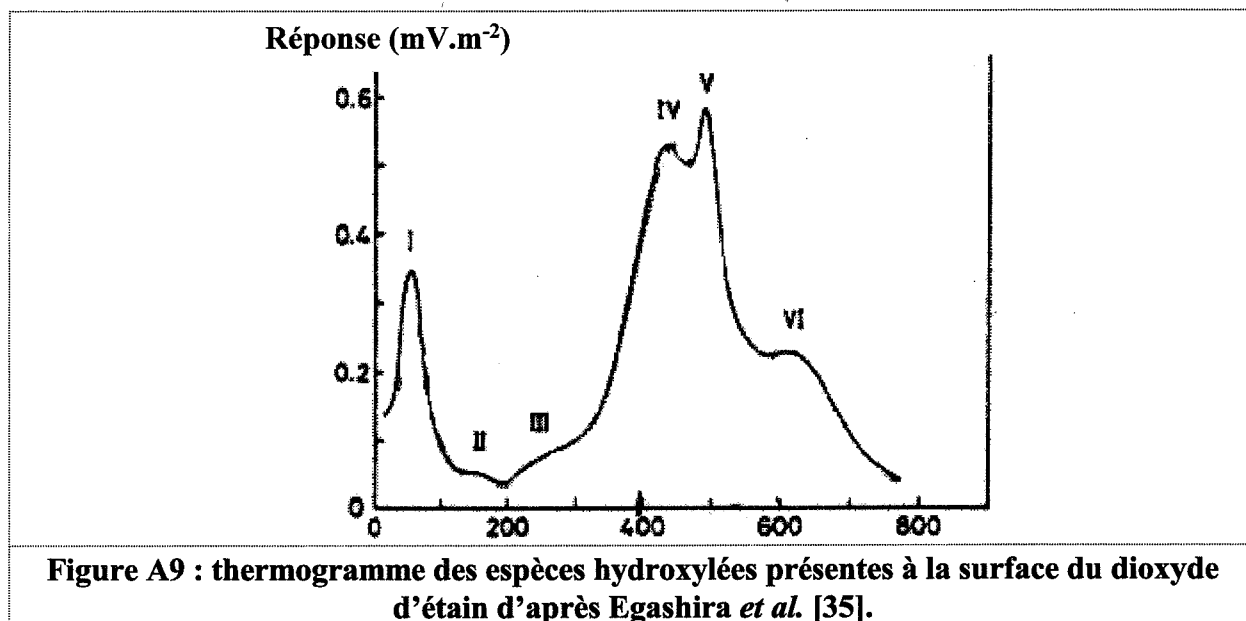
-O_S : site anionique.

Egashira *et al.* [35] ont effectué le même type d'étude et obtiennent 6 pics de désorption d'eau à 60°C, 160°C, 250°C, 445°C, 490°C et 620°C (figure A9) ; ce qui met en évidence l'adsorption de l'eau sur SnO₂ sous plusieurs formes possibles. Trois pics plus importants sont cependant détectés :

- ☛ le pic à 60°C qui peut être assimilé au pic α trouvé par Tamaki *et al.* (eau physisorbée) ;
- ☛ les deux pics à 445°C et 490°C qui sont équivalents au pic β mentionné par Tamaki. On peut donc les associer à deux types différents de groupements hydroxyles.

L'adsorption de l'eau sur le dioxyde d'étain a également été étudiée par absorption infrarouge. Les premiers à avoir effectué ce type d'analyse ont été Thornton et Harrison [36]. Ces auteurs mettent en évidence une disparition totale de l'eau physisorbée après traitement thermique à 150°C et un début de désorption des groupements hydroxyles à partir de 250°C. Cette déshydroxylation est cependant très étalée en température puisque des groupements OH sont encore visibles à 500°C.

Ces résultats sont globalement en accord avec les mesures de thermodésorption présentées précédemment.



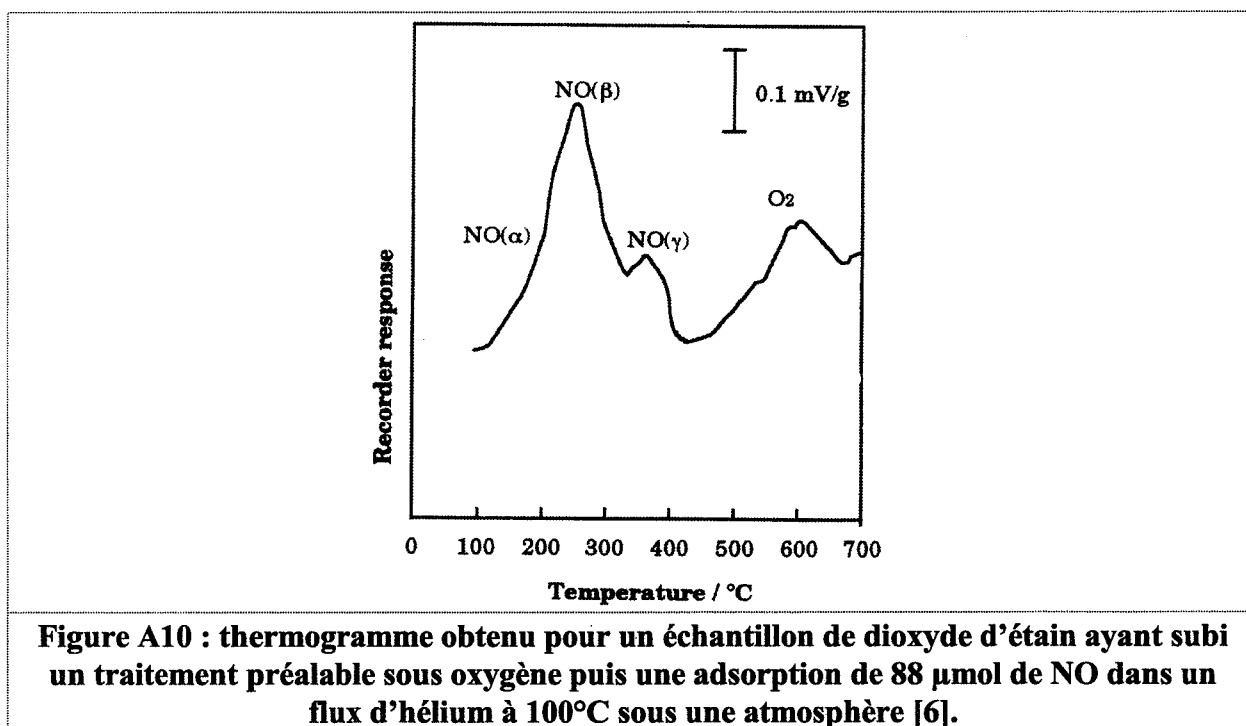
Alors que Thornton *et al.* ont mis en évidence un large pic infrarouge à 3640 cm^{-1} associé aux groupements hydroxyles, Tribout *et al.* [37] ont caractérisé trois pics à 3480 cm^{-1} , 3606 cm^{-1} et 3660 cm^{-1} . Chaque pic peut être associé à un type de groupement hydroxyle. Les bandes à haut nombre d'ondes sont associées à des groupements hydroxyles isolés. Celles à nombre d'ondes faible correspondent à des vibrations de groupements hydroxyles perturbées par la présence de liaisons hydrogène.

En conclusion, les études par thermodésorption et infrarouge nous permettent de conclure à la présence, à la surface du dioxyde d'étain, de groupements hydroxyles sous différentes formes, avec des températures de désorption toujours voisines de 450°C .

3. Etude de l'interaction entre les oxydes d'azote et le dioxyde d'étain

Dans la majorité des cas, les oxydes d'azote se trouvent sous la forme de monoxyde NO ou de dioxyde d'azote NO_2 . Cette étude se résume à l'étude de l'interaction de ces deux gaz avec SnO_2 .

Akiyama *et al.* [6] ont étudié l'adsorption du monoxyde d'azote sur le dioxyde d'étain par thermodésorption et mesures électriques. Pour les études de thermodésorption, les gaz désorbés sont analysés par un détecteur à conductivité thermique et un spectromètre de masse. Trois pics de désorption de monoxyde d'azote sont mis en évidence à 200°C (α), 280°C (β) et 380°C (γ) (figure A10). Des mesures de conductivité sous NO sont effectuées à différentes températures pour tenter de déterminer les charges électriques des espèces adsorbées : une variation positive de la conductance sous NO traduit la présence d'espèces chargées positivement à la surface du matériau ; inversement, une variation négative de la conductance indique la présence d'espèces chargées négativement. Akiyama *et al.* associent donc à chaque pic une structure d'espèces adsorbées : deux structures nitrosyles $\text{NO}^- - \text{Sn}$ (α) et $\text{NO}^+ - \text{Sn}$ (β) et une structure nitrite $\text{NO}^- - \text{O} - \text{Sn}$ (γ). Ces différents composés n'ont cependant pas été clairement caractérisés par des mesures de spectroscopie infrarouge.



En présence de monoxyde d'azote, la conductivité du dioxyde d'étain peut croître ou décroître suivant la température d'étude. Les auteurs expliquent la complexité de cette réponse par la présence en surface de l'oxyde d'espèces à la fois donneurs ($\text{NO}^+ - \text{Sn}$) et capteurs d'électrons ($\text{NO}^- - \text{Sn}$, $\text{NO}^- - \text{O} - \text{Sn}$).

Tamaki *et al.* [34] ont également étudié l'adsorption du monoxyde d'azote sur le dioxyde d'étain par thermodésorption. Ils trouvent trois pics α (250°C), β (330°C) et γ (420°C) à des températures voisines de celles trouvées par Akiyama *et al.* Tamaki *et al.* ont également étudié l'évolution de l'intensité de ces pics avec le taux de réduction de la surface de SnO₂ : les intensités des pics α et β augmentent avec le taux de réduction alors que l'intensité du pic γ diminue régulièrement. Sachant que l'augmentation du taux de réduction a pour effet de diminuer le nombre de sites oxygène et d'accroître les sites Sn à la surface, ces résultats confirment le fait que les pics α et β peuvent être associés à des groupements nitrosyles NO⁻ - Sn et NO⁺ - Sn et que le pic γ correspond à l'adsorption du monoxyde d'azote sous la forme de groupements nitrite (O = N - O - Sn).

Le même type d'étude est mené avec le dioxyde d'azote. La désorption s'effectue alors majoritairement sous forme de monoxyde d'azote NO. Les pics de désorption sont enregistrés à des températures équivalentes à celles trouvées lors de l'étude avec le monoxyde d'azote. Sachant que, en augmentant le taux de réduction, on augmente la concentration en site Sn de surface ; si on associe le pic γ à une adsorption de NO₂ sur un de ces sites pour former une structure nitrite O = N - O - Sn (hypothèse des auteurs de l'article), l'intensité du pic γ devrait augmenter avec le taux de réduction. Or, les résultats expérimentaux montrent le contraire (figure A10).

Au vu de ces résultats, il semble que l'on puisse effectuer une autre hypothèse qui consiste à associer le pic γ à adsorption de NO₂ non plus sur un site Sn mais sur un site oxygène, pour former une structure nitrate (Sn - O - NO₂).

La concentration en sites oxygène de surface diminuant avec le taux de réduction, on peut alors interpréter la diminution de l'intensité du pic γ .

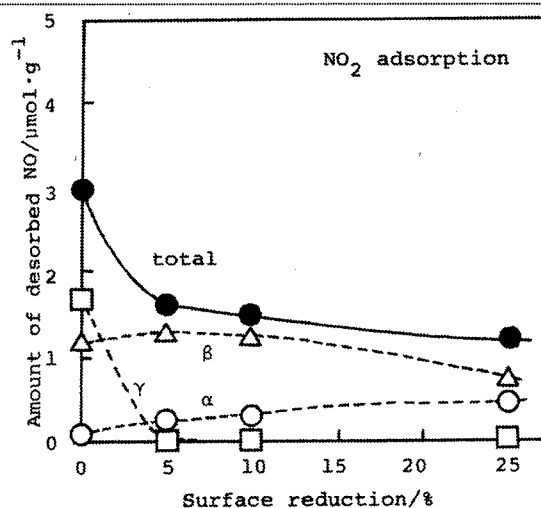


Figure A11 : Influence du degré de réduction de la surface du dioxyde d'étain sur les quantités de NO désorbées après un contact avec NO₂ (1% dans l'azote) suivi d'un balayage sous hélium [34].

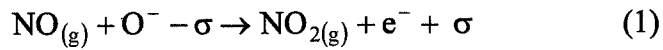
Dans le chapitre D de ce mémoire, nous allons nous proposer d'interpréter l'influence des oxydes d'azote, NO et NO₂, sur la conductance de capteurs à base d'oxyde d'étain.

Les tentatives d'interprétation de ces variations de conductance sont rares dans la bibliographie. On peut cependant mentionner les récents travaux de Ruhland *et al.* [38] qui s'appuient sur des mesures électriques et les études des espèces adsorbées présentées précédemment.

Pour les études de réponses de capteurs à base d'oxyde d'étain en présence de monoxyde d'azote, ils constatent, quelle que soit la température, une augmentation de la conductance par rapport au signal sous air.

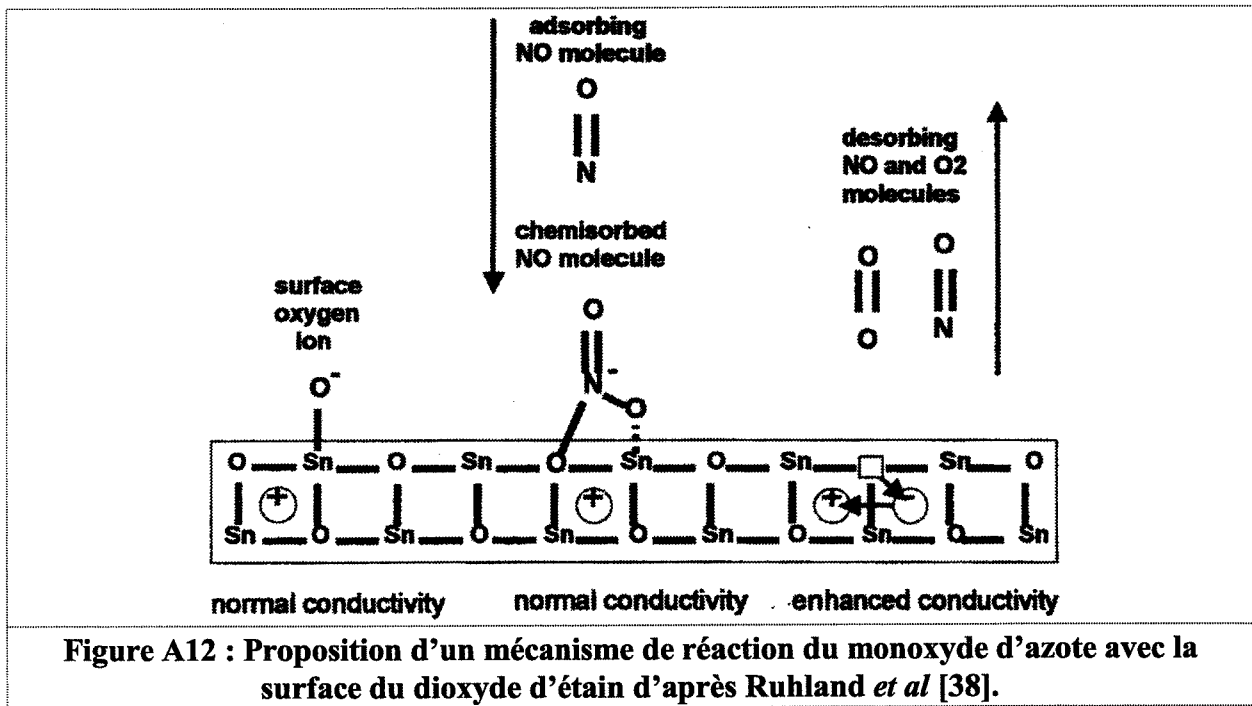
Les résultats avec le dioxyde d'azote sont plus complexes : pour une température inférieure à 200°C, NO₂ provoque une diminution de la conductance, par contre pour une température supérieure à 400°C, la conductance est supérieure à la valeur sous air pour des faibles teneurs en NO₂ (600 - 800 ppb) et inférieure à cette valeur pour de plus fortes concentrations.

Ruhland *et al.* expliquent l'augmentation du signal de conductance en présence de NO par la libération d'électrons lors de la réaction de ce gaz avec les oxygènes de surface :

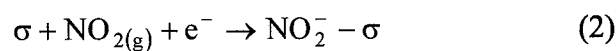


Thornton *et al.* [36] ont mis en évidence, par spectrométrie infrarouge, l'adsorption majoritaire du monoxyde de carbone, CO, sur SnO₂ sous forme de carbonates. La molécule de monoxyde d'azote étant assez proche de celle de CO, Ruhland *et al.* ont donc supposé que la réaction (1) s'effectuait par l'intermédiaire d'ions nitrates suivant le schéma proposé figure A12.

En ce qui concerne les expériences avec le dioxyde d'azote, les auteurs différencient les phénomènes se produisant à basse température (200°C) et à haute température (400°C).



A 200°C, l'oxygène en surface est majoritairement sous la forme O₂⁻ - σ. NO₂ interagit alors plus facilement avec les ions étain qu'avec les espèces O₂⁻ - σ. Cela se traduit par la réaction :

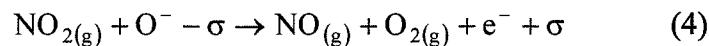


Le NO₂ adsorbé a un effet accepteur d'électrons plus fort que les oxygènes de surface conduisant à O₂⁻ - σ. Les électrons sont donc transférés de O₂⁻ - σ à NO₂ adsorbé sous la forme NO₂⁻ - σ ; ceci augmente la barrière de potentiel aux joints de grains et provoque la diminution de conductance.

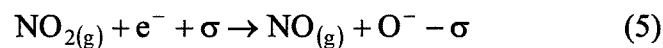
A partir de 260°C, les espèces O₂⁻ - σ se dissocient en espèces O⁻ - σ suivant la réaction :



Le dioxyde d'azote peut alors réagir avec ces espèces en surface suivant la réaction :



Lorsque la concentration en NO₂ est élevée, il n'y a plus d'espèces O⁻ - σ en surface et le dioxyde d'azote réagit directement avec les ions étain en surface suivant la réaction :



La réaction (4) libère des électrons (augmentation de conductance constatée à 400°C pour les faibles concentrations en NO₂) alors que la réaction (5) consomme des électrons (diminution de la conductance constatée à 400°C pour les fortes teneurs en NO₂).

Ces résultats montrent comment, en considérant différentes réactions entre les NO_x et la surface du dioxyde, il est possible d'interpréter les variations de conductance.

Cette approche proposée par Ruhland *et al.* semble cependant insuffisante :

- ☛ d'une part, aucune caractérisation des espèces adsorbées n'a été effectuée ;
- ☛ d'autre part, l'ensemble des réactions présentées précédemment se produisent généralement simultanément. Les variations de conductance pourraient alors être

interprétées soit par une approche purement thermodynamique, soit cinétique (cf. paragraphe II.1.3.).

Dans le chapitre D, nous nous proposerons par des études d'absorption infrarouge et d'activité catalytique, de mieux cerner ces différents points.

IV. Résumé des propriétés des capteurs à base de dioxyde d'étain et possibilités d'amélioration

Dans la majorité des cas, les paramètres d'évaluation de l'efficacité d'un capteur sont sa sensibilité ($S_r(T)$ ou $S(T)$), sa sélectivité, sa stabilité et la puissance nécessaire à son fonctionnement.

Les capteurs à base de dioxyde d'étain sont généralement suffisamment sensibles mais la sélectivité est généralement médiocre.

En ce qui concerne la stabilité dans le temps, il semble que ce soit un problème inhérent à l'ensemble des capteurs semi-conducteurs.

Les actions pour améliorer les propriétés de ces capteurs peuvent se résumer en 5 catégories :

- ☛ le dopage du matériau, par exemple avec du palladium pour diminuer la température de détection du monoxyde de carbone à 50°C [5] et ainsi réduire la puissance d'utilisation ;
- ☛ la programmation de la température du capteur. Les travaux réalisés par Tournier *et al.* [5] ont ainsi mis en évidence une meilleure sensibilité au monoxyde de carbone à basse température (environ 350°C) alors que le méthane se détecte plus facilement à haute température (environ 500°C) ;
- ☛ l'insertion de filtres ou convertisseurs en amont du capteur qui va avoir pour effet de modifier la composition du gaz arrivant sur le capteur, et ainsi, améliorer sa sélectivité. La société Motorola a par exemple développé un capteur à base de dioxyde d'étain

sélectif vis-à-vis du monoxyde de carbone [39]. Le principe consiste à intégrer, en amont du capteur, une charge de charbon actif qui a pour effet d'adsorber les composés organiques volatiles (COV) et de laisser passer le monoxyde de carbone ;

- la variation de la géométrie du capteur (taille des électrodes, arrivée des gaz, ...) ; Golovanov *et al.* [40] ont ainsi mis en évidence l'influence du mode de dépôt des électrodes sur la réponse en conductance en présence de H₂S et CO (technologie couche épaisse ou par gravure offset) ;
- l'utilisation d'un ensemble de capteurs pour déterminer, à l'aide de fonctions mathématiques (analyse multivariante, réseau de neurone), les concentrations de chaque composé dans un mélange gazeux [8]. Par exemple, en utilisant plusieurs capteurs à différentes températures, on obtient des données complémentaires sur les gaz présents dans l'atmosphère. On peut ainsi, par un traitement mathématique des données, en déduire les concentrations des différents composés.

Dans le chapitre E nous verrons en quoi l'utilisation de ces différentes options nous permet d'améliorer les propriétés des capteurs à base d'oxyde d'étain.

Chapitre B

Les oxydes d'azote : description et particularités.

Etude bibliographique et expérimentale

Les oxydes d'azote sont des gaz produits par les systèmes de combustion mobile (automobile) ou fixe (centrale thermique, ...). L'émission de NO_x a connu une très forte augmentation depuis le développement de l'ère industrielle. Ces gaz ont de nombreux effets néfastes sur l'environnement comme les pluies acides ou la formation d'ozone troposphérique par photochimie. Ils peuvent également avoir des conséquences sur la santé humaine. Des données toxicologiques et épidémiologiques montrent ainsi un lien entre l'exposition au dioxyde d'azote NO_2 et le développement d'affections respiratoires comme l'asthme [51].

Dans une première partie, nous nous intéresserons aux sources d'émissions de NO_x , aux divers procédés d'élimination de ces polluants et enfin aux nouvelles législations relatives à ces gaz.

Dans une deuxième partie, nous identifierons plus précisément ce que l'on entend par le terme générique NO_x et quelles sont précisément les molécules azotées que les microcapteurs à gaz doivent habituellement détecter.

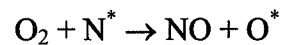
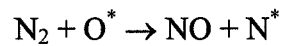
I. Les enjeux économiques et législatifs relatifs aux oxydes d'azote

1. Les sources d'oxyde d'azote

Les oxydes d'azote sont formés en majorité dans les systèmes de combustion des machines thermiques : moteurs à explosion, mais aussi installations de chauffage domestique ou chaudières industrielles. Leur formation peut être due, d'une part, à la réaction entre l'oxygène et l'azote de l'air, on parle alors de NO_x « thermiques », ou d'autre part, à la transformation des composés azotés présents initialement dans le combustible (fuel, gaz, ...).

Dans le cas des NO_x thermiques, ce sont des réactions qui se produisent à haute température. Ainsi, aux températures élevées, des radicaux N* et O* se forment par dissociation des molécules N₂ et O₂ présentes dans l'air.

Ces radicaux réagissent alors avec des molécules non dissociées pour former du monoxyde d'azote suivant les réactions :



La formation de ces oxydes d'azote dépend fortement de la température dans la zone de combustion et également de la concentration en oxygène. Un fort excès d'air peut en particulier diminuer la température de combustion et donc le taux de formation de monoxyde d'azote.

Dans le cas des oxydes d'azote formés à partir des composés azotés présents dans le combustible, les réactions peuvent se produire à plus basse température que pour les NO_x « thermiques ». Ce type d'oxyde d'azote apparaît surtout dans les systèmes de combustion utilisant du fuel. Ces combustibles peuvent en effet contenir jusqu'à 1 % en masse d'azote contrairement au gaz naturel ou au propane qui sont généralement exempts de composés azotés.

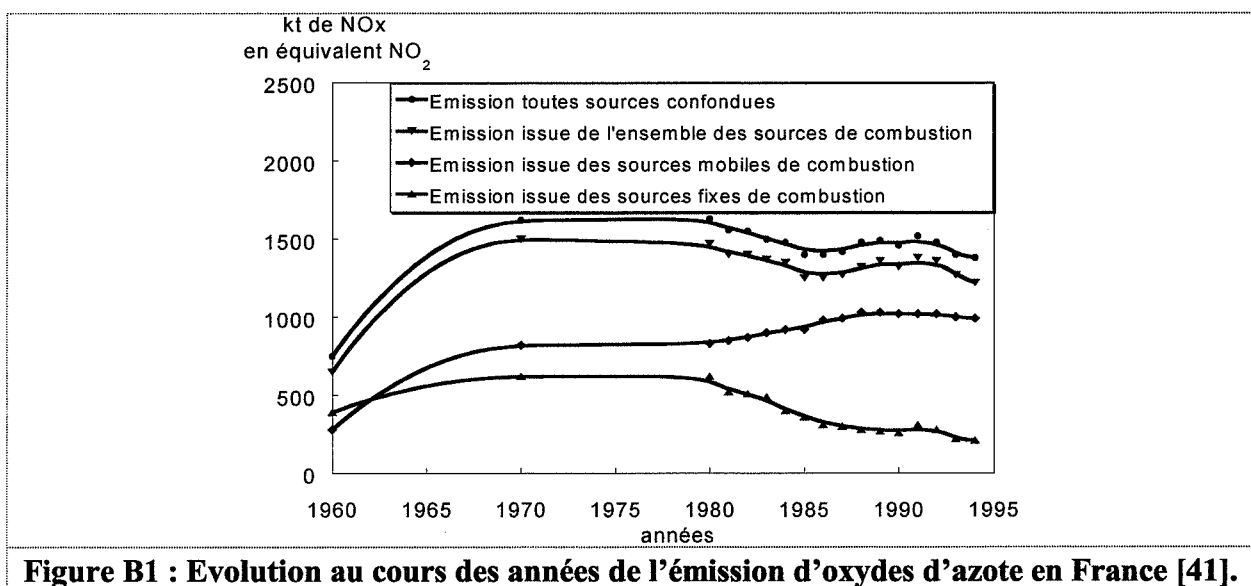
Dans l'ensemble des systèmes de combustion qui émettent des oxydes d'azote, on peut distinguer deux catégories : les sources fixes (cimenterie, verrerie, ...) et les sources mobiles (automobile).

Une étude du CITEPA-ITC [41] effectuée sur les émissions de NO_x en France montre l'augmentation avec les années de la part issue des sources mobiles (figure B1). Ainsi en 1996, les sources mobiles représentent à elles seules près des 3/4 des émissions de NO_x. Cette tendance s'explique par la conjonction de deux facteurs :

- la diminution des rejets des sources fixes grâce à la mise en place de solutions d'élimination à la source (oxycombustion, ...) ou de systèmes de dépollution en sortie du

système de combustion (Selective Catalytic Reduction : SCR, Selective Non Catalytic Reduction : SNCR). A ces traitements, s'ajoute le remplacement des technologies polluantes par des technologies plus propres, comme en France par le recours massif au nucléaire, source d'énergie non polluante en NO_x ;

- la croissance du trafic et du parc automobile : bien que la pollution par véhicule automobile diminue en raison des progrès effectués sur le contrôle de la combustion et de la post-combustion, la pollution globale issue du parc automobile ne cesse de croître en raison du nombre.



Dans le cadre du protocole de Sofia, la France s'est engagée à réduire de 30 % ses émissions de NO_x entre 1980 et 1998. Aux vues des données précédentes, cet objectif n'apparaît possible qu'à la condition de réussir à réduire fortement les émissions issues des sources mobiles et notamment des véhicules diesels pour lesquels il n'existe pas à l'heure actuelle de catalyseur d'élimination des oxydes d'azote.

2. Les techniques d'élimination

Du fait d'une législation de plus en plus stricte, les industriels sont contraints de mettre en place des moyens de réduction des émissions d'oxydes d'azote. Ces techniques sont différentes selon la source émettrice : fixe ou mobile.

Pour ces deux catégories, on peut distinguer les techniques qui consistent à éviter la formation des oxydes d'azote à la source (techniques « primaires ») de celles qui réduisent les émissions à l'aide d'un post-traitement des fumées (techniques « secondaires »).

2.1. Elimination des NO_x pour les sources fixes

En France, les oxydes d'azote issues des sources fixes proviennent principalement des industries pourvues d'importants systèmes de combustion comme les verreries (four de fusion des matières premières), les cimenteries (calcination à la suite du broyage des précurseurs) et les usines d'incinération des ordures ménagères (UIOM). Comme il a déjà été signalé, l'adoption en France du nucléaire minimise la part des oxydes d'azote issue de la production d'électricité. Le phénomène est inversé dans d'autres pays comme les Etats-Unis où la part des oxydes d'azote issus des centrales thermiques atteint 32 % de l'émission totale [42].

2.1.1. Les techniques primaires

Dans cet ensemble, on peut distinguer les techniques primaires simples, que l'on peut assimiler à des réglages de combustion, et les techniques primaires plus complexes (combustion étagée par le comburant ou le combustible, recirculation des fumées, oxycombustion, ...).

Parmi ces techniques plus complexes, on peut développer plus particulièrement l'exemple de l'oxycombustion qui apparaît pour certains comme une voie d'avenir, notamment dans le domaine de la verrerie [43]. Le principe consiste à remplacer l'air utilisé comme comburant dans les brûleurs par de l'oxygène pur ou un air enrichi en oxygène. On diminue ainsi la proportion d'azote et donc la formation des NO_x thermiques (cf. paragraphe précédent). La technique de l'oxycombustion est connue et pratiquée depuis longtemps. Elle connaît cependant actuellement un essor important, principalement pour deux raisons :

- l'apparition de normes de plus en plus strictes sur les émissions polluantes des installations de combustion ;

- la diminution du prix de l'oxygène. La société Air Liquide a ainsi développé la technologie VSA qui permet une production d'oxygène sur site et qui rend le passage à l'oxycombustion compétitif pour des besoins en oxygène compris entre 10 et 100 tonnes par jour.

Cette technologie permet une réduction des émissions de NO_x de 30 à 90 %.

2.1.2. Les techniques secondaires

Ces techniques consistent à traiter les émissions à l'aide d'un post-traitement. On peut citer la technologie Reburning qui consiste à injecter à haute température et en aval du foyer primaire une quantité appropriée de réactif (le gaz naturel) afin de créer une zone en défaut d'air. Ces réactifs réagissent alors avec les NO_x pour les réduire en azote. Ce système est actuellement développé en France par la société Gaz de France [44]. Il permet de réduire les émissions de NO_x de 50 à 80 %.

D'autres techniques comme la SCR (Selective Catalytic Reduction) sont encore peu utilisées en France contrairement à d'autres pays comme l'Allemagne (90 % des chaudières industrielles et des centrales thermiques en Allemagne sont équipées de systèmes SCR [44]). Le principe consiste à faire réagir les NO_x avec un réducteur comme l'ammoniac ou l'urée, sur un catalyseur à base d'oxyde métallique comme $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ mis en température. Les NO_x sont ainsi réduits en azote N_2 .

Le problème majeur de ce type d'installation est lié à l'empoisonnement des catalyseurs (notamment par les poussières). De plus, l'usage de l'ammoniac pose de nombreux problèmes (sécurité, coût, environnement) ; pour ces raisons, le remplacement de ce gaz par d'autres composés comme le gaz naturel est sujet actuellement à l'étude mais avec d'autres catalyseurs [46].

La SCR permet d'atteindre de bons rendements de conversion (entre 70 et 90 %) mais avec un coût assez élevé. On lui préfère parfois une technique moins performante (entre 40 et 75 %), mais moins coûteuse, la SNCR (Selective Non-Catalytic Reduction). Le principe est

équivalent à la SCR mais sans catalyseur. Il consiste à injecter dans les fumées l'agent réducteur (ammoniac, urée) à une température élevée proche de celle du foyer de combustion, comprise entre 850 et 1050°C.

Les inconvénients de cette méthode sont les fuites d'ammoniac (comme pour la SCR) qui, en présence de sulfates, peuvent former des composés solides à l'origine de l'encrassement des cheminées d'évacuation.

Pour ce qui est des années à venir, le durcissement des normes relatives aux NO_x et la bonne maîtrise de la technologie SCR devraient avoir pour conséquence le fort développement de ce procédé en France, notamment pour les systèmes de combustion de taille moyenne comme les usines d'incinération des ordures ménagères [48].

On peut également mentionner la possibilité d'utiliser des turbines à gaz catalytique ou des panneaux radiants pour réduire les émissions en polluants.

2.2. Elimination des NO_x pour les sources mobiles

Comme le montre l'étude du CITEPA présentée au paragraphe 1, la diminution des émissions de NO_x en France passe principalement par la réduction de la part issue des sources mobiles. Pour cela, toute la difficulté consiste à compenser l'augmentation du parc automobile par une diminution de la pollution issue de chaque véhicule. Comme pour les sources fixes, les solutions peuvent être soit primaires, soit secondaires.

2.2.1. Les techniques primaires

Elles concernent principalement l'évolution des carburants ou du moteur.

Dans les études sur le carburant, on peut citer différents axes de recherche :

- l'essence reformulée qui associe l'incorporation de composés oxygénés et une diminution de la teneur en aromatiques dont le benzène. Elle devrait réduire de manière importante

dans les échappements, la formation des précurseurs de l'ozone, tout en n'entraînant pas un surcoût énorme (de l'ordre de 3 centimes par litre) ;

- le gas-oil à l'eau qui permet de diminuer de 30 % les rejets d'oxyde d'azote des moteurs diesels équipant les véhicules de transport urbain. Elf propose actuellement sur le marché un gas-oil contenant 10 à 20 % d'eau, appelé Aquazole. Pour l'instant, ce carburant n'est adapté qu'aux moteurs diesels des autobus ;
- le GPL qui est le carburant propre le plus au point puisqu'il est déjà commercialisé. Toutefois, le réel essor de ce carburant ne sera possible que par l'amélioration du réseau de distribution et par la réduction du surcoût à l'achat du véhicule.

Un autre axe de recherche concerne la baisse de la consommation des moteurs : c'est une des priorités car cette baisse de consommation entraîne une baisse directe des rejets polluants. Ces moteurs plus performants sont le fruit de nouvelles technologies comme l'injection directe qui s'applique aux véhicules diesels et prochainement aux véhicules essences. Notons que, dans le cadre de ces développements, ce sont les équipementiers automobiles comme Bosch ou Nippon Denso au Japon et non les constructeurs qui ont la maîtrise technique de ces produits [22].

Dans le cadre du développement de moteurs, on peut enfin parler des moteurs hybrides qui associent un moteur électrique alimenté par une batterie ou une pile à combustible et un moteur thermique traditionnel. Le principe est le suivant : le moteur électrique est utilisé pour les faibles vitesses puisqu'il atteint très rapidement son rendement optimum contrairement au moteur thermique. Par contre, à vitesse normale (90 km.h^{-1}), les deux moteurs ont des rendements équivalents ; c'est alors le moteur thermique qui prend le relais. En améliorant le rendement global, on diminue ainsi la pollution.

2.2.2. Les techniques secondaires

Elles concernent l'élimination des NO_x en sortie d'échappement. Cette opération est généralement réalisée à l'aide de catalyseurs disposés en nid d'abeilles en sortie de pot

d'échappement. Ces catalyseurs sont actuellement opérationnels pour les véhicules essence mais pas pour les moteurs diesel.

Les gaz d'échappement de moteurs diesels sont en effet plus riches en oxygène que les moteurs à essence ; toute la difficulté consiste alors à réduire les NO_x en N_2 tout en étant en milieu oxydant.

Un axe important de recherche concerne la réduction de la pollution au démarrage, lorsque le catalyseur encore froid ne transforme pas les polluants. Pour cela, les constructeurs ont mis au point des pots de précatalyse. Placés près du moteur, ils s'échauffent en quelques dizaines de secondes et peuvent ainsi traiter temporairement les gaz d'échappement en attendant que le pot catalytique proprement dit ait atteint sa température normale de fonctionnement (300°C au minimum).

Parmi les techniques d'élimination des NO_x en sortie d'échappement, on peut citer le stockage temporaire des NO_x entre le moteur et le pot catalytique par l'intermédiaire d'un convertisseur à base de platine ou encore l'adaptation par la société Siemens de la technique SCR aux sources mobiles de NO_x . Ce procédé qui utilise l'urée liquide (1,6 l d'urée à 40 % pour convertir 1 kg de NO_x) est actuellement au point pour les bateaux et les poids lourds [47].

3. La législation relative aux oxydes d'azote

La législation relative aux NO_x peut être divisée en deux ensembles : les directives concernant les normes de qualité de l'air et les directives concernant les mesures à l'émission.

En ce qui concerne les normes de qualité de l'air pour le dioxyde d'azote, elles ont été fixées par la directive du 7 mars 1985 [52]. On y trouve un objectif de qualité, une valeur limite et trois niveaux d'alerte de la population suivant le niveau de pollution. Ces valeurs sont résumées dans le tableau B1.

Objectif de qualité	Centile 50(*) sur l'année civile des valeurs moyennes horaires $\leq 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Centile 98 sur l'année civile des valeurs moyennes horaires $\leq 135 \mu\text{g}/\text{m}^3$
Valeur limite	Centile 98 sur l'année civile des valeurs moyennes horaires(*) = $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ou par périodes inférieures à 1 h
Niveau d'alerte	$400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne horaire
Niveau d'information	$200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne horaire
Niveau de vigilance	$120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne horaire

(*) : Centile 50 : valeur statistique traduisant la notion de pointe en matière de pollution : il s'agit ici de la valeur dépassée par 50 % des moyennes quotidiennes retenues pour le calcul.

Tableau B1 : Normes relatives à la qualité de l'air pour le dioxyde d'azote.

En matière de l'évolution relative aux contrôles des émissions d'oxyde d'azote, la référence est l'arrêté du 2 février 1998 [53]. Cet arrêté définit les valeurs limites de rejet, la surveillance de ces rejets, mais également les dispositions visant à limiter les émissions accidentelles ou usuelles ainsi que les dispositions sur le traitement des effluents. Cet arrêté est donc extrêmement complet.

L'arrêté du 2 février 1998 ne concerne cependant pas certaines industries spécifiques qui ont fait l'objet de leurs propres arrêtés en matière d'émission. Par exemple l'arrêté de mai 1993 pour les secteurs de la cimenterie et de la verrerie.

Dans le secteur automobile, on peut signaler l'apparition à partir du 1^{er} janvier 2000 d'un diagnostic embarqué sur le tableau de bord de chaque véhicule. Ce système, qui existe depuis 1993 aux Etats-Unis sous le sigle OBD (On Board Diagnostic), permettra d'avertir par un signal automatique le conducteur en cas de mauvais fonctionnement ou de panne du système anti-pollution [49].

D'une manière générale, la législation relative aux NO_x devient de plus en plus stricte. Les valeurs des nouvelles normes à atteindre conditionnent fortement les choix des industriels en matière de dépollution (oxycombustion pour les verreries, SCR pour les UIOM).

Notons enfin que les nouvelles législations obligent de plus en plus les industriels au contrôle en continu de leur concentration en polluants. Dans ces conditions, l'option des micro-capteurs à gaz pourrait apparaître adéquate pour certaines applications [49].

II. Propriétés et réactivité des oxydes d'azote

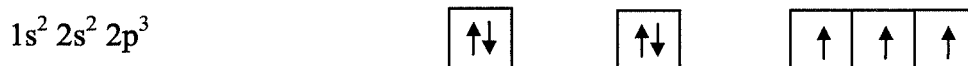
1. Structure moléculaire des oxydes d'azote [3a, 54]

La structure moléculaire des composés appelés oxydes d'azote est généralement à l'origine de leurs propriétés physico-chimiques, comme par exemple leurs réactivités en phase homogène ou leurs modes d'adsorption sur des surfaces solides. L'interprétation des propriétés des oxydes d'azote passe donc par l'étude des structures moléculaires associées à ces composés.

Nous commencerons par étudier l'azote et l'oxygène, les deux atomes constitutifs des NO_x , puis nous passerons aux molécules proprement dites.

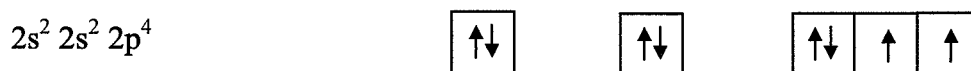
1.1. Les atomes constitutifs : l'azote et l'oxygène

L'azote a un numéro atomique, $Z = 7$; c'est donc un élément du bloc P du tableau de Mendeleiev. Nous avons, selon la règle de Hund, la configuration électronique suivante :



Cet élément présente trois électrons non appariés qui lui permettent de former trois liaisons covalentes avec d'autres éléments. Il possède un doublet non liant qui conduit à une hybridation sp^3 dans de nombreux cas (géométrie tétraédrique). L'azote est un élément relativement électronégatif (électronégativité $\chi = 3$).

L'oxygène a un numéro atomique, $Z = 8$; nous avons donc la configuration suivante :



Cet atome capte facilement deux électrons pour compléter sa couche de valence. C'est pourquoi il possède souvent un nombre d'oxydation égal à -II dans les composés oxygénés. Son électronégativité est plus forte que celle de l'azote ($\chi = 3,5$).

1.2. Les molécules d'oxyde d'azote

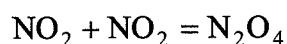
1.2.1. NO₂ et N₂O₄

Le dioxyde d'azote est un gaz brun. La molécule de NO₂ possède un total de 17 électrons de valence. Elle a donc huit doublets d'électrons et un électron non apparié. La formule comprend une double liaison N⁺ = O et une liaison simple N⁺ - O⁻.

Les longueurs des liaisons entre l'azote et l'oxygène sont égales et ont pour valeur $0,120 \pm 0,002$ nm. C'est une molécule stabilisée par mésomérie avec une résonance entre deux formes mésomères caractérisées par les liaisons N⁺ = O et N⁺ - O⁻.

Concernant la géométrie du dioxyde d'azote, nous avons déjà vu que l'atome d'azote était hybridé sp³. Nous avons donc une molécule angulaire. Selon la théorie de Gillespie, l'angle de liaison O--N--O est de 120°. Mais compte tenu de la présence d'un seul électron libre, dans la molécule, l'énergie de répulsion entre les deux atomes d'oxygène peut être abaissée en augmentant cet angle. Nous avons donc un angle réel de 132°.

L'électron non apparié de cette molécule lui confère d'une part un caractère paramagnétique et d'autre part un rôle d'accepteur d'électrons. Ainsi, cet électron aura tendance à s'associer soit avec un électron provenant d'un atome quelconque, d'où le caractère oxydant de NO₂, soit en se liant, au travers d'une liaison covalente pure, avec l'azote d'une autre molécule NO₂, aboutissant à un dimère diamagnétique :



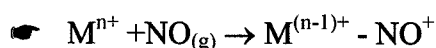
N₂O₄, le peroxyde d'azote est un gaz incolore. Il est en équilibre en phase gazeuse avec le dioxyde d'azote et a tendance à se dissocier avec l'augmentation de température.

1.2.2. Le monoxyde d'azote, NO

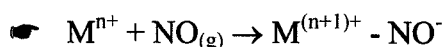
Cette molécule contient 11 électrons de valence. Elle présente donc cinq doublets électroniques et un électron non apparié, avec une double liaison : N = O.

La longueur de la liaison N = O est de 0,114 nm. Comme pour le dioxyde d'azote, la présence d'un électron non apparié lui confère un comportement paramagnétique. Son énergie de liaison est plus forte que pour le dioxyde d'azote ($E_1(\text{NO}) = -664 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $E_1(\text{NO}_2) = -301 \text{ kJ.mol}^{-1}$) ; c'est pourquoi NO est plus stable que NO₂.

Lors de l'adsorption du monoxyde d'azote sur un site métallique de la surface d'un oxyde, le cation métallique étant noté M, deux cas de figures peuvent se présenter :



L'électron non apparié est donné à l'atome métallique.



Un électron de l'atome métallique est donné au monoxyde d'azote.

La structure $\text{M}^{(n-1)+} - \text{NO}^+$ est moins stable que dans le cas $\text{M}^{(n+1)+} - \text{NO}^-$ car, dans ce dernier cas, on ajoute un électron dans les niveaux non liants de la molécule NO.

1.2.3. Le trioxyde de diazote, N₂O₃

Ce composé résulte de la combinaison à -20°C de NO et NO₂ par l'intermédiaire de leurs électrons appariés.

C'est un gaz brun instable. La liaison créée entre les molécules de NO et NO₂ n'est pas une liaison covalente pure comme dans le cas du dimère N₂O₄ car les deux molécules ne sont pas équivalentes.

1.2.4. Le pentoxyde de diazote, N_2O_5

Cette molécule solide a un point de fusion vers 30°C . Sa structure ionique est formée des motifs NO_3^- et NO_2^+ . Les distances N - O sont égales à $0,124 \pm 0,001$ nm. Elles sont donc plus grandes que dans le dioxyde d'azote gazeux, ce qui lui confère une stabilité encore plus faible.

1.2.5. Le protoxyde d'azote, N_2O

Cette molécule a un point de fusion de $-90,8^\circ\text{C}$ et un point d'ébullition de $-88,5^\circ\text{C}$. Il se présente à l'ambiante sous la forme d'un gaz incolore.

Le protoxyde d'azote a 8 doublets électroniques. Cette molécule présente une structure linéaire asymétrique ; son moment électrique n'est pas nul. Le modèle de Lewis associé à cette molécule comprend une liaison $\text{N}^+ - \text{O}^-$ et une triple liaison $\text{N} \equiv \text{N}^+$ avec une liaison N - N de 0,112 nm et une liaison N - O de 0,119 nm.

Ce gaz est métastable à température ambiante.

2. Etude thermodynamique et cinétique des réactions entre oxydes d'azote

2.1. Introduction

L'élaboration d'un capteur performant demande non seulement la maîtrise de la physico-chimie au niveau du capteur mais aussi la bonne connaissance des différentes formes de gaz à détecter.

Dans le cas de composés comme le monoxyde de carbone ou les hydrocarbures, une étude particulière de ces gaz n'est pas nécessaire puisque ce sont des gaz relativement « simples » : ils évoluent lentement d'une forme à l'autre, dans les gammes de température où fonctionnent les capteurs, contrairement aux oxydes d'azote. Ainsi, tous les travaux concernés par le

problème de la détection de ces gaz se heurtent aux difficultés suivantes : multitude des composés possibles (NO , NO_2 , N_2O_4 , ...) et surtout nombre de facteurs modifiant le sens et la vitesse des réactions de transformation entre ces formes (autres espèces gazeuses, température, géométrie et nature du réacteur, temps, ...). Il devient alors difficile de savoir quel composé le capteur doit détecter.

Ce travail a été mené afin de clarifier ces différents points. Pour cela une étude théorique puis expérimentale, thermodynamique et cinétique a été effectuée sur le système $\text{NO}/\text{NO}_2/\text{O}_2$ considéré comme étant le plus représentatif des atmosphères issues des systèmes de combustion. Les teneurs en NO_x testées sont de l'ordre de 1000 ppm, les expériences sont effectuées pour une pression totale de 1 bar, des pressions partielles d'oxygène constantes, et pour des températures allant de 25°C à 1000°C .

2.2. Aspects théoriques sur les oxydes d'azote

2.2.1. Détermination thermodynamique des principales espèces en présence

L'objectif de cette étude est de déterminer quels sont les types d'oxydes d'azote présents dans les conditions où les capteurs à gaz sont amenés à être utilisés. Afin de déterminer les zones de prédominance des différents composés en fonction des paramètres expérimentaux (pression d'oxygène, teneur initiale en NO_x , température), différentes hypothèses simplificatrices sont effectuées.

- ☛ Les réactions de transformation des NO_x en N_2 et O_2 , ou les réactions de recombinaison, sont extrêmement lentes et peuvent être négligées dans les gammes de temps qui nous intéressent (< 1000 s).
- ☛ Dans un système fermé, les teneurs en NO_x étudiées sont suffisamment faibles (≈ 1000 ppm) pour pouvoir négliger les variations de la pression totale (voisine de 1 bar), de la pression partielle d'oxygène (p_{O_2} comprise entre 0,1 et 0,2 bar) et de la quantité totale de matière lors des réactions. Cette hypothèse, toujours vérifiée dans nos

conditions opératoires, nous permet d'écrire les constantes thermodynamiques et les expressions de vitesse en fonction des fractions molaires, x_i , des différents composés.

A partir des données thermodynamiques issues de la bibliographie [58], il est possible de déterminer les domaines de prédominance des différentes formes de NO_x . La plupart de ces formes (N_2O_3 , N_2O , NO_3 , N_2O_5) apparaissent à des teneurs relatives en NO_x très faibles ($< 0,1\%$) dans notre gamme de température.

Dans nos conditions d'études, seuls trois gaz peuvent être retenus (figure B2) : N_2O_4 , NO_2 et NO . N_2O_4 est présent au dessous de 150°C et en faible quantité. Sa zone de prédominance n'est appréciable (teneur relative $> 1\%$ environ à 25°C) que lorsque la teneur en NO_x est forte ou la température faible ($< 25^\circ\text{C}$) (teneurs relatives $> 99\%$). Les seules espèces prépondérantes sont finalement NO_2 et NO , stables respectivement à basse et haute température.

En considérant uniquement ces deux derniers composés, l'expression du taux de NO_2 , y_{NO_2} , devient :

$$y_{\text{NO}_2} = \left(1 + \left(K_1 x_{\text{O}_2} \right)^{\frac{1}{2}} \right)^{-1} \text{ et } y_{\text{NO}} = 1 - y_{\text{NO}_2} \quad (1)$$

avec : $y_{\text{NO}_i} = \frac{x_{\text{NO}_i}}{x_{\text{NO}} + x_{\text{NO}_2}}$

x_i : fraction molaire de l'élément i, dans le mélange gazeux,

K_1 : constante thermodynamique de l'équilibre :



selon la bibliographie [58], $K_1(T) = 1,2 \cdot 10^{-8} e^{\frac{13990}{T(K)}}$

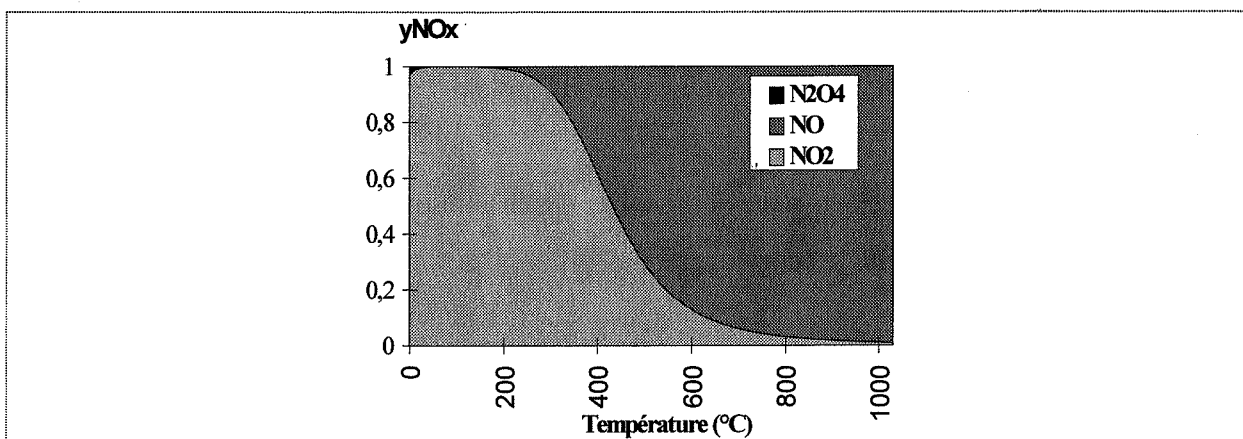
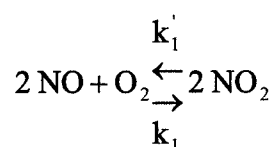


Figure B2 : Domaine de prédominance des NO_x (teneur initiale en NO_x : 1000 ppm dans l'air sous une pression totale de 1 bar)

2.2.2. *Etude cinétique pour le système (NO, NO₂, O₂)*

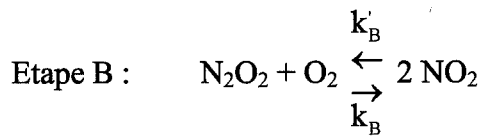
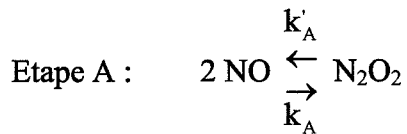
Dans le cas de pots d'échappements comme pour certains autres réacteurs, le système fonctionne dans des conditions dynamiques, hors équilibre. Il est donc important de bien connaître, par l'intermédiaire d'études cinétiques, l'évolution de la composition des NO_x en fonction du temps et des conditions initiales. Au vu des données thermodynamiques précédentes, nous limiterons cette étude au cas de la seule transformation (R₁) :



avec k_1 et k'_1 constantes de vitesses de la réaction.

2.2.2.1. *Mécanisme réactionnel*

Différentes décompositions en étapes élémentaires de la réaction R₁, faisant apparaître des composés intermédiaires comme N₂O₂ ou NO₃, sont proposées dans la littérature [59-61]. Nous retiendrons le mécanisme en deux étapes considérant la molécule N₂O₂. Le mécanisme avec intervention de la molécule NO₃ conduirait aux mêmes expressions de vitesse.



k_A, k'_A, k_B, k'_B sont les constantes de vitesse des réactions A et B.

En supposant un régime pur d'étape limitante B (très lente devant l'étape A par conséquent considérée comme à l'équilibre), nous obtenons une expression de la forme :

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = v_B = (k_C)_B [\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2] - (k'_C)_B [\text{NO}_2]^2$$

avec $(k_C)_B$ et $(k'_C)_B$ les constantes des vitesses de la réaction B relatives à la concentration.

Après calcul (cf. Annexe 1), nous en déduisons une expression de vitesse exprimée en fonction des fractions molaires des différents composés :

$$v_{\text{NO}_2} = \frac{dx_{\text{NO}_2}}{dt} = 2k_B x_{\text{N}_2\text{O}_2} x_{\text{O}_2} - 2k'_B x_{\text{NO}_2}^2 \quad (2)$$

Comme l'étape A est à l'équilibre, on peut écrire :

$$k_A x_{\text{NO}}^2 = k'_A x_{\text{N}_2\text{O}_2} \quad (3)$$

d'où :

$$v_{\text{NO}_2} = k_1 x_{\text{NO}}^2 x_{\text{O}_2} - k'_1 x_{\text{NO}_2}^2 \quad (4)$$

$$\text{avec : } k_1 = \frac{2k_A k_B}{k_A'} \quad \text{et } k_1 = k_{1_0} e^{-\frac{E_{a_1}}{RT}} \quad (5)$$

$$\text{et : } k_1' = 2k_B' \quad \text{avec } k_1' = k_{1_0}' e^{-\frac{E_{a_1}'}{RT}} \quad (6)$$

k_i : constante de vitesse de la réaction i [s^{-1}].

x_j : fraction molaire de l'élément j .

Ce mécanisme réactionnel permet d'expliquer différentes caractéristiques concernant la réaction R_1 . Ainsi, les ordres partiels de la réaction trouvée dans la littérature sont en adéquation avec ceux donnés expérimentalement par l'équation (4). De même, selon l'équation (5), l'énergie d'activation apparente de k_1 , E_{a_1} , est reliée à la variation d'enthalpie de la réaction A, $\Delta_r H_A^0$, nécessairement exothermique, et à l'énergie d'activation de la réaction élémentaire B de gauche à droite, E_{a_B} , par la relation :

$$E_{a_1} = \Delta_r H_A^0 + E_{a_B} \quad (7)$$

En considérant $\Delta_r H_A^0 < -E_{a_B}$, on obtient $E_{a_1} < 0$. On explique ainsi la diminution de la constante k_1 avec la température, mise en évidence par certains auteurs [55, 62, 65, 66]. Enfin, concernant la constante de dissociation, k_1' , l'équation (6) indique une variation suivant une loi d'Arrhenius en fonction de la température avec une énergie d'activation apparente, E_{a_1}' , positive, ce qui est en accord avec les résultats bibliographiques [56, 62-64].

Par analogie avec l'étude thermodynamique, nous avons alors calculé les évolutions des quantités de NO et NO₂ en fonction du temps (exprimées en fractions molaires de NO_x), en posant :

X_0 : fraction molaire initiale en NO_x

$$a = 2X_0 \sqrt{k_1 k_1' x_{O_2}}$$

Calcul pour un système initial de NO_x constitué uniquement de NO₂ :

$$\begin{cases} y_{\text{NO}_2}(t) = \frac{\sqrt{k_1 x_{\text{O}_2}} (1 + e^{at})}{\left(\sqrt{k_1 x_{\text{O}_2}} (1 + e^{at}) + \sqrt{k_1'} (e^{at} - 1) \right)} \\ y_{\text{NO}}(t) = 1 - y_{\text{NO}_2}(t) \end{cases} \quad (8)$$

Calcul pour un système initial de NO_x constitué uniquement de NO :

$$\begin{cases} y_{\text{NO}}(t) = \frac{\sqrt{k_1'} (1 + e^{at})}{\left(\sqrt{k_1'} - \sqrt{k_1 x_{\text{O}_2}} + \left(\sqrt{k_1'} + \sqrt{k_1 x_{\text{O}_2}} \right) e^{at} \right)} \\ y_{\text{NO}_2}(t) = 1 - y_{\text{NO}}(t) \end{cases} \quad (9)$$

Ces expressions sont exploitables uniquement pour des faibles variations de pression totale et de quantité de matière totale lors des réactions. Ces conditions sont vérifiées dans de nombreuses applications où la quantité de NO_x est suffisamment faible (< 1000 ppm), pour des pressions partielles d'oxygène grandes devant celles des NO_x.

2.2.2.2. Etude comparée des constantes cinétiques données dans la littérature

Différents auteurs proposent des expressions pour k_1 et k_1' [55-67]. Après conversion des unités en s⁻¹, nous avons comparé ces valeurs (figures B3-4). Les expressions de Tsang pour k_1' et de Atkinson pour k_1 (avec T en Kelvin) semblent être les plus appropriées :

$k_1'(T) = 3,08 \cdot 10^7 e^{\frac{-12765}{T}}$ et $k_1(T) = 0,37 e^{\frac{1225}{T}}$, l'égalité $K_1(T) = \frac{k_1(T)}{k_1'(T)}$ est vérifiée sur

une large gamme de température. A partir de ces expressions numériques et des équations (8) et (9), différentes simulations peuvent être effectuées (figure B5).

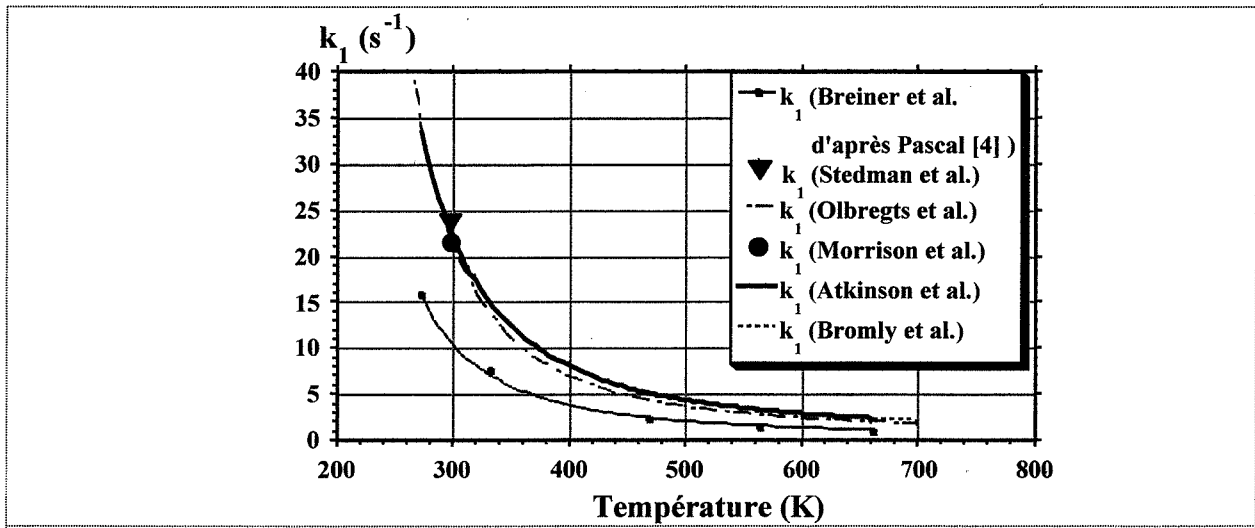


figure B3 : Expressions de $k_1(T)$ suivant les auteurs

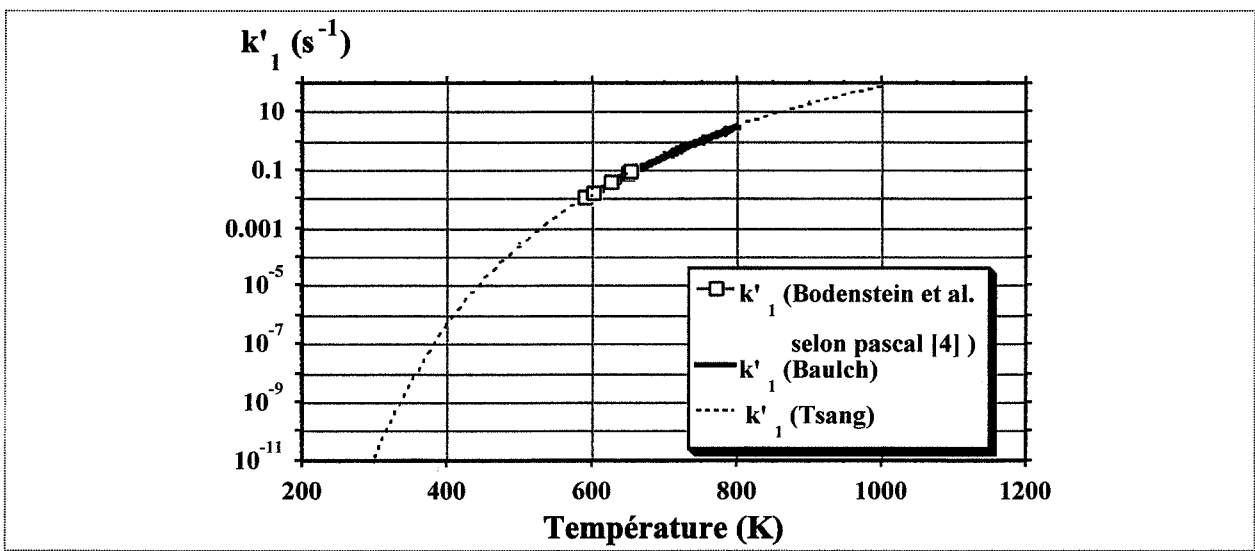


figure B4 : Courbe de variation de $k'_1(T)$ suivant les auteurs

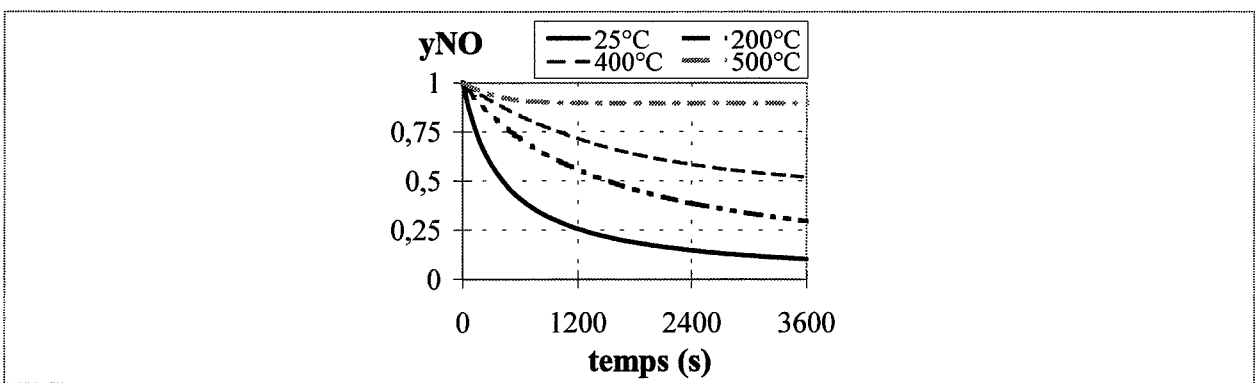


Figure B5 : Evolution du taux de NO à différentes températures, en fonction du temps (état initial : 1000 ppm de NO dans l'air)

2.3. Etude expérimentale de la réaction entre les oxydes d'azote

2.3.1. Dispositif expérimental et mode opératoire

Ce montage a pour objectif de déterminer expérimentalement les courbes de transformations, en fonction du temps, et pour différentes températures, de deux composés de la famille des NO_x : le monoxyde et le dioxyde d'azote. L'appareillage est constitué de trois parties : un système dynamique de mélange de gaz, un réacteur et un spectromètre U.V. (figure B6). Un effort particulier a été apporté sur l'optimisation du couple volume de gaz dans le dispositif/débit de gaz, afin de minimiser les transformations parasites lors de la circulation des NO_x .

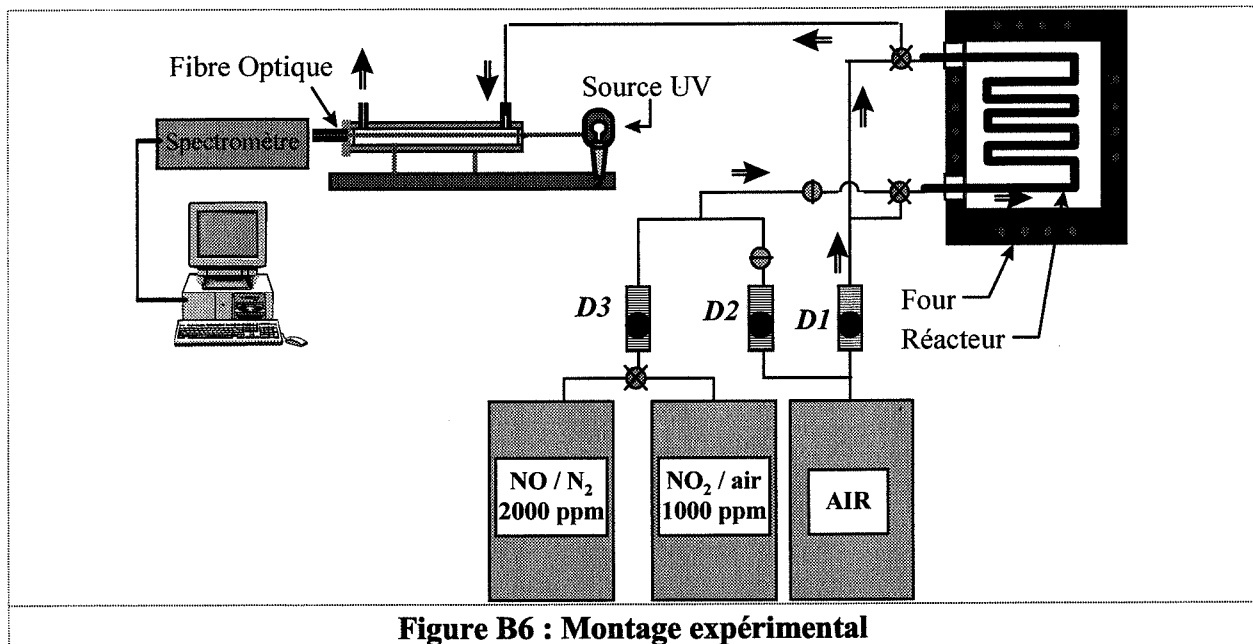


Figure B6 : Montage expérimental

Le système dynamique de mélange de gaz :

Elaboré à l'aide de tubes en acier inoxydable (AISI 304) de 1/8 de pouce, de rotamètres Brooks et de vannes 2 et 3 voies Swagelock, ce montage permet de fixer en continu la composition du mélange gazeux à étudier. Les gaz utilisés sont de qualité C selon la nomenclature du fournisseur (Air Liquide). Le gaz NO_2 est contenu dans une bouteille à la teneur de 1000 ppm ($1027 \pm 2 \%$) dans de l'air sec, et il est exempt de NO . Le gaz NO est contenu dans une bouteille à la teneur de 2000 ppm dans de l'azote sec (2013 ppm de NO et 13 ppm de NO_2).

Le réacteur :

Constitué d'un tube en acier inoxydable (AISI 304) de ½ pouce, de 5 m de long, bobiné et introduit dans l'enceinte d'un four (Heraeus M110), le réacteur a un volume total de 400 cm³ avec un rapport surface sur volume de 4 cm⁻¹. Le volume de la zone hors du four est minimisé (30 cm³). La précision sur la température est d'environ ± 5°C.

Le spectromètre U.V. :

Assemblé au laboratoire, cet analyseur est constitué d'un tube en acier inoxydable (longueur : 30 cm, diamètre intérieur : 0,5 cm) où circule le gaz à analyser (débit : 10 L.h⁻¹) traversé par un faisceau de rayonnement U.V. issu d'une lampe Deutérium (H-L6311). L'intensité lumineuse transmise est ensuite quantifiée par un spectromètre S-1000 (société Ocean Optics). La mise au point d'un logiciel utilisant des techniques d'analyses multivariées [57] permet alors de déterminer les teneurs des différents composés. Ainsi, la présence de bandes d'absorption pour les gaz NO et NO₂ entre 200 et 500 nm nous permet de doser, en simultané, ces deux gaz avec une erreur absolue de ± 10 ppm. La visualisation du spectre d'absorption en temps réel ainsi que le dimensionnement adéquat de l'appareillage permettent un meilleur contrôle dans les analyses par rapport à un appareillage du commerce.

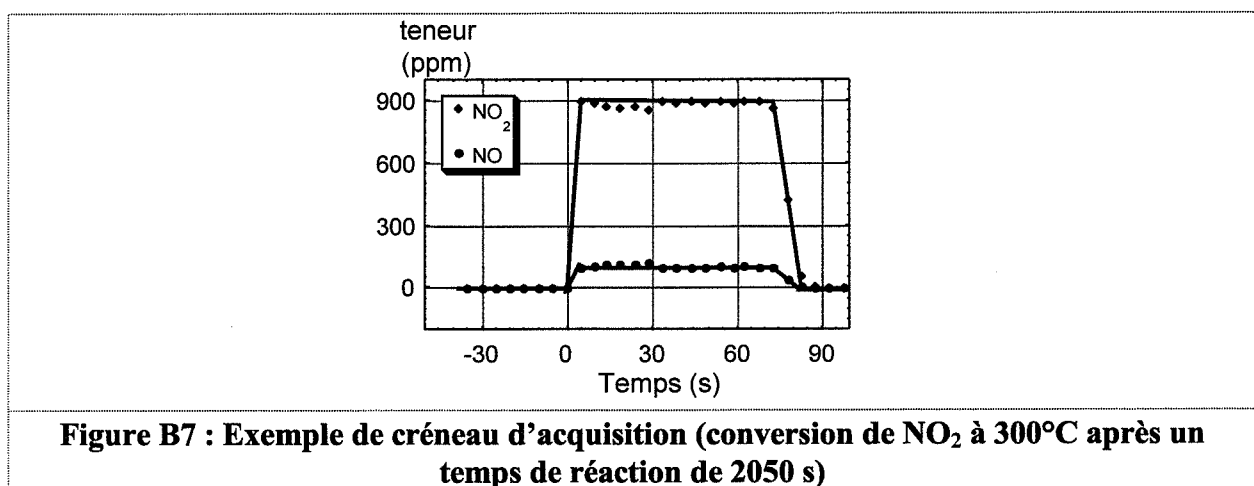
Mode opératoire :

Le principe consiste à faire circuler un mélange gazeux dans le réacteur, préalablement chauffé à une température T fixée. A l'instant t = 0, le réacteur est isolé à l'aide de vannes : on obtient ainsi un système fermé, à la température T, aux conditions de pressions et de concentrations en NO_x définies dans le mélange issu des bouteilles. Le système réagit durant un temps t, puis le gaz, dans le réacteur, est poussé rapidement par de l'air (débit D₁=10 L.h⁻¹, temps de transfert inférieur à 1 s) vers le spectromètre. Grâce au faible diamètre des canalisations, le transfert a lieu en régime piston et le créneau d'acquisition ainsi obtenu (figure B7) permet de déterminer la composition du gaz, à l'instant t. Les courbes de transformation du gaz en fonction du temps seront obtenues en effectuant cette opération pour différentes durées et différentes températures.

Remarque : afin de minimiser toute transformation lors du passage du gaz dans le réacteur, et ainsi déterminer précisément l'instant $t = 0$, les débits correspondant à la composition à étudier (D_2 et D_3 en accord avec la figure B6) sont très élevés.

Deux compositions initiales sont étudiées :

- NO_2 1000 ppm, dans l'air sec ($D_3=150 \text{ L.h}^{-1}$; $D_2=0$).
- NO 1000 ppm, $p_{\text{N}_2} = 0,9 \text{ bar}$, $p_{\text{O}_2} = 0,1 \text{ bar}$ ($D_2 = D_3 = 150 \text{ L.h}^{-1}$).



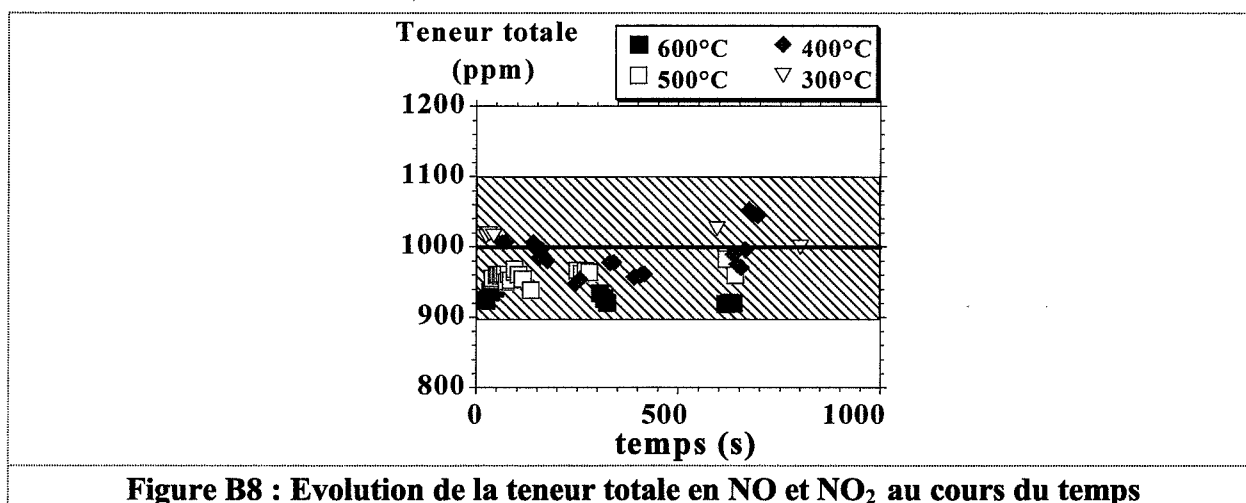
2.3.2. Résultats et discussion

2.3.2.1. Conservation de la matière entre NO et NO_2

L'utilisation d'un analyseur UV a pour avantage de permettre la détection simultanée de NO et de NO_2 . Il est donc possible, à chaque instant t , et pour différentes températures, de sommer les valeurs des teneurs de ces deux gaz. Ce calcul a été effectué pour les courbes cinétiques correspondant à un état initial de 1000 ppm de NO_2 dans l'air (figure B8).

La somme des teneurs en NO et NO_2 est toujours proche de la valeur initiale aux erreurs de l'analyseur près (erreur absolue : $\pm 100 \text{ ppm} = 50 + 50$). Dans cette gamme de température et pour des temps inférieurs à 1000 s, les réactions de transformations des NO_x peuvent donc se résumer à la réaction R_1 . Les vitesses de transformations des NO_x en N_2 et O_2 sont notamment

suffisamment faibles pour pouvoir être négligées dans le cadre de cette étude. L'hypothèse effectuée dans la partie théorique concernant les espèces prédominantes est donc vérifiée.



2.3.2.2. Résultats cinétiques

2.3.2.2.1. Conversion du monoxyde d'azote

Considérons le système initial suivant : $x_0 = 1000$ ppm de NO à une température T , avec l'azote comme gaz porteur, $x_{N_2} = 0,9$, $x_{O_2} = 0,1$, et une pression totale de 1 bar. Nous avons mesuré point par point l'évolution de la teneur en NO en fonction du temps pour diverses températures (figure B9). Pour 25°C, 100°C et 200°C la réaction de formation du dioxyde d'azote peut être considérée comme totale. On a donc alors une réaction d'ordre 2 par rapport au NO et d'ordre 1 par rapport à l'oxygène. L'évolution de la teneur en NO peut alors s'exprimer en fonction du temps sous la forme :

$$NO(t) = \frac{x_0}{1 + k_1 x_{O_2} X_0 t} \quad (10)$$

Nous avons estimé k_1 en ajustant l'équation (10) aux points expérimentaux puis comparé ces valeurs à celles de la littérature (tableau B2).

Jusqu'à 200°C, nos résultats expérimentaux (figure B9) sont bien en adéquation avec les résultats théoriques (diminution de k_1 avec T). Mais les constantes cinétiques de formation, k_1 , que nous obtenons sont plus élevées que celles obtenues par Atkinson [66]. La présence de NO_2 initialement dans la bouteille de NO (13 ppm de NO_2 pour 2013 ppm de NO) pourrait expliquer cette différence. Morrison a en effet mis en évidence l'accélération de la vitesse de formation de NO_2 , lorsqu'il y a présence de ce gaz initialement dans le mélange NO/O_2 [60]. Il faut également noter que la plupart des études cinétiques sur les NO_x sont effectuées avec des teneurs beaucoup plus élevées. Les phénomènes se produisant avec seulement 1000 ppm d'oxydes d'azote peuvent donc être différents. Enfin, la géométrie (rapport surface/volume) et la nature du réacteur peuvent également avoir une influence sur les vitesses de transformations. Ainsi, la plupart des auteurs ont travaillé avec des réacteurs en verre [60, 62, 67] aux géométries différentes alors que notre étude a été effectuée avec un tube en acier inoxydable de géométrie donnée.

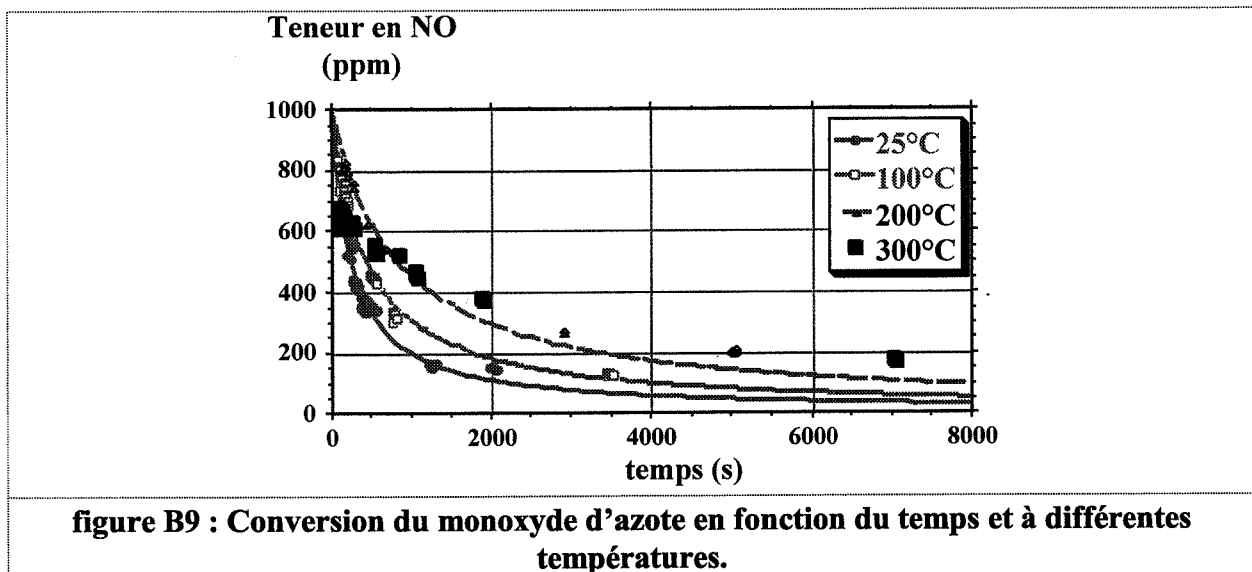


figure B9 : Conversion du monoxyde d'azote en fonction du temps et à différentes températures.

Température (°C)	k_1 expérimentale (s^{-1})	k_1 selon Atkinson (s^{-1})
25°C	$40,2 \pm 0,8$	22,8
100°C	$22,6 \pm 0,4$	10
200°C	$12 \pm 0,5$	5

Tableau B2 : Comparaison des constantes k_1 expérimentale et bibliographique.

A partir de 300°C et jusqu'à 600°C, l'effet de la température sur la vitesse de transformation du monoxyde d'azote se fait sentir de façon inverse (figures B9-10). Déjà, à 300°C, le

monoxyde d'azote se transforme beaucoup plus vite qu'à 200°C (figure B9), et les points expérimentaux s'éloignent de la courbe cinétique théorique représentative d'une réaction homogène. Cependant, pour ces températures, les états d'équilibres entre NO et NO₂ obtenus restent proches de ceux prévus par l'étude théorique.

Toutes ces remarques nous font penser à une influence catalytique de la paroi du réacteur en acier inoxydable, et ceci à partir d'une température comprise entre 200°C et 300°C. Ceci a pour effet d'accélérer l'étape de formation du dioxyde d'azote sans modifier, bien sûr, l'équilibre thermodynamique final.

2.3.2.2.2. Conversion du dioxyde d'azote

Considérons maintenant le système initial suivant : 1000 ppm de NO₂ dans l'air sous une pression totale de 1 bar. Pour 25°C, 100°C et 200°C, aucune transformation n'est détectée après des temps de réaction suffisamment longs ($t > 1000$ s). Le système NO-NO₂ est proche de l'équilibre thermodynamique (avec des valeurs y_{NO_2} proches de 1).

A 300°C, une transformation de NO₂ en NO est constatée, avec au bout d'un temps assez long (2000 s), un équilibre entre ces deux gaz (figure B11). Par analogie avec l'étude cinétique menée en partant du monoxyde d'azote à cette température, la courbe théorique représentative d'une cinétique homogène ne passe pas par les points expérimentaux. Pour 400°C, 500°C et 600°C, l'équilibre thermodynamique est atteint quasi-instantanément, avec une vitesse qu'on ne peut analyser finement avec notre appareillage.

Ces résultats mettent en évidence, comme lors de l'étude précédente, le rôle catalytique de la paroi du réacteur au dessus d'une température comprise entre 200°C et 300°C : ce phénomène se produit donc à la fois, pour la réaction de formation du NO₂, et pour l'étape inverse de dissociation.

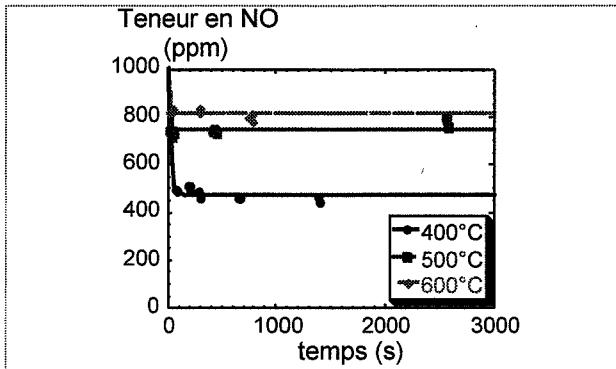


Figure B10 : Evolution de la teneur en NO à différentes températures.

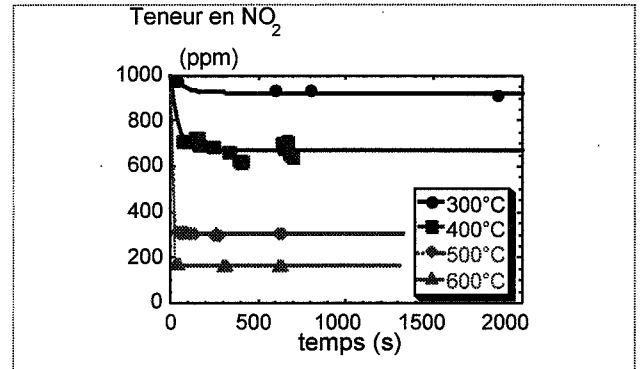


Figure B11 : Evolution de la teneur en NO₂ à différentes températures.

2.3.2.3. Résultats thermodynamiques

Nous nous intéressons maintenant à l'influence des paramètres expérimentaux (T , x_{O_2} , $y_{NO_x}(0)$) sur le déplacement de l'équilibre entre NO et NO₂. Chaque paramètre est étudié indépendamment. Les résultats de la courbe $y_{NO_2}(T)$ obtenus après un temps suffisamment long de réaction, sont comparés à ceux donnés par l'équation (1) (figures B12-15). Pour le calcul des points théoriques, la fraction molaire en oxygène est considérée comme constante en cours de réaction : $x_{O_2, \text{initiale}} = x_{O_2}(t)$.

L'utilisation de la valeur de la constante thermodynamique $K_1(500^\circ\text{C}) = 0,86$ calculée à l'aide des tables thermodynamiques [58], permet d'ajuster parfaitement les variations expérimentales et théoriques de y_{NO_2} en fonction de x_{O_2} (figure B14).

L'accord entre les points expérimentaux et les valeurs théoriques est correct. L'influence des différents paramètres sur l'équilibre thermodynamique est donc maintenant bien déterminée et correspond parfaitement à l'équation 1 calculée initialement.

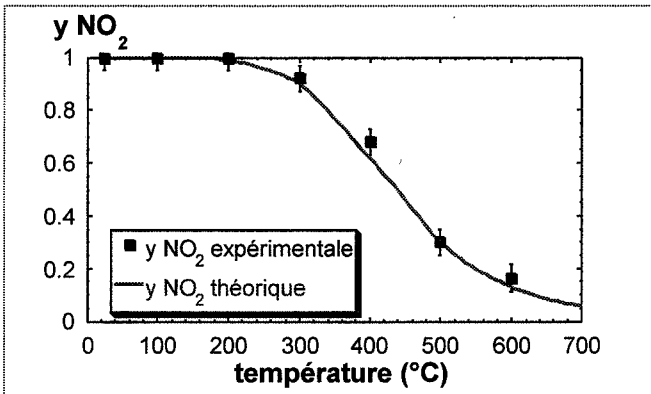


Figure B12 : Influence de la température sur l'équilibre NO, O₂/NO₂ (Etat initial : 1000 ppm NO₂ dans l'air, p_{Totale}=1 bar).

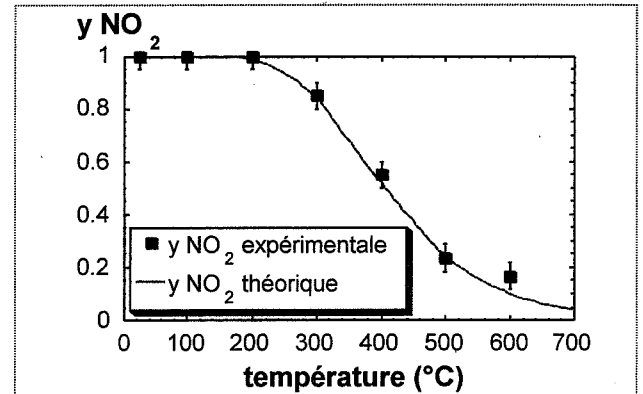


Figure B13 : Influence de la température sur l'équilibre NO, O₂/NO₂ (Etat initial : 1000 ppm NO, p_{N₂} = 0,9 bar, p_{O₂} = 0,1 bar).

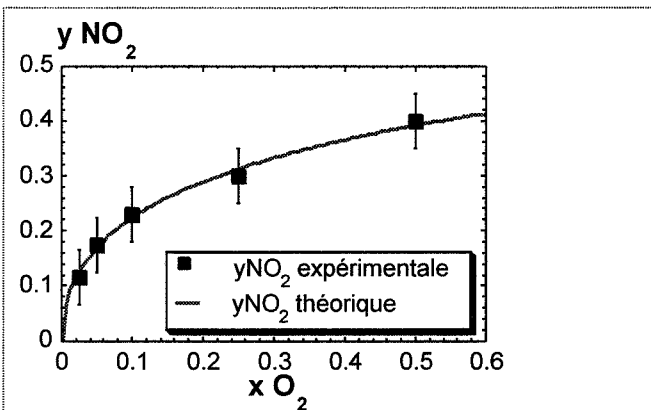


Figure B14 : Influence de la fraction molaire initiale en oxygène sur l'équilibre NO, O₂/NO₂ (Etude à 500°C, état initial : NO 1000 ppm p_{N₂} + p_{O₂} = 1 bar).

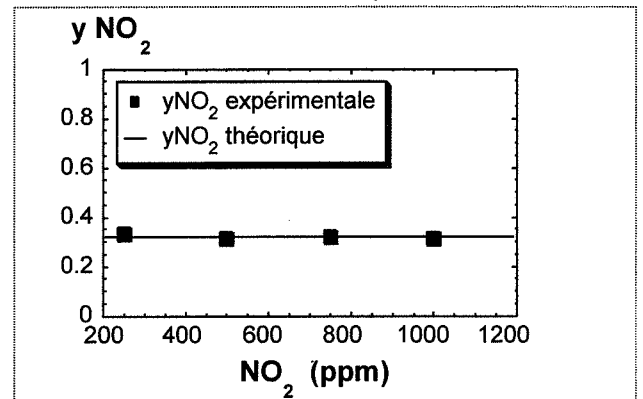


Figure B15 : Influence de la teneur initiale en NO₂ sur l'équilibre NO, O₂/NO₂ (étude à 500°C sous air).

2.4. Conclusion

Pour les secteurs industriels concernés par le dosage des NO_x à la sortie de systèmes de combustion (verrière, cimenterie, automobile, ...), cette étude a permis de montrer que l'on peut réduire les analyses à celle de deux gaz prépondérants : le monoxyde et le dioxyde d'azote. L'équilibre entre ces deux composés est celui de la réaction : $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$.

Au niveau cinétique, la vitesse de conversion de NO présente la particularité de diminuer avec la température. Les constantes de vitesse que nous avons déterminées sont globalement deux

fois plus élevées que celles données dans la littérature dans des conditions expérimentales différentes, rapport surface/volume, nature du réacteur.

L'utilisation de ces valeurs déduites d'expressions théoriques permettent de simuler l'influence des différents paramètres (température, pression d'oxygène, ...) sur la conversion des NO_x au cours du temps. Ces données nous sont doublement utiles :

- Elles nous permettent de mieux préciser quels gaz, dans la famille des oxydes d'azote, nous avons à détecter suivant les conditions opératoires. Par exemple, pour les mesures de pollution atmosphérique nous aurons majoritairement à détecter du dioxyde d'azote alors que pour les mesures dans les pots d'échappement automobile ce sera plutôt du monoxyde d'azote.
- Ces données nous sont également utiles pour dimensionner nos appareillages afin de minimiser les problèmes de conversion des oxydes d'azote lors des transferts dans les canalisations entre la bouteille source et l'échantillon. Ce point est important notamment en ce qui concerne les expériences avec le monoxyde d'azote en présence d'oxygène.

III. Conclusion générale

Ce chapitre nous a permis de faire le point sur les oxydes d'azote.

En ce qui concerne les propriétés de ces gaz, l'étude thermodynamique a montré que, dans les environnements où les capteurs doivent être utilisés, ces gaz sont majoritairement sous forme de monoxyde ou de dioxyde d'azote. En présence d'air, le monoxyde d'azote est stable à haute température et le dioxyde d'azote à basse température.

L'étude cinétique a mis en évidence l'évolution rapide de ces composés d'une forme à l'autre. C'est la raison pour laquelle les industriels parlent généralement de NO_x total sans spécifier s'il s'agit de NO ou de NO_2 . Ce résultat nous montre également que des précautions particulières devront être prises lors du dimensionnement des montages expérimentaux si on veut éviter les problèmes parasites de conversion.

En ce qui concerne la pollution due aux oxydes d'azote, l'évolution des émissions au cours des années montre que, malgré une législation de plus en plus stricte, les émissions ne diminuent que faiblement. Cette évolution est principalement due à l'augmentation de la pollution issue du parc automobile, notamment des voitures diesels, ce qui vient compenser la réduction des émissions dues aux sources fixes de combustion.

En France, la réduction des émissions d'oxyde d'azote passe donc principalement par la diminution de la pollution issue des véhicules automobiles.

Que ce soit pour les mesures de pollution atmosphérique ou pour tester l'efficacité des techniques d'élimination des oxydes d'azote (SCR, SNCR, catalyseurs automobiles,...), le développement de capteurs spécifiques à ces gaz s'avère nécessaire. De plus, compte tenu des problèmes de vitesse de conversion entre le monoxyde et le dioxyde d'azote, ces futurs capteurs devront être aptes à fournir la teneur totale en NO_x (NO et NO_2). C'est en effet cette information qui est généralement réclamée par les industriels.

Chapitre C

Elaboration des échantillons. Mise au point et essais d'un appareil de mesure de conductance adapté à l'étude des oxydes d'azote

I. Elaboration et caractérisation des échantillons

1. Caractérisation de la poudre de dioxyde d'étain

La poudre de dioxyde d'étain utilisée pour réaliser l'élément sensible provient de la société Prolabo (numéro de référence : 23 767 298). Ce produit est issu de l'hydrolyse à froid du chlorure stannique, SnCl_4 , par une solution aqueuse d'ammoniaque, NH_4OH . L'oxyde hydraté ainsi obtenu subit plusieurs cycles de lavage puis est séché à 400°C et enfin calciné dans des conditions variables de température et de durée. La pureté du produit final est de 99 %.

Les propriétés structurales et morphologiques de ce produit ont été longuement étudiées lors de thèses effectuées à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne [20, 32]. Le tableau ci-dessous présente les principaux résultats.

Structure cristalline	SnO_2 cassitérite (quadratique)
Taille des grains	≈ 40 nm
Densité	6,9 - 7
Surface spécifique	$6,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

L'étude par diffraction de rayons X montre que toutes les raies obtenues peuvent être attribuées au dioxyde d'étain (cassitérite), ce qui permet d'exclure la présence d'autres phases.

L'étude de la taille des particules a été effectuée par Microscopie Electronique à Transmission [20]. Le diamètre moyen est de 40 nm, mais on note la présence de petits grains de taille inférieure à 15 nm ainsi que de gros grains de 150 nm.

Enfin on peut remarquer que, malgré la petite taille des particules, cette poudre présente une surface spécifique relativement faible.

2. Mode d'élaboration des échantillons compactés

L'objectif est ici d'élaborer des pastilles de dioxyde d'étain pour effectuer des mesures de conductance à des températures inférieures à 500°C.

L'élaboration de ces échantillons comprend trois étapes principales :

- ☛ le pressage uniaxial à cru de la poudre,
- ☛ le frittage des pastilles,
- ☛ le dépôt des électrodes.

2.1. Le pressage uniaxial à cru

Pour cette opération, nous utilisons une matrice avec un piston de diamètre 13 mm.

Dans un premier temps, 400 mg de dioxyde d'étain Prolabo ont été pressés à 400 MPa pendant 1 min. Cependant, lors du démoulage, un anneau de produit se décollait au niveau de la partie supérieure de la pastille. Ceci aurait nécessité, pour avoir des échantillons reproductibles, une étape d'usinage ultérieure. Pour remédier à cela, différentes solutions ont été apportées :

- ☛ pour diminuer l'adhérence entre la paroi de la matrice et la pastille, une lubrification de la matrice et du piston est effectuée en utilisant l'acide stéarique, en solution dans l'éthanol, avant chaque étape de pressage ;
- ☛ de même, pour diminuer l'adhérence du piston avec les faces supérieure ou inférieure de la pastille (le dioxyde d'étain reste collé sur le piston), deux pastilles de mica sont insérées l'une en-dessous et l'autre au-dessus de la poudre à presser ;
- ☛ pour atténuer le gradient de pression dans la pastille et ainsi éviter le clivage, deux solutions ont été apportées :

- diminution de la pression appliquée. On est ainsi passé de 400 MPa à 200 MPa,
- passage au préalable de la poudre au mélangeur « turbula » (3 x 5 min) et tamisage à 200 μm . Cette étape peut s'assimiler à une étape de granulation. Elle a pour effet d'améliorer l'arrangement de la poudre lors de la mise en place dans le moule et ainsi de consolider la pastille après pressage.

Enfin, pour améliorer la résistance à cru et après frittage, l'épaisseur des pastilles a été augmentée. Pour cela, on est passé de 400 mg de poudre à 800 mg.

Toutes ces opérations nous permettent d'obtenir des pastilles crues avec des géométries reproductibles :

- ☛ diamètre : 13 mm, hauteur : 1 mm.

2.2. Le frittage des pastilles. Caractérisation des compacts après traitement thermique par porosimétrie d'intrusion de mercure.

Le choix de la température de frittage dépend de différents critères :

- ☛ la température doit être suffisamment élevée pour obtenir une pastille suffisamment consolidée pour être manipulable ;
- ☛ la température de frittage doit être supérieure à la température où sera ensuite utilisée la pastille ($T < 500^\circ\text{C}$) ; ceci permet de minimiser les problèmes de dérive du signal de conductance dans le temps en raison des évolutions microstructurales ;
- ☛ la température ne devra cependant pas être trop élevée. En effet, Vincent [32] a montré que, pour des températures supérieures à 800°C , la surface spécifique des pastilles diminuait et le diamètre moyen des particules augmentait. Les caractéristiques des capteurs étant reliées à l'interaction des polluants avec la surface du dioxyde d'étain, cette

évolution de la microstructure avec la température a pour effet de diminuer la sensibilité aux gaz.

Pour toutes ces raisons, la température de frittage a été fixée à 600°C. Les pastilles sont traitées dans un four classique sous air ambiant.

Vincent a montré que la porosimétrie d'intrusion de mercure était une méthode adéquate pour caractériser l'évolution de la microstructure des pastilles de dioxyde d'étain. Cette méthode a donc été utilisée pour quantifier l'effet du temps de palier à 600°C. Les résultats sont résumés ci-dessous.

Temps de palier à 600°C (heure)	Porosité	Diamètre des pores (nm)
10	33,5 %	35
20	34,7 %	39
40	32,4 %	36

Ces résultats montrent que le temps de palier n'influence pas la microstructure du matériau. Les pastilles n'ont pratiquement pas subi de frittage.

Dans l'objectif d'améliorer la stabilité du signal de conductance lors des mesures ultérieures, le temps de palier est fixé à 40 heures.

Le cycle de frittage adopté en définitive est le suivant :

- ☛ rampe : 5°C.min⁻¹,
- ☛ palier : 600°C - 40 h.

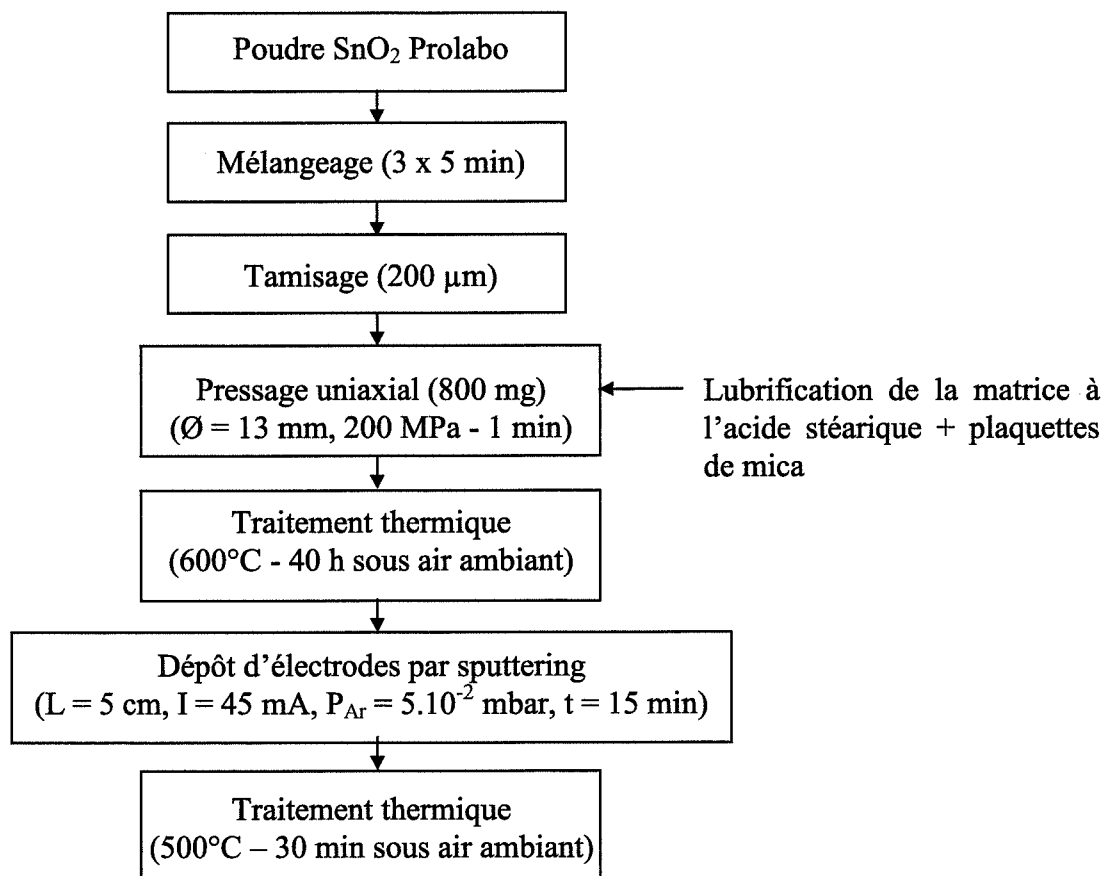
2.3. Le dépôt des électrodes

Une fois les pastilles frittées, deux électrodes d'or d'une épaisseur de 6000 Å, à une distance de 4 mm l'une de l'autre, sont déposées par sputtering (figure C1). Dans une chambre sous

vide, on introduit, au moyen d'une vanne de dosage, de l'argon jusqu'à une pression de 5.10^{-2} mbar. Ensuite, grâce à une haute tension entre le platine porte-objets (anode) et la cible de pulvérisation (cathode), les ions d'argon à charge positive bombardent une cible d'or et arrachent par leur impact des atomes de métal. Les collisions entre les atomes d'or libérés et les molécules de gaz provoquent une forte dispersion de ces atomes dans la cellule. Ils viennent ensuite se déposer sur l'ensemble des surfaces du réacteur y compris sur la surface de la pastille non protégée par un cache métallique. L'épaisseur du dépôt est réglée par le contrôle de la distance entre la cible d'or et la pastille de SnO₂ (L), l'intensité du champ électrique (I), la pression d'argon (P_{Ar}) et le temps d'exposition (t). Dans notre cas, les valeurs sont : L = 5 cm, I = 45 mA, P_{Ar} = 5.10^{-2} mbar et t = 15 min.

Une fois le dépôt effectué, un traitement thermique à 500°C sous air ambiant pendant 30 min permet de consolider la fixation de la couche mince d'or.

2.4. Synoptique du mode d'élaboration



Au final, nous obtenons une pastille pour les mesures de conductance à la géométrie suivante :

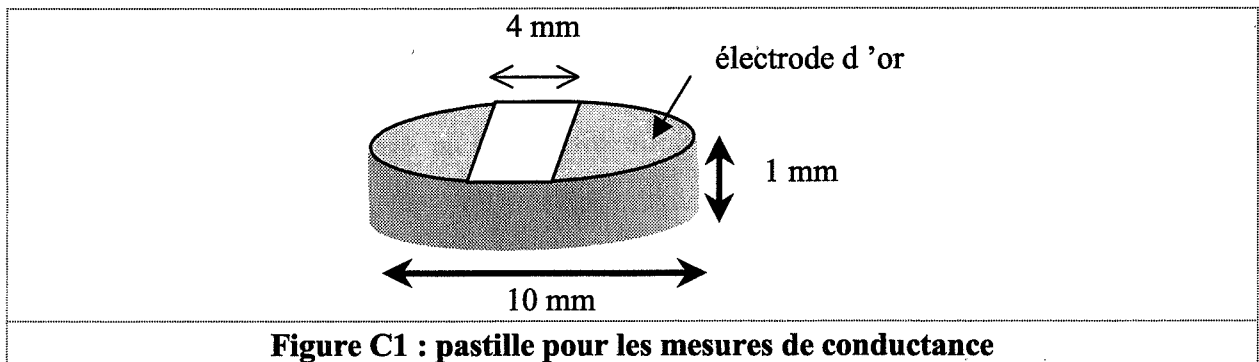


Figure C1 : pastille pour les mesures de conductance

II. Mise en place d'un système de mesure de conductance adapté à l'étude des oxydes d'azote

1. Dimensionnement de l'appareillage de mesure de conductance

L'objectif est ici de mettre au point un appareil apte à mesurer la conductance des pastilles dont la réalisation a été développée précédemment, sous différentes conditions de température et de balayage de gaz.

Pour la mise en température, la pastille de dioxyde d'étain est placée au centre d'un four vertical. L'homogénéité de température est de $\pm 5^\circ\text{C}$ (figure C2).

Le montage comprend deux circuits : un circuit électrique de mesure et un circuit de gaz.

• Le circuit électrique :

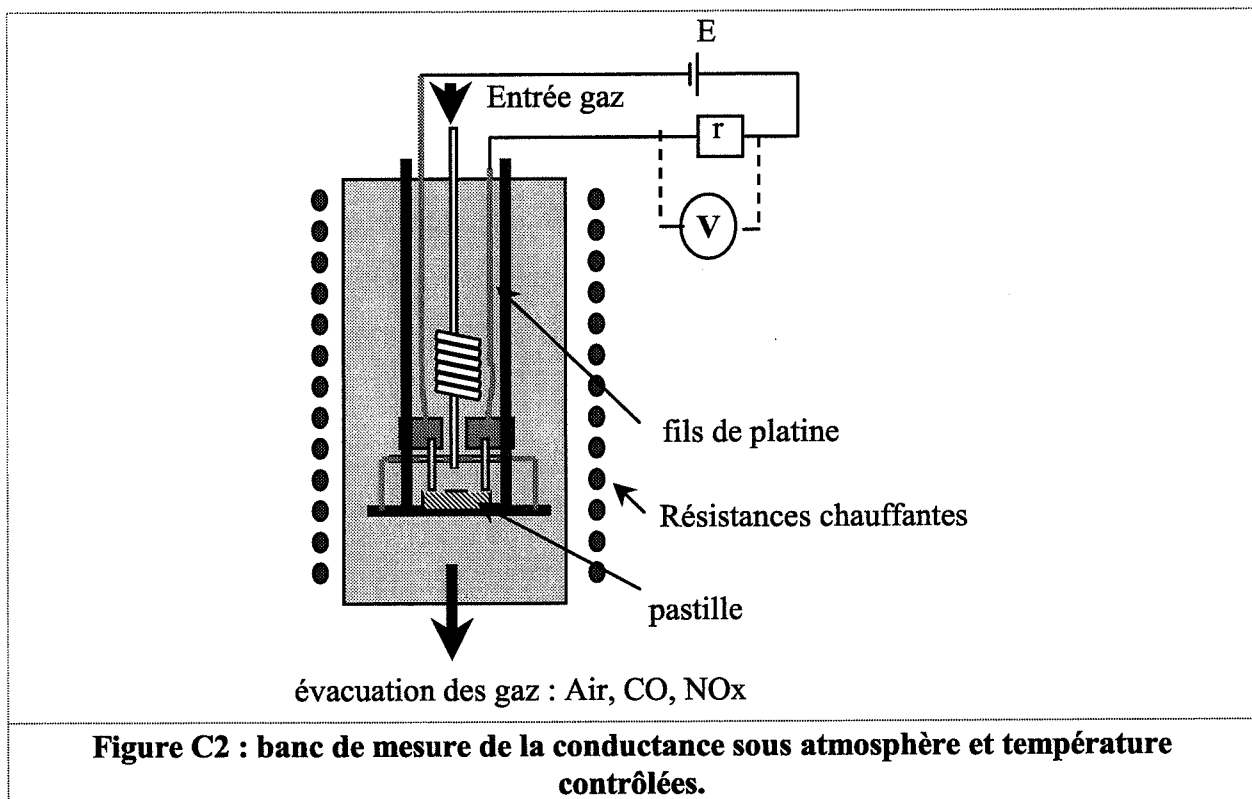
Le circuit électrique permet d'obtenir la valeur de la conductance. Il est constitué d'une alimentation à tension continue ($E = 2 \text{ V}$) et d'une résistance, r , montée en série avec l'échantillon.

Le contact électrique avec l'élément sensible est assuré par deux masselottes supportant des fils d'or.

La détermination de la conductance, G , s'effectue alors par l'intermédiaire de la mesure de la tension, V , aux bornes de la résistance r :

$$G = \frac{V}{r(E - V)}$$

La valeur de la résistance r est ajustée de façon à obtenir une tension V suffisamment élevée pour être mesurable de façon précise.



Le circuit de gaz :

Les mesures de conductance électrique sont effectuées non pas en atmosphère statique mais sous flux gazeux (circulation de gaz). Tous les gaz utilisés sont issus de bouteilles qualité C selon la nomenclature Air Liquide ($H_2O < 5$ ppm). Le gaz vecteur est de l'air synthétique ou un mélange d'azote et d'oxygène lorsque l'influence de la pression partielle d'oxygène est étudiée.

Les gaz polluants testés sont issus de différentes bouteilles :

- CO (992 ± 20 ppm dans l'air),
- NO (2026 ppm dans l'azote),
- NO₂ (1027 ± 21 ppm dans l'air).

Les débits sont réglés à l'aide de rotamètres à aiguille. L'ensemble des canalisations est constitué de tubes inox 1/8 et de vannes inox ; ceci afin de limiter les problèmes de corrosion par les oxydes d'azote et également les intrusions d'humidité dans le montage.

Le circuit de gaz doit être conçu de façon à ce que la composition du gaz de balayage n'évolue pas entre l'entrée dans le montage et l'arrivée sur la pastille. Autrement dit, il faut s'assurer que le gaz polluant qui est testé n'a pas le temps de se transformer dans la phase gazeuse entre la bouteille source et l'arrivée sur la pastille. Les études thermodynamique et cinétique effectuées sur les oxydes d'azote au Chapitre B ont montré que ce problème se posait particulièrement avec ces gaz, notamment avec le monoxyde d'azote dans l'oxygène à 25°C, mais également à plus haute température en raison de l'effet catalytique dû à l'acier inox à partir de 300°C.

L'optimisation de la géométrie du réacteur, des diamètres des canalisations ainsi que du débit des gaz permet de minimiser ces problèmes de conversion.

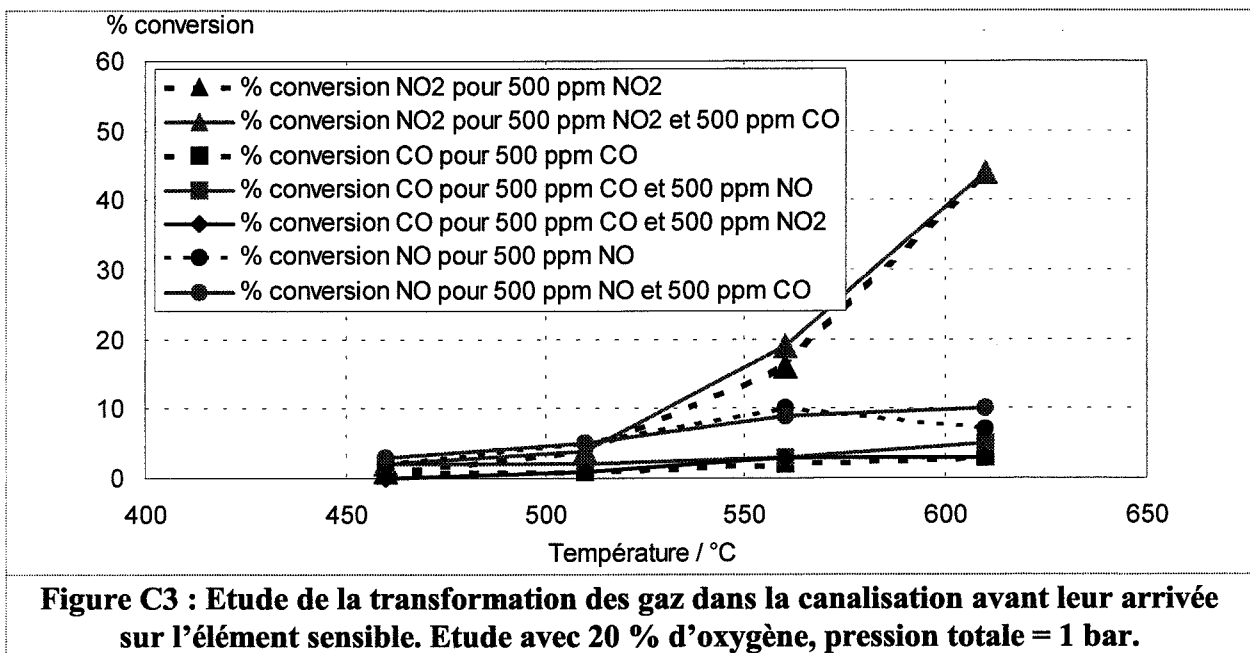
Dans un premier temps, le débit a été fixé à une valeur élevée (10 L.h^{-1}) de façon à minimiser les transformations du monoxyde d'azote dans les canalisations (faible temps de séjour). Ensuite, le volume du four étant important (1 L), un serpentin en inox a été ajouté dans le four. Ce système a deux objectifs :

- chauffer le gaz jusqu'à la température du four avant l'arrivée sur la pastille,
- minimiser la conversion des oxydes d'azote (NO et NO₂) avant leur arrivée sur la pastille en diminuant le temps de séjour.

L'élément sensible est enfermé dans un volume réduit ($\approx 4 \text{ cm}^3$) ; ce qui permet de minimiser les effets de dilution lors des changements de gaz.

L'efficacité de ce montage vis-à-vis des problèmes de conversion des oxydes d'azote en phase homogène est évaluée en testant, à l'aide d'analyseurs, les valeurs de conversion directement à la sortie du serpentin.

Toutes les configurations de mélanges gazeux utilisés ultérieurement pour les essais de conductance ont été testées par cette procédure (CO, CO + NO, NO, NO₂, CO + NO₂). Les résultats sont présentés figure C3.



Dans le cas des oxydes d'azote, tout l'azote des oxydes introduit se retrouve sous forme NO ou NO₂. De même, tout le carbone introduit dans le cas des oxydes de carbone se retrouve sous forme CO ou CO₂.

Ainsi, la conversion du dioxyde d'azote est définie comme étant la teneur en NO formée sur la teneur en NO₂ testée (envoyée) et inversement pour la conversion du monoxyde d'azote. De même, la conversion du monoxyde de carbone représente la teneur en CO₂ formée sur la teneur en CO testée.

Ces résultats montrent que le monoxyde de carbone est peu converti quelle que soit la température et que ce gaz présente une faible influence sur la cinétique de transformation des oxydes d'azote.

La température a surtout une influence sur la conversion du dioxyde d'azote.

Ces résultats montrent globalement que, pour les températures de mesure de conductance auxquelles ce travail est effectué ($T < 500^{\circ}\text{C}$), ce montage permet de s'assurer que les polluants ne sont pas modifiés avant leur contact avec l'élément sensible.

Il permet en conséquence de différencier de façon sûre l'effet du monoxyde d'azote et du dioxyde d'azote sur la conductance électrique.

2. Réponse conductimétrique de SnO_2 solide compacté en présence de gaz CO, NO ou NO_2 ou dans le cas de mélange de ces gaz. Mise en évidence de l'effet antagoniste de CO et NO_2 .

Une pastille de dioxyde d'étain synthétisée suivant le procédé décrit précédemment est testée à 450°C en utilisant notre montage (figures C4-C5). Le signal de référence est la valeur de conductance enregistrée sous air. Les teneurs en polluant sont exprimées en ppm en volume. La teneur en oxygène ne varie pas au cours des essais. Elle est fixée à 20 % volumique.

En ce qui concerne les réponses en conductance, lors de la mise en place d'un balayage de gaz polluant, la conductance augmente brusquement puis atteint, après un temps de stabilisation, une valeur fixe représentative de la valeur de conductance avec ce gaz. Ce pic de conductance peut s'expliquer par la présence d'humidité dans les canalisations non parcourues par un gaz de façon permanente.

On peut constater un accroissement de la conductance sous monoxyde de carbone ou sous monoxyde d'azote. Cela confirme le caractère réducteur de ces gaz vis-à-vis de SnO_2 mis en évidence dans l'étude bibliographique (Chapitre A). De même, la diminution de la conductance observée sous dioxyde d'azote prouve le caractère oxydant de ce gaz vis-à-vis du dioxyde d'étain.

Comme il a été présenté dans l'étude bibliographique (Chapitre A), le dioxyde d'étain apparaît comme moins sensible au monoxyde d'azote qu'au monoxyde de carbone.

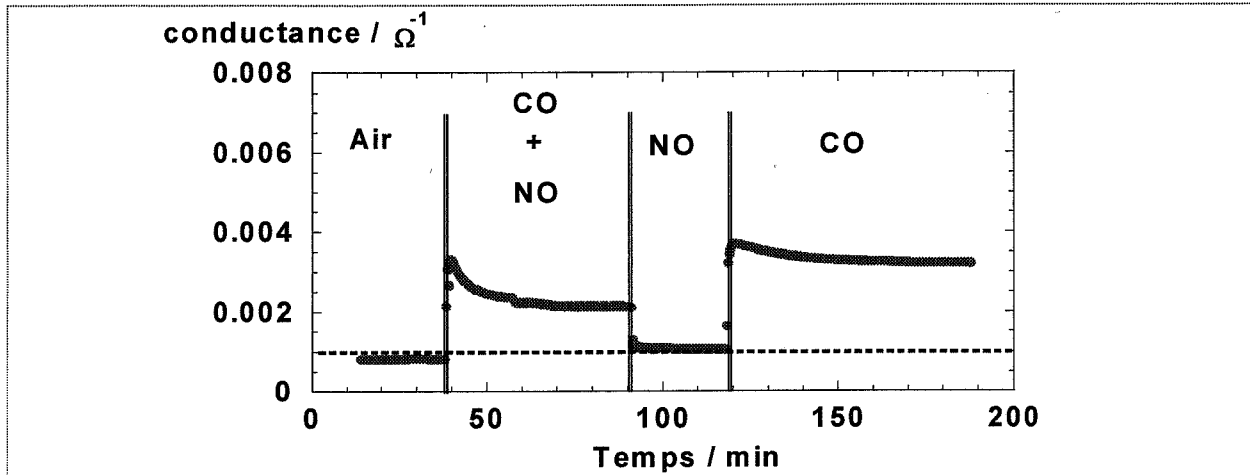


Figure C4 : Evolution de la conductance d'une pastille de SnO₂ à 450°C sous CO ou NO dans l'air ou sous un mélange (500 ppm NO, 500 ppm CO).

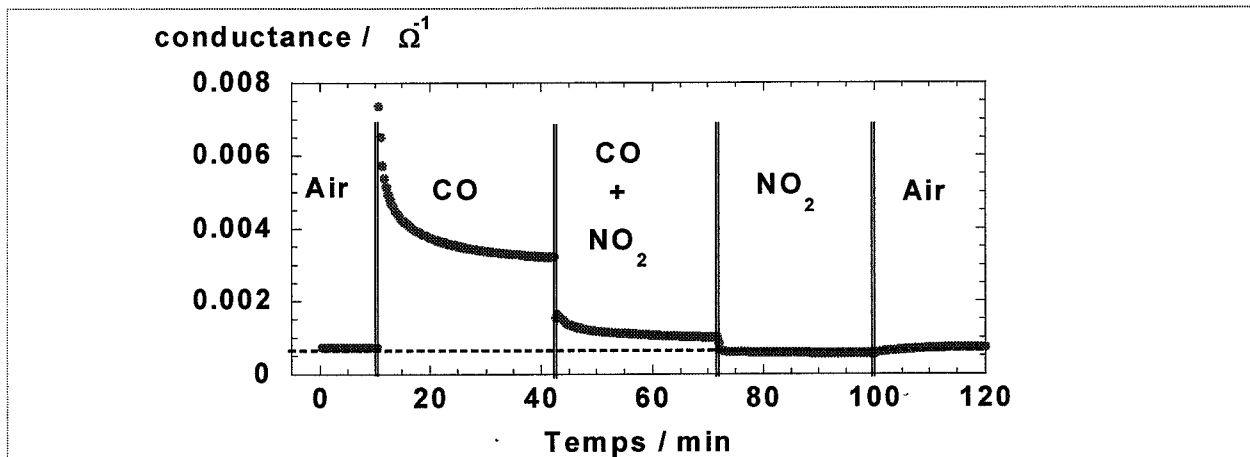


Figure C5 : Evolution de la conductance d'une pastille de SnO₂ à 450°C sous CO ou NO₂ dans l'air ou sous un mélange (500 ppm NO₂ et 500 ppm CO).

En ce qui concerne le dioxyde d'azote, la diminution de conductance est faible comparée à certaines valeurs trouvées dans la littérature. Cela pourrait s'expliquer par le fait que nos mesures de conductance sont effectuées sur une pastille dont la température est homogène, ce qui n'est pas le cas pour les essais avec des capteurs dans des conditions réelles d'utilisation. Le mode de chauffage, la température des gaz ainsi que la température à la surface du capteur pourraient être la cause de certaines différences de comportement.

Les mesures de conductance sous mélanges gazeux (CO + NO) ou (CO + NO₂) confirment les problèmes de sélectivité liés au dioxyde d'étain mis en évidence au Chapitre A.

La valeur du signal sous CO + NO₂ met en évidence l'effet néfaste du dioxyde d'azote sur la conductance puisque l'on atteint dans ce cas un signal proche de celui observé sous air. Ce résultat montre que la détection du monoxyde de carbone par des capteurs à base de SnO₂ est difficile dans les environnements où il y a également du dioxyde d'azote.

Cette configuration se retrouve malheureusement souvent dans les applications de capteurs (mesure de la pollution atmosphérique, mesure à l'échappement).

Pour résoudre ces problèmes d'interférence, une étude des interactions des oxydes d'azote avec ce matériau s'avère nécessaire ; c'est ce que nous nous proposons de présenter au chapitre suivant.

Chapitre D

Etude de l'interaction $\text{NO}_x\text{-SnO}_2$

Les études du chapitre C ont relevé de nombreux problèmes relatifs à la réponse d'un élément sensible à base d'oxyde d'étain en présence d'oxydes d'azote, NO ou NO_2 . Le principal problème consiste à expliquer l'augmentation de la conductance en présence de NO et la diminution en présence de NO_2 . Dans ce chapitre, nous nous proposons d'interpréter ces variations par l'étude des interactions de ces gaz avec le dioxyde d'étain.

Ainsi, après avoir mis en évidence la conversion de ces gaz à la surface de SnO_2 , nous chercherons à préciser comment ces gaz réagissent pour se transformer (notion d'étape limitante, de sites d'adsorption compétitifs, ...) puis comment ils s'adsorbent à la surface du dioxyde d'étain (structures nitrates, nitrito, ...). Une fois le mécanisme d'interaction bien défini, nous pourrons relier la concentration en électrons libres dans le matériau aux concentrations des gaz NO et NO_2 présents dans la phase gazeuse. La conductance étant directement proportionnelle à la concentration en électrons libres (cf. chapitre A II 1.1), nous obtiendrons alors une expression théorique de la conductance en fonction des teneurs en NO_x . Les résultats théoriques seront comparés aux résultats expérimentaux.

I. Etude catalytique des interactions entre NO_x et SnO_2 pulvérulent

Symboles utilisés :

τ_{NO_x}	Teneur en NO_x en ppm
X	Cote dans le lit de poudre, $x = 0$ désigne la cote à l'entrée des gaz
L	Longueur du lit de poudre, $x = L$ désigne la cote à la sortie du lit
q	Débit de gaz à travers le lit de poudre ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
$\tau_{\text{NO}_x}^{(x)}$	Teneur en NO_x à la cote x dans le lit de poudre
p_i	Pression partielle du gaz i
G- σ	Molécule de gaz G adsorbée sur site σ
θ_i	Taux de recouvrement de l'espèce i
K_i	Constante thermodynamique associée à la réaction i
k_i, k'_i	Constantes cinétiques, respectivement de la gauche vers la droite et de la droite vers la gauche, associées à la réaction i
E_i, E'_i	Energie d'activation associées respectivement à k_i et k'_i
$v(x)$	Vitesse spécifique à l'altitude x dans le lit de poudre ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)

1. Objectifs et méthode

Aux températures d'utilisation des capteurs (température comprise entre 300°C et 500°C), une activité catalytique de SnO₂, vis-à-vis de la conversion des NO_x, est mise en évidence. Sur l'élément sensible, il ne se produit donc pas uniquement une adsorption du polluant gazeux, mais également une réaction catalytique qui transforment ces gaz en de nouveaux composés. L'idée consiste à étudier ce phénomène pour préciser les mécanismes d'interaction entre les NO_x et le capteur dans les conditions réelles d'utilisation.

La méthode présentée par la suite est résumée dans le tableau D1 :

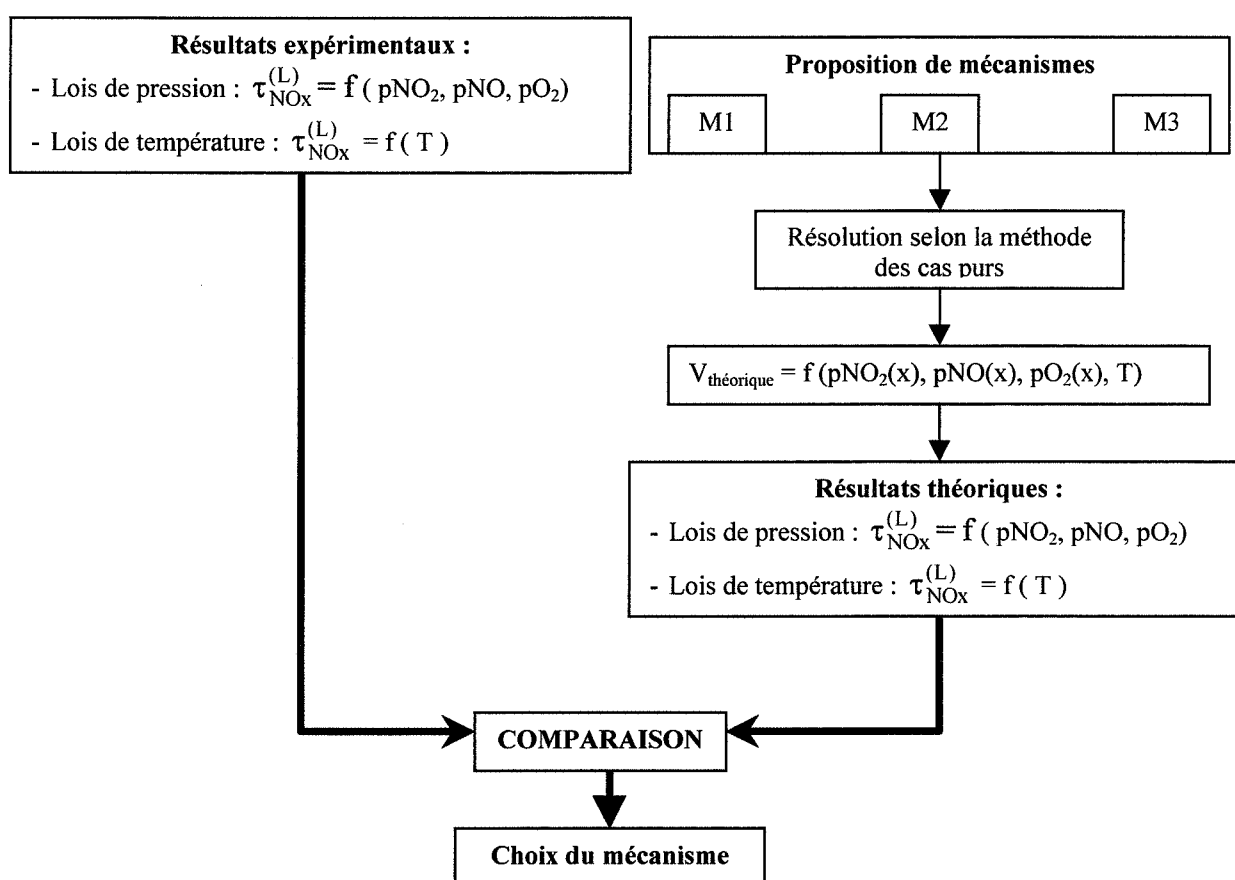


Tableau D.1 : Méthodologie appliquée à la détermination du mécanisme d'interaction de NO et NO₂ avec le SnO₂.

Au niveau expérimental, afin de pouvoir déterminer l'activité catalytique spécifique (vitesse spécifique de conversion de NO ou NO₂), l'oxyde d'étain n'est plus utilisé sous la forme de pastilles comme pour les capteurs mais sous forme de poudre. Le gaz percole dans ce cas à travers un lit pulvérulent introduit au milieu d'un réacteur.

Les expériences consistent à mesurer les taux de conversion, $\tau_{\text{NO}}^{(L)}$ et $\tau_{\text{NO}_2}^{(L)}$, en sortie de réacteur en fonction des pressions en NO, NO₂ et O₂ en entrée et de la température d'essai.

Au niveau théorique, divers mécanismes visant à interpréter la conversion catalytique des oxydes d'azote sont proposés. L'écriture de ces mécanismes sous la forme d'une succession d'étapes élémentaires nous permet de calculer différentes expressions de vitesses spécifiques théoriques. Pour cela, chaque étape élémentaire est successivement considérée comme limitante et les autres étapes à l'équilibre (méthode de résolution des cas purs). A partir de ces expressions de vitesse, il est alors possible de déduire des expressions théoriques des taux de conversion, $\tau_{\text{NO}}^{(L)}$ et $\tau_{\text{NO}_2}^{(L)}$, en sortie de réacteur en fonction des pressions en NO, NO₂ et O₂ en entrée et de la température d'essai. La confrontation de chacune de ces expressions avec les résultats expérimentaux permet alors de valider certains choix d'étapes limitantes et d'écarter les autres possibilités. Un mécanisme est exclu lorsque, parmi ses différentes étapes élémentaires, aucun choix d'étape limitante ne conduit à des expressions de $\tau_{\text{NO}}^{(L)}$ et $\tau_{\text{NO}_2}^{(L)}$ satisfaisantes.

Cette méthode de détermination d'un mécanisme catalytique nécessite un réglage précis du taux de conversion en sortie de réacteur :

- les taux de conversion, $\tau_{\text{NO}}^{(L)}$ et $\tau_{\text{NO}_2}^{(L)}$, en sortie de réacteur ne doivent pas être trop faibles pour pouvoir minimiser, dans le résultat final, les effets dus aux transformations dues aux constituants du système hors SnO₂ (parois du réacteur, ...). ;
- ces valeurs ne doivent pas non plus être trop élevées. Par exemple, afin de caractériser l'influence catalytique de SnO₂, l'équilibre thermodynamique entre NO et NO₂ en sortie de réacteur ne doit pas être atteint. Le mélange gazeux doit en fait sortir du réacteur avec une valeur de conversion suffisamment éloignée de l'équilibre thermodynamique afin de pouvoir négliger, si on le souhaite, ou si cela est nécessaire pour simplifier les calculs, l'influence des contre-réactions, ou réactions inverses, sur la mesure (exemple de contre-réaction lors de la conversion de NO : $2 \text{NO}_2 \rightarrow 2 \text{NO} + \text{O}_2$). Cette dernière condition permet une exploitation beaucoup plus simple des résultats expérimentaux.

Nous devons également nous assurer de la limitation de la vitesse de réaction par une étape interfaciale (régime chimique) et non diffusionnelle. Dans l'étude théorique, nous supposons en effet les pressions des gaz à la surface du catalyseur équivalentes aux valeurs imposées dans la phase gazeuse.

Le réglage des paramètres expérimentaux, géométrie du réacteur, débit de gaz, température d'essai et masse de catalyseur, permet de se placer dans les conditions opératoires optimales. Le choix de ces paramètres est détaillé par la suite.

2. Conditions expérimentales

2.1. Appareillage

La poudre de SnO₂ testée (prolabo) a subi le même traitement thermique que la pastille utilisée pour les tests de conductivité :

- rampe de montée en température : 20°C.min⁻¹,
- palier à 600°C pendant 40 h,
- rampe de descente en température : 20°C.min⁻¹.

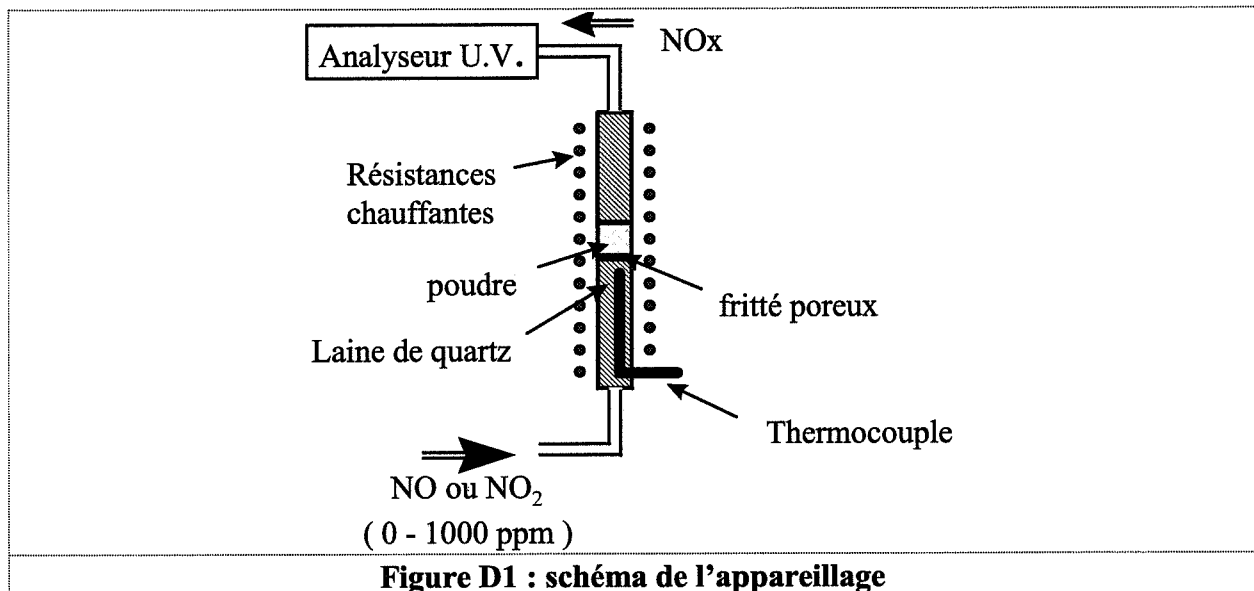
L'appareillage est constitué d'un four vertical, de marque « Hermann Moritz » de 18 cm de long pouvant atteindre 1000°C, avec une homogénéité de température sur ± 1 cm près du centre, de ± 5°C à 500°C. Le réacteur est en quartz (longueur : 30 cm, diamètre : 1 cm). La poudre est déposée en lit de 2 cm de long sur un fritté poreux scellé au milieu du tube. Le reste du tube est rempli par de la laine de quartz. Enfin, un thermocouple est placé le plus proche possible de la poudre, à l'intérieur du tube, afin de déterminer précisément la température d'étude (figure D1).

Les gaz sont issus de bouteilles qualité C (selon la nomenclature Air Liquide), en absence d'humidité. Le monoxyde d'azote est issu d'une bouteille à 2000 ppm dans l'azote C (2013 ppm de NO et 13 ppm de NO₂). Le dioxyde d'azote est contenu à la teneur de 1000 ppm (1027 ppm ± 2%) dans une bouteille d'air sec.

Un montage élaboré à l'aide de tubes inox 1/8 de pouce, de débitmètres massiques brooks (5850TR), et de vannes 2 et 3 voies swagelok, permet de définir la composition du gaz de balayage à étudier.

Après passage par le réacteur, les teneurs en NO et NO₂ sont mesurées par un analyseur U.V. élaboré au laboratoire (cf. chapitre B II 2.3).

Le débit total est fixé à $q = 15 \text{ L.h}^{-1}$. L'étude des vitesses de transformation des NO_x en phase homogène effectuée au chapitre B a permis de dimensionner les circuits de gaz de façon à pouvoir négliger les variations de composition du gaz entre la sortie du réacteur et l'analyseur.



La poudre est constituée d'un mélange homogène de 5 g d'alumine α (diamètre moyen : 500 μm) et d'une masse variable, de zéro à 0,8 g, de SnO₂. Les compositions sont obtenues par un mélangeage en voie sèche dans un mélangeur « turbula » pendant un temps de 5 min (vitesse de rotation 20 tr.min^{-1}). La faible influence de l'alumine α sur les conversions de NO et de NO₂ est vérifiée ultérieurement.

L'ajout, en grande quantité d'un autre matériau avec SnO₂ présente plusieurs avantages :

- l'utilisation du dioxyde d'étain seul conduit à la formation d'un lit de poudre d'épaisseur beaucoup trop faible dans lequel les gaz suivent un chemin préférentiel ;

- ☛ d'autre part, le dioxyde d'étain est constitué de fines particules qui peuvent facilement former des agglomérats, constituant des zones non accessibles au gaz de façon uniforme. L'utilisation de l'alumine permet une meilleure percolation du gaz à travers le lit de poudre et un contact entre l'ensemble des grains de SnO₂ et le gaz ;
- ☛ la forte différence de taille de grains qui favorise l'insertion de SnO₂ en interstitiel ainsi que la faible proportion de dioxyde d'étain utilisée font que le volume intergranulaire de l'alumine n'est modifié que de façon négligeable. La porosité globale du mélange et le temps de passage, à débit constant, à travers le lit de poudre restent donc globalement les mêmes d'une expérience à une autre ;
- ☛ en présence d'alumine, l'effet de tassement de la poudre et son influence sur le temps de contact sont beaucoup plus faibles que lors de l'utilisation de SnO₂ seul. La répétabilité des essais est donc meilleure.

2.2. Choix des paramètres expérimentaux

Ce paragraphe présente le réglage des deux paramètres expérimentaux, température et masse de SnO₂, afin de se placer dans les conditions opératoires idéales pour l'étude catalytique.

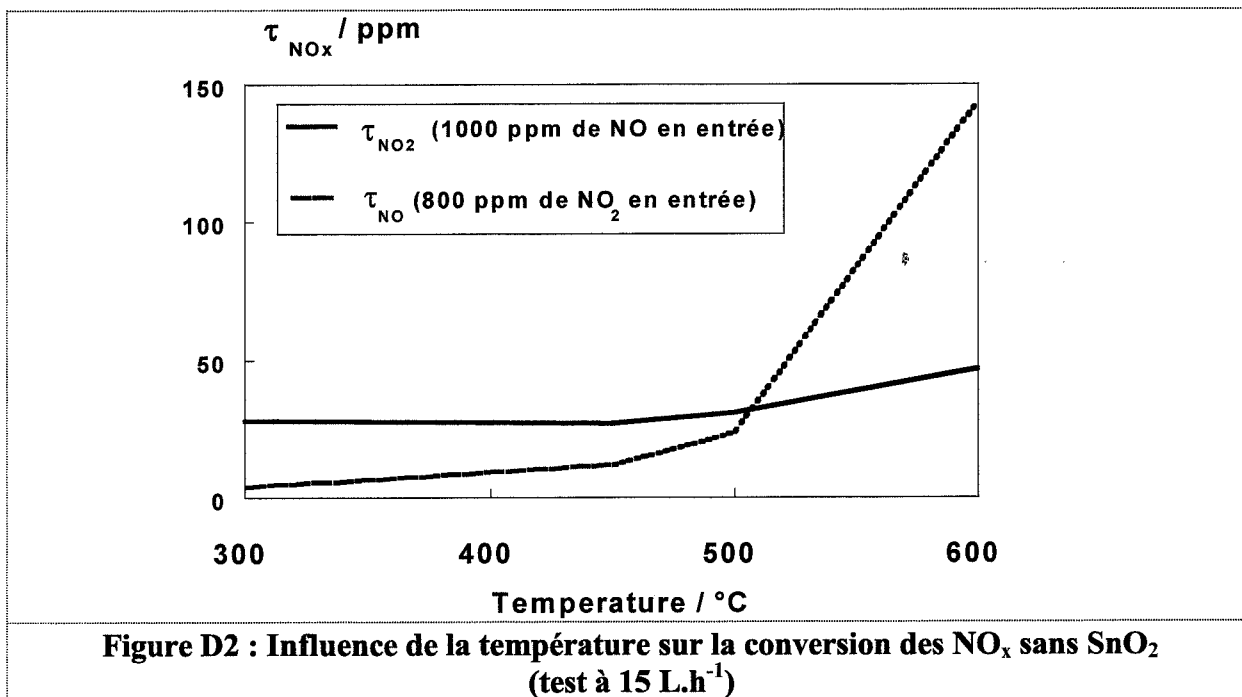
2.2.1. Test de l'appareillage sans SnO₂

Plusieurs tests préalables (figure D2) sont effectués en utilisant une charge constituée uniquement par 5 g d'alumine. Ces expériences sont effectuées afin d'évaluer l'effet de ce constituant majoritaire seul.

Etude de la conversion du dioxyde d'azote :

800 ppm de NO₂ dans l'air sont introduits dans le réacteur. La teneur en NO est suivie pour différentes valeurs de la température de consigne.

A partir de 500°C une forte augmentation de la conversion de NO₂ est mise en évidence (30 ppm à 500°C et 150 ppm à 600°C). Les essais catalytiques ne devront donc pas s'effectuer pour des températures supérieures à cette valeur.



Etude de la conversion du monoxyde d'azote :

Lorsque les mêmes tests sont reproduits en introduisant NO au lieu de NO₂, une valeur constante de conversion aux alentours de 40 ppm est mise en évidence quelle que soit la température d'étude.

En conclusion, sur la gamme de température 300°C-500°C, la conversion avec le mélange alumine α - SnO₂ devra être suffisante pour que ces effets de conversions parasites (10 à 30 ppm pour NO₂, 40 ppm pour NO) puissent être négligés.

2.2.2. Détermination des conditions expérimentales pour un contrôle cinétique de la réaction

Afin de s'assurer d'avoir une réaction contrôlée par un régime cinétique et non thermodynamique et également de pouvoir négliger l'effet de la contre-réaction, il suffit de

vérifier que les valeurs de concentrations mesurées à la sortie du réacteur correspondent effectivement à un système hors équilibre.

Pour cela, la constante d'équilibre de la réaction $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ doit être comparée au

rapport $R = \frac{p_{\text{NO}_2}^2 p_{\text{réf}}}{p_{\text{NO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}$ à la sortie du réacteur. Dans le cas de la conversion de NO, si

R est négligeable devant K(T), la réaction sera sous contrôle cinétique et la réaction inverse pourra être négligée. Inversement, pour la conversion de NO₂, la réaction inverse sera négligée si K(T) est négligeable devant la valeur calculée de R.

Le tableau D2, résume les valeurs, en NO_x formées, à ne pas dépasser, en supposant un rapport de 5 entre R et K(T) pour $p_{\text{O}_2} = 0,2$ bar.

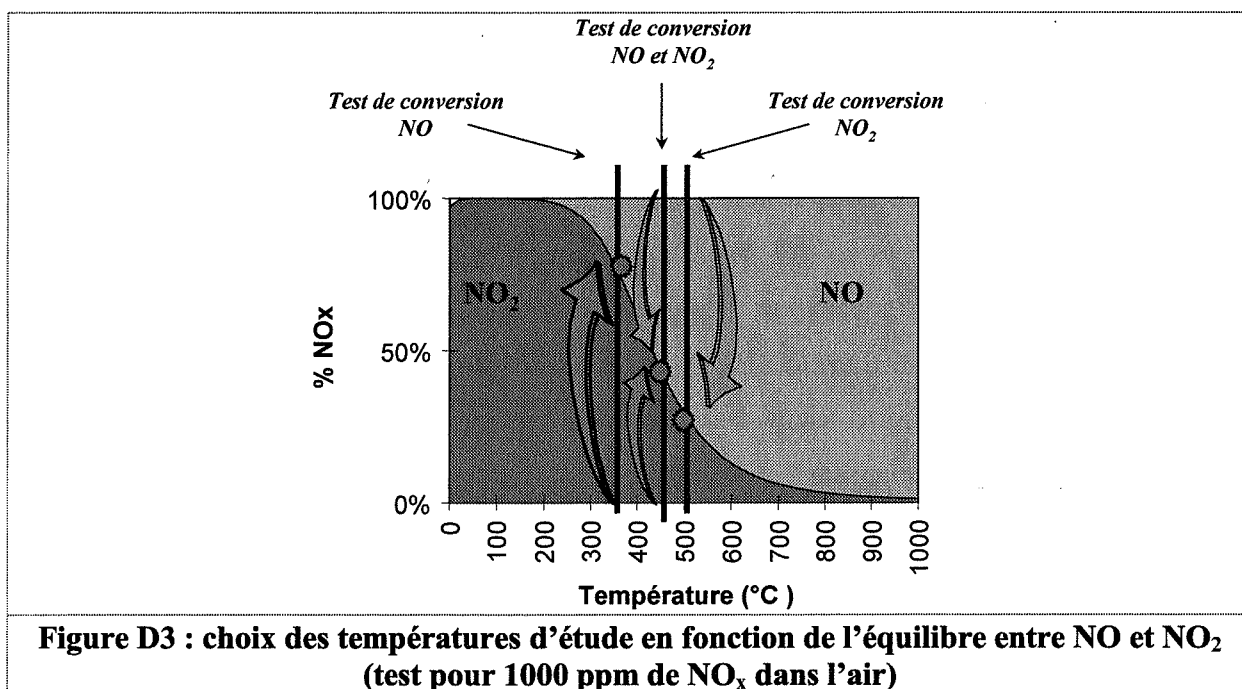
Température (°C)	Gaz étudié	Teneur maximale de NO _x en sortie de réacteur
350	conversion de NO	$\tau_{\text{NO}_2}^{(L)} = 421$ ppm
450	conversion de NO	$\tau_{\text{NO}_2}^{(L)} = 238$ ppm
450	conversion de NO ₂	$\tau_{\text{NO}}^{(L)} = 113$ ppm
500	conversion de NO ₂	$\tau_{\text{NO}}^{(L)} = 325$ ppm

Tableau D2 : Valeurs maximales de $\tau_{\text{NO}_x}^{(L)}$ pour 1000 ppm de NO_x en entrée et 0,2 bar d'oxygène

2.2.3. Choix des températures d'étude

L'objectif de ce chapitre étant de déterminer le mécanisme d'interaction des oxydes d'azote et du dioxyde d'étain aux températures d'utilisation des capteurs, les études devront être menées à des températures comprises entre 300°C et 500°C.

La figure D3 résume le choix des trois températures expérimentales en fonction des différents tests de conversion.



Nous remarquons que l'équilibre thermodynamique entre NO et NO₂ vers 450°C correspond à l'égalité des concentrations entre ces deux composés. A cette température (450°C), à la fois l'influence catalytique du dioxyde d'étain sur la conversion du monoxyde ou du dioxyde d'azote peut être étudiée. Le choix de cette température d'étude est donc intéressant car il permet de recueillir davantage d'informations par rapport à des études catalytiques classiques où les réactions étudiées sont généralement totales.

Cependant, à cette température, pour les études de conversion de NO ou NO₂, il s'avère difficile de négliger complètement les effets des réactions inverses (tableau D3) ni les influences parasites des autres constituants du réacteur (figure D2). Nous ne sommes donc pas parfaitement dans les conditions opératoires idéales définies en introduction.

Pour ces raisons, deux études complémentaires sont effectuées :

- l'une à 350°C, température pour laquelle l'équilibre thermodynamique NO/NO₂ correspond à une présence majoritaire de NO₂. Dans ce cas l'étude de la conversion de NO peut être étudiée en négligeant les effets de la réaction inverse ;
- l'autre à 500°C, température qui, pour des raisons opposées, permet l'étude de la conversion de NO₂.

2.2.4. Détermination du régime de la réaction

Les températures d'étude définies (350°C, 450°C et 500°C), il reste à vérifier si nous sommes bien en régime chimique. Pour cela est étudiée, pour chacune de ces températures, l'influence de la variation de la teneur en NO_x formée en fonction de la masse de dioxyde d'étain mise en œuvre dans le four de catalyse (résultats présentés sur les figures D4-6). Si on est effectivement en régime chimique, la variation de la conversion en fonction de la surface de catalyseur offerte au gaz, à temps de contact équivalent, doit être linéaire (si on double la surface on double la conversion).

Les résultats montrent qu'il existe une zone de variation linéaire pour les trois températures d'étude à condition de ne pas dépasser une certaine masse de catalyseur.

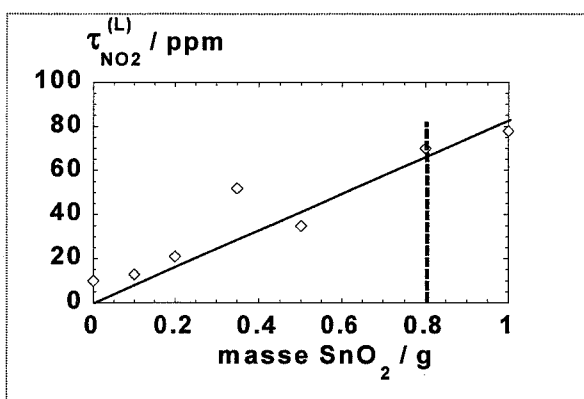


Figure D4 : Influence de la masse de SnO_2 sur $\tau_{\text{NO}_2}^{(L)}$ à 350°C (test avec initialement 500 ppm de monoxyde d'azote dans l'air, $q = 15 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$)

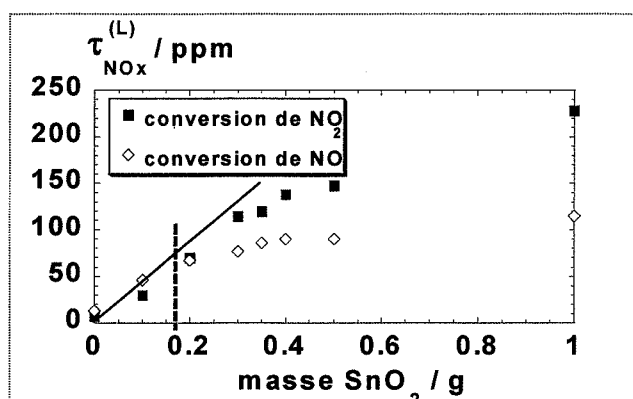


Figure D5 : Influence de la masse de SnO_2 sur $\tau_{\text{NO}_2}^{(L)}$ et $\tau_{\text{NO}}^{(L)}$ à 450°C avec respectivement initialement 500 ppm de NO et 500 ppm de NO_2 dans l'air, $q = 15 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$)

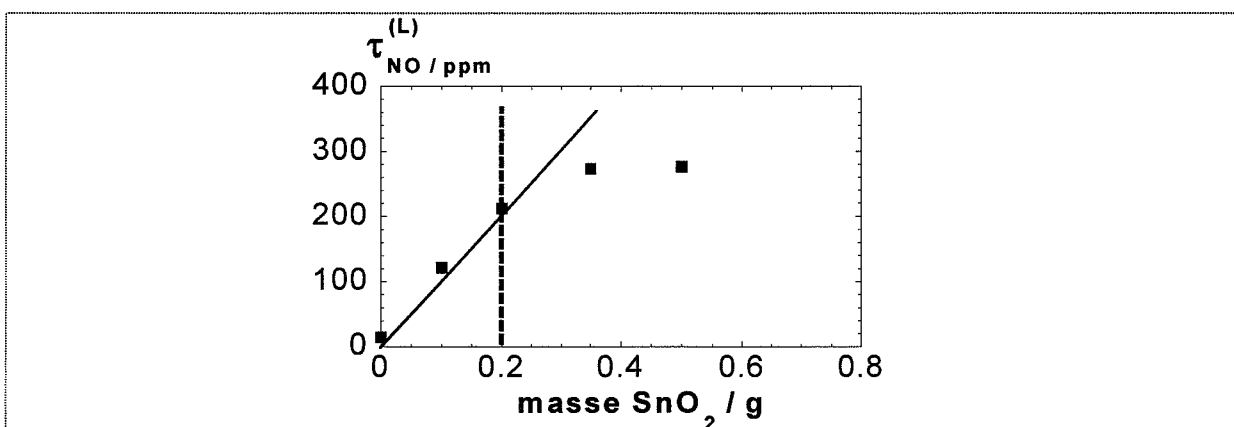


Figure D6 : Influence de la masse de SnO_2 sur $\tau_{\text{NO}}^{(L)}$ à 500°C (test avec initialement 500 ppm de NO_2 dans l'air, $q = 15 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$)

Pour chaque température, la masse de SnO₂ doit donc être choisie de façon à se trouver dans cette zone de variation linéaire, ce qui ne contredit pas le fait que le système soit en régime chimique. Les masses retenues sont les suivantes :

- ☛ étude de la conversion de NO à 350°C : $m_{\text{SnO}_2} = 0,8 \text{ g}$,
- ☛ étude de la conversion de NO et NO₂ à 450°C : $m_{\text{SnO}_2} = 0,2 \text{ g}$,
- ☛ étude de la conversion de NO₂ à 500°C : $m_{\text{SnO}_2} = 0,2 \text{ g}$.

En choisissant ces masses de catalyseurs, on se retrouve parfois avec des conversions élevées en sortie de réacteur. On s'éloigne alors des conditions d'un réacteur différentiel. Ce choix a été effectué volontairement afin de privilégier, dans la mesure globale de conversion, l'effet de la poudre de dioxyde d'étain par rapport aux effets parasites (conversion homogène, ...).

2.3. Conclusion

Afin de se trouver dans des conditions idéales d'étude, de nombreuses précautions devaient être prises au niveau du réglage des paramètres de l'appareillage. Les résultats sont résumés dans le tableau D3.

Gaz étudié	Température	Débit total	Masse de SnO ₂ (5g Al ₂ O ₃)	Teneur en NO _x testée	pO ₂
NO	≈ 350°C ≈ 450°C	15 L.h ⁻¹	0,8 g 0,2 g	0-1000 ppm	0,05-0,5 bar
NO ₂	≈ 450°C ≈ 500°C	15 L.h ⁻¹	0,2 g 0,2 g	0-800 ppm	0,1-0,6 bar

Tableau D3 : Résumé des conditions expérimentales.

3. Résultats expérimentaux

Avant chaque nouvelle expérience, la poudre de SnO₂ préalablement traitée à 600°C/40 h est insérée dans le réacteur, puis, laissée 12 h à 500°C sous un débit de 15 L.h⁻¹ d'air sec afin d'éliminer la présence d'eau éventuelle. Le réacteur est ensuite chauffé jusqu'à la température

d'étude appropriée. Les mesures sont effectuées après stabilisation du signal. La répétabilité des résultats est correcte.

Les quantités d'oxygène étant élevées tout au long du réacteur par rapport aux teneurs en oxydes d'azote, la variation de pression d'oxygène tout au long du lit de poudre sera considérée comme négligeable :

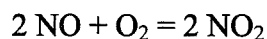
$$p_{O_2}^{(L)} = p_{O_2}^{(0)} = p_{O_2}$$

avec : $p_{O_2}^{(L)}$: pression d'oxygène en sortie de réacteur,

$p_{O_2}^{(0)}$: pression d'oxygène en entrée de réacteur.

3.1. Conservation de la matière azotée entre les espèces NO et NO₂

La mesure des teneurs en NO et NO₂ dans la composition gazeuse en sortie de réacteur pour chacune des trois températures d'étude, a montré qu'il y a bien conservation de la matière entre ces deux composés. Il n'y a pas formation d'autres espèces comme N₂O ou N₂. L'étude catalytique peut donc se résumer à la réaction bilan :



3.2. Conversion de NO vers 350°C

La masse de SnO₂ utilisée est 0,8 g. Dans une première étude, la pression d'oxygène est fixée à 0,2 bar et la teneur en NO en entrée de réacteur varie de 50 à 1000 ppm (figure D7). Dans une deuxième étude, la teneur en monoxyde d'azote à l'entrée du réacteur est fixée à 1000 ppm et la pression en oxygène varie de 0,05 à 0,5 bar (figure D8). La pression totale de 1 bar lors de ces expériences est maintenue constante en ajustant le débit d'azote correspondant. Afin d'étudier l'influence de la température sur l'activité catalytique, trois températures aux alentours de 350°C sont étudiées.

La teneur en NO₂ mesurée en sortie de réacteur est tracée en fonction de la teneur en NO en entrée et de la pression en oxygène (respectivement figures D7 et D8).

Globalement, on constate une augmentation de la teneur en NO_2 formée en fonction de la teneur en NO introduite, de la pression d'oxygène et de la température d'étude.

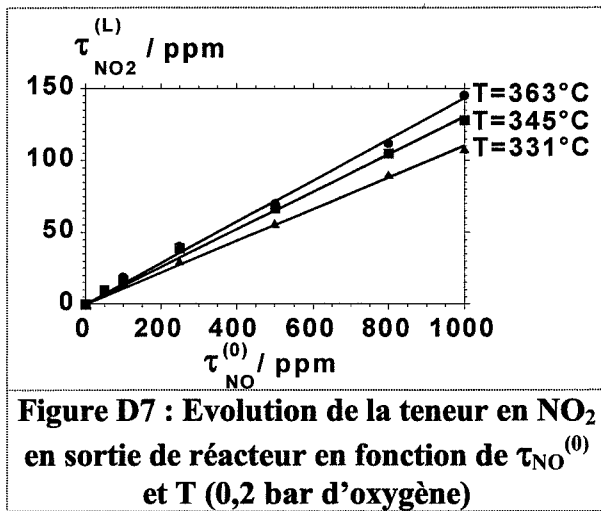


Figure D7 : Evolution de la teneur en NO_2 en sortie de réacteur en fonction de $\tau_{\text{NO}}^{(0)}$ et T (0,2 bar d'oxygène)

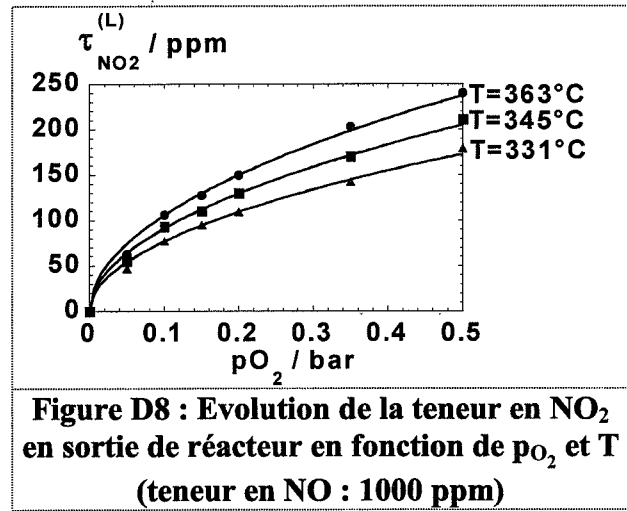


Figure D8 : Evolution de la teneur en NO_2 en sortie de réacteur en fonction de p_{O_2} et T (teneur en NO : 1000 ppm)

3.3. Conversion de NO ou NO_2 vers 450°C

La masse de SnO_2 utilisée est 0,2 g.

3.3.1. Conversion de NO

Comme pour l'étude à 350°C , la pression d'oxygène est fixée à 0,2 bar et la teneur en NO varie de 50 à 1000 ppm (figure D9). Puis la teneur en NO est fixée à 1000 ppm et la teneur d'oxygène varie de 0,05 à 0,5 bar (figure D10). Une pression totale de 1 bar est toujours assurée par l'ajustement du débit d'azote. Les études sont menées à 435°C , 452°C et 468°C .

Les variations de la teneur en NO_2 formée en fonction de la teneur en NO introduite, de la pression d'oxygène et de la température d'étude sont analogues à celles trouvées vers 350°C .

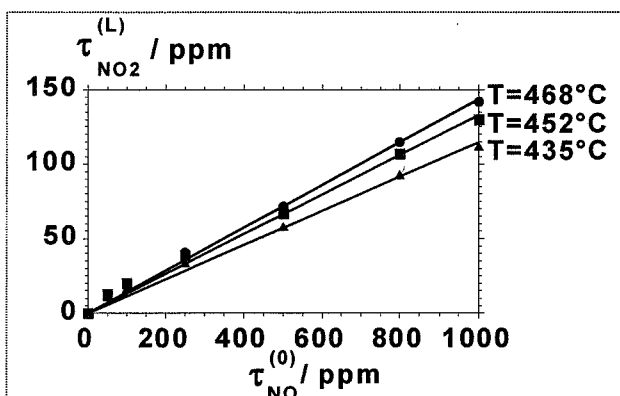


Figure D9 : Evolution de la teneur en NO_2 en sortie de réacteur en fonction de $\tau_{\text{NO}}^{(0)}$ et T (0,2 bar d'oxygène)

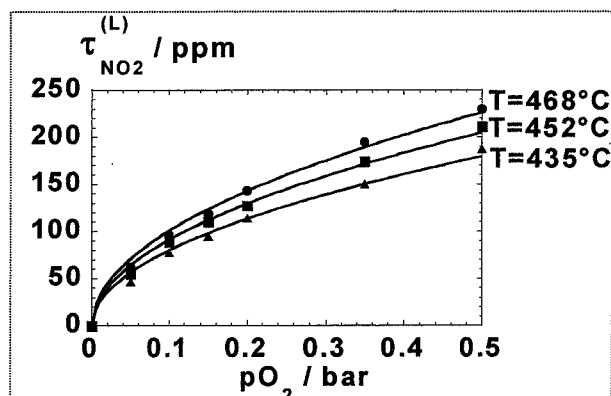


Figure D10 : Evolution de la teneur en NO_2 en sortie de réacteur en fonction de p_{O_2} et T (teneur en NO : 1000 ppm)

3.3.2. Conversion de NO_2

Comme pour les deux études précédentes, l'expérience s'effectue en deux étapes :

- dans un premier temps, la pression d'oxygène est fixée à 0,2 bar et la teneur de NO_2 varie de 50 à 800 ppm (figure D11) ;
- Dans un deuxième temps, la teneur en NO_2 est fixée à 500 ppm et la pression d'oxygène varie de 0,1 à 0,6 bar (figure D12).

Trois températures sont étudiées : 435°C, 452°C et 468°C.

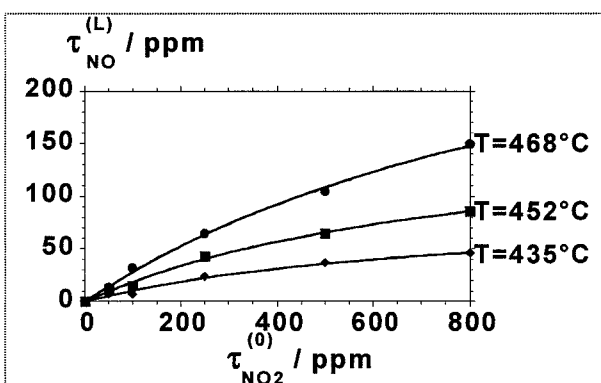


Figure D11 : Evolution de la teneur en NO en sortie de réacteur en fonction de $\tau_{\text{NO}_2}^{(0)}$ et T (0,2 bar d'oxygène)

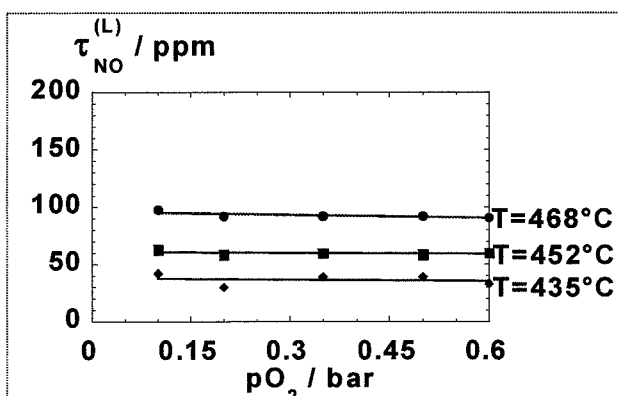


Figure D12 : Evolution de la teneur en NO en sortie de réacteur en fonction de p_{O_2} et T (teneur en NO_2 : 500 ppm)

Alors que la teneur en NO formé est peu influencée par la pression partielle en oxygène, elle augmente en fonction de la température d'étude et de la teneur initiale en NO₂.

3.4. Conversion de NO₂ vers 500°C

La masse de SnO₂ utilisée est 0,2 g. Les conditions expérimentales concernant les pressions de NO₂ et O₂ sont équivalentes à celles utilisées à 450°C. Nous obtenons des variations en fonction de $\tau_{\text{NO}_2}^{(0)}$, de p_{O_2} et de la température équivalentes à celles rencontrées aux alentours de 450°C (figures D13 et D14).

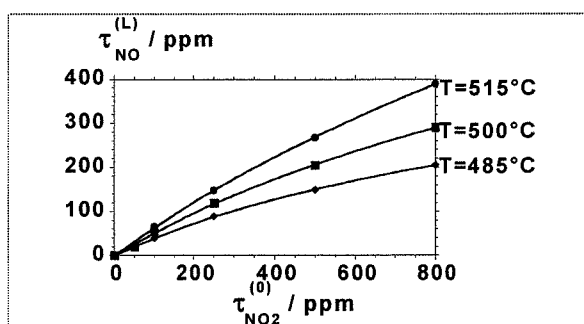


Figure D13 : Evolution de la teneur en NO en sortie de réacteur en fonction de $\tau_{\text{NO}_2}^{(0)}$ et T (0,2 bar d'oxygène)

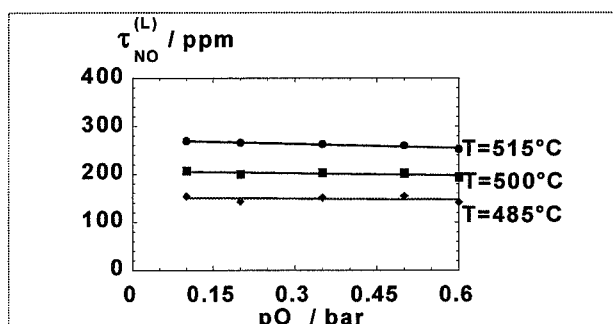


Figure D14 : Evolution de la teneur en NO en sortie de réacteur en fonction de p_{O_2} et T (teneur en NO₂ : 500 ppm)

4. Modélisation du mécanisme réactionnel

4.1. Proposition de mécanismes

Comme nous l'avons vu dans l'introduction, après avoir étudié expérimentalement la réduction de NO₂ en NO et l'oxydation de NO en NO₂ en fonction des pressions des gaz et de la température, nous allons, dans ce paragraphe, proposer divers mécanismes réactionnels afin d'interpréter ces variations expérimentales.

Entre les diverses possibilités de mécanismes, de nombreux paramètres peuvent varier comme la nature des espèces intermédiaires (nitrates, nitrites, ...) ou le choix des sites d'adsorption (spécifiques à chaque espèce, ou communs à plusieurs espèces). Le tableau D4 présente trois possibilités de mécanismes que nous nous proposons d'étudier.

Pour ces trois mécanismes certaines hypothèses communes ont été effectuées :

- ☛ chaque étape est considérée comme élémentaire ;
- ☛ l'adsorption des oxyde d'azote et de l'oxygène obéit aux isothermes de Langmuir et aux lois cinétiques qui y conduisent ;
- ☛ l'adsorption de l'oxygène sur le dioxyde d'étain est dissociative dans notre gamme de température. Cette hypothèse est en accord avec les études issues de la bibliographie (cf. chapitre A, III 1) ;
- ☛ les sites d'adsorption des oxydes d'azote, $\text{NO}_x-\sigma$, peuvent désigner soit un atome d'étain, soit un oxygène de surface de l'édifice SnO_2 . L'étude décrite au paragraphe II de ce chapitre permettra de conclure sur ce point.

M1	$\text{NO}_{(g)} + \sigma_1 \rightleftharpoons \text{NO} - \sigma_1 \quad (\text{S1})$ $\text{O}_{2(g)} + 2\sigma_0 \rightleftharpoons 2\text{O} - \sigma_0 \quad (\text{S2})$ $\text{NO} - \sigma_1 + \text{O} - \sigma_0 \rightleftharpoons \text{NO}_2 - \sigma_1 + \sigma_0 \quad (\text{S3})$ $\text{NO}_2 - \sigma_1 \rightleftharpoons \text{NO}_{2(g)} + \sigma_1 \quad (\text{S4})$	<ul style="list-style-type: none"> • Adsorption / désorption de NO sur site σ_1 • Adsorption / désorption d'oxygène sur site σ_0 • Réaction renversible en phase adsorbée • Désorption / adsorption de NO_2 sur site σ_1
M2	$\text{O}_{2(g)} + 2\sigma \rightleftharpoons 2\text{O} - \sigma \quad (\text{S1})$ $\text{O} - \sigma + \text{NO}_{(g)} \rightleftharpoons \text{NO}_2 - \sigma \quad (\text{S2})$ $\text{NO}_2 - \sigma \rightleftharpoons \text{NO}_{2(g)} + \sigma \quad (\text{S3})$	<ul style="list-style-type: none"> • Adsorption / désorption d'oxygène sur site commun • Réaction entre oxygène adsorbé et NO phase gazeuse • Désorption / adsorption de NO_2 sur site commun
M3	$\text{NO}_{(g)} + \sigma_1 \rightleftharpoons \text{NO} - \sigma_1 \quad (\text{S1})$ $\text{NO} - \sigma_1 + \text{O}_O^\times + \sigma_2 \rightleftharpoons \sigma_1 + \text{NO}_2 - \sigma_2 + \text{V}_O^\times \quad (\text{S2})$ $\text{O}_{2(g)} + 2\sigma_0 \rightleftharpoons 2\text{O} - \sigma_0 \quad (\text{S3})$ $\text{O} - \sigma_0 + \text{V}_O^\times \rightleftharpoons \text{O}_O^\times + \sigma_0 \quad (\text{S4})$ $\text{NO}_2 - \sigma_2 \rightleftharpoons \text{NO}_{2(g)} + \sigma_2 \quad (\text{S5})$	<ul style="list-style-type: none"> • Adsorption / désorption de NO sur site σ_1 • Réaction entre l'espèce adsorbée NO et l'oxygène du réseau • Adsorption / désorption d'oxygène sur site σ_0 • Equilibre oxygène du réseau / oxygène adsorbé • Désorption / adsorption de NO_2 sur site σ_2

Tableau D4 : Proposition de différents mécanismes d'interaction entre les oxydes d'azote et le dioxyde d'étain.

Remarque : les quantités adsorbées de NO et O₂ sont faibles alors que les quantités de NO₂ fixées sur SnO₂ sont élevées. Ceci revient donc à considérer θ_{NO} et θ_{O_2} négligeables devant 1 et θ_{NO_2} non négligeable devant 1. L'hypothèse $\theta_{O_2} \ll 1$ est en accord avec les résultats issus de la bibliographie (cf. chapitre A, III 1). Les hypothèses concernant les quantités de NO et de NO₂ adsorbées devraient permettre d'interpréter l'évolution non linéaire des courbes $\tau_{NO}^{(L)} = f(\tau_{NO_2}^{(0)})$.

Hormis ces différentes hypothèses, les trois mécanismes précédents présentent de nombreuses différences :

Mécanisme M1 (type Langmuir-Hinshelwood) : réaction NO + O = NO₂ en phase adsorbée :

La réaction entre le monoxyde d'azote et l'oxygène s'effectue en phase adsorbée (étape S3). Le monoxyde d'azote et le dioxyde d'azote sont supposés s'adsorber sur le même site.

Mécanisme M2 (type Eley-Rideal) : réaction entre une phase adsorbée (O) et une phase gazeuse (NO) :

Contrairement au mécanisme précédent, l'étape de réaction entre le monoxyde d'azote et l'oxygène est supposée s'effectuer par l'intermédiaire d'une phase adsorbée et d'une phase gazeuse. Nous avons donc deux mécanismes possibles selon la nature de l'espèce adsorbée. Le premier pour lequel l'oxygène gazeux réagit avec le monoxyde d'azote adsorbé :

$$O_{2(g)} + 2NO - \sigma \leftrightarrow 2NO_2 - \sigma .$$

Le second pour lequel le monoxyde d'azote gazeux réagit avec l'oxygène adsorbé (étape S2 du mécanisme M2).

Le premier cas correspondant à une réaction d'ordre 3 est fortement improbable comparé au second cas d'ordre 2. Nous avons donc retenu la seconde option.

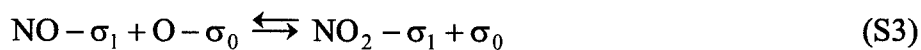
Mécanisme M3 : réaction type Mars et Van Krevelen :

Les défauts V_O^\times sont considérés comme dilués dans la solution binaire (V_O^\times , O_O^\times), soit $[O_O^\times] \approx 1$. Ainsi, contrairement aux deux mécanismes précédents où la réaction du monoxyde d'azote s'effectuait avec un oxygène adsorbé en faible quantité, le monoxyde d'azote est supposé réagir avec un oxygène présent en grande quantité à la surface de SnO_2 puisque constituant du réseau du solide (étape S2). La régénération de l'oxygène de SnO_2 s'effectue ensuite par l'intermédiaire de l'oxygène gazeux (étapes S3 et S4).

Les études bibliographiques présentées au chapitre A (§ III.1.) ont montré que, en présence d'oxygène, la surface du dioxyde d'étain était constituée majoritairement d'oxygène du réseau, O_O^\times , mais également d'oxygène adsorbé en plus faible quantité, $\sigma-O$ (présence due en partie à des défauts du cristal en surface). La validation d'un de ces trois modèles permettra donc de préciser, en particulier, si le monoxyde d'azote réagit avec un oxygène présent en grande quantité à la surface de SnO_2 , mais peu réactif (mécanisme M3), ou s'il réagit avec un oxygène adsorbé en faible quantité, mais fortement réactif car moins lié au solide (mécanisme M1 ou M2).

4.2. Mécanisme M1, réaction en phase adsorbée

Mécanisme – rappel des étapes élémentaires considérées :



Etude thermodynamique :

En accord avec les hypothèses présentées précédemment, les constantes thermodynamiques associées à chaque étape peuvent s'écrire :

$$K_1 = \frac{\theta_{NO}}{p_{NO}(1 - \theta_{NO} - \theta_{NO_2})} \Rightarrow K_1 = \frac{\theta_{NO}}{p_{NO}(1 - \theta_{NO_2})} \quad (\theta_{NO} \text{ négligeable devant } 1)$$

$$K_2 = \frac{\theta_O^2}{p_{O_2}(1 - \theta_O)^2} \Rightarrow K_2 = \frac{\theta_O^2}{p_{O_2}} \quad (\theta_O \text{ négligeable devant } 1)$$

$$K_3 = \frac{\theta_{NO_2}(1 - \theta_O)}{\theta_{NO}\theta_O} \Rightarrow K_3 = \frac{\theta_{NO_2}}{\theta_{NO}\theta_O}$$

$$K_4 = \frac{(1 - \theta_{NO} - \theta_{NO_2})p_{NO_2}}{\theta_{NO_2}} \Rightarrow K_4 = \frac{(1 - \theta_{NO_2})p_{NO_2}}{\theta_{NO_2}}$$

N.B. : La pression de référence (1 bar) n'a pas été explicitée dans ces équations. Cela revient à considérer que les pressions partielles p_i sont exprimées en bar, et sont de fait des pressions partielles relatives. Cette remarque est valable pour l'étude cinétique ci-dessous.

La constante d'équilibre de la réaction globale, K , est égale au produit des constantes d'équilibre des étapes élémentaires successives : $K = K_1 \sqrt{K_2} K_3 K_4$.

Etude cinétique :

Comme nous l'avons mentionné en introduction, le problème est traité en utilisant la méthode des cas purs. Les vitesses spécifiques théoriques sont calculées en considérant qu'une étape est limitante et que toutes les autres sont à l'équilibre. Si, par exemple l'étape (S1) est limitante, la vitesse spécifique théorique de la réaction globale sera égale à v_1 . Suivant les hypothèses effectuées précédemment, v_1 peut alors s'écrire sous la forme :

$$v = v_1 = k_1 p_{NO} (1 - \theta_{NO} - \theta_{NO_2}) - k_1' \theta_{NO} = k_1 p_{NO} (1 - \theta_{NO_2}) - k_1' \theta_{NO}$$

La prise en compte des équilibres relatifs aux autres étapes (S2, S3 et S4) permet ensuite d'exprimer la vitesse spécifique en fonction des pressions partielles des gaz. Une expression de vitesse spécifique est calculée pour chaque étape supposée limitante (tableau D5).

Etape limitante	Vitesse spécifique théorique
(S1)	$v = v_1 = \frac{k_1 p_{NO}}{\sqrt{K_2 K_3 (K_4 + p_{NO_2})}} \left(K - \frac{p_{NO_2}}{p_{NO} \sqrt{p_{O_2}}} \right)$
(S2)	$v = \frac{1}{2} v_2 = \frac{k_2 p_{O_2}}{2 (K_1 K_3 K_4)^2} \left(K^2 - \left(\frac{p_{NO_2}}{p_{NO} \sqrt{p_{O_2}}} \right)^2 \right)$
(S3)	$v = v_3 = \frac{k_3 p_{NO} \sqrt{p_{O_2}}}{K_4 + p_{NO_2}} \left(K - \frac{p_{NO_2}}{p_{NO} \sqrt{p_{O_2}}} \right)$
(S4)	$v = v_4 = \frac{k_4 p_{NO} \sqrt{p_{O_2}}}{\left(1 + K_1 \sqrt{K_2 K_3 p_{NO} \sqrt{p_{O_2}}} \right)} \left(K - \frac{p_{NO_2}}{p_{NO} \sqrt{p_{O_2}}} \right)$

Tableau D5 : Expression des vitesses spécifiques – mécanisme M1

Expression théorique de la teneur en NO_x formée, $\tau_{NO_x}^{(L)}$:

L'objectif consiste à relier la vitesse spécifique théorique à la teneur en NO_x formée en sortie de réacteur. Les teneurs en NO_x sont fixées à l'entrée du réacteur mais varient ensuite continuellement lors du parcours à travers le lit de poudre. L'expression de la vitesse spécifique va donc évoluer suivant la cote x dans le réacteur. Cependant, dans notre étude les taux de conversion étudiés sont assez faibles et nous considérerons donc que l'expression de la vitesse spécifique varie peu lors du passage à travers le lit de poudre, soit :

$$\boxed{v(x) = v(0)} \quad (1)$$

Après calcul (cf. Annexe 1), on peut alors en déduire la relation :

pour l'étude de la conversion de NO en NO₂ : $\boxed{\tau_{NO_2}^{(L)} = \mu v(0)}$ (2)

et pour l'étude de la conversion de NO₂ en NO : $\boxed{\tau_{NO}^{(L)} = -\mu v(0)}$ (3)

avec $v(0)$: vitesse spécifique en entrée de réacteur.

μ : constante, fonction de la géométrie du réacteur, des propriétés de la poudre, et du débit de gaz.

Ces expressions nous permettent de déterminer une expression théorique de $\tau_{NO_x}^{(L)}$ pour chaque cas pur (tableau D6). Pour cela nous utilisons les expressions des vitesses théoriques calculées précédemment. Pour la comparaison avec les résultats expérimentaux, les données concernant les NO_x ne sont plus exprimées en pression partielle mais en teneur, $\tau_{NO_x}^{(0)}$.

Etape limitante	Conversion de NO en NO_2	Conversion de NO_2 en NO
(S1)	$\tau_{NO_2}^{(L)} = \mu k_1 \tau_{NO}^{(0)}$	$\tau_{NO}^{(L)} = \frac{\mu k'_1}{\sqrt{K_2 K_3} (K_4 + \tau_{NO_2}^{(0)})} \tau_{NO_2}^{(0)}$
(S2)	$\tau_{NO_2}^{(L)} = \frac{1}{2} \mu k_2 p_{O_2}$	*
(S3)	$\tau_{NO_2}^{(L)} = \frac{\mu k'_3 K}{K_4} \tau_{NO}^{(0)} \sqrt{p_{O_2}}$	$\tau_{NO}^{(L)} = \mu k'_3 \frac{\tau_{NO_2}^{(0)}}{(K_4 + \tau_{NO_2}^{(0)})}$
(S4)	$\tau_{NO_2}^{(L)} = \mu k'_4 K \frac{\tau_{NO}^{(0)} \sqrt{p_{O_2}}}{(1 + K_1 \sqrt{K_2 K_3} \tau_{NO}^{(0)} \sqrt{p_{O_2}})}$	$\tau_{NO}^{(L)} = \mu k'_4 \tau_{NO_2}^{(0)}$

* : la vitesse initiale théorique est infinie, le taux de conversion en sortie de réacteur serait alors celui obtenu à l'équilibre thermodynamique.

Tableau D6 : Expression des teneurs $\tau_{NO_x}^{(L)}$ théoriques pour le mécanisme M1.

4.3. Mécanisme M2 : Réaction entre une phase adsorbée et une phase gazeuse

Mécanisme – rappel des étapes élémentaires :



Comme pour l'étude précédente, l'utilisation de la méthode des cas purs permet de déterminer les expressions de vitesses spécifiques puis d'en déduire les valeurs de $\tau_{NO_x}^{(L)}$ théoriques (tableau D7).

Etape limitante	Conversion de NO	Conversion de NO ₂
(S ₁)	$\tau_{NO_2}^{(L)} = \frac{1}{2} \mu k_1 p_{O_2}$	*
(S ₂)	$\tau_{NO_2}^{(L)} = \frac{\mu k_2' K}{K_3} \tau_{NO}^{(0)} \sqrt{p_{O_2}}$	$\tau_{NO}^{(L)} = \mu k_2' \frac{\tau_{NO_2}^{(0)}}{(K_3 + \tau_{NO_2}^{(0)})}$
(S ₃)	$\tau_{NO_2}^{(L)} = \mu k_3' K \frac{\tau_{NO}^{(0)} \sqrt{p_{O_2}}}{(1 + \sqrt{K_1 K_2} \tau_{NO}^{(0)} \sqrt{p_{O_2}})}$	$\tau_{NO}^{(L)} = \mu k_3' \tau_{NO_2}^{(0)}$

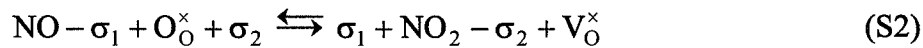
* : la vitesse initiale théorique est infinie, le taux de conversion en sortie de réacteur serait alors celui obtenu à l'équilibre thermodynamique.

Tableau D7 : Expression des teneurs $\tau_{NO_x}^{(L)}$ théoriques pour le mécanisme M2.

4.4. Mécanisme M3 : mécanisme type Mars et Van Krevelen

Mécanisme – rappel des étapes élémentaires :

Le mécanisme que nous proposons comporte 5 étapes. Les sites d'adsorption sont spécifiques à chaque espèce :



Etude cinétique :

Comme pour les deux études précédentes, l'utilisation de la méthode des cas purs permet de déterminer les expressions de vitesses spécifiques puis d'en déduire les valeurs de $\tau_{NO_x}^{(L)}$ théoriques (tableau D8).

Etape limitante	Conversion de NO	Conversion de NO ₂
(S1)	$\tau_{NO_2}^{(L)} = \mu k_1 \tau_{NO}^{(0)}$	$\tau_{NO}^{(L)} = \mu k_1' \frac{\tau_{NO_2}^{(0)}}{K_2 \sqrt{K_3 K_4 K_5} \sqrt{p_{O_2}}}$
(S2)	$\tau_{NO_2}^{(L)} = \frac{\mu k_2' K}{\sqrt{K_3 K_4 K_5}} \tau_{NO}^{(0)}$	$\tau_{NO}^{(L)} = \frac{\mu k_2'}{\sqrt{K_3 K_4} (K_5 + \tau_{NO_2}^{(0)})} \sqrt{p_{O_2}}$
(S3)	$\tau_{NO_2}^{(L)} = \frac{1}{2} \mu k_3 p_{O_2}$	*
(S4)	*	$\tau_{NO}^{(L)} = \mu k_4'$
(S5)	$\tau_{NO_2}^{(L)} = \frac{\mu k_5' K \tau_{NO}^{(0)} \sqrt{p_{O_2}}}{(1 + K_1 K_2 \sqrt{K_3 K_4} \tau_{NO}^{(0)} \sqrt{p_{O_2}})}$	$\tau_{NO}^{(L)} = \mu k_5' \tau_{NO_2}^{(0)}$

* : la vitesse initiale théorique est infinie, le taux de conversion en sortie de réacteur serait alors celui obtenu à l'équilibre thermodynamique.

Tableau D8 : Expression des teneurs $\tau_{NO_x}^{(L)}$ théoriques pour le mécanisme M3.

4.5. Comparaison entre les expressions littérales des conversions théoriques et les variations constatées expérimentalement

Un mécanisme sera validé s'il répond aux conditions suivantes :

- ☛ dans le mécanisme, l'étape considérée comme limitante pour la conversion de NO devra également être limitante pour la conversion de NO₂ ;
- ☛ le mécanisme doit être capable d'interpréter les variations des teneurs en sortie de réacteur ($\tau_{NO_x}^{(L)}$) en fonction des concentrations initiales en gaz et de la température.

Influence des concentrations initiales des gaz :

Cas de l'étude expérimentale de conversion de NO :

Nous avons constaté, lors des études de conversion du monoxyde d'azote vers 350°C ou 450°C, que le calcul des ordres de la réaction donnait une variation de la teneur en NO₂ formée, $\tau_{\text{NO}_2}^{(L)}$, proportionnelle à la teneur en NO introduite, $\tau_{\text{NO}}^{(0)}$, et à la racine carrée de p_{O₂}, ce qui peut être explicité par la formule :

$$\tau_{\text{NO}_2}^{(L)} = \alpha(T) \tau_{\text{NO}}^{(0)} \sqrt{p_{\text{O}_2}} \quad (4)$$

En examinant les différentes expressions théoriques calculées (tableaux D6-8), deux possibilités d'interprétation sont répertoriées :

- le mécanisme M1 avec l'étape S3 limitante ;
- le mécanisme M2 avec l'étape S2 limitante.

Dans ces deux cas, on a :

$$\tau_{\text{NO}_2}^{(L)} = \alpha(T) \tau_{\text{NO}}^{(0)} \sqrt{p_{\text{O}_2}}$$

avec respectivement soit $\alpha(T) = \frac{\mu k_3' K}{K_4}$ (mécanisme M1) soit $\alpha(T) = \frac{\mu k_2' K}{K_3}$ (mécanisme M2) ;

avec : k_3' (M1) ou k_2' (M2) : constante cinétique de l'étape de réaction entre NO et l'oxygène, que nous désignerons par la suite k'

K_4 (M1) ou K_3 (M2) : constante thermodynamique de désorption de NO₂, que nous désignerons par la suite par K_d .

Le coefficient $\alpha(T)$ est une constante dépendant de la température.

En ce qui concerne les variations de $\tau_{NO_x}^{(L)}$ en fonction des concentrations initiales des gaz, seuls les mécanismes M1 et M2, en considérant l'étape de réaction entre NO et l'oxygène comme limitante (S3 pour M1 et S2 pour M2), permettent donc d'interpréter les résultats expérimentaux.

Cas de l'étude expérimentale de conversion de NO₂ :

D'autre part, en ce qui concerne l'étude de la conversion de NO₂ vers 450°C ou 500°C, le tracé des courbes $\tau_{NO_2}^{(O)} / \tau_{NO}^{(L)}$ en fonction de $\tau_{NO_2}^{(O)}$ (figures D15 et D16) conduit à des droites.

La variation de la teneur en NO formé, $\tau_{NO}^{(L)}$, en fonction de la teneur en NO₂ initiale, $\tau_{NO_2}^{(O)}$, peut donc être considérée comme homographique, d'ou l'expression :

$$\tau_{NO}^{(L)} = \frac{\beta(T) \cdot \tau_{NO_2}^{(O)}}{\gamma(T) + \tau_{NO_2}^{(O)}} \quad (5)$$

De plus, l'influence de la pression d'oxygène sur $\tau_{NO}^{(L)}$ est très faible. Les coefficients $\beta(T)$ et $\gamma(T)$ sont donc indépendants de la pression d'oxygène et ne dépendent que de la température.

D'après l'équation (5), sur les figures D15 et D16 la pente des droites correspond à $\varepsilon(T) = 1/\beta(T)$ et l'ordonnée à l'origine est donnée par $\omega(T) = \gamma(T)/\beta(T)$.

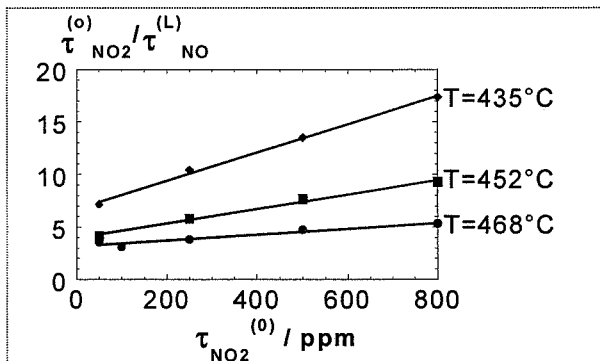


Figure D15 : Tracé de $\tau_{NO_2}^{(O)} / \tau_{NO}^{(L)}$ en fonction de $\tau_{NO_2}^{(O)}$ à partir des résultats de l'étude de conversion de NO₂ vers 450°C

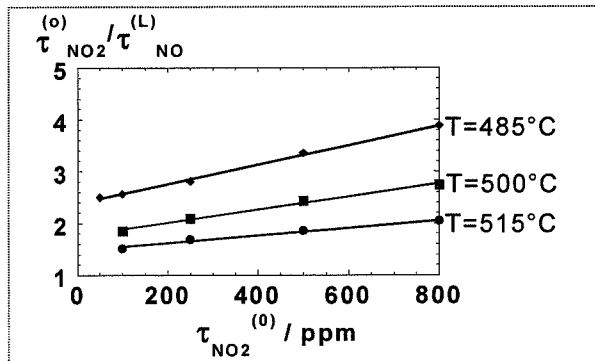


Figure D16 : Tracé de $\tau_{NO_2}^{(O)} / \tau_{NO}^{(L)}$ en fonction de $\tau_{NO_2}^{(O)}$ à partir des résultats de l'étude de conversion de NO₂ vers 500°C

Dans le paragraphe précédent, nous avons vu que les évolutions expérimentales de la conversion de NO pouvaient s'interpréter en considérant l'étape S3 limitante dans le mécanisme M1 ou l'étape S2 limitante dans le mécanisme M2.

Par analogie, nous avons cherché à voir si, en considérant ces mêmes étapes limitantes, il était possible d'interpréter également les variations expérimentales de la conversion de NO₂ en fonction des pressions initiales en NO et oxygène.

Pour cela les expressions théoriques, issues des tableaux D6 et D7, sont comparées à l'équation (5). On observe alors un bon accord pour les deux mécanismes M1 et M2, d'où l'égalité :

$$\tau_{\text{NO}}^{(L)} = \frac{\mu k' \tau_{\text{NO}_2}^{(0)}}{K_d + \tau_{\text{NO}_2}^{(0)}} = \frac{\beta(T) \tau_{\text{NO}_2}^{(0)}}{\gamma(T) + \tau_{\text{NO}_2}^{(0)}}$$

avec : $\beta(T) = \mu k'$ (6)

et : $\gamma(T) = K_d$ (7)

Influence de la température :

Dans le paragraphe précédent, nous avons montré que deux solutions théoriques étaient possibles pour interpréter les variations expérimentales de $\tau_{\text{NO}_x}^{(L)}$ en fonction des concentrations initiales des gaz. Il reste à vérifier si ces deux solutions permettent également d'interpréter les variations expérimentales en fonction de la température.

Influence de la température lors de la conversion de NO :

En posant $\alpha(T) = \alpha_0 \cdot e^{\frac{E_a}{RT}}$ et en traçant $\ln \alpha(T) = f(1/T)$ pour les essais vers 350°C et 450°C, il est possible d'en déduire l'énergie d'activation apparente de la réaction. Ainsi, pour les essais vers 350°C, nous en déduisons $E_a = 32 \pm 3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et, pour les essais vers 450°C, $E_a = 31 \pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Les énergies d'activation pour ces deux températures sont donc voisines et peuvent être exprimées comme globalement équivalentes, nous retiendrons : $E_a = 32 \pm 3 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

La comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales de $\tau_{\text{NO}_x}^{(L)}$ en fonction des concentrations initiales des gaz au paragraphe précédent a permis d'obtenir l'égalité :

$$\alpha(T) = \frac{\mu k' K}{K_d} \text{ d'où } \alpha_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} = \frac{\mu k'_0 K_0}{K_{d_0}} e^{-\frac{(E'+\Delta H^0-\Delta H_d^0)}{RT}}$$

avec E' : énergie d'activation associée à la constante cinétique k' ,

ΔH^0 : enthalpie de la réaction globale : $\text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{NO}_2$,

ΔH_d^0 : enthalpie associée à la réaction de désorption de NO_2 .

On peut donc en déduire l'égalité : $E_a = E' + \Delta H^0 - \Delta H_d^0 = 32 \pm 3 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

L'étude sur les oxydes d'azote en phase gazeuse (chapitre B II 2) nous a permis de déterminer la valeur de $\Delta H^0 = -58 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Nous en déduisons donc une relation entre E' et ΔH_d^0 :

$$\boxed{E' - \Delta H_d^0 = 90 \pm 3 \text{ kJ.mol}^{-1}} \quad (8)$$

Influence de la température lors de la conversion de NO_2 :

Comme nous l'avons vu précédemment, les tracés de $\frac{\tau_{\text{NO}_2}^{(O)}}{\tau_{\text{NO}}^{(L)}}$ en fonction de $\tau_{\text{NO}_2}^{(O)}$ (figures D15 et D16), pour les résultats expérimentaux vers 450°C et 500°C , nous donnent une pente égale à $\varepsilon(T) = \frac{1}{\beta(T)}$ et une valeur de l'ordonnée à l'origine $\omega(T) = \frac{\gamma(T)}{\beta(T)}$.

En posant une loi de type d'Arrhenius pour les coefficients β et γ ($\beta(T) = \beta_0 \cdot e^{-\frac{E_b}{RT}}$ et $\gamma(T) = \gamma_0 \cdot e^{-\frac{E_c}{RT}}$) et à partir des tracés de $\ln \varepsilon(T)$ et $\ln \omega(T)$ en fonction de $1/T$, nous en déduisons les valeurs d'énergie d'activation E_b et E_c : $E_b = 165 \pm 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $E_c = 80 \pm 15 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Des équations (6) et (7), sont déduites les relations entre les énergies d'activations calculées expérimentalement et les énergies d'activation issues de la modélisation : $E_b = E'$ et $E_c = \Delta H_d^0$.

D'où :

$$\Delta H_d^0 = 80 \pm 15 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (9)$$

et :

$$E' = 165 \pm 10 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (10)$$

D'où la relation entre E' et ΔH_d^0 :

$$E' - \Delta H_d^0 = 85 \pm 25 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (11)$$

Ce résultat obtenu par des séries de mesure de conversion de NO_2 indépendantes des précédentes est en bon accord avec la valeur issue de l'étude de la conversion de NO (équation (8)). *La bonne correspondance entre ces résultats obtenus lors de l'étude des conversions de NO d'une part et de NO_2 d'autre part, nous permet de s'assurer de la cohérence des valeurs des coefficients. Par ailleurs, les résultats sur l'influence des pressions partielles sur la vitesse permettent de choisir le mécanisme, et l'étape limitante et de disposer d'un jeu de valeurs de coefficients acceptables.*

L'expression de la vitesse spécifique représentative de la conversion de NO en NO_2 et de NO_2 en NO à la surface de SnO_2 , aux températures d'utilisation des capteurs, peut donc s'exprimer sous la forme :

$$v = \frac{k' p_{\text{NO}} \sqrt{p_{\text{O}_2}}}{K_d + p_{\text{NO}_2}} \left(K - \frac{p_{\text{NO}_2}}{p_{\text{NO}} \sqrt{p_{\text{O}_2}}} \right) \quad (12)$$

4.6. Etude de la validité de l'hypothèse d'un faible taux de conversion en sortie de réacteur

L'écriture d'une relation simple entre la vitesse spécifique et le taux de conversion en sortie de réacteur ($\tau_{\text{NO}_2}^{(L)} = \mu v(0)$ ou $\tau_{\text{NO}}^{(L)} = -\mu v(0)$) a été possible en supposant que la vitesse spécifique évoluait peu en fonction de la position x dans le lit de poudre, ce qui revient à considérer un faible taux de conversion en sortie de réacteur. Les résultats expérimentaux montrent cependant des valeurs de conversion pouvant atteindre jusqu'à 20 %. Afin d'évaluer l'erreur issue de cette approximation, la longueur L du réacteur a été divisée en 100 parties égales puis, à l'aide des constantes α , β et γ calculées précédemment et de l'équation (12) (représentative de la vitesse spécifique à la distance x), une nouvelle valeur de taux de conversion en sortie de réacteur a été déterminée. En ce qui concerne le dioxyde d'azote la relation entre la teneur à la cote i et la teneur à la cote $i+1$ est donnée par l'équation :

$$\tau_{\text{NO}_2}^{i+1} = \tau_{\text{NO}_2}^i + \left(\frac{\alpha\gamma}{L} \frac{\tau_{\text{NO}}^i \sqrt{p_{\text{O}_2}}}{\tau_{\text{NO}_2}^i + \gamma} - \frac{\beta}{L} \frac{\tau_{\text{NO}}^i}{\tau_{\text{NO}_2}^i + \gamma} \right) \frac{L}{n} \quad (13)$$

n : nombre d'itération ($n=100$)

L : longueur du lit de poudre ($L=2$ cm).

L'équation (13) permet de tenir compte à la fois de l'évolution des concentrations des gaz dans le lit de poudre et également des effets de la contre-réaction.

A la cote i , la relation entre les teneurs en NO et NO₂ est donnée par l'expression de conservation de la matière :

$$\tau_{\text{NO}}^i + \tau_{\text{NO}_2}^i = \tau_{\text{NO}}^{(0)} + \tau_{\text{NO}_2}^{(0)} \quad (14)$$

La comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats issus des équations précédentes permet de vérifier la validité de l'hypothèse. Cette approche a été effectuée pour la conversion de NO à 345°C (figures D17-D18) et 452°C (figures D19-D20) ainsi que pour le NO₂ à 450°C (figures D21-D22) et 500°C (figures D23-D24). Les points « résultats expérimentaux » représentent les valeurs mesurées expérimentalement et extrapolées par les

lois issues des études de mécanismes (variations linéaires, racines et homographiques). Les points « résultats recalculés » représentent les valeurs déterminées, à l'aide des coefficients α , β et γ , sans avoir effectué l'hypothèse $\tau_{\text{NO}_2}^L = \mu v(0)$ ou $\tau_{\text{NO}}^L = -\mu v(0)$. Ces nouvelles valeurs sont également extrapolées par les lois issues des études de mécanismes (linéaires, racines et homographiques).

Les valeurs de α , β et γ non déterminées expérimentalement pour certaines températures ont été calculées en appliquant les lois d'Arrhenius présentées précédemment. La détermination des incertitudes sur le calcul des énergies d'activation E_a , E_b et E_c permet d'écrire des expressions limites pour les trois coefficients. Ainsi, pour les expériences avec 0,2 g de SnO_2 , on obtient :

$$35.e^{\frac{-29000}{kT}} < \alpha(T) < 95.e^{\frac{-35000}{kT}}, 2,7 \cdot 10^{13} e^{\frac{-155000}{kT}} < \beta(T) < 5,9 \cdot 10^{14} e^{\frac{-175000}{kT}}$$

et :

$$4,2 \cdot 10^7 e^{\frac{-65000}{kT}} < \gamma(T) < 4,6 \cdot 10^9 e^{\frac{-95000}{kT}}$$

Pour la détermination de β (345°C) pour une masse de SnO_2 de 0,8 g, le calcul a été effectué en déterminant la valeur de β (345°C) pour une masse de 0,2 g et en multipliant par 4 cette valeur. Les différents résultats sont répertoriés dans le tableau D9.

Température/°C	α	β	γ
345 (0,8 g SnO_2)	0,3	5 ^(*)	135 ^(*)
452 (0,2 g SnO_2)	0,29	146	824
500 (0,2 g SnO_2)	0,4 ^(*)	886	1641

^(*) : valeurs extrapolées à partir d'expressions théoriques.

Tableau D9 : coefficients α , β et γ déterminés expérimentalement ou par extrapolation.

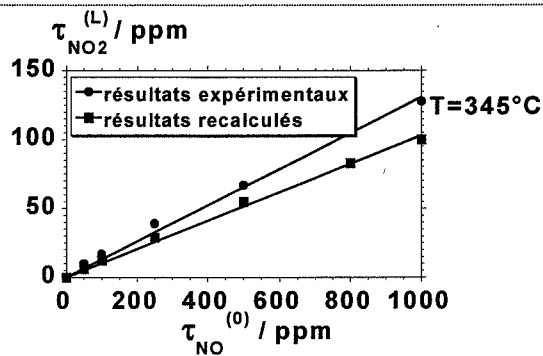


Figure D17 : influence de $\tau_{NO}^{(0)}$ sur la conversion de NO à 345°C

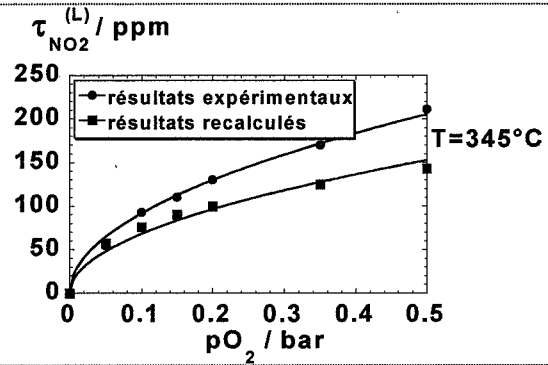


Figure D18 : influence de p_{O_2} sur la conversion de NO à 345°C

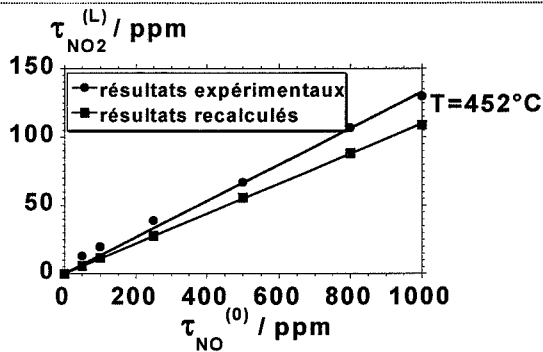


Figure D19 : influence de $\tau_{NO}^{(0)}$ sur la conversion de NO à 452°C

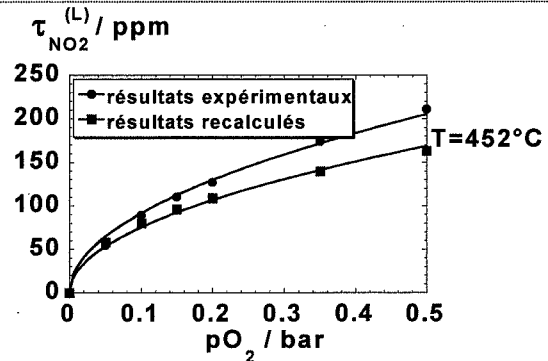


Figure D20 : influence de p_{O_2} sur la conversion de NO à 452°C

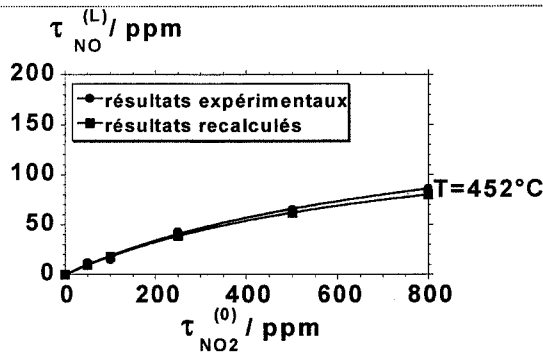


Figure D21 : influence de $\tau_{NO_2}^{(0)}$ sur la conversion de NO₂ à 452°C

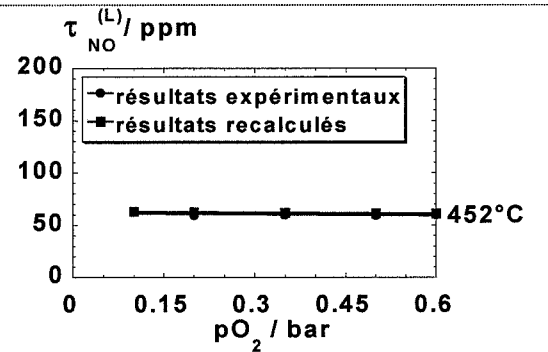


Figure D22 : influence de p_{O_2} sur la conversion de NO₂ à 452°C

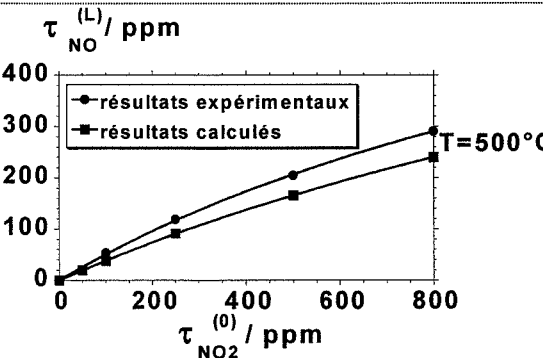


Figure D23 : influence de $\tau_{NO_2}^{(0)}$ sur la conversion de NO₂ à 500°C

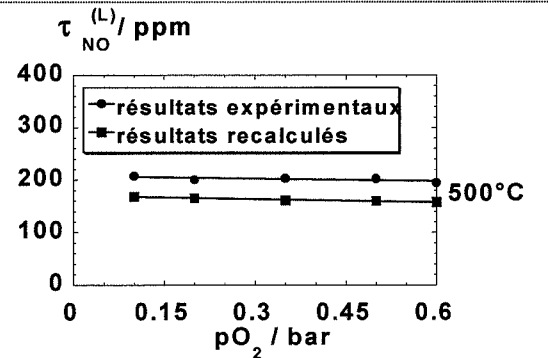


Figure D24 : influence de p_{O_2} sur la conversion de NO₂ à 500°C

Par rapport aux études expérimentales, les valeurs calculées présentent les mêmes variations en fonction des concentrations initiales des gaz que les résultats expérimentaux (variation linéaire en fonction de $\tau_{\text{NO}}^{(L)}$, racine en fonction de p_{O_2} , et homographique en fonction de $\tau_{\text{NO}_2}^{(L)}$). L'étude concernant la détermination du mécanisme, qui s'appuyait sur ces variations, reste donc valable. Cependant des différences importantes peuvent apparaître concernant les valeurs à une concentration donnée, c'est surtout le cas pour les études de conversion de NO à 345°C et à 452°C. Dans ces deux cas, les différences proviennent principalement du coefficient γ qui a été négligé, au dénominateur, lors des extrapolations des résultats expérimentaux (cf. équation (4)) et qui, à l'opposé, est pris en compte dans le calcul numérique (cf. équation (13)). Pour le calcul des valeurs à la température de 345°C, une estimation du coefficient γ est nécessaire. La faible précision sur cette extrapolation pourrait expliquer la différence entre les résultats expérimentaux et les résultats recalculés à cette température.

En ce qui concerne la conversion de NO₂, l'adéquation entre les résultats expérimentaux et recalculés est correcte à 452°C (figures D21-D22) par contre à 500°C l'effet de la contre-réaction commence à apparaître (figures D23-D24).

Ces résultats nous prouvent que l'approximation $v(x) = v(0)$ n'entraîne pas d'erreur sur le choix du mécanisme. Par contre, les différences en valeurs entre les résultats expérimentaux et les résultats issus des calculs montrent que les taux de conversion calculés sont probablement trop élevés pour pouvoir faire cette approximation, notamment en ce qui concerne les études de conversion du monoxyde d'azote. Ceci doit avoir pour conséquence de modifier les valeurs d'énergies d'activation E_a , E_b et E_c calculées précédemment grâce à l'approximation. Néanmoins, en ce qui concerne les calculs des valeurs E' et ΔH_d^0 , seuls les résultats expérimentaux concernant la conversion de NO₂ ont été utilisés. Or, comme nous l'avons vu précédemment, l'écart entre les valeurs expérimentales et les valeurs recalculées est faible en ce qui concerne l'étude de la conversion de ce gaz entre 450°C et 500°C. On peut donc supposer que l'erreur sur l'évaluation de ces grandeurs est minimisée.

5. Conclusion

Les propositions de mécanismes concernant la conversion des NO_x sur le SnO_2 sont multiples. L'étude expérimentale effectuée précédemment nous permet cependant de préciser ce phénomène. Les remarques sont résumées ci-dessous :

- La conversion catalytique des NO_x semble faire intervenir l'espèce oxygène dissociée de surface, $\text{O}-\sigma$, présente en faible quantité plutôt que des intermédiaires comme l'oxygène du réseau présent en grande quantité à la surface du dioxyde d'étain.
- Dans l'hypothèse d'une réaction en phase adsorbée, l'étape limitante est alors celle qui concerne la réaction du monoxyde d'azote avec l'oxygène pour former du dioxyde d'azote. L'énergie d'activation de cette réaction a été calculée comme étant égale à $E' = 165 \pm 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$. De même, l'énergie de désorption de $\text{NO}_2 - \sigma$, actif lors de la catalyse, a pu être déterminée et est égale à $80 \pm 15 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
- Au niveau des taux de recouvrement, les valeurs concernant l'oxygène et le monoxyde d'azote semblent être assez faibles. A contrario, le taux de recouvrement de NO_2 est supposé être élevé.

Les remarques précédentes définissent les conditions restrictives du mécanisme, cependant nous avons encore un certain nombre de degrés de liberté. Par exemple, des réactions entre phases adsorbées (mécanisme M1) ou entre une phase adsorbée et une phase gazeuse contenant NO et O_2 (mécanisme M2) peuvent toutes deux expliquer les résultats expérimentaux. De même, au niveau des sites d'adsorption dans le mécanisme avec réaction entre le NO adsorbé et l'oxygène adsorbé (mécanisme M1), le NO_2 formé peut tout aussi bien se trouver sur le même site que NO ou que l'oxygène. Par contre un mécanisme similaire où l'oxygène, le monoxyde d'azote et le dioxyde d'azote se trouvent sur des sites compétitifs ne permet pas d'interpréter les résultats.

Enfin, en ce qui concerne les réactions faisant intervenir un oxygène présent en grande quantité en surface (mécanisme M3), différentes options ont été étudiées notamment au

niveau des sites. Aucune n'a permis d'interpréter les résultats expérimentaux de conversion catalytique.

II. Description des modes d'adsorption des oxydes d'azote sur le dioxyde d'étain et de leur interaction avec les groupements hydroxyles de SnO₂ en poudre. Etude par thermodésorption et DRIFTS

1. Objectifs

L'étude effectuée au chapitre précédent a permis de préciser le choix du mécanisme d'interaction des oxydes d'azote (NO et NO₂) avec le dioxyde d'étain aux températures où les capteurs sont amenés à fonctionner. Cette approche ne permet cependant pas de préciser la structure des différentes espèces adsorbées mises en jeu. Concernant l'adsorption de l'oxygène, de nombreuses études effectuées dans la littérature ont montré qu'aux températures considérées l'adsorption de l'oxygène était dissociative (cf. chapitre A.III.1.). Au niveau bibliographique, les études concernant l'adsorption de NO et de NO₂ sont plus rares et ont été effectuées uniquement par thermodésorption (cf. chapitre A III 3). Ces analyses apportent donc peu d'information sur la structure des composés NO-σ et NO₂-σ étudiés dans le chapitre précédent.

L'objectif de cette étude consiste à préciser la nature de ces composés. Pour cela des expériences de thermodésorption ont été couplées à des expériences d'infrarouge par réflexion diffuse (notation anglaise : diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy) : DRIFTS. L'utilisation d'une cellule chauffante lors des expériences d'infrarouge permet de caractériser, sous atmosphère contrôlée, les espèces adsorbées dans les conditions de température d'utilisation des capteurs. D'autre part, lors des expériences de thermodésorption, la mesure des quantités de NO et de NO₂ désorbées par un analyseur U.V. permet de quantifier le taux de recouvrement du dioxyde d'étain en NO_x.

La vapeur d'eau est connue pour influencer fortement la réponse de capteurs à base de SnO₂. La présence de groupements hydroxyles à la surface du dioxyde d'étain ainsi que leur influence sur l'adsorption des NO_x ont donc également été étudiées.

2. Dispositifs expérimentaux et modes opératoires

Lors des essais infrarouge ou de thermodésorption, la poudre de SnO₂ utilisée a subi le même traitement thermique de frittage que les pastilles utilisées pour les mesures de conductance (600°C pendant 40 h sous air dans un four classique). Après ce traitement, la surface spécifique mesurée par adsorption d'azote à 77 K vaut 5,2 m² g⁻¹.

2.1. Dispositif expérimental et mode opératoire pour les études infrarouge

Les spectres infrarouges sont enregistrés à température ambiante ou à plus haute température, avec une résolution de 4 cm⁻¹, en utilisant un spectromètre à transformée de Fourier (NICOLET 510 1) équipé d'un détecteur DTGS. La cellule chauffante (SPECTRA-TECH modèle 300-101) est munie de deux fenêtres en CaF₂. Ces fenêtres ont l'avantage d'être relativement insensibles à l'humidité et aux oxydes d'azote, cependant elles ne transmettent pas le rayonnement infrarouge en-dessous de 1000 cm⁻¹. La poudre de SnO₂ (environ 0,2 g) est déposée dans un creuset chauffant de 5 mm de diamètre (cf. figure D25). Les spectres sont tracés en mode transmittance en utilisant la fonction Kubelka-Munk. Le spectre de référence est effectué à l'aide d'une poudre de KBr étuvée.

Pour la caractérisation infrarouge de la désorption des groupements hydroxyles, la poudre de SnO₂ est chauffée à la température T sous balayage d'air sec (5 L h⁻¹). Les spectres sont ensuite enregistrés, toujours sous balayage d'air sec, après retour à température ambiante.

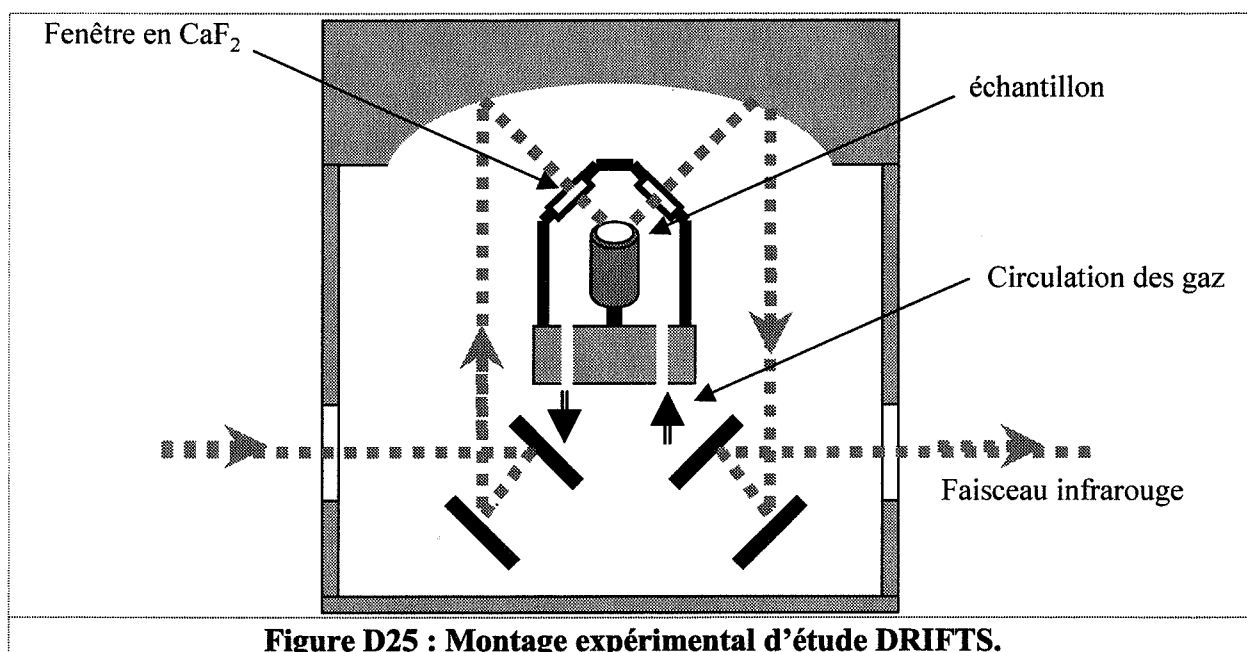
Après une complète déshydroxylation in situ à 600°C, l'échantillon de dioxyde d'étain est exposé, à différentes températures, à de l'air humide (12 mbar de pression de vapeur d'eau). Cette expérience permet de suivre le processus de formation des groupements hydroxyles.

Les gaz utilisés sont fournis par la société Air Liquide (qualité C, H₂O < 2 ppm).

Pour l'adsorption de NO₂ sur SnO₂ déshydroxylé, l'échantillon est préalablement chauffé dans la cellule à 500°C pendant 12 h sous balayage d'air sec, puis refroidit à température ambiante. Pour les études avec SnO₂ hydroxylé, l'échantillon est uniquement soumis à un balayage d'air sec à 25°C.

L'adsorption de NO_2 est effectuée à 25°C pendant 15 min en utilisant un balayage gazeux (5 L h^{-1}) contenant 5 % en volume de NO_2 dans l'air sec. La cellule est ensuite purgée sous balayage d'air sec, puis l'échantillon est chauffé en suivant une rampe de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les spectres infrarouges sont enregistrés lors de cette montée en température.

La même procédure concernant l'étude de l'adsorption de NO est appliquée. Dans ce cas les tests sont effectués avec 2500 ppm de NO dans 10 % d'oxygène et 90 % d'azote. Un débit de 5 L h^{-1} est assuré de façon à éviter la transformation du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote avant l'arrivée sur l'échantillon.



2.2. Dispositif expérimental et mode opératoire pour les études de thermodésorption

Pour les mesures de thermodésorption, le même appareillage que celui développé pour les études catalytiques du chapitre précédent (cf. figure D1) a été utilisé. Une masse de 0,5 g de SnO_2 est mélangée avec 5 g d'alumine α (surface spécifique : $0,08 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, diamètre moyen : $500 \mu\text{m}$) afin d'assurer une bonne percolation du gaz à travers le lit de poudre. Contrairement aux études de catalyse, la quantité de laine de quartz est diminuée de façon à réduire le plus possible les effets parasites lors de la désorption qui pourraient être dus à une adsorption des NO_x sur la laine de quartz.

L'échantillon de SnO₂ déshydroxylé est obtenu par chauffage in situ de la poudre à 500°C pendant 12 h sous balayage d'air sec (12 L.h⁻¹). A l'opposé, pour obtenir un échantillon contenant encore des ions hydroxyles, la poudre est simplement chauffée à 200°C pendant 15 min sous air sec. Les études infrarouges ont montré que ce traitement permet d'éliminer la présence d'eau physisorbée sans influencer les groupements hydroxyles, plus fortement liés au solide.

L'adsorption de NO₂ s'effectue à 50°C pendant 15 min sous un flux gazeux de 500 ppm de NO₂ dans l'air (débit : 12 L.h⁻¹). La désorption commence par une purge du circuit gazeux et de la cellule durant 15 min à 50°C sous air sec, suivie d'une montée en température (20°C.min⁻¹) jusqu'à 600°C, toujours sous air sec.

Concernant les études d'adsorption/désorption avec le monoxyde d'azote, la procédure est équivalente mais avec une teneur de 1000 ppm de NO dans l'azote avec 10 % d'oxygène. Comme pour les études infrarouge, le débit de 12 L.h⁻¹ est suffisamment élevé pour éviter la conversion de NO en NO₂ avant l'arrivée sur l'échantillon.

Les quantités de NO et de NO₂ désorbés sont mesurées en utilisant l'analyseur U.V. présenté au chapitre B (figure B6). Un essai sans échantillon de SnO₂ permet de vérifier qu'aucun signal de désorption n'est détecté.

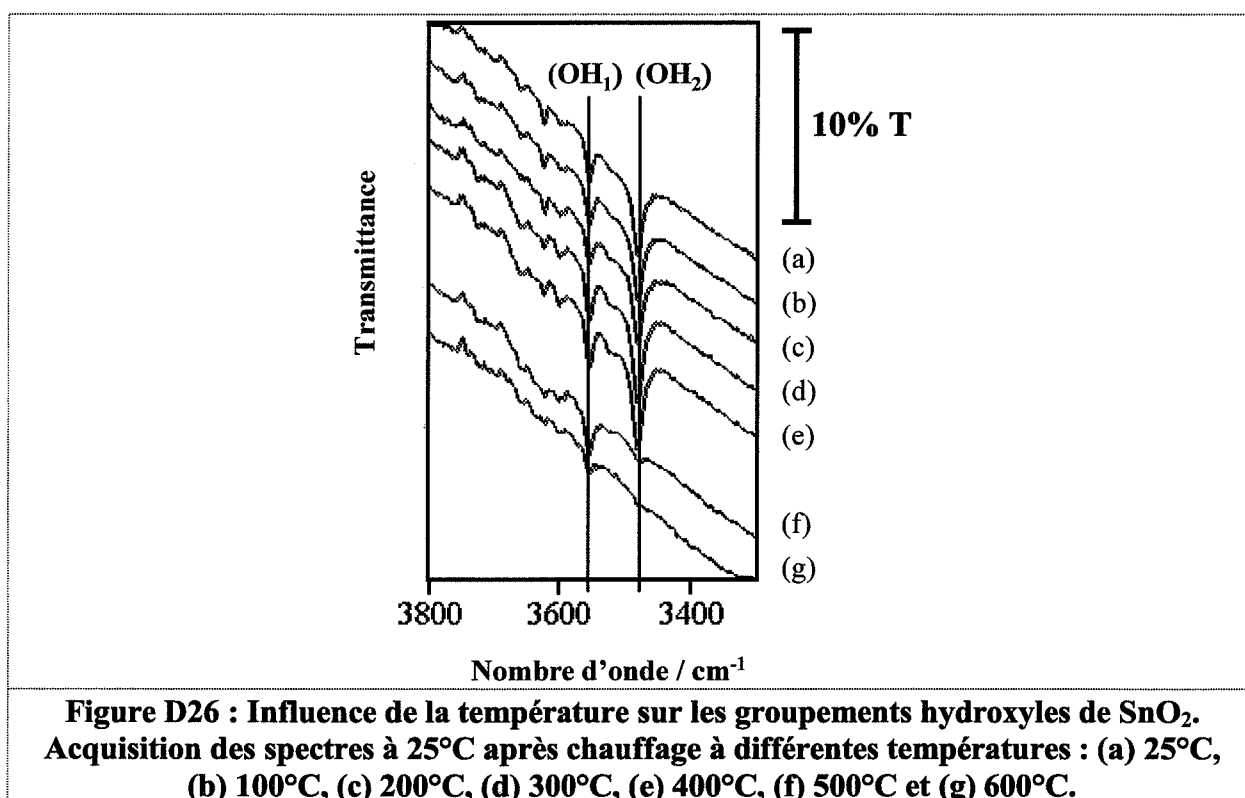
3. Résultats expérimentaux

3.1. Caractérisation infrarouge des groupements hydroxyles

La figure D26 représente le suivi, par infrarouge, de la déshydroxylation de SnO₂ en fonction de la température. La gamme de longueur d'onde choisie correspond aux bandes de vibration νOH des groupements hydroxyles. Après un traitement sous air sec à 25°C, le spectre ne présente pas de bande vers 1640 cm⁻¹ caractéristique d'eau physisorbée, celle-ci a donc bien été éliminée. Cependant, dans le domaine des nombres d'ondes associé aux vibrations νOH, deux pics intenses, à 3560 cm⁻¹ (bande OH₁) et 3460 cm⁻¹ (bande OH₂), sont observés.

Lors de la montée en température, la bande OH₂ disparaît entre 400°C et 500°C et la bande OH₁ à plus haute température (entre 500°C et 600°C).

Après une totale déshydroxylation de l'échantillon, le produit est refroidi à 25°C. La mise sous air humide de cet échantillon ne modifie pas le spectre infrarouge, ce qui indique l'absence de formation de groupements hydroxyles et d'eau physisorbée (pas de bandes vers 1640 cm⁻¹). L'apparition de la bande OH₂ débute uniquement à la suite d'un traitement sous air humide au-dessus de 200°C. Cette évolution indique que la formation des groupements hydroxyles, par adsorption dissociative de l'eau, doit être activée. Ces résultats sont en accord avec les interprétations données dans la littérature par Tamaki *et al.* [34] (cf. chapitre A.III.2.).



3.2. Adsorption du dioxyde d'azote sur le dioxyde d'étain déshydroxylé

Les spectres infrarouge sont donnés figure D27. La gamme de nombre d'onde 1500-1300 cm⁻¹ est exclue en raison de la présence dans cette zone de pics associés à la présence d'ions nitrates sur les fenêtres en CaF₂ (bande à 1380 cm⁻¹), ce qui empêche toute observation.

Après une exposition à NO₂ (15 min à 25°C de 5 % NO₂ dans l'air) et une purge sous balayage d'air, deux groupes de bandes d'absorption sont observés : un entre 1500 cm⁻¹ et 1600 cm⁻¹, avec une large bande à 1590 cm⁻¹ (bande A) comportant un épaulement à 1560 cm⁻¹ (bande D), et un autre groupe entre 1200 cm⁻¹ et 1300 cm⁻¹ avec une large bande à 1290 cm⁻¹ (bande B).

A partir de 100°C une nouvelle bande à 1640 cm⁻¹ (bande C) apparaît. L'intensité de cette bande augmente avec la température alors que les bandes A et B se réduisent puis disparaissent. Entre 300°C et 450°C, l'intensité de la bande C décroît, et la bande se décale vers les nombres d'onde plus faibles. La bande D est toujours observée. Finalement, à 500°C, toutes les bandes ont disparu.

La figure D28 présente les courbes de thermodésorption sous air après l'adsorption de NO₂ sur le dioxyde d'étain déshydroxylé. La désorption s'effectue majoritairement sous la forme de dioxyde d'azote (1,8 10¹⁹ molécule.g⁻¹) et dans une moindre mesure sous la forme de NO (2,1 10¹⁸ molécules.g⁻¹). La désorption de NO₂ se produit en deux étapes : un pic large entre 50°C et 300°C et un pic intense à environ 450°C. La désorption de NO présente également deux maxima : un pic mal défini entre 50°C et 300°C et un autre vers 480°C.

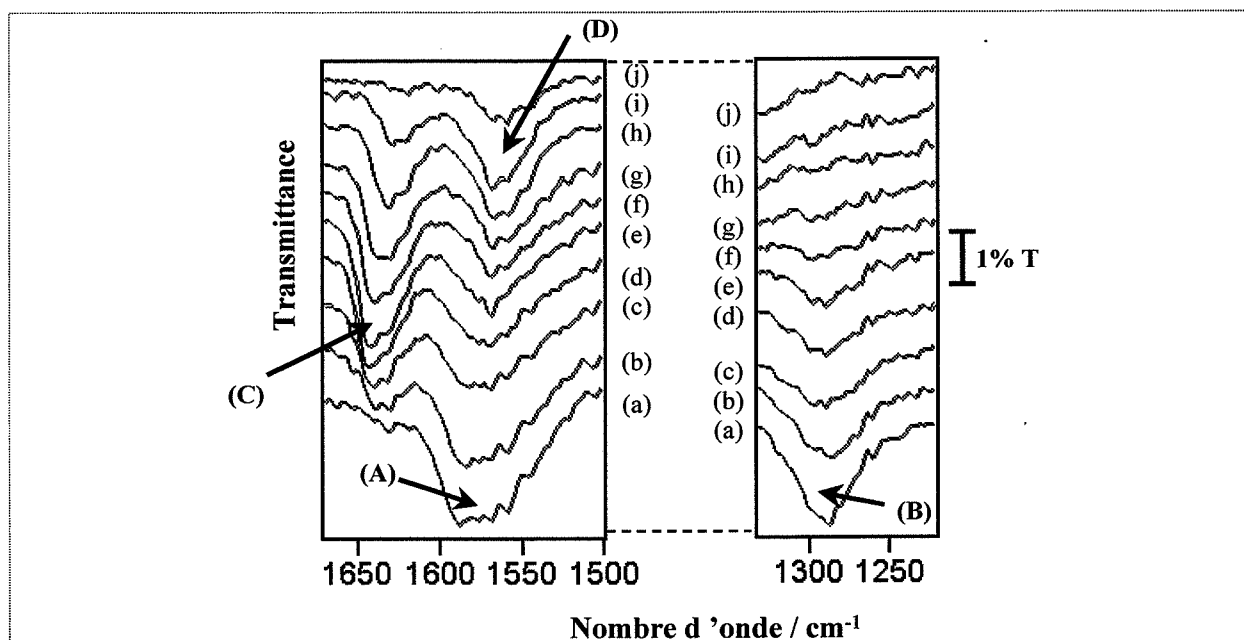
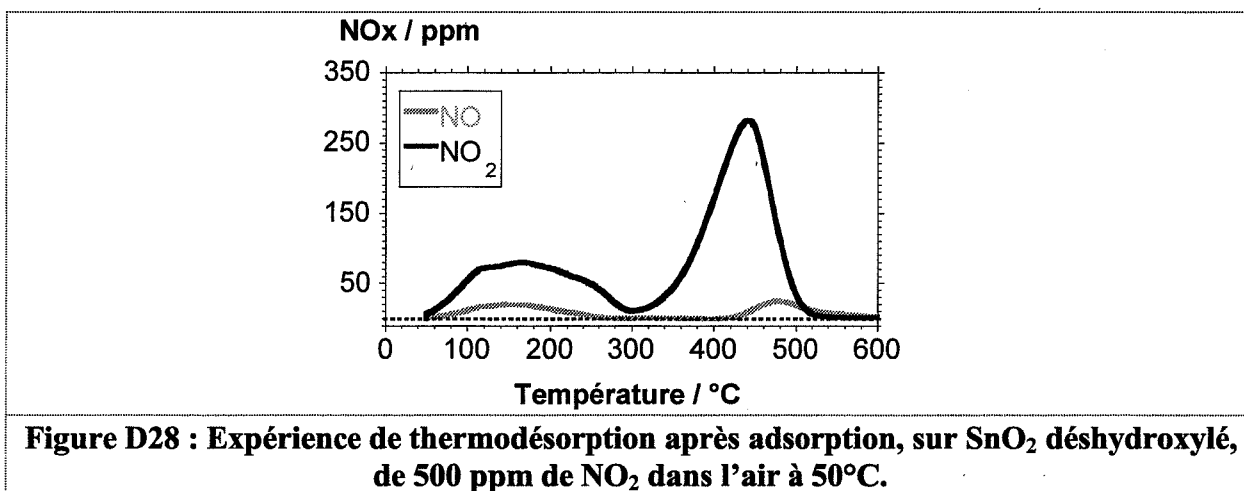


Figure D27 : influence de la température sur les spectres infrarouge après adsorption de NO₂ 5% vol. dans l'air à 25°C sur SnO₂ déshydroxylé. Le spectre infrarouge avant adsorption a été soustrait. (a) 25°C, (b) 100°C, (c) 150°C, (d) 200°C, (e) 250°C, (f) 300°C, (g) 350°C, (h) 400°C, (i) 450°C, (j) 500°C.



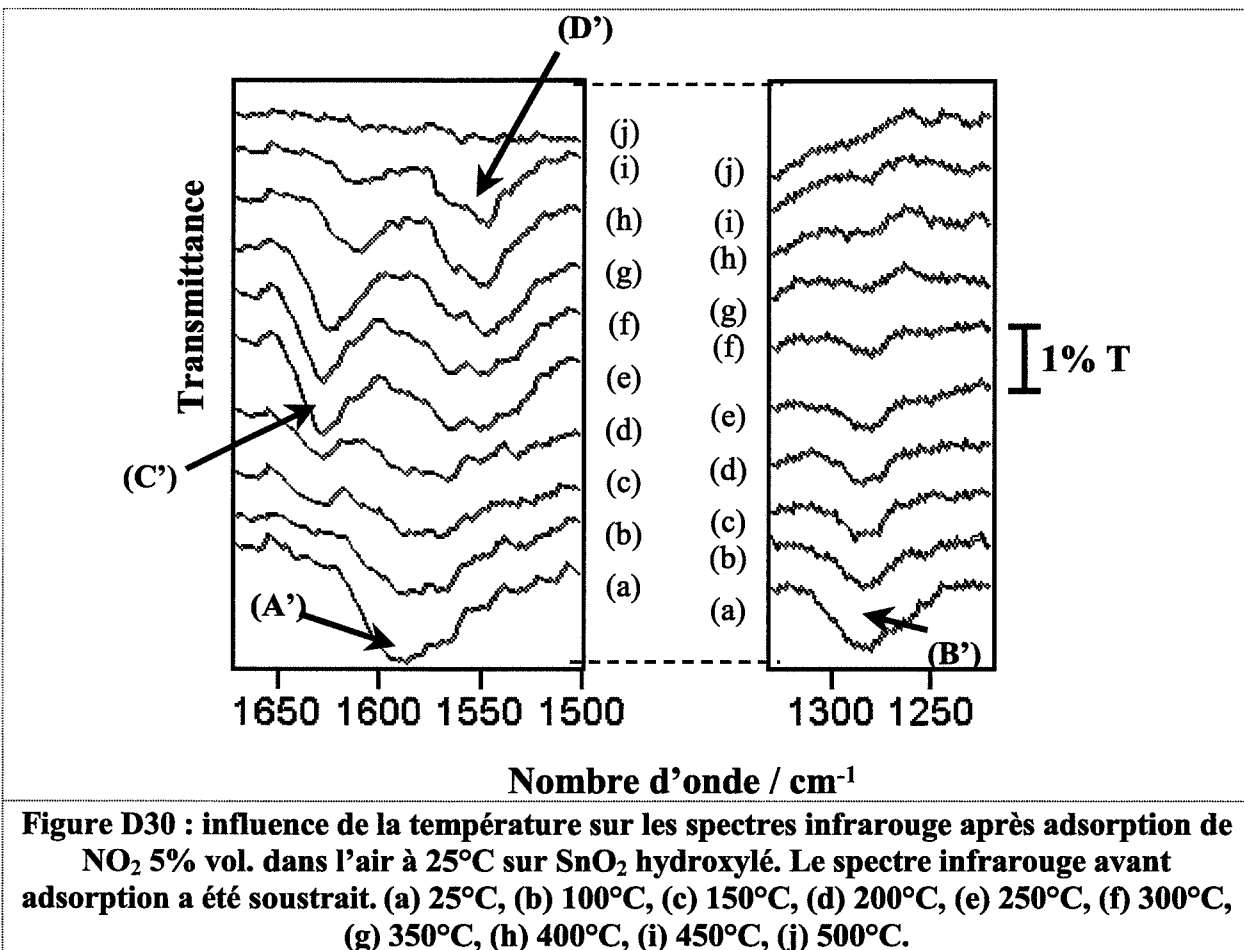
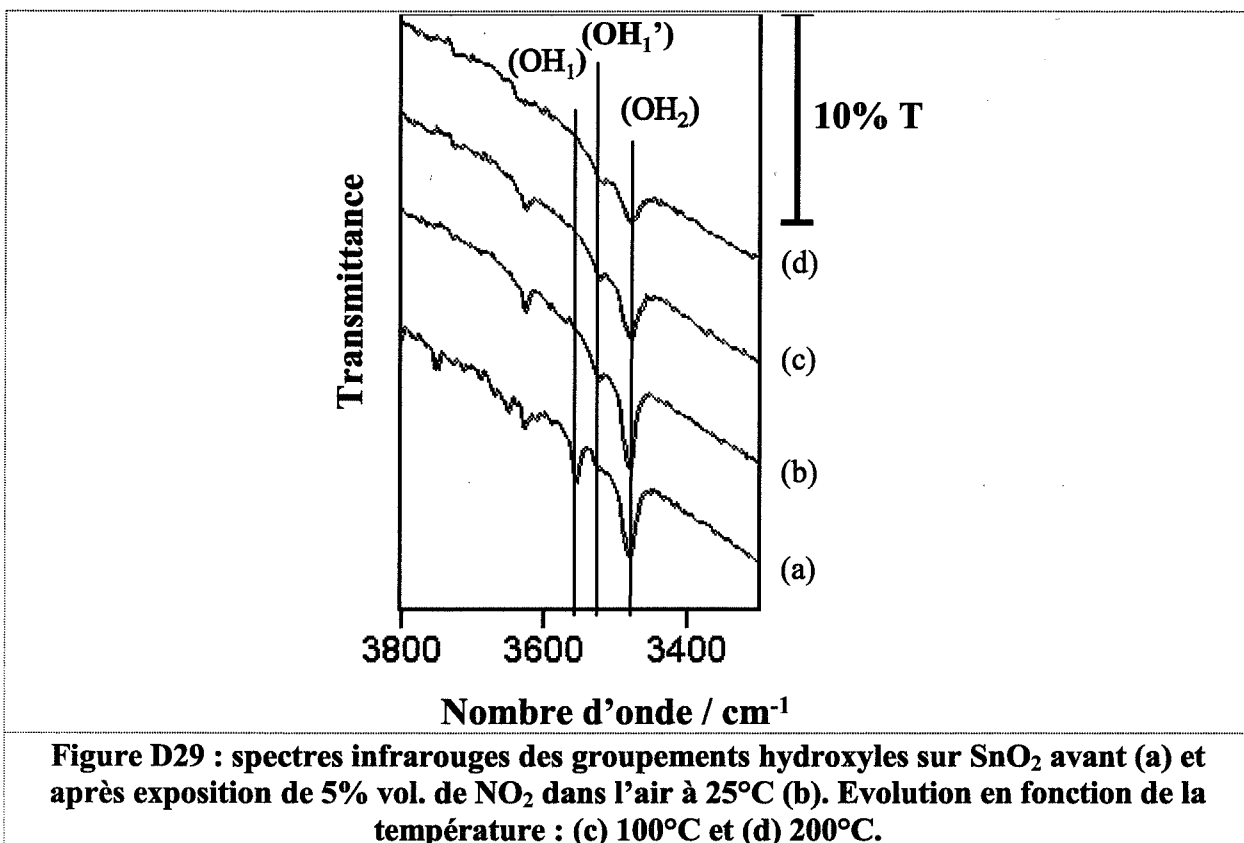
3.3. Adsorption du dioxyde d'azote sur le dioxyde d'étain hydroxylé

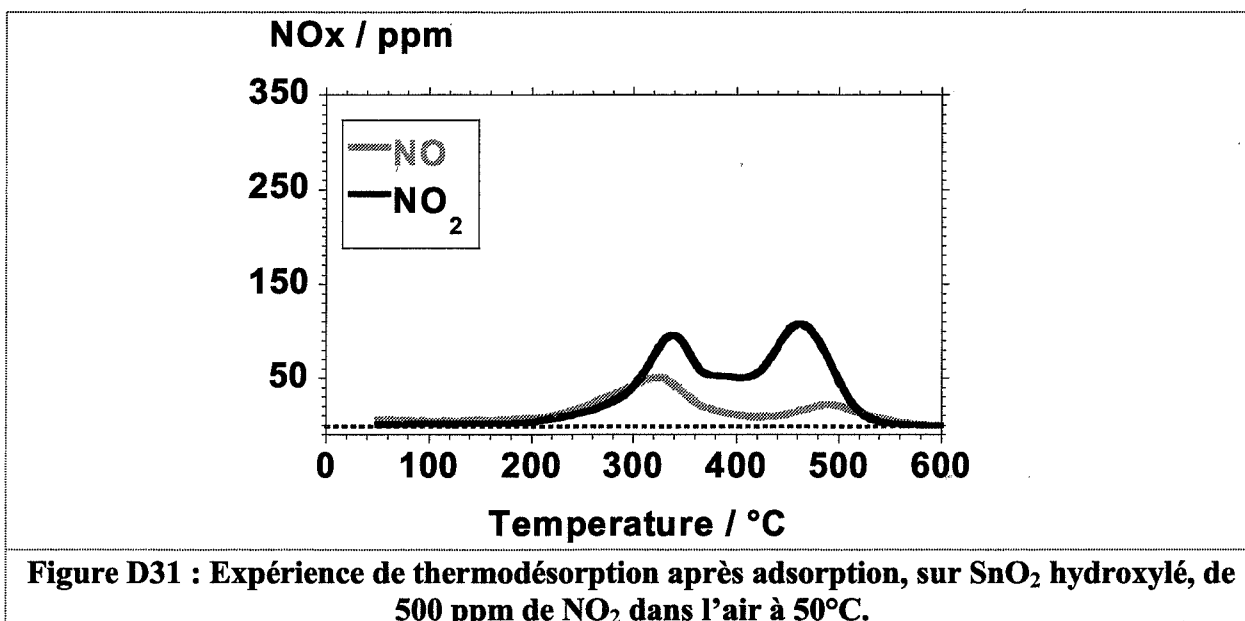
Les spectres correspondant aux vibrations νOH et aux vibrations associées aux groupements nitrites et nitrates sont donnés respectivement figures D29 et D30.

Après adsorption de NO₂ la bande OH₁ s'est décalée de 3560 cm⁻¹ à 3530 cm⁻¹ (bande OH₁') alors que la bande OH₂ n'est pas perturbée. Après chauffage sous air sec à 200°C, la bande OH₁ ne réapparaît pas.

La comparaison entre les figures D30 et D27 met en évidence la similitude des spectres concernant l'adsorption de NO₂ sur des surfaces déshydroxylées ou hydroxylées.

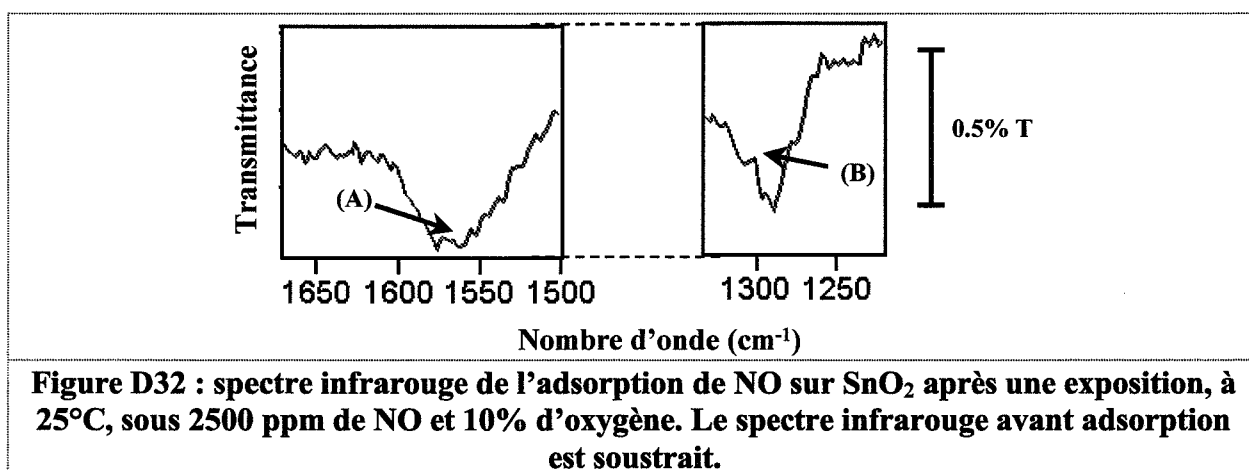
A l'opposé, l'étude de thermodésorption donne des résultats différents (figure D31). On retrouve le pic de désorption de NO₂ à 450°C ainsi que celui de NO à 480°C. Par contre les larges bandes entre 50°C et 300°C ne sont plus présentes, seuls deux pics à 340°C pour NO₂ et à 320°C pour NO sont mis en évidence. La désorption totale de NO_x de l'échantillon déshydroxylé est plus faible que pour l'échantillon hydroxylé (12 10¹⁸ molécule.g⁻¹ contre 20 10¹⁸ molécule.g⁻¹).

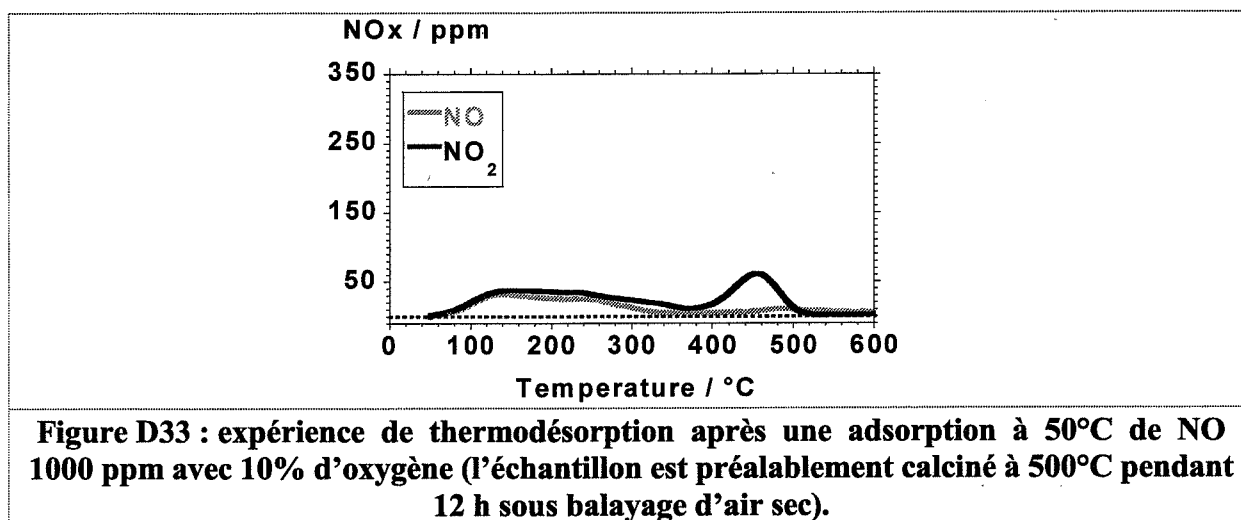




3.4. Adsorption du monoxyde d'azote en présence d'oxygène

Le spectre d'absorption infrarouge obtenu après adsorption du monoxyde d'azote en présence d'oxygène (figure D32) met en évidence deux bandes A et B équivalentes à celles caractérisées lors de l'adsorption de NO₂. Les intensités de ces bandes sont cependant plus faibles que lors des études avec le dioxyde d'azote. On peut donc supposer une adsorption sous des formes équivalentes pour NO et NO₂ mais en plus faible proportion en ce qui concerne le monoxyde d'azote. Cette interprétation est confirmée par l'étude de thermodesorption (figure D33) où les pics de désorption sont très voisins de ceux détectés lors de la désorption de NO₂, mais toutefois dans des plus faibles proportions.





4. Interprétation

4.1. Analyse des groupements hydroxyles

Il a été montré dans l'étude bibliographique au chapitre A que l'interaction entre l'eau et le dioxyde d'étain a été largement étudiée par thermodésorption et plus rarement par infrarouge.

Nos études infrarouges ont tout d'abord montré, contrairement aux études issues de la littérature, que la surface dioxyde d'étain ne comportait pas d'eau physisorbée. Ceci peut éventuellement s'expliquer par le prétraitement à 600°C subi par la poudre. Par contre nous avons mis en évidence deux bandes νOH à 3560 cm^{-1} et 3460 cm^{-1} . D'après la littérature, ces deux bandes peuvent être attribuées à deux types de groupements hydroxyles. La bande OH_1 serait expliquée par des groupements OH libres et la bande OH_2 par des groupements hydroxyles liés entre eux par des liaisons hydrogène. Les températures de désorption de ces deux espèces (400°C-600°C) sont en accord avec les études de thermodésorption mentionnées dans la bibliographie. Nos expériences rejoignent notamment les travaux de Egashira *et al.* [30] qui mettent en évidence deux espèces hydroxyles majoritaires avec des températures de désorption de 445°C et 490°C.

4.2. Détermination des structures des oxydes d'azote adsorbées sur le dioxyde d'étain

4.2.1. Attribution des pics infrarouge

Les fréquences infrarouge et l'attribution des bandes à des structures complexes composées de groupements nitrito ou de nitrate ont été étudiées par Nakamoto [68]. Au vu de ces résultats, les bandes A (ca. 1590 cm^{-1}), B (ca. 1290 cm^{-1}), C (ca. 1640 cm^{-1}) et D (ca. 1560 cm^{-1}) observées lors de l'adsorption des NO_x peuvent être attribuées plutôt à des groupements nitrate qu'à des groupements nitrite. La présence d'atomes d'oxygène en grand nombre à la surface de SnO_2 mis en évidence dans la littérature [36] va également dans le sens de la formation de nitrates.

Dans la chimie de coordination, les complexes nitrates se trouvent sous trois formes possibles : unidentate, bidentate ponté et bidentate chélatant. Les nombres d'onde des différentes bandes associées à ces espèces sont répertoriés dans le tableau D9.

Dans nos expériences, l'adsorption de NO_2 à température ambiante fait apparaître deux bandes à 1590 cm^{-1} et 1290 cm^{-1} qui disparaissent ensuite au-dessus de 300°C. Pour des raisons de stabilité en température entre les trois structures proposées précédemment, ces deux pics pourraient être attribués à des groupements nitrates unidentates. A partir de 100°C, un pic à 1640 cm^{-1} est observé, son intensité augmente avec la température pour finalement disparaître à 500°C. L'analyse infrarouge du nitrate d'étain dans la littérature révèle trois bandes à 1630 cm^{-1} (ν_5), 1255 cm^{-1} (ν_1) et 983 cm^{-1} (ν_2) qui sont attribuées à une structure nitrate bidentate chélatant [69]. Ces résultats justifient que nous pouvons supposer que la bande à 1640 cm^{-1} est représentative de nitrates chélatant. Dans notre étude seule la vibration ν_5 est observée, la contribution de la bande à 1255 cm^{-1} au spectre est trop faible pour être observée.

L'attribution de la bande D à 1560 cm^{-1} reste cependant ambiguë. En raison de la forte stabilité thermique de cette espèce adsorbée, cette bande pourrait être associée à un groupement nitrate bidentate. Mais dans ce cas, la vibration ν_1 n'est pas observée, ce qui rend cette interprétation plus hasardeuse.

		ν_5	ν_1	ν_2
nitrate unidentaté (I)	$M-O-N \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$	1500-1045	1305-1270	1025-990
nitrate bidentaté chelatant (II)	$M \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix} N-O$	1630-1475	1300-1160	1040-960
nitrate bidentaté ponté (III)	$M-O \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} N-O$ $M-O \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} N-O$	1520*	1290*	1008*

* : seul un exemple est mentionné par Nakamoto

Tableau D9 : Nombre d'onde (cm^{-1}) des bandes infrarouge représentatives des composés nitrates.

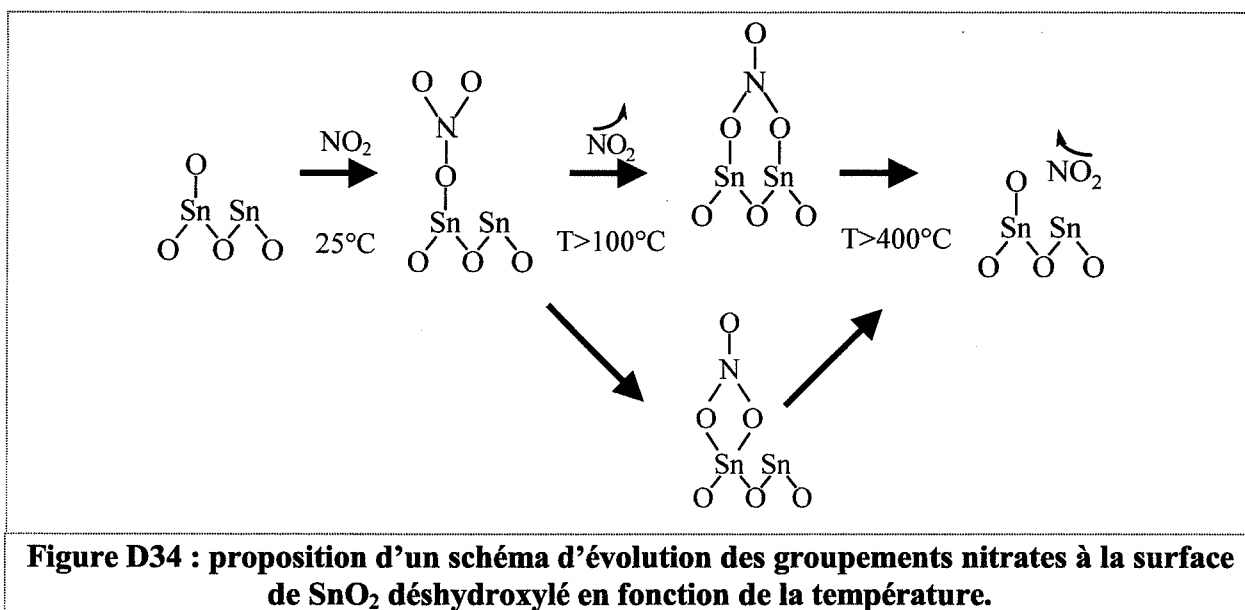
4.2.2. Nature des espèces de surface lors de l'adsorption de NO_2 sur SnO_2 déshydroxylé

L'identification de l'origine des bandes précédentes nous permet de proposer une interprétation de l'évolution, en fonction de la température, des formes d'espèces adsorbées (figure D34) :

- Entre 25°C et 100°C, NO_2 est principalement adsorbé sous la forme de nitrate unidentaté avec également présence de nitrates bidentatés. La largeur de la bande A en infrarouge et du pic de thermodésorption entre 50°C et 300°C (figure D28) semble en effet indiquer qu'il n'existe pas qu'une seule structure nitrate à température ambiante.
- Entre 100°C et 300°C, une partie des groupements nitrates unidentatés est convertie en groupements nitrates bidentatés (chélatant ou ponté) et une partie est désorbée (pic de désorption entre 50°C et 300°C).
- Au-dessus de 400°C, seuls les groupements nitrates bidentatés sont présents. Ils se décomposent entre 400°C et 500°C (pic de thermodésorption à 450°C).

Le pic de désorption de NO entre 50°C et 300°C (figure D28) peut être dû à la présence en faible quantité de groupements nitrosyls ou nitrito. Le pic de désorption à 480°C peut, quant à lui, être interprété par un début d'activité catalytique du dioxyde d'étain comme il a été montré dans le paragraphe I de ce chapitre.

Tamaki *et al.* [34] ainsi que Akiyama *et al.* [6] ont interprété le pic de thermodésorption aux alentours de 400°C par une désorption de NO₂. Ce pic semble comparable à celui trouvé à 450°C dans notre cas. Au vu des résultats infrarouge, il semblerait que ce pic puisse être associé à des groupements nitrates et non à des groupements nitrito (Sn-O-N=O) comme l'avancent ces auteurs. Cette interprétation est d'ailleurs en accord avec les résultats trouvés par ces mêmes auteurs en ce qui concerne l'évolution de l'intensité du pic à 400°C en fonction du taux de réduction de la surface (cf. chapitre A III 3).



4.2.3. Nature des espèces de surface lors de l'adsorption de NO₂ sur SnO₂ hydroxylé

L'étude par infrarouge de l'adsorption de NO₂ sur SnO₂ hydroxylé donne globalement les mêmes pics que pour l'étude sur SnO₂ déshydroxylé. L'évolution en température est similaire. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Pozdnyakov *et al.* [70]. Le décalage de la bande OH₁ vers les bas nombres d'onde lors de l'adsorption de NO₂ peut s'expliquer soit par la formation d'hydrogénonitrate, soit par la présence de liaison hydrogène entre le NO₂ et les groupements hydroxyles. En raison de la finesse de la bande OH₁' et de la non réapparition de la bande OH₁ après un chauffage à 200°C, ce décalage de bande semble pouvoir être attribué préférentiellement à la formation d'hydrogénonitrate.

En supposant une plus grande stabilité thermique de ces composés par rapport aux groupements nitrates, on peut expliquer le décalage vers les hautes températures des premiers

pics de thermodésorption pour NO et NO₂ lors de l'étude de l'adsorption de NO₂ en présence de groupements hydroxyles (figure D31).

Enfin, les différences entre les quantités désorbées sur SnO₂ déshydroxylé ou non peuvent s'interpréter par une adsorption compétitive de NO₂ sur les groupements hydroxyles ou sur les oxygènes de surface.

4.2.4. Adsorption de NO sur SnO₂ en présence d'oxygène

Les résultats, obtenus en thermodésorption et en infrarouge, concernant l'adsorption de NO sur SnO₂ en présence d'oxygène, sont globalement identiques à ceux concernant NO₂. Seule la quantité d'espèce nitrate adsorbé varie. Ces résultats peuvent s'interpréter par la réaction, en phase adsorbée, de NO avec l'oxygène pour former du dioxyde d'azote. Aucun pic représentatif de groupements nitrosyls ou nitrito n'a été mis en évidence. On ne retrouve donc pas les résultats de Akiyama *et al.* (cf. chapitre A.III.3.). Ceci peut s'interpréter par la présence ou non d'oxygène lors des études : dans nos expériences, de l'oxygène a été utilisé afin d'étudier l'adsorption sur une surface de SnO₂ dans des conditions expérimentales les plus proches possibles des conditions d'utilisation des capteurs. Pour les expériences effectuées par Akiyama, l'adsorption a été effectuée sous atmosphère statique de monoxyde d'azote pur.

5. Conclusion

Cette étude a permis de préciser les modes d'adsorption de NO et de NO₂ sur le dioxyde d'étain [79].

L'adsorption de NO₂ sur SnO₂ déshydroxylé s'effectue à 25°C par la formation de groupements nitrates unidentatés. Avec l'augmentation de la température, une partie de ces espèces désorbe sous forme de NO₂ et une autre partie se transforme en nitrates bidentatés (ponté ou chélatant). A 500°C, toutes ces espèces ont désorbé. En présence de groupements hydroxyles, la formation d'hydrogénonitrate est observée. Ces espèces sont plus stables que

les groupements unidentatés. Deux groupements hydroxyles différents sont observés, seul l'un des deux réagit avec NO_2 .

Notons que la présence de groupements nitrates en grande quantité à la surface de SnO_2 est en accord avec l'hypothèse concernant le taux de recouvrement θ_{NO_2} effectué au paragraphe I. de ce chapitre (θ_{NO_2} non négligeable devant 1). Cette remarque nous amène donc à supposer que l'adsorption de NO_2 lors du mécanisme catalytique s'effectue sous la forme de nitrate. Cependant, la caractérisation par infrarouge de ces espèces ne permet pas de conclure quant à leur participation comme acteur du mécanisme catalytique.

Enfin, l'absence de pic caractéristique de groupements nitrosyls ou nitrito lors de l'adsorption de NO en présence d'oxygène ne contredit pas l'hypothèse effectuée au chapitre I concernant le taux de recouvrement en monoxyde d'azote ($\theta_{\text{NO}} \ll 1$).

III. Etude de l'adsorption des oxydes d'azote sur SnO_2 pulvérulent par DSC et thermogravimétrie

1. Objectif

Les études par absorption infrarouge et par thermodésorption décrites précédemment ont mis en évidence la prédominance d'espèces nitrates à la surface du dioxyde d'étain lors de l'adsorption de NO_2 en présence d'oxygène.

L'objectif de cette étude est de déterminer si ces espèces sont actives ou non dans le mécanisme catalytique mis en évidence au chapitre I.

Pour cela nous nous proposons d'utiliser la gravimétrie couplée à la calorimétrie. La partie I nous a en effet permis de déterminer une valeur expérimentale de l'enthalpie de désorption du dioxyde d'azote lors du mécanisme catalytique : $\Delta H_d^\circ = 80 \pm 15 \text{ kJ.mol}^{-1}$. En effectuant des adsorptions de NO_2 sur SnO_2 à différentes températures, nous devrions grâce au couplage de la DSC et de la thermogravimétrie, mesurer simultanément des variations de masse et des effets thermiques, et calculer l'enthalpie de désorption des espèces nitrates. Ainsi, la

comparaison de ces résultats avec la valeur théorique ΔH_d° devrait nous permettre de tirer des conclusions concernant le rôle des nitrates comme espèces actives dans le mécanisme catalytique.

Comme pour les expériences d'infrarouge et de thermodésorption, ces études de DSC et de thermogravimétrie n'ont été possibles qu'en raison de l'adsorption en grande quantité du dioxyde d'azote sur le dioxyde d'étain. Si la mesure de la prise de masse de l'échantillon lors de l'adsorption avait été trop faible, cette technique n'aurait pu être utilisée.

Ainsi, d'autres gaz comme le monoxyde d'azote et le monoxyde de carbone ont été testés mais aucune prise de masse n'a pu être détectée.

2. Conditions expérimentales

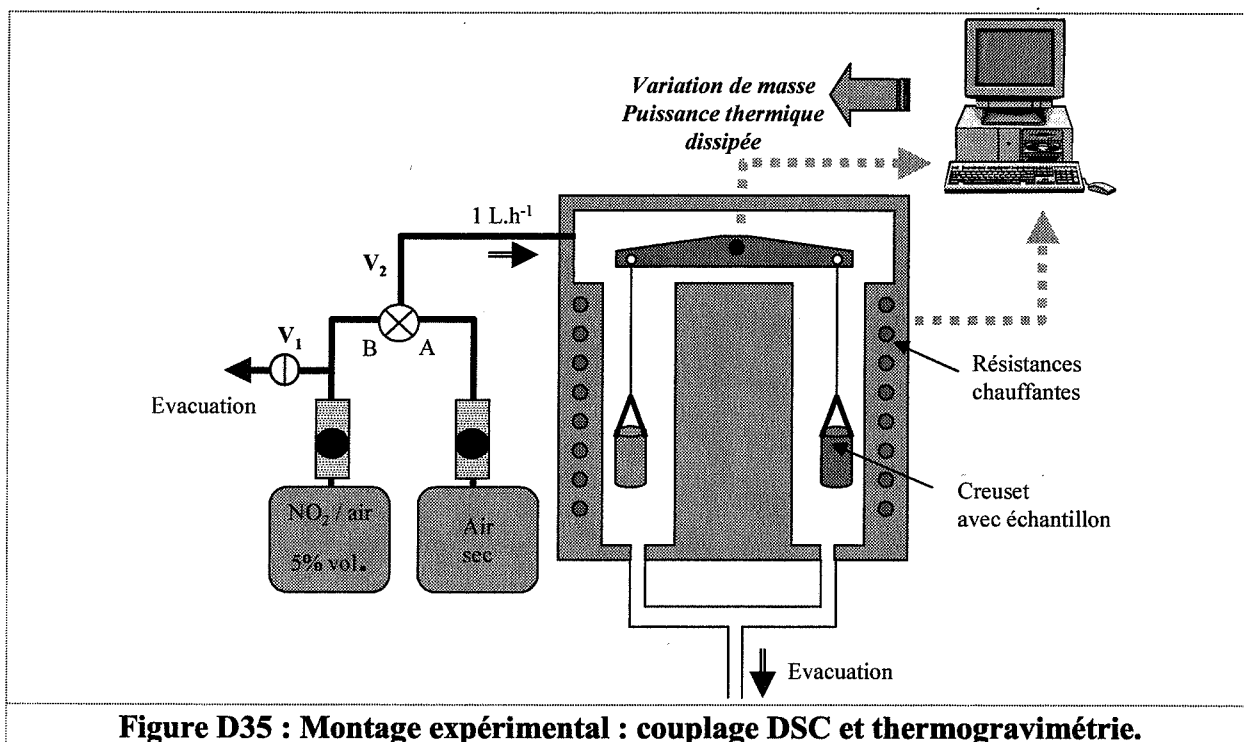
2.1. Montage expérimental

La poudre de dioxyde d'étain utilisée est équivalente à celle testée pour les études exposées aux paragraphes I et II (études de catalyse, d'infrarouge ou de thermodésorption). Elle a subi le même traitement thermique (600°C pendant 40 h sous air) que les pastilles utilisées lors des mesures de conductance.

Les gaz utilisés sont équivalents à ceux utilisés lors des études infrarouges : bouteille de dioxyde d'azote à 5 % en volume dans l'air C et bouteille d'air C.

L'appareil Setaram TG/DSC 111 permet d'effectuer les mesures couplées de thermogravimétrie et de DSC (figure D35). Après introduction de la poudre de dioxyde d'étain, l'équilibrage manuel du fléau apporte une plus grande précision dans la mesure de la variation de masse.

Le circuit d'alimentation de gaz est constitué de tubes inox 1/8, de vannes « swagelock » et de rotamètres « brooks » à aiguille. Ce montage permet de minimiser les problèmes d'humidité.



2.2. Mode opératoire

Le débit constant, à l'intérieur de l'appareil, est fixé à 1 L.h^{-1} . Après introduction de la poudre de dioxyde d'étain, l'expérience commence par un traitement à 500°C sous balayage d'air sec pendant 12 h (vanne V_2 en position A) afin d'éliminer l'humidité. Le produit est ensuite refroidi à la température T d'étude. Au cours de la stabilisation de la masse et du signal de flux thermique à la température T sous balayage d'air sec, la vanne V_1 est ouverte et le débit de dioxyde d'azote est pré-réglé à 1 L.h^{-1} .

Pour débiter l'adsorption de NO_2 à 5 % en volume dans l'air, la vanne V_2 est permutée en B et V_1 est mise simultanément en position fermée. Ce montage, utilisant une vanne V_1 , permet d'une part de purger l'arrivée du dioxyde d'azote et d'autre part de minimiser les variations de masse dues aux perturbations momentanées du débit dans la thermobalance. Il est à noter que les pertes de charge ne sont pas suffisantes pour perturber la valeur du débit.

Après 30 minutes sous balayage de dioxyde d'azote à la température T , l'échantillon est remis sous air (V_2 en position A).

Pour renouveler l'expérience, ou lors du choix d'une autre température par exemple, la poudre est préalablement traitée à 500°C sous air sec afin d'éliminer les nitrates adsorbés puis est ramenée à la température d'étude comme précédemment. On travaille ainsi avec une poudre toujours dans le même état initial.

3. Résultats expérimentaux et interprétations

3.1. Influence de la température

De 20 à 300°C, les courbes de prise de masse ou de signal thermique présentent les mêmes caractéristiques. La figure D36 présente les résultats d'adsorption à 50°C.

L'adsorption de NO₂ est clairement mise en évidence par un pic exothermique et une prise de masse simultanée. Une fois la surface saturée (équilibre thermodynamique de l'adsorption atteint), la prise de masse n'évolue plus et le signal de puissance thermique retrouve la ligne de base d'origine. Enfin, après retour sous air, aucune désorption n'est constatée (pas de pic endothermique ni de perte de masse).

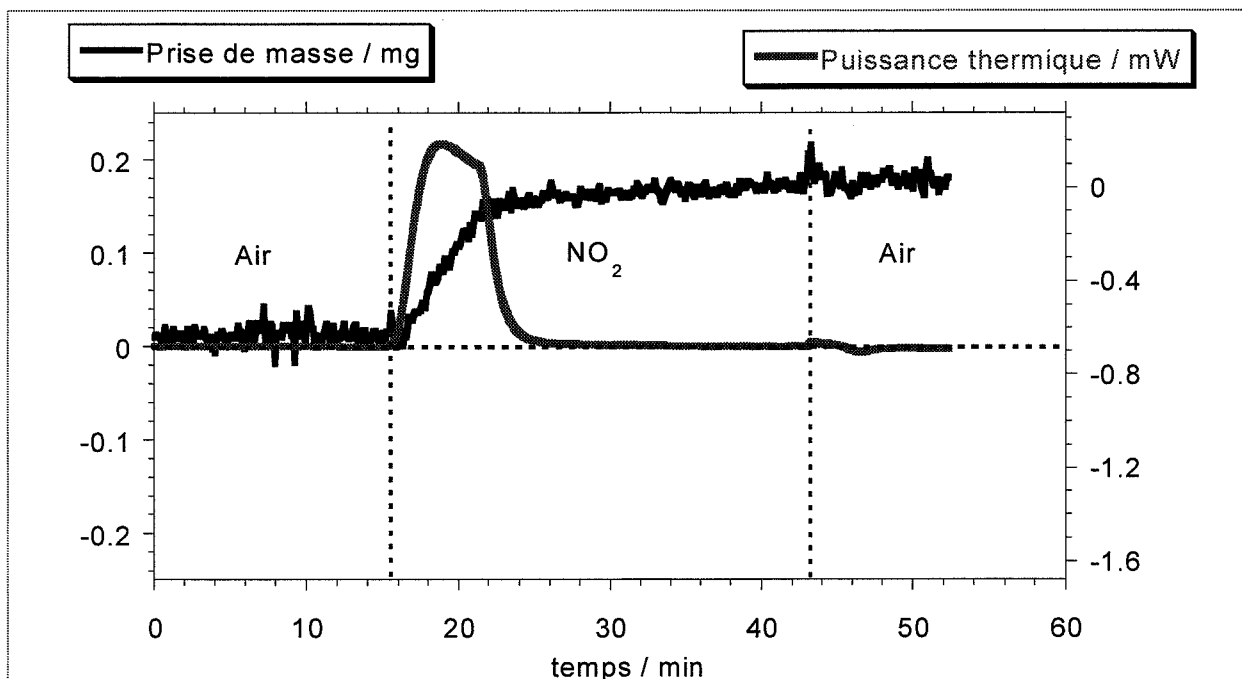


Figure D36 : Suivi par thermogravimétrie et DSC couplées de l'adsorption sur SnO₂ déshydroxylé de NO₂ 5% vol. dans l'air à 50°C.

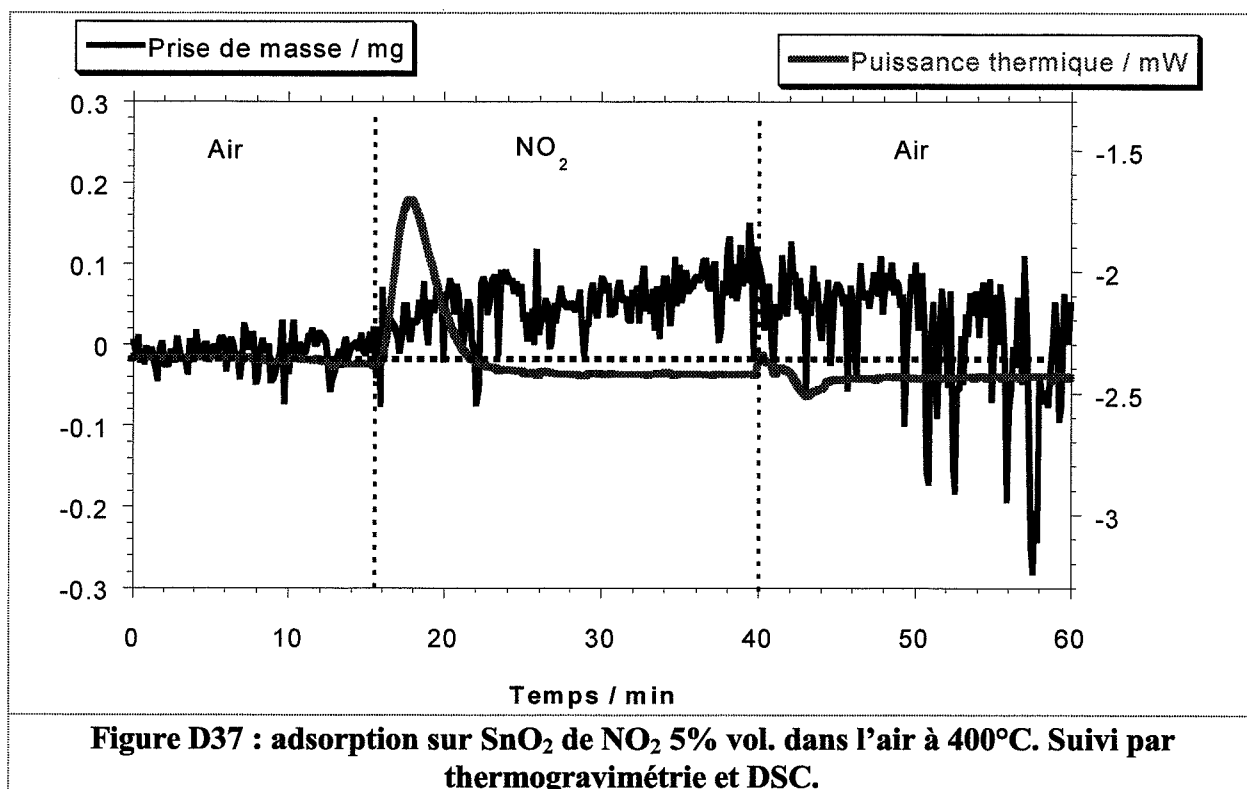
Avec l'augmentation de la température d'étude, l'incertitude sur la mesure de la masse s'accroît. Ceci peut être dû à la convection à l'intérieur du four de la thermobalance. Ce phénomène apparaît principalement au-dessus de 400°C.

A 400°C, l'adsorption de NO₂ s'effectue en plus faible quantité et une fois la prise de masse stabilisée, le flux thermique atteint une valeur inférieure à la ligne de base avant introduction de NO₂, c'est-à-dire sous balayage d'air (figure D37).

Ce décalage met en évidence un début d'activité catalytique de la surface du dioxyde d'étain vis-à-vis de la réaction :

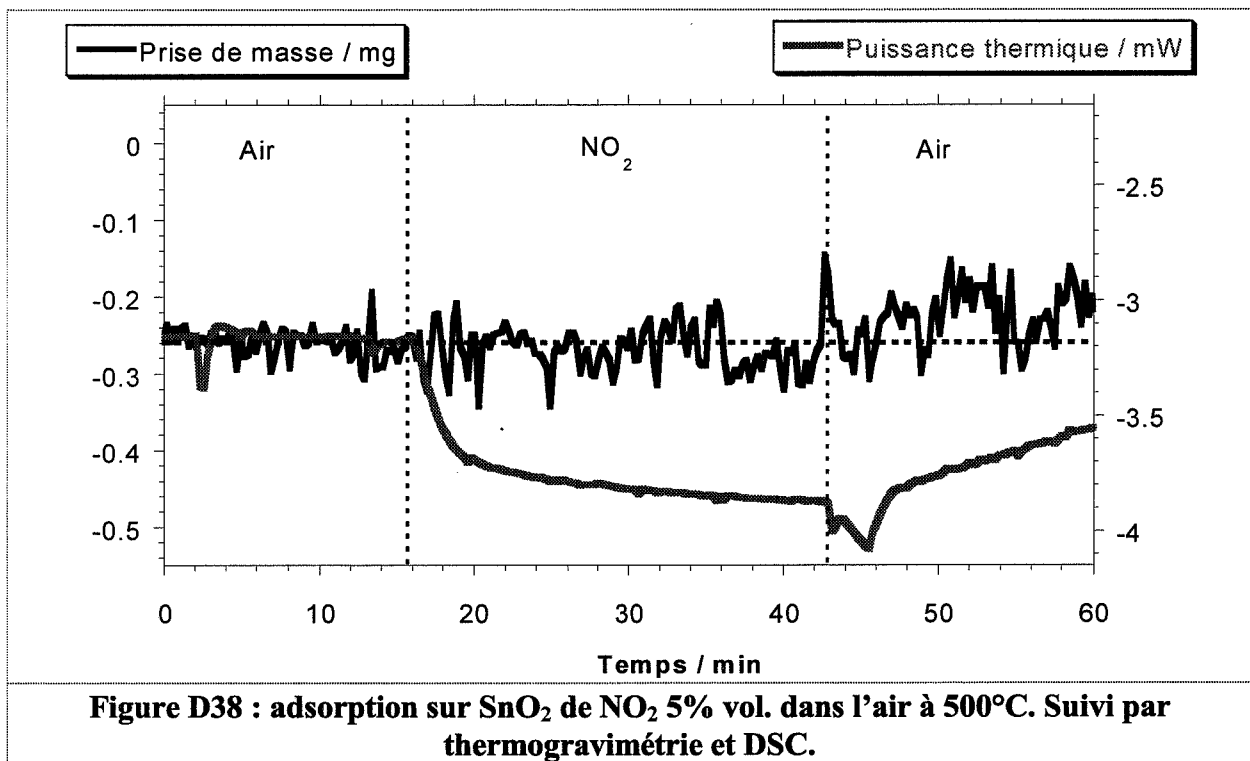


Suite à l'étape d'adsorption forte de NO₂ (valeur de la variation d'enthalpie négative), le système atteint un état quasi stationnaire, et la réaction précédente comportant plusieurs étapes, dont une étape d'adsorption de NO₂, rentre alors en compte. La variation d'enthalpie de cette réaction étant globalement positive, on atteint une valeur de flux thermique inférieure à celle rencontrée sous air en absence de réaction.



Après retour sous air à 400°C, la prise de masse diminue : contrairement aux études entre 20°C et 300°C, les nitrates sont moins stables à 400°C ; ils ont donc tendance à désorber après retour sous air.

A 500°C, la diminution du flux thermique est accentuée par rapport à 400°C (figure D38). Ceci confirme l'augmentation, avec la température, de l'activité catalytique du dioxyde d'étain, mise en évidence au chapitre I. Lors de la mise sous dioxyde d'azote, la prise de masse est pratiquement nulle ; ceci est en accord avec les résultats de thermodésorption du chapitre II. Après retour sous air, le flux thermique retrouve sa valeur sous air : il n'y a plus catalyse.



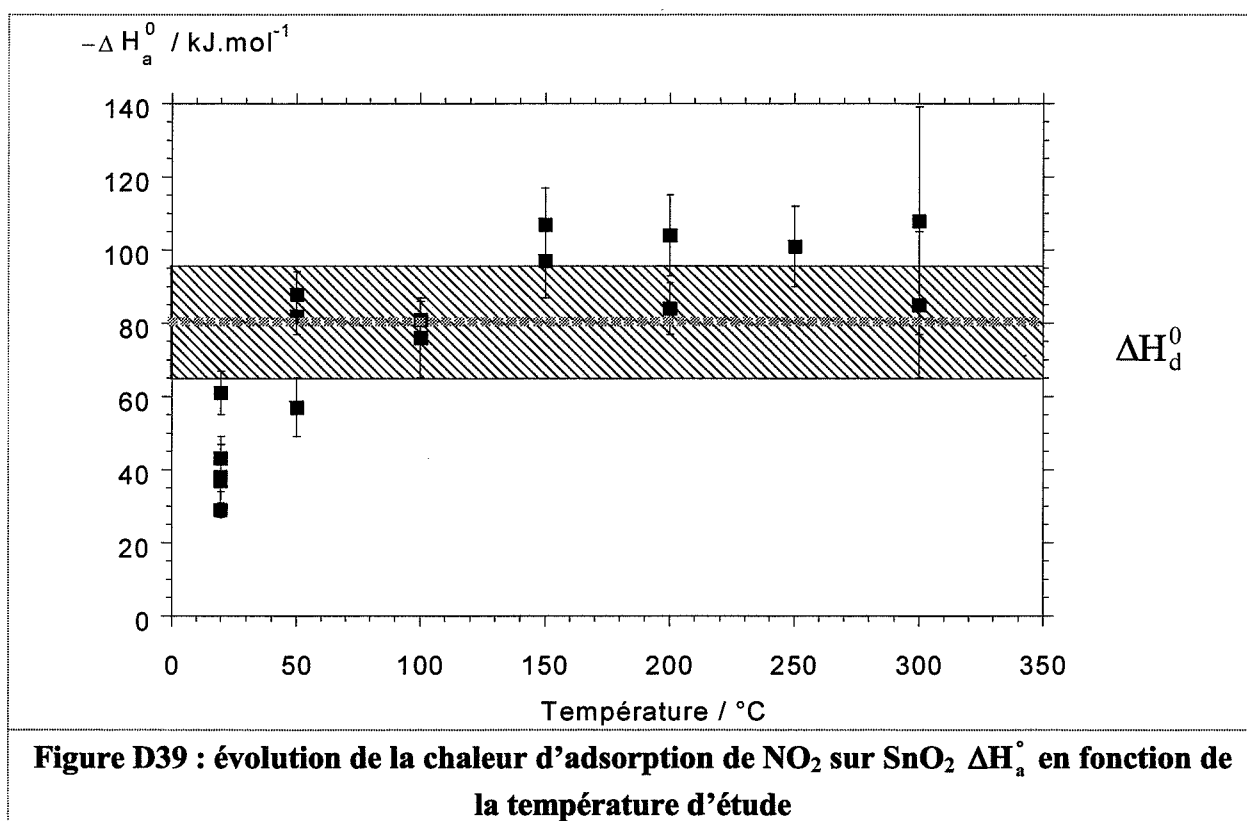
3.2. Détermination de la prise de masse et de l'enthalpie d'adsorption lors de l'adsorption de NO₂

Compte tenu des remarques précédentes, les valeurs de l'enthalpie d'adsorption du dioxyde d'azote, ΔH_a° , sont calculées uniquement de 20°C à 300°C (figure D39). Pour cela, la valeur

de la quantité de chaleur dégagée lors de l'adsorption est rapportée à la prise de masse associée après retour sous air.

Les résultats présentés figure D39 mettent en évidence une augmentation régulière de ΔH_a° pour atteindre une valeur palier au-dessus de 150°C.

Les études de thermodésorption au paragraphe II ont mis en évidence une adsorption du dioxyde d'azote sous la forme de composés faiblement adsorbés (pic de thermodésorption entre 50°C et 300°C) et sous la forme de composés plus fortement adsorbés (pic de thermodésorption à 450°C).



Pour chaque température, la mesure expérimentale de ΔH_a° est donc une combinaison linéaire entre les enthalpies d'adsorption associées à ces deux composés pondérées par les quantités adsorbées. Une adsorption faible est caractérisée par une enthalpie d'adsorption faible en valeur absolue. Ainsi, à basse température, la quantité de composés faiblement adsorbés est élevée, $|\Delta H_a^\circ|$ est donc faible. Avec l'augmentation de la température d'étude, la proportion de cette espèce diminue, d'où l'augmentation de ΔH_a° . A partir de 150°C, la proportion en

espèces faiblement adsorbées devient négligeable ; la valeur de ΔH_a° atteint alors un palier représentatif de l'enthalpie d'adsorption du composé fortement adsorbé. L'évolution de $|\Delta H_a^\circ|$ avec la température est donc en accord avec les résultats de thermodésorption.

Au-dessus de 150°C, nous trouvons $\Delta H_d^\circ \approx -\Delta H_a^\circ$. L'enthalpie de désorption du dioxyde d'azote lors du mécanisme catalytique est donc égale à l'enthalpie de désorption de l'espèce associée au pic de thermodésorption à 450°C. Considérant les résultats de spectrométrie infrarouge, les nitrates semblent donc être une espèce active dans le mécanisme catalytique.

Ces résultats sont cependant à nuancer en raison des problèmes expérimentaux posés par l'utilisation du dioxyde d'azote. Ce gaz, qui s'adsorbe fortement, est en effet très difficile à éliminer des canalisations lors des étapes de purge du circuit sous balayage d'air. Ainsi, après l'étape de désorption à 500°C sous balayage d'air, si le temps de retour à la température d'étude est trop long, le dioxyde d'azote encore présent dans les canalisations vient polluer le dioxyde d'étain et l'étape d'adsorption risque de se produire sur une surface ayant subi une pré-adsorption de dioxyde d'azote.

Ce phénomène se produit particulièrement lors de l'étude à 20°C, expérience pour laquelle le temps de descente en température est élevé.

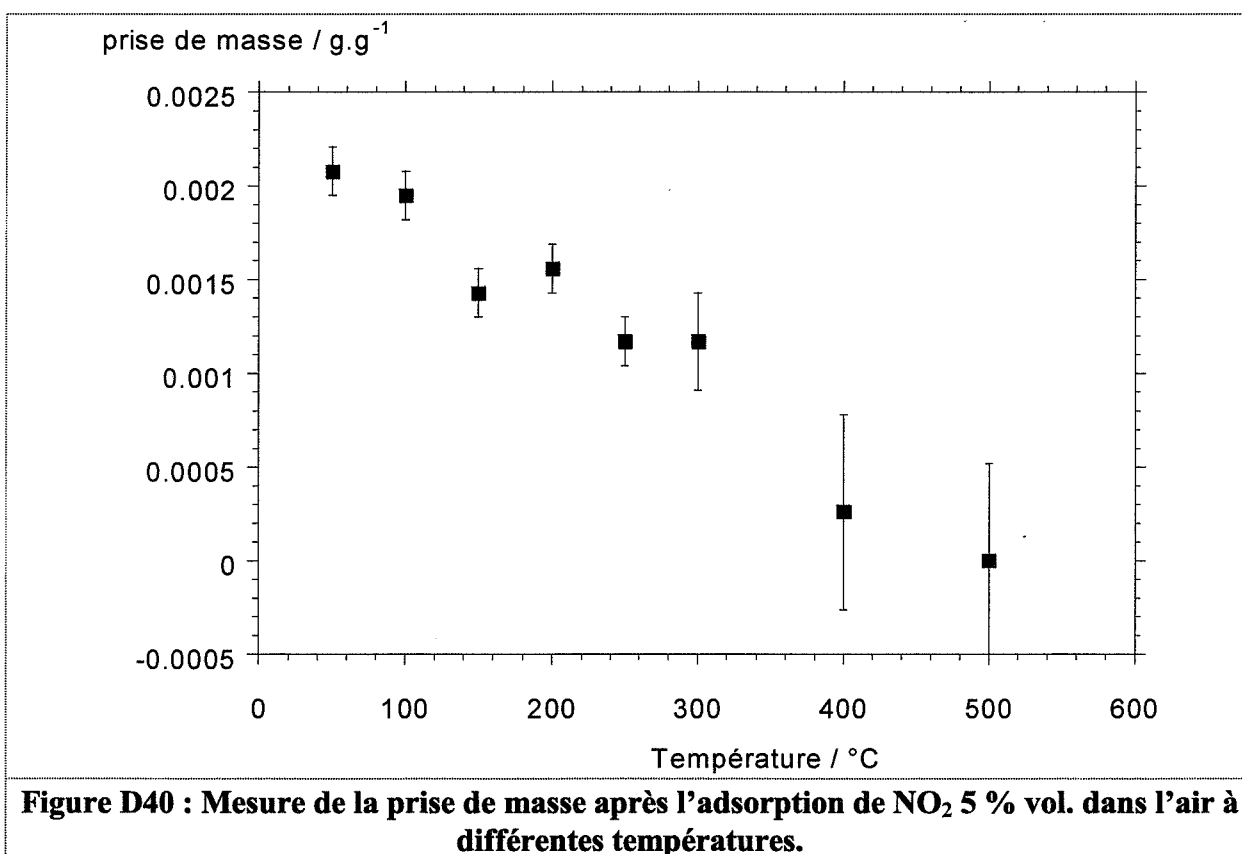
Ainsi, une première expérience a consisté à effectuer l'étape d'adsorption à 50°C sur de la poudre de dioxyde d'étain déshydroxylé restée préalablement à 20°C sous balayage d'air sec pendant 12 heures (ceci après désorption à 500°C sous balayage d'air). Nous obtenons alors : $\Delta H_a^\circ = -57 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et une prise de masse relative de $9.10^{-4} \text{ g.g}^{-1}$.

La deuxième expérience a consisté à effectuer l'étape d'adsorption à 50°C sur le même échantillon juste après l'étape de traitement à 500°C. Le composé est alors déshydroxylé. Nous obtenons : $\Delta H_a^\circ = -88 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et une prise de masse relative de $21.10^{-4} \text{ g.g}^{-1}$.

La prise de masse, plus élevée lors de la deuxième expérience, met ainsi en évidence l'effet de pollution de la surface par le dioxyde d'azote. De plus, la différence dans les valeurs de ΔH_a° prouve que ce sont les composés à forte chaleur d'adsorption qui sont formés en premier, et

ensuite les composés à faible chaleur d'adsorption. L'effet des groupements hydroxyles pourrait également être considéré pour expliquer ces résultats.

L'évolution de la prise de masse relative en fonction de la température est représentée figure D40. Seules les expériences d'adsorption sur une surface de dioxyde d'étain exempte d'espèces adsorbées sont présentées. Nous constatons une diminution régulière de la quantité adsorbée avec la température.



4. Conclusion

Cette étude a montré que l'enthalpie de désorption des groupements nitrates associés au pic de thermodésorption vers 450°C (nitrates bidentés) était égale à l'enthalpie de désorption de NO₂ dans le mécanisme catalytique.

Les groupements nitrates bidentés remplissent ainsi toutes les conditions posées lors de la modélisation du chapitre I :

- ils sont adsorbés en grande quantité à la surface de SnO₂, le taux de recouvrement de ces composés ne peut pas être négligée devant 1 ;
- leur enthalpie de désorption mesurée par calorimétrie est égale à l'enthalpie de désorption de NO₂ déduite des études cinétiques menées pour élucider le mécanisme catalytique.

Au vu de ces différents résultats on peut conclure qu'aux températures d'utilisation des capteurs, NO₂ s'adsorbe suivant une structure nitrate bidendate pour ensuite se dissocier et se transformer en monoxyde d'azote.

IV. Etude et interprétation des courbes de conductance de SnO₂ compacté en fonction des pressions partielles d'oxydes d'azote et d'oxygène

1. Objectif et méthode

Au cours de ce chapitre, nous nous proposons d'interpréter, en considérant des phénomènes d'interactions gaz-solide, l'évolution de la conductance de capteurs à gaz à base d'oxyde d'étain en fonction des pressions partielles en monoxyde d'azote, dioxyde d'azote et oxygène.

L'élément sensible est constitué d'un matériau polycristallin, le dioxyde d'étain, et de deux électrodes d'or assurant les contacts électriques. Pour notre modélisation, nous considérons la sensibilité aux gaz comme principalement due au SnO₂ avec un effet négligeable des électrodes. Cette hypothèse est en accord avec les études issues de la littérature dans lesquelles les modélisations tiennent également uniquement compte des propriétés du dioxyde d'étain : notions de défauts ponctuels de SnO₂ ou de charges d'espace (cf. chapitre A.II.).

Plus précisément, nous supposons que c'est l'oxydation ou la réduction du polluant gazeux à la surface du dioxyde d'étain qui est à l'origine de la variation de conductance, et qui explique donc la réponse du capteur. Dans le cas des oxydes d'azote, cela revient à relier la réponse en conductance sous NO et NO₂ à l'activité catalytique du dioxyde d'étain vis-à-vis de la réaction $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$.

La partie I du chapitre D a permis de préciser ce mécanisme catalytique, tandis que les parties II et III ont apporté des précisions sur les structures d'adsorption des oxydes d'azote lors de cette réaction.

Afin de relier conductance et activité catalytique, nous nous proposons dans cette dernière partie de tenir compte également des charges portées par les espèces adsorbées, afin de nous rapprocher le plus possible de la réalité.

Méthode :

Soumis à un flux de polluant gazeux (NO ou NO₂), le dioxyde d'étain présente un état quasi stationnaire, où les concentrations des espèces chargées en surface sont fixées. Ces valeurs peuvent être reliées, par l'intermédiaire de l'électronneutralité du matériau, à la concentration en électrons libres. La conductance du dioxyde d'étain étant directement proportionnelle à cette grandeur (cf. chapitre A.II.), la relation entre les pressions partielles des différents gaz et la réponse du capteur peut être établie.

Cette approche permet de tenir compte à la fois de l'effet sur la conductance d'espèces chargées en surface, mis en évidence par Akiyama *et al.* [6], et de l'effet dû à la réaction catalytique du gaz à la surface de SnO₂, mis en évidence par Dutraive [20].

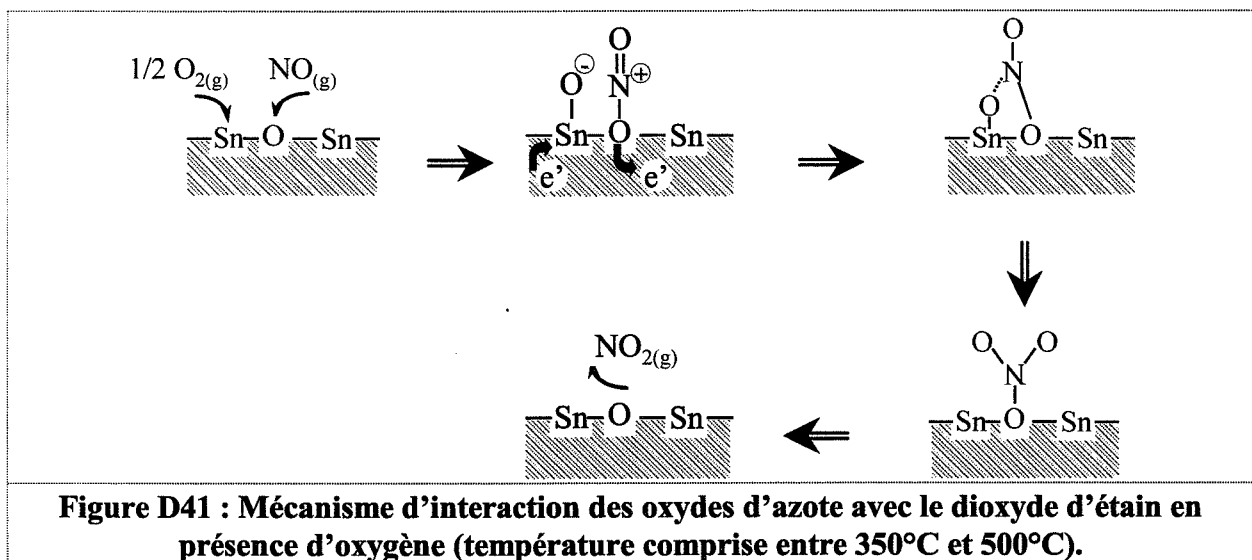
2. Proposition d'un mécanisme global d'interaction entre les oxydes d'azote et le dioxyde d'étain

2.1. Schéma du mécanisme M_1' - Réaction $NO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow NO_2$

Le mécanisme M_1' présenté figure D41 tient compte à la fois des études issues de la bibliographie et de nos propres expériences :

- l'adsorption de l'oxygène, aux températures d'utilisation des capteurs (300°C-500°C), semble s'effectuer sous la forme $O^- - \sigma$;

- le dioxyde d'azote s'adsorbe sous forme de nitrates à la surface de SnO_2 ;
- le monoxyde d'azote réagit avec une espèce oxygène, O^- , présente en faible quantité à la surface du dioxyde d'étain. L'étude effectuée dans la première partie de ce chapitre n'a pas permis de préciser si le monoxyde d'azote s'adsorbe avant de réagir avec l'oxygène adsorbé (mécanisme M1, chapitre D.I.4.1.) ou s'il réagit directement avec ce composé (mécanisme M2). Dans notre cas, nous optons pour la réaction entre deux phases adsorbées (mécanisme M1). L'absence de sites acides de Lewis à la surface du dioxyde d'étain, phénomène mis en évidence par Harrison *et al.* [36], permet alors de supposer une adsorption du monoxyde d'azote sur un oxygène de surface pour former une structure nitrito ($-\text{O}-\text{N}=\text{O}^+$). Ces espèces sont supposées chargées positivement en raison de l'augmentation de conductance de SnO_2 en présence de NO constatée expérimentalement.

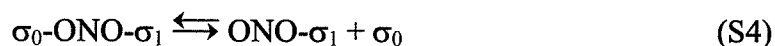
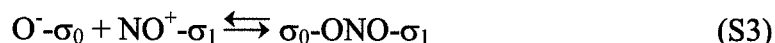
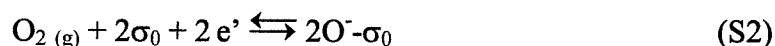
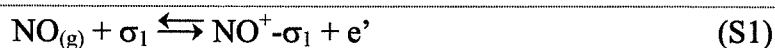


Les étapes du mécanisme M_1 sont les suivantes : le monoxyde d'azote s'adsorbe sur un oxygène de surface pour former une structure nitrito ($\text{Sn}-\text{O}-\text{NO}^+$) qui va alors réagir avec un autre oxygène adsorbé ($\text{Sn}-\text{O}^-$) pour former une structure nitrate bidentaté ponté. Ce composé va ensuite se transformer en nitrate monodentaté ($\text{Sn}-\text{O}-\text{NO}_2$). Une décomposition de ce nitrate et une désorption de NO_2 terminent le processus.

2.2. Compatibilité avec le mécanisme catalytique

Alors que le mécanisme proposé précédemment remplit la condition concernant l'adsorption de NO_2 (adsorption sous forme de nitrate), il reste à vérifier qu'il est compatible avec les études d'activité catalytique de la première partie de ce chapitre.

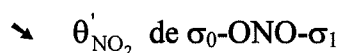
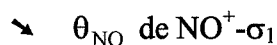
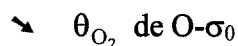
Par analogie avec le mécanisme M1 proposé dans cette première partie, le mécanisme M_1' peut s'écrire comme une suite d'étapes où σ_1 représente un ion oxygène superficiel et σ_0 un ion étain superficiel :



θ_{NO_2} et θ'_{NO_2} représentent respectivement les taux de recouvrement des espèces $\text{ONO} - \sigma_1$ et $\sigma_0 - \text{ONO} - \sigma_1$.

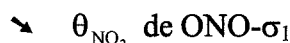
Les constantes thermodynamiques associées aux différentes étapes sont déterminées avec les hypothèses suivantes :

• les taux de recouvrement :



sont supposés négligeables devant 1 : $\theta_{\text{O}_2}, \theta_{\text{NO}}, \theta'_{\text{NO}_2} \ll 1$;

• le taux de recouvrement, par contre :



est supposé non négligeable devant 1.

Ces hypothèses sont analogues à celles effectuées lors de l'étude du mécanisme M1.

Les constantes thermodynamiques associées à chaque étape peuvent alors s'écrire :

$$K_1 = \frac{\theta_{NO} [e']}{P_{NO} (1 - \theta_{NO_2})}$$

$$K_2 = \frac{\theta_{O_2}^2}{[e']^2 P_{O_2}}$$

$$K_3 = \frac{\theta'_{NO_2}}{\theta_{NO} \theta_{O_2}}$$

$$K_4 = \frac{\theta_{NO_2}}{\theta'_{NO_2}}$$

$$K_5 = \frac{(1 - \theta_{NO_2}) P_{NO_2}}{\theta_{NO_2}}$$

En supposant un régime cinétique pur, seules les hypothèses, en considérant l'étape (S3) limitante ou l'étape (S4) limitante, permettent de trouver une expression de vitesse spécifique en accord avec les résultats de l'étude d'activité catalytique présentés au paragraphe I de ce chapitre (cf. équation (12) paragraphe I). Ainsi, en considérant soit l'étape (S3) limitante, soit l'étape (S4) limitante, les expressions de vitesse sont respectivement :

$$v = v_3 = \frac{k_3 P_{NO} \sqrt{P_{O_2}}}{(K_5 + P_{NO_2}) K_4} \left(K - \frac{P_{NO_2}}{P_{NO} \sqrt{P_{O_2}}} \right) \quad (\text{étape (S3) limitante})$$

$$v = v_4 = \frac{k_4 P_{NO} \sqrt{P_{O_2}}}{K_5 + P_{NO_2}} \left(K - \frac{P_{NO_2}}{P_{NO} \sqrt{P_{O_2}}} \right) \quad (\text{étape (S4) limitante})$$

Au vu de ces résultats il est donc possible de conclure à l'interprétation, par le mécanisme M_1' , de l'ensemble des résultats expérimentaux :

- il permet d'interpréter, en considérant soit l'étape (S3) soit l'étape (S4) limitante, les variations d'activité catalytique de SnO_2 vis-à-vis de NO, de NO_2 et de la température (cf. figures D7-14, chapitre D.I) ;

- il tient compte des structures d'adsorption des NO_x sur le dioxyde d'étain ;
- il prend en considération la présence d'espèces chargées à la surface de SnO_2 ($\text{O}^- - \sigma_0$, $\text{NO}^+ - \sigma_1$).

Il reste maintenant à vérifier si ce mécanisme permet d'interpréter les variations de conductance en fonction des pressions partielles des gaz.

2.3. Evolution théorique de la conductance en fonction des pressions partielles d'oxydes d'azote et d'oxygène

Comme nous l'avons vu précédemment, nous pouvons considérer que, soit l'étape (S3) soit l'étape (S4) est limitante, les autres étapes étant à l'équilibre. L'écriture des équilibres thermodynamiques pour ces différentes étapes du mécanisme M_1 permet alors de calculer les concentrations des espèces chargées en surface :

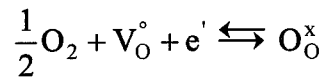
$$\boxed{[\text{O}^- - \sigma_0] = \sqrt{K_2} \sqrt{P_{\text{O}_2}} [e']]} \quad (1)$$

$$\boxed{[\text{NO}^+ - \sigma_1] = \frac{K_1 K_5 P_{\text{NO}}}{[e'] (K_5 + P_{\text{NO}_2})}} \quad (2)$$

Notons que l'expression de ces concentrations reste inchangée si l'on considère l'étape (S3) ou l'étape (S4) comme limitante.

D'autres espèces chargées doivent également être prises en compte lorsque l'on étudie le dioxyde d'étain. Il s'agit des électrons libres et des lacunes d'oxygène. En accord avec les travaux de Dutraive (cf. chapitre A.II.1.2.), nous pouvons considérer que, pour nos études où le dioxyde d'étain a été fritté à 600°C pendant 40 h, les lacunes d'oxygène seront majoritairement présentes sous la forme V_{O}° .

L'équilibre entre l'oxygène gazeux et ces lacunes d'oxygène ionisées une fois est alors donné par la réaction :



Les lacunes d'oxygène sont reconnues comme diluées dans le réseau du dioxyde d'étain (activité $[O_O^x] = 1$). Cette réaction est supposée être à l'équilibre. Soit, en considérant K' la constante thermodynamique associée à cette réaction, l'équation :

$$K' = \frac{1}{[e^-][V_O^\circ]\sqrt{P_{O_2}}}$$

d'où :

$$\boxed{[V_O^\circ] = \frac{1}{K'[e']\sqrt{P_{O_2}}}} \quad (3)$$

En considérant l'ensemble des espèces chargées présentes en surface et en volume dans le dioxyde d'étain, l'électroneutralité du solide peut alors s'écrire :

$$[V_O^\circ] + [NO^+ - \sigma_1] = [e'] + [O^- - \sigma_0] \quad (4)$$

Suivant les gaz testés (O_2 , NO ou NO_2) les concentrations de certaines espèces peuvent être négligées. On obtient ainsi différents cas détaillés dans les paragraphes suivants.

2.3.1. Conductance en absence de polluant gazeux

En absence d'oxydes d'azote, les concentrations des espèces $O^- - \sigma_0$ et $NO^+ - \sigma_1$ peuvent être supposées négligeables. L'équation (4) devient alors :

$$[V_O^\circ] = [e']$$

soit, d'après l'équation (3) :

$$[e'] = \frac{1}{\sqrt{K'}} P_{O_2}^{-1/4}$$

Comme la conductance est proportionnelle à la concentration en électrons libres, on obtient :

$$\sigma = c^{te} \frac{P_{O_2}^{-1/4}}{\sqrt{K'}} \quad (5)$$

avec c^{te} : constante dépendant de la géométrie du capteur et de la température.

2.3.2. Conductance en présence de dioxyde d'azote et d'oxygène

Les mesures de conductance sont effectuées en dynamique (cf. chapitre C.II.1.). Ainsi, bien que le NO_2 se transforme en NO à la surface du dioxyde d'étain, on peut considérer que la pression partielle de NO est pratiquement nulle.

D'après l'équation (2), il est alors possible d'en déduire que la concentration en espèces $NO^+ - \sigma_1$ est négligeable. L'équation (4) devient alors :

$$[V_o^\circ] = [e'] + [O^- - \sigma_0]$$

La présence du dioxyde d'azote dans la phase gazeuse a donc pour effet d'augmenter la concentration en espèces $O^- - \sigma_0$ par réduction de NO_2 à la surface de SnO_2 (étape S3 du mécanisme M_1). La concentration en $O^- - \sigma_0$ ne peut alors plus être négligée devant la concentration en électrons libres comme lors de l'étude au paragraphe précédent avec l'oxygène seul.

De l'égalité précédente et des équations (1) et (3), on obtient alors :

$$[e'] = \frac{P_{O_2}^{-1/4}}{\sqrt{K'} (1 + \sqrt{K_2} \sqrt{P_{O_2}})^{1/2}}$$

d'où :

$$\sigma = c^{te} \frac{P_{O_2}^{-1/4}}{\sqrt{K'}(1 + \sqrt{K_2} \sqrt{P_{O_2}})^{1/2}} \quad (6)$$

2.3.3. Conductance en présence de monoxyde d'azote et d'oxygène

Dans ce cas, c'est la pression en dioxyde d'azote qui est négligeable. La concentration en $NO^+ - \sigma_1$ peut donc alors s'exprimer sous la forme (cf. équation (2)) :

$$[NO^+ - \sigma_1] = \frac{K_1 P_{NO}}{[e']}$$

Différents cas sont là aussi envisageables.

☛ *Cas 1 :*

Aucune concentration en espèces chargées ne peut être négligée :

$$[V_O^\circ] + [NO^+ - \sigma_1] = [e'] + [O^- - \sigma_0]$$

On obtient alors :

$$\sigma = c^{te} \frac{1}{(1 + \sqrt{K_2} \sqrt{P_{O_2}})^{1/2}} \left(\frac{1}{K' \sqrt{P_{O_2}}} + K_1 P_{NO} \right)^{1/2} \quad (7)$$

☛ *Cas 2 :*

La concentration en lacunes d'oxygène peut être négligée, soit :

$$[NO^+ - \sigma_1] = [e'] + [O^- - \sigma_0]$$

d'où :

$$\sigma = c^{te} \frac{\sqrt{K_1} \sqrt{P_{NO}}}{(1 + \sqrt{K_2} \sqrt{P_{O_2}})^{1/2}} \quad (8)$$

☛ Cas 3 :

Les concentrations en lacunes d'oxygène et en électrons libres peuvent être négligées :

$$[NO^+ - \sigma_1] = [O^- - \sigma_0]$$

d'où :

$$\sigma = c^{te} \frac{\sqrt{K_1} \sqrt{P_{NO}}}{K_2^{1/4} P_{O_2}^{1/4}} \quad (9)$$

☛ Cas 4 :

Les concentrations en lacunes d'oxygène et en espèces $O^- - \sigma_0$ peuvent être négligées :

$$[NO^+ - \sigma_1] = [e']$$

d'où :

$$\sigma = c^{te} \sqrt{K_1} \sqrt{P_{NO}} \quad (10)$$

☛ Cas 5 :

Seule la concentration en espèces $O^- - \sigma_0$ peut être négligée :

$$[V_O^\circ] + [NO^+ - \sigma_1] = [e']$$

d'où :

$$\sigma = c^{te} \left(\frac{1}{K' \sqrt{P_{O_2}}} + K_1 P_{NO} \right)^{1/2} \quad (11)$$

3. Evolution expérimentale de la conductance en fonction de P_{O_2} , P_{NO} et P_{NO_2} .

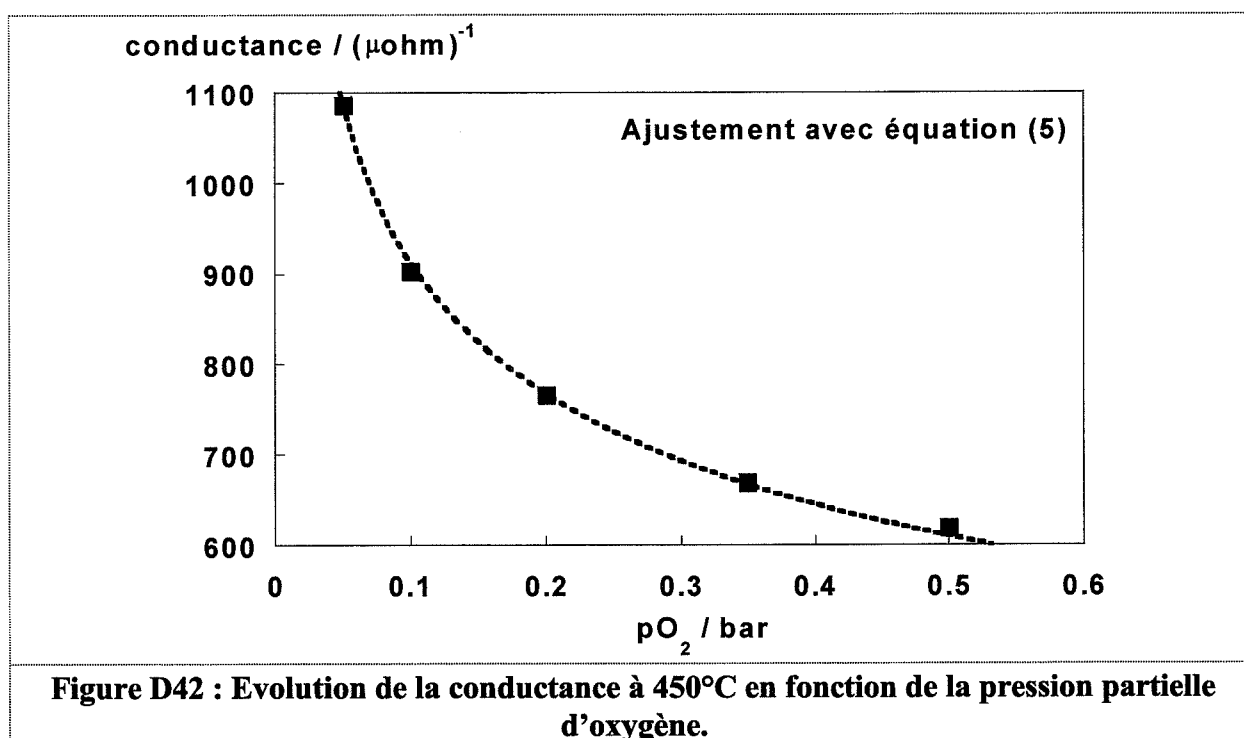
Comparaison avec la modélisation

Les mesures expérimentales de conductance ont été effectuées sur des pastilles de SnO_2 élaborées suivant le procédé décrit au chapitre C et à l'aide du montage expérimental présenté dans ce même chapitre (figure C2).

Les expériences sont menées à $450^\circ C$. A cette température, les évolutions théoriques et expérimentales de la conductance en fonction des pressions partielles des différents gaz ont été comparées.

3.1. Conductance en absence de polluant gazeux

La conductance diminue en fonction de la pression d'oxygène (figure D42). Le bon ajustement de l'équation (5) aux résultats expérimentaux permet de valider *la présence de lacunes d'oxygène ionisées une fois dans le solide.*



3.2. Conductance en présence de dioxyde d'azote

En présence de dioxyde d'azote, la conductance du dioxyde d'étain diminue fortement pour atteindre une valeur minimale indépendante de la teneur en dioxyde d'azote (figure D43). Cette évolution peut s'interpréter par un changement de cas en présence ou non de NO_2 :

• en absence de NO_2 , les espèces majoritaires sont e' et V_O° . La conductance s'exprime

$$\text{alors sous la forme : } \sigma_1 = c^{\text{te}} P_{\text{O}_2}^{-1/4} / \sqrt{K'} ;$$

• en présence de NO_2 , la concentration en O^- - σ_0 peut être supposée non négligeable. La

$$\text{conductance vaut alors (équation (6)) : } \sigma_2 = c^{\text{te}} P_{\text{O}_2}^{-1/4} / \sqrt{K'} (1 + \sqrt{K_2} \sqrt{P_{\text{O}_2}})^{1/2} .$$

Nous obtenons donc $\sigma_2 < \sigma_1$.

On interprète ainsi la chute de conductance en présence de NO_2 . De plus dans l'équation précédente, la teneur en NO_2 n'intervient pas. On interprète donc également la faible influence des variations de la pression de dioxyde d'azote sur la conductance.

Cependant, l'équation (6) ne permet pas d'interpréter la variation de conductance en fonction de la pression partielle d'oxygène à teneur en NO_2 fixée (figure D44). La diminution expérimentale de conductance en fonction de p_{O_2} est en effet plus faible que celle prévue par cette équation.

Cette faible diminution de la conductance en fonction de la pression partielle d'oxygène pourrait s'interpréter par la prise en compte d'une valeur minimale pour la conductance. On pourrait notamment se trouver dans une configuration où la zone de charge d'espace englobe tout le volume d'un grain de SnO_2 (cf. chapitre A.II.2) : la conductance ne peut alors plus diminuer. Ces notions de taille de grain et de charge d'espace ne sont pas prises en compte dans notre modélisation, elles pourraient expliquer les problèmes d'ajustement de l'équation théorique avec les points expérimentaux.

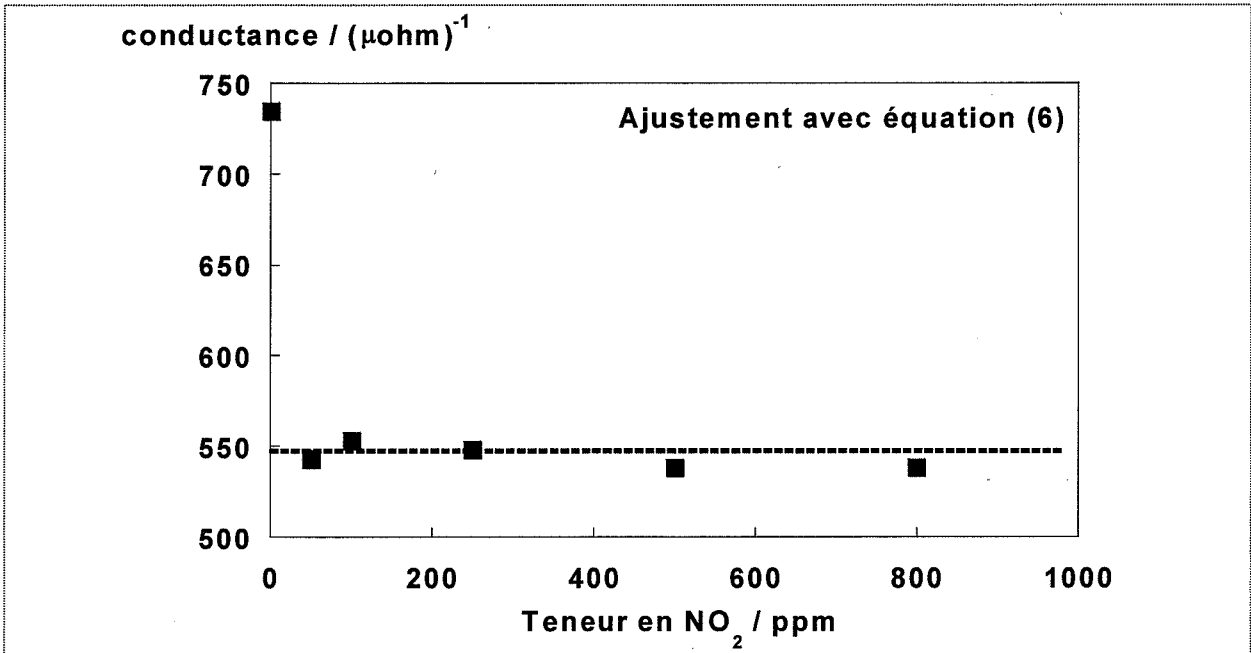


Figure D43 : Evolution de la conductance à 450°C en fonction de la teneur en NO₂ avec 0,2 bar d'oxygène.

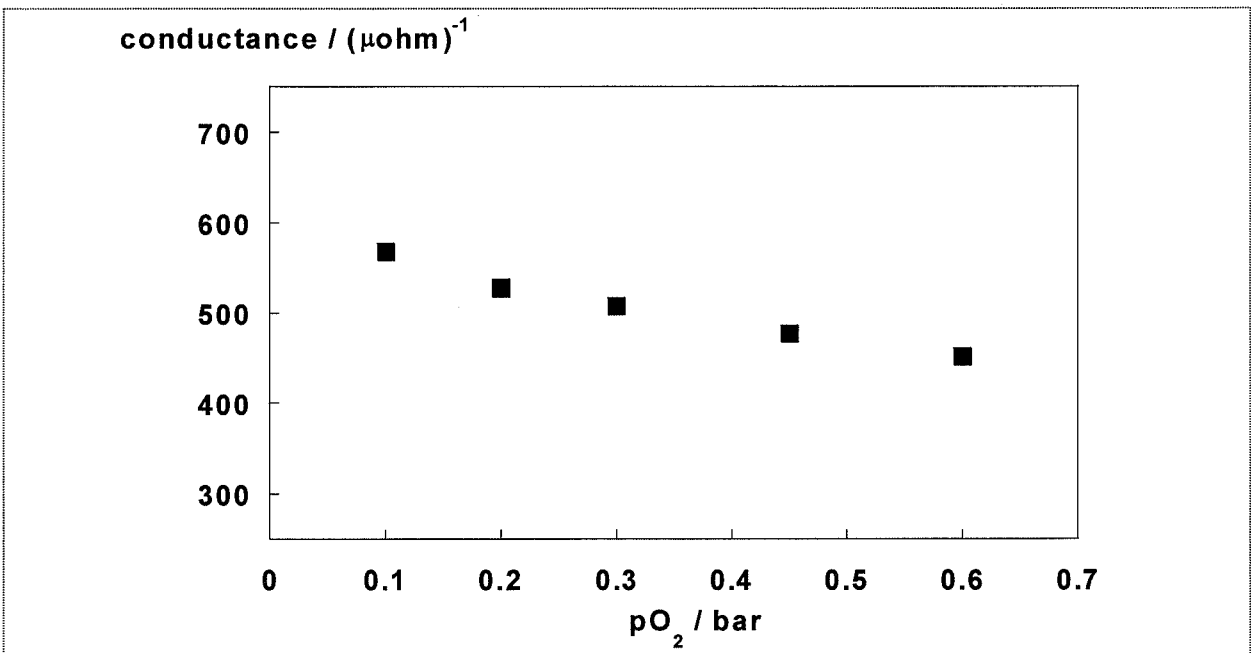


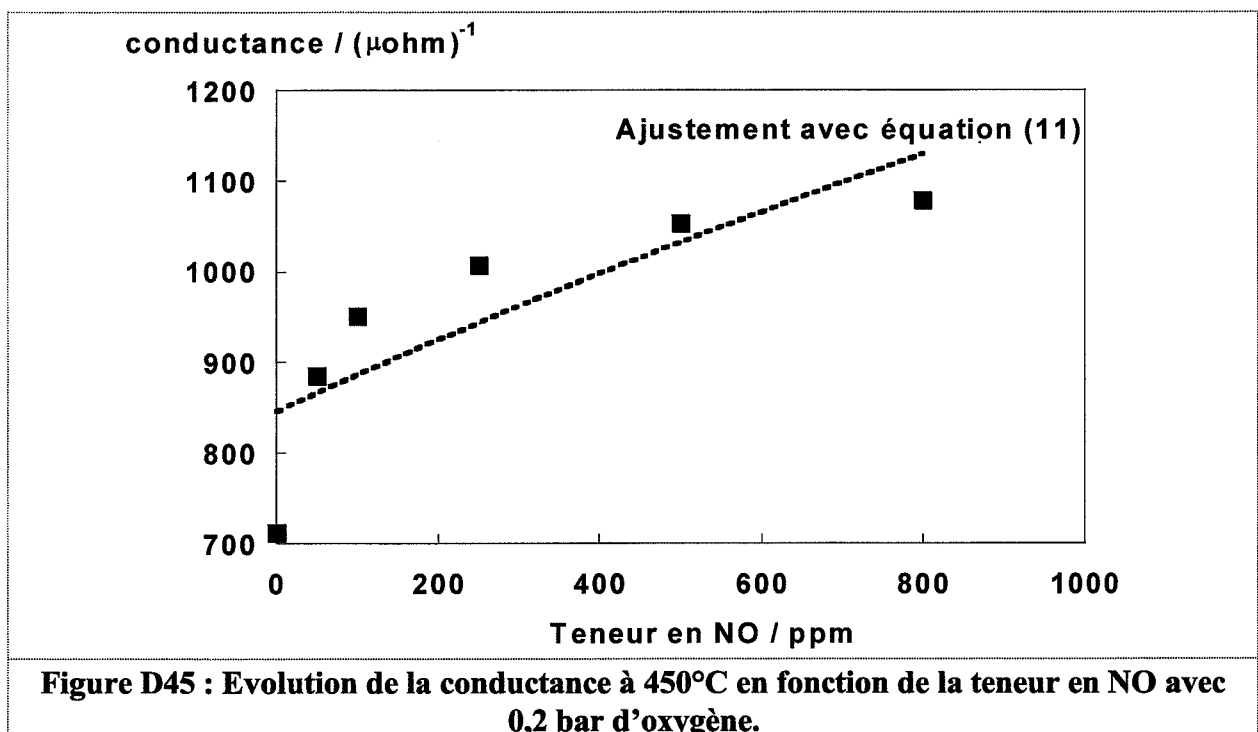
Figure D44 : Evolution de la conductance à 450°C en fonction de la pression partielle d'oxygène avec 500 ppm de NO₂.

3.3. Conductance en présence de monoxyde d'azote

En présence de monoxyde d'azote, la conductance croît pour atteindre une valeur palier au-dessus de 800 ppm (figure D45). Cette évolution, pour des teneurs en NO élevées, peut

s'expliquer par la présence d'une proportion de plus en plus importante de NO_2 dans la composition du gaz d'arrivée. Ceci est dû aux problèmes de conversion de NO en NO_2 en phase homogène. En effet, comme nous l'avons vu au chapitre B.II., la vitesse de conversion de NO en NO_2 augmente avec la teneur en NO , d'où augmentation de la concentration en NO_2 arrivant sur l'élément ; ceci a pour conséquence une atténuation du signal de conductance.

Pour une teneur en monoxyde d'azote fixée, l'évolution de la conductance en fonction de la pression d'oxygène a également été étudiée. Les résultats présentés figure D46 mettent en évidence une diminution de la conductance lorsque p_{O_2} croît. Aucun des 5 cas présentés au paragraphe 2.3.3. ne permet d'interpréter parfaitement les variations expérimentales de la conductance en fonction de la teneur en NO et de la pression d'oxygène. Seul le cas 5 (équation 11), où les espèces prédominantes sont V_O° , $\text{NO}^+-\sigma$ et les électrons libres, rend compte globalement des évolutions expérimentales. Sur les figures D45 et D46 l'équation (11) est ajustée aux points expérimentaux en tenant compte à la fois des variations de la conductance en fonction de p_{NO} et p_{O_2} .



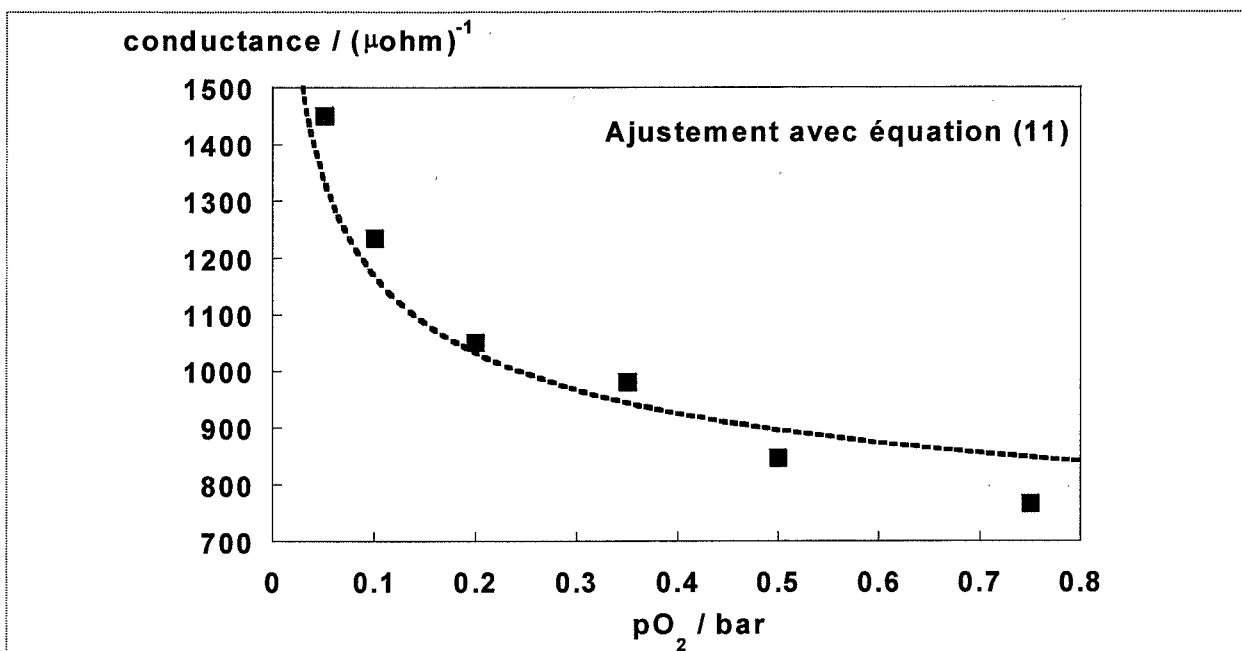
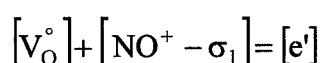


Figure D46 : Evolution de la conductance à 450°C en fonction de la pression partielle en oxygène avec 500 ppm de NO.

Le choix du cas 5 nous permet de conclure sur l'influence du monoxyde d'azote sur la conductance du dioxyde d'étain. Ainsi, comparé à une configuration sans polluant gazeux, où les espèces prédominantes sont les lacunes d'oxygène et les électrons libres (cf. paragraphe 2.3.1), l'ajout de monoxyde d'azote semble avoir pour effet de former, à la surface de SnO_2 , des espèces chargées $\text{NO}^+ - \sigma_1$, dans des proportions non négligeables devant la concentration en lacunes d'oxygène, V_{O}° . Le cas à prendre en compte, en présence de NO, serait donc :



4. Conclusion

La prise en compte des études d'activité catalytique (partie I de ce chapitre), de l'étude des espèces adsorbées (partie II) et des charges de ces espèces, nous a permis d'écrire un mécanisme global M_1' . Ce mécanisme est comparable au mécanisme M1 de la première partie de ce chapitre. Les étapes sont les suivantes :

- ☛ adsorption du monoxyde d'azote sur un oxygène de surface pour former une structure nitrito (Sn-O-NO^+) ;
- ☛ réaction de cette espèce avec un oxygène de surface réactif (Sn-O^-) pour former une structure nitrate bidendaté ponté (Sn-O-NO-O-Sn) ;
- ☛ transformation de la structure nitrate bidendaté ponté en une structure nitrate monodendaté (Sn-NO_3) ;
- ☛ enfin, décomposition de Sn-NO_3 , et désorption de NO_2 .

Afin d'écrire l'électroneutralité du matériau, en plus des espèces Sn-O-NO^+ et Sn-O^- chargées en surface, la présence dans le matériau de lacunes d'oxygène une fois ionisées, V_O° , et d'électrons libres est également prise en compte. On obtient ainsi l'égalité :

$$[V_O^\circ] + [NO^+ - \sigma_1] = [e'] + [O^- - \sigma_0]$$

Les variations de conductance en fonction de P_{O_2} , P_{NO} et P_{NO_2} peuvent alors s'interpréter en considérant différents cas :

- ☛ *Variation de la conductance sans polluant gazeux :*

$$[V_O^\circ] = [e']$$

La variation de la conductance en $p_{O_2}^{-1/4}$ permet de valider la présence de lacunes d'oxygène une fois ionisées dans le matériau.

- ☛ *Variation de la conductance en présence de dioxyde d'azote :*

$$[V_O^\circ] = [e'] + [O^- - \sigma_0]$$

La transformation de NO_2 en NO à la surface du dioxyde d'étain a pour effet d'augmenter la concentration en oxygène de surface, $\text{O}^- - \sigma_0$.

• *Variation de la conductance en présence de monoxyde d'azote :*

$$[\text{V}_\text{O}^\circ] + [\text{NO}^+ - \sigma_1] = [e']$$

La présence de monoxyde d'azote dans l'atmosphère rend la concentration en $\text{NO}^+ - \sigma_1$ non négligeable devant la concentration en lacune d'oxygène.

V. Conclusion générale du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons cherché à modéliser les variations de conductance d'un capteur à base d'oxyde d'étain en fonction des pressions partielles de NO , NO_2 et O_2 .

Pour cela, nous avons relié la variation de conductance à la conversion catalytique de ces gaz à la surface du dioxyde d'étain et à la présence ou non d'espèces chargées en surface et en volume.

L'étude de la conversion catalytique des NO_x sur le SnO_2 (partie I) a permis de montrer que ce phénomène faisait intervenir des espèces oxygène dissociées, $\text{O}^- - \sigma$, présentes en faible quantité en surface. La réaction globale est $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$. D'autre part, la caractérisation des espèces adsorbées (parties II et III) a permis de conclure à l'adsorption de NO_2 en grande quantité, sous la forme nitrate. Ces espèces sont actives dans le mécanisme catalytique.

En considérant à la fois les espèces chargées de surface ($\text{NO}^+ - \sigma$ et $\text{O}^- - \sigma$) et les espèces chargées en volume comme les lacunes d'oxygène une fois ionisées, V_O° , et les électrons libres, il a alors été possible d'interpréter, en partie, les évolutions de la conductance en fonction des pressions partielles en NO , NO_2 et O_2 .

Pour une meilleure interprétation des résultats expérimentaux divers paramètres, comme la notion de tailles de particules du dioxyde d'étain, semblent devoir être pris en compte.

Notons également que la faible activité catalytique de SnO₂ concernant la réaction $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ comparée aux valeurs concernant le monoxyde de carbone, pourrait expliquer la plus forte sensibilité de SnO₂ vis-à-vis de ce gaz par rapport au NO (cf. résultats chapitre C.II., figure C4).

Enfin, l'adsorption en forte quantité de NO₂ sous la forme nitrate pourrait expliquer la chute importante de conductance en présence de ce gaz.

Chapitre E

Optimisation des capteurs de gaz

I. Rôle des électrodes dans la variation de conductance

1. Objectif

Dans la majorité des cas, l'élément sensible du capteur à gaz est constitué d'un massif, ou d'un dépôt, de dioxyde d'étain polycristallin sur lequel sont déposées deux électrodes d'or afin d'établir les contacts électriques.

L'approche du chapitre précédent a consisté à interpréter la réponse du capteur à un polluant gazeux en considérant uniquement les propriétés physico-chimiques du dioxyde d'étain.

Dans cette partie, nous nous proposons d'évaluer le rôle respectif des électrodes et de SnO₂ sur le paramètre sensibilité. Pour cela, un montage expérimental a été mis au point afin de pouvoir contrôler indépendamment les atmosphères autour de SnO₂ et des électrodes.

Par souci de simplification, le polluant gazeux utilisé n'est plus un oxyde d'azote mais du monoxyde de carbone (réputé plus stable).

2. Effets respectifs de SnO₂ et des électrodes sur les variations de conductance

2.1. Montage expérimental

Le système expérimental réalisé par Marchand [71] est représenté figure E1. Ce système est constitué d'une double enveloppe afin de pouvoir imposer des conditions distinctes d'atmosphère gazeuse, autour de SnO₂ massif situé au centre, et autour des électrodes situées à l'extérieur. L'ensemble est placé dans un four vertical afin d'assurer des conditions de température identiques.

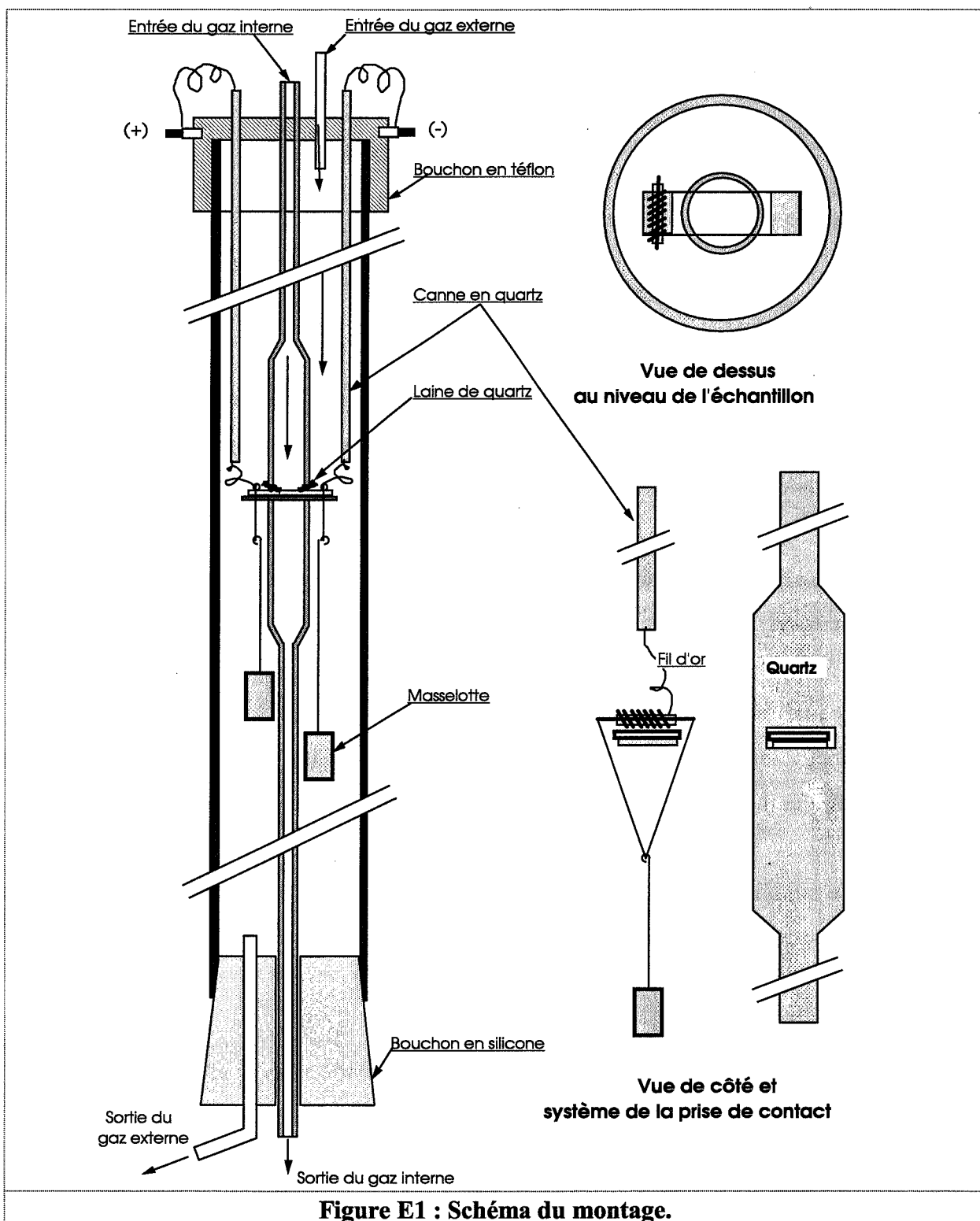


Figure E1 : Schéma du montage.

Au niveau de l'élément sensible, l'étanchéité entre les deux atmosphères est assurée par de la laine de quartz. Afin de minimiser les fuites possibles, une vitesse linéaire équivalente du gaz est maintenue dans les deux enveloppes [71]. Ainsi le débit interne est ajusté à 2 L.h^{-1} et le débit externe à 18 L.h^{-1} .

Avec cette configuration, une teneur en monoxyde de carbone inférieure à 1 ppm est détectée dans l'air du circuit externe pour l'envoi de 680 ppm de ce gaz dans le circuit interne. La fuite est donc négligeable.

L'élément sensible est constitué d'un barreau de dimensions : $L = 2 \text{ cm}$, $l = 0,5 \text{ cm}$, $e = 0,4 \text{ mm}$, découpé dans un bloc de dioxyde d'étain élaboré par pressage isostatique ($P = 4 \text{ MPa}$) puis frittage à 600°C pendant 7 h, à partir d'une poudre de SnO_2 équivalente à celle utilisée pour nos propres élaborations de pastille (poudre Prolabo n°23 767 298).

L'utilisation de ce bloc de dioxyde d'étain permet d'élaborer des plaquettes avec des propriétés mécaniques et des dimensions plus élevées que lors de notre procédé de synthèse par pressage uniaxial (cf. chapitre C.I.).

Les deux électrodes d'or sont déposées selon la technologie dite de sputtering décrite dans le chapitre C. L'épaisseur est de 6000 \AA et l'écartement entre les deux électrodes est de 1 cm.

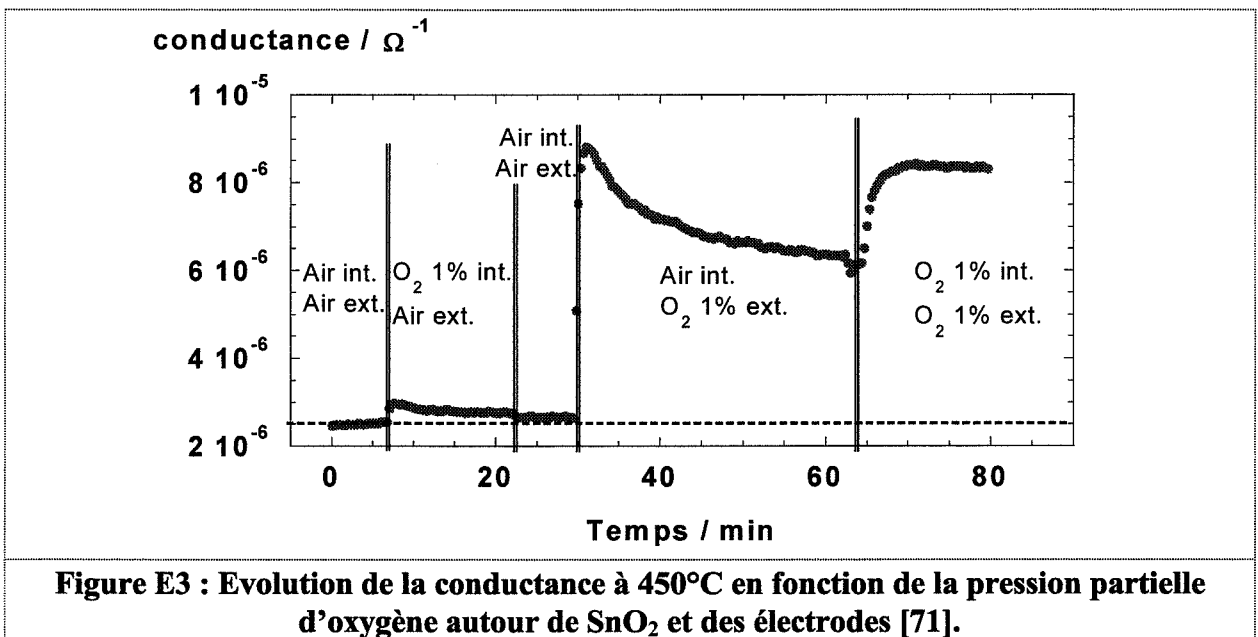
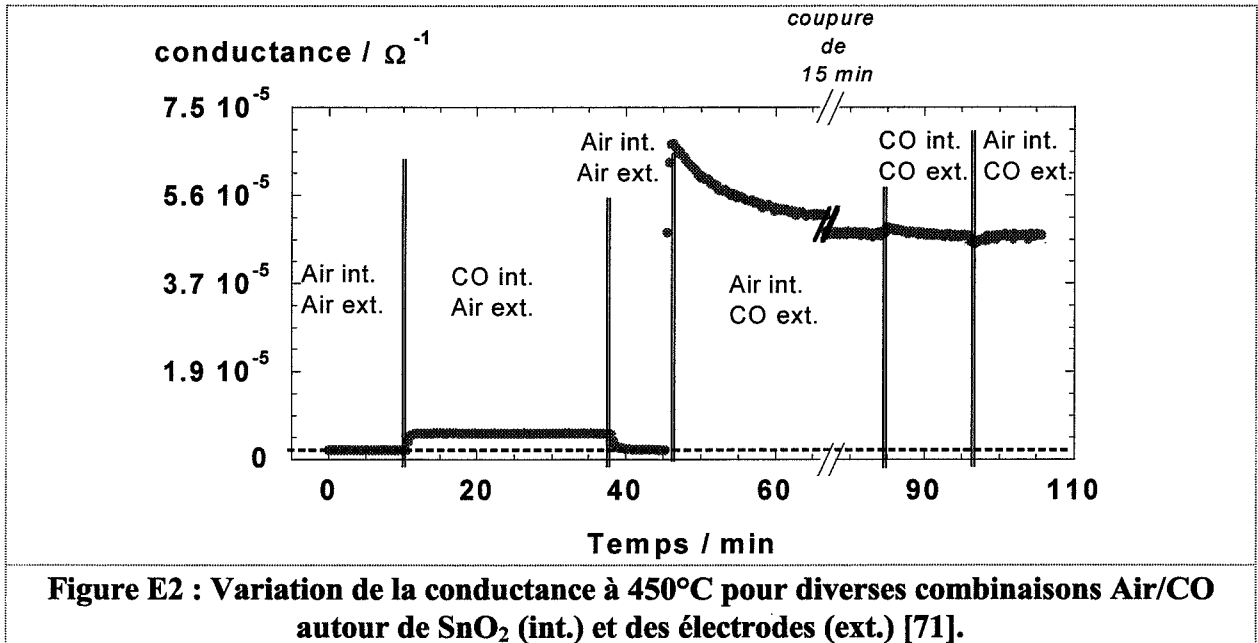
Nous obtenons ainsi une plaquette dont seulement 50 % de la face supérieure est recouverte d'un dépôt d'or. Cette proportion de surface occupée par les électrodes est donc beaucoup plus faible que lors de nos expériences avec des pastilles issues d'un pressage uniaxial (88 %).

Le circuit électrique nécessaire à la mesure de conductance est équivalent à celui présenté au chapitre C, figure C2. La tension d'alimentation est de 3 V et la résistance de mesure, r , est de 1000Ω .

2.2. Mesure de la conductance sous monoxyde de carbone et sous oxygène

Ces études sont effectuées à une température fixe de 450°C . Les expériences sous monoxyde de carbone sont effectuées à une teneur de 680 ppm dans de l'air sec. En ce qui concerne les études avec l'oxygène, deux bouteilles à 1 % et 20 % en volume de ce gaz dans de l'azote sec sont utilisées.

Pour les expériences sous CO et O₂, les atmosphères autour du dioxyde d'étain massif et des électrodes sont changées successivement au cours du temps, comme cela est indiqué sur les figures E2 et E3.



Ces expériences permettent de mesurer l'influence des différentes parties du capteur sur la sensibilité globale du capteur (différence de conductance entre la valeur lorsque l'air est en contact avec les différents éléments du capteur et la valeur de conductance lorsque CO est en contact avec l'ensemble du capteur).

Les expériences avec le monoxyde de carbone (figure E2) mettent en évidence une faible variation de conductance lorsque CO est en contact uniquement avec le centre de la pastille. A l'opposé, une forte variation intervient lorsque CO est en contact avec uniquement la partie extérieure de la pastille (électrodes).

Les expériences sur l'influence de la pression d'oxygène donnent des résultats globalement équivalents (figure E3) : la variation de conductance est faible lorsque la pression d'oxygène passe de 0,2 bar à 0,01 bar uniquement sur la partie centrale de la pastille et, à l'opposé, la variation est importante lorsque la même opération est appliquée uniquement aux parties externes de la pastille.

Que ce soit avec un polluant gazeux ou avec l'oxygène, on constate que si les électrodes sont isolées du gaz, la réponse du capteur est pratiquement nulle. A l'inverse, si les électrodes sont en contact avec le gaz, la variation de conductance est élevée.

En conséquence, nous pouvons en conclure que ce sont les électrodes et/ou la jonction entre les électrodes et le SnO₂ qui sont/est à l'origine de la réponse de la pastille. Ainsi, contrairement aux différentes théories détaillées dans la littérature (cf. chapitre A.II.), les variations de conductance d'un capteur à base de SnO₂ ne semblent donc pas être uniquement dues au dioxyde d'étain seul.

2.3. Conclusion

Ces études ont montré que la sensibilité d'un capteur à un polluant gazeux ou à l'oxygène était principalement due à la zone constituée par l'assemblage électrode-SnO₂. Afin d'améliorer la sensibilité de ces capteurs, nous avons cherché à savoir si cette propriété était reliée à une valeur extensive comme la surface de l'électrode ou comme la longueur de la jonction située entre le SnO₂ et le dépôt d'or. Pour cela, nous avons été amené à faire varier la géométrie des électrodes et à mesurer, pour chaque configuration, les valeurs de sensibilité sous monoxyde de carbone.

3. Influence de la géométrie des électrodes sur la sensibilité de SnO₂ au monoxyde de carbone

3.1. Montage expérimental et mode opératoire

Pour ces expériences, les échantillons se présentent sous forme de plaquettes issues du même bloc de dioxyde d'étain que celui utilisé dans l'étude précédente.

Les dépôts d'électrode ont été effectués par sputtering avec une épaisseur de 6000 Å.

Les mesures de conductance sont effectuées avec l'appareil décrit au chapitre A.I.2.3. A la différence du système de mesure de conductance présenté au chapitre C.II.1, pour lequel la mise en température de la pastille s'effectue à l'intérieur d'un four ; pour cet appareil, le système de chauffage est assuré en déposant la pastille sur une plaque chauffante. Cette configuration est plus proche de l'application finale micro-capteurs pour laquelle la régulation de température du barreau de SnO₂ est assurée par l'intermédiaire d'une résistance chauffante placée sous le support en alumine.

Les expériences sont effectuées à 450°C avec un débit gazeux de 3 L.h⁻¹. La mesure de sensibilité relative, S_r, est assurée en comparant la conductance sous air sec à la conductance sous 300 ppm de monoxyde de carbone dans l'air sec selon la relation :

$$S_r = \frac{\sigma_{CO} - \sigma_{air}}{\sigma_{air}}$$

Les différentes configurations de géométrie d'électrodes testées sont répertoriées dans le tableau E1.

La comparaison entre les valeurs de S_r pour les configurations A et B permettra d'étudier l'influence de la surface des électrodes.

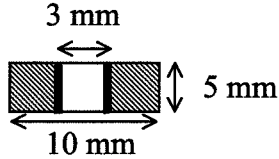
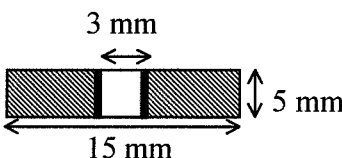
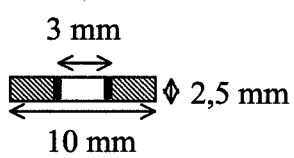
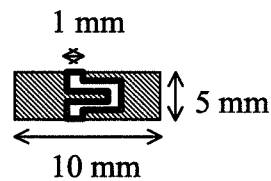
Configurations	Ecart entre électrodes	Surface des électrodes	Longueur interface SnO ₂ -électrodes	
A	standard	standard	standard	
B	standard	↗	standard	
C	standard	↘	↘	
D	↘	↗	↗	

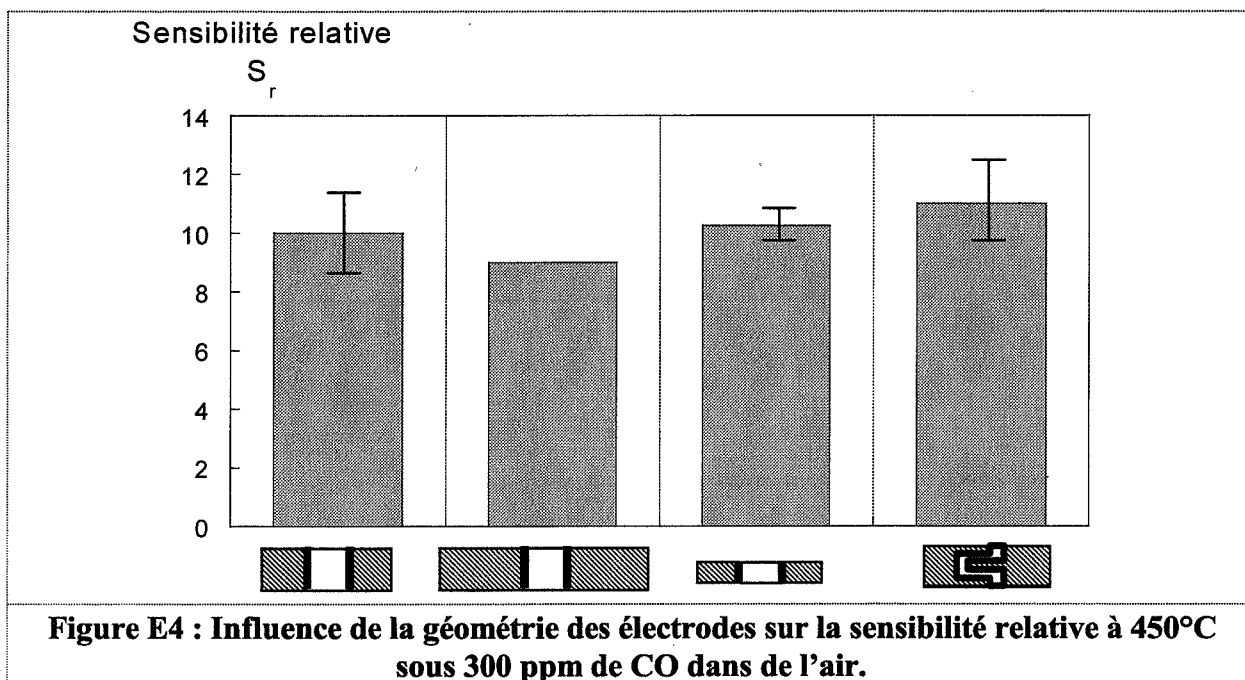
Tableau E1 : Dimensions des différentes configurations d'électrodes testées.

De même, la comparaison des résultats pour les configurations A, C et D permettra d'examiner l'influence de la longueur de la jonction SnO₂-électrode (représentée en gras sur les schémas) sur la sensibilité relative.

Pour les mesures électriques, la tension d'alimentation est ici de 5 V. La résistance de mesure, r , est de 1000 Ω pour les tests des plaquettes A, B et C et de 100 Ω pour la configuration en peigne (D).

3.2. Résultats expérimentaux

Les mesures de conductance sont effectuées après stabilisation du signal. Différentes mesures ont été réalisées sur différentes plaquettes avec les mêmes configurations d'électrode. Ces résultats sont présentés figure E4.



Ces résultats montrent des variations de sensibilité d'une configuration d'électrode à une autre équivalentes, aux erreurs expérimentales près (reproductibilité).

Au vu de ces expériences, il apparaît donc comme difficile de conclure quant à l'influence de la géométrie des électrodes sur la sensibilité relative du capteur. Cependant, si ce n'est pas l'amélioration de la sensibilité relative, S_r , mais l'amélioration de la sensibilité absolue, S , qui est recherchée, il apparaît comme intéressant de développer des capteurs qui ont une conductance sous air élevée. En effet nous avons la relation $S = S_r \cdot \sigma_{\text{air}}$.

Pour cela, une solution simple pour augmenter la conductance sous air consiste à diminuer la distance entre les deux électrodes d'or. Dans notre cas, c'est donc la configuration en peigne qui permet d'obtenir la meilleure sensibilité absolue alors que la sensibilité relative est équivalente aux valeurs obtenues pour les autres configurations d'électrodes.

4. Conclusion

Notre interprétation des variations de conductance de capteurs à base de dioxyde d'étain au chapitre D, ainsi que les interprétations issues de la littérature ne sont basées que sur les propriétés physico-chimiques du dioxyde d'étain en interaction avec l'atmosphère gazeuse.

Cette étude a montré que les phénomènes ne sont pas aussi simples, et que la sensibilité du capteur est fortement liée à l'ensemble constitué des électrodes et de SnO₂.

Suite à ces résultats et dans l'objectif d'améliorer la sensibilité des capteurs, une étude de l'influence de la géométrie des électrodes d'or a été effectuée.

Ces expériences ont mis en évidence la faible influence de la surface des électrodes et de la longueur de la jonction SnO₂-or sur la sensibilité relative.

La sensibilité relative semble donc être une grandeur intensive propre à chaque capteur.

Comme ces phénomènes sont indépendants de la largeur des jonctions SnO₂-or, cela pourrait expliquer pourquoi la sensibilité n'évolue pas en fonction de la géométrie des électrodes.

II. Etude de mélanges SnO₂-MoO₃

1. Objectifs et aspects bibliographiques

La sélectivité, la sensibilité et la stabilité dans le temps sont les trois paramètres principaux qui permettent de caractériser un capteur à gaz. Pour améliorer ces propriétés, différentes solutions, développées dans la partie IV du chapitre A, sont envisageables.

Par exemple, au cours de la première partie de ce chapitre, nous avons cherché à faire varier la géométrie de l'élément sensible.

Dans cette étude, nous nous proposons d'étudier une autre option qui consiste à ajouter au dioxyde d'étain un autre élément, soit par imprégnation, soit par mélange de poudres.

Dans l'objectif de réduire les problèmes de sélectivité liés à l'annulation de la variation de signal de conductance pour des mélanges qui comportent à la fois du dioxyde d'azote et du monoxyde de carbone (cf. chapitre C.II.2.), une des solutions consiste à chercher à augmenter la sensibilité au CO.

Récemment, différents chercheurs ont montré que la sensibilité à ce composé pouvait être améliorée en ajoutant du molybdène au dioxyde d'étain [72-74].

Aucune étude sur la variation de la sensibilité aux oxydes d'azote (NO et NO₂) en fonction du pourcentage de molybdène n'est mentionnée dans la littérature. Nous nous proposons donc d'étudier si l'ajout de molybdène permet de réduire les problèmes de sélectivité cités précédemment.

1.1. Etude de la stabilité du système SnO₂-MoO₃

Dans les diverses formules d'oxyde de molybdène, la forme la plus stable thermodynamiquement dans nos conditions expérimentales est le trioxyde de molybdène.

La première étude du diagramme de phase SnO₂-MoO₃ a été effectuée par Safonov *et al.* en 1983 [75]. Ces auteurs ont mis en évidence l'existence d'une phase Sn(MoO₄)₂ à haute température qui se décompose rapidement, en-dessous de 500°C, en SnO₂ et MoO₃.

Concernant la stabilité de ce composé, Buiten, par réaction entre 430°C et 500°C de SnCl₄ sur MoO₃ solide, en présence d'oxygène, a réussi à caractériser cette même phase à température ambiante [76]. Cet auteur précise néanmoins que ce composé se dissocie totalement après 2 h à 750°C sous air. L'oxyde de molybdène, sous forme MoO₃, se sublime alors pour se déposer sur les parois froides du four.

La sublimation du molybdène a été mise en évidence à de multiples reprises dans la littérature [74, 77]. Ce phénomène se produit entre 650°C et 800°C suivant une vitesse qui dépend de la température et de la pression totale du gaz.

Après traitement à 700°C de différentes compositions avec des rapports Sn sur Mo variant de 99 : 1 à 1 : 2, Ivanovskaya *et al.* [74] ont mis en évidence une introduction maximale de 25 % at. de Mo⁶⁺ en solution solide dans la structure du dioxyde d'étain. Le reste du molybdène est sublimé sous la forme MoO₃. Cela explique pourquoi les résultats de ces auteurs en termes de sensibilité des capteurs, avec les compositions Sn : Mo de 1 : 1 et 1 : 2, sont globalement

équivalents. Seuls les capteurs avec les rapports Sn sur Mo de 99 : 1 et 3 : 1, pour lesquels le pourcentage de molybdène en solution solide varie, présentent des sensibilités différentes.

Le même phénomène a été constaté par Ratna Phani *et al.* [72] pour lesquels les capteurs ont été traités à 800°C pendant 5 h (le molybdène sous forme MoO₃ a été totalement sublimé). Ces auteurs trouvent alors un optimum de sensibilité au monoxyde de carbone pour un capteur contenant 2 % en masse de MoO₃.

1.2. Rôle du molybdène dans la variation de conductivité

L'ajout de molybdène est connu pour améliorer l'activité catalytique du dioxyde d'étain concernant les réactions d'oxydation. Le composé SnO₂-MoO₃ possède ainsi des propriétés intéressantes en ce qui concerne l'oxydation partielle du propylène en phase gaz [76].

Dans le cas des études effectuées par Ivanovskaya *et al.* [73-74], le capteur est constitué d'un fil de platine sur lequel est déposé, par imprégnation, le mélange SnO₂-MoO₃. Il s'agit donc d'un capteur de type catalytique [3] où la variation de résistance du platine est due à la chaleur dégagée lors de l'oxydation des gaz réducteurs (CO, CH₄) à la surface de l'oxyde SnO₂-MoO₃.

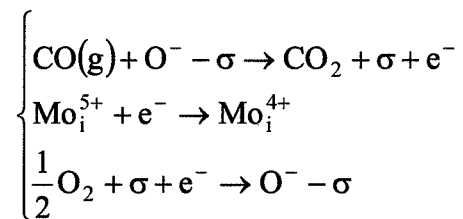
Par analogie, l'amélioration de la sensibilité au CO pour une composition Sn : Mo de 1 : 1 par rapport à du dioxyde d'étain pur peut donc s'interpréter par une augmentation de l'activité catalytique à la surface des capteurs.

Ivanovskaya *et al.* expliquent cette amélioration d'activité catalytique par deux phénomènes liés à l'augmentation du nombre de défauts ponctuels dans le matériau :

- la concentration en oxygène dissocié, O^{-σ}, à la surface du capteur est accrue. Ces espèces étant très réactives vis-à-vis du monoxyde de carbone, on augmente ainsi la vitesse d'oxydation de ce gaz ;

- la présence, en position interstitielle, d'ions Mo^{5+} qui viennent participer, en changeant de valence, à l'oxydation du monoxyde de carbone. Les auteurs ont en effet mis en évidence, par RPE (Résonance Paramagnétique Electronique), la diminution de la concentration en Mo^{5+} en présence de CO, ainsi que l'augmentation simultanée de la concentration en électrons libres. La présence d'ions Mo^{6+} n'est pas mentionnée par les auteurs.

Différentes réactions peuvent donc intervenir. On peut notamment supposer le passage de la valence 5 à la valence 4 pour le molybdène en présence de monoxyde de carbone :



Dans notre étude, nous tenterons de synthétiser, d'une part la phase $\text{Sn}(\text{MoO}_4)_2$ mise en évidence dans la littérature, et d'autre part la solution solide obtenue pour des concentrations en molybdène faibles. Dans le but d'éviter les problèmes de sublimation de l'oxyde de molybdène, la température de frittage des pastilles a été limitée à 600°C.

2. Elaboration à partir de mélanges de poudres de SnO_2 et MoO_3

2.1. Caractérisation de l'oxyde de molybdène

2.1.1. Analyses préalables

La poudre d'oxyde de molybdène utilisée provient de la société Merck avec la référence 8594989.

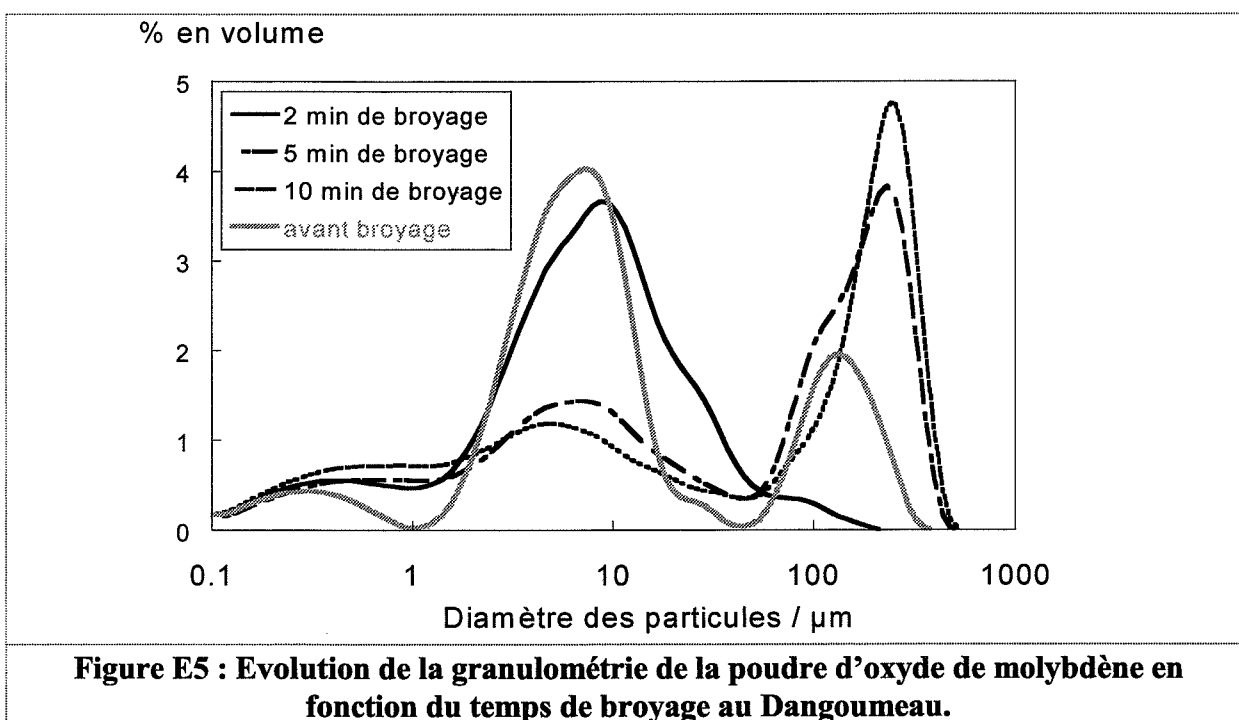
L'analyse par diffraction de rayons X révèle une structure unique de type MoO_3 orthorhombique. L'intensité des pics n'est pas respectée par rapport aux valeurs indexées sur la fiche JCPDS, ce qui met en évidence un possible phénomène d'orientation préférentielle des particules lors du dépôt de la poudre sur le porte échantillon.

La densité apparente mesurée par pycnométrie à hélium est $4,17 \text{ g.cm}^{-3}$. La mesure de la surface spécifique par la méthode BET au Krypton donne une valeur de $0,25 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

2.1.2. Analyse granulométrique et étude au Microscope Electronique à Balayage

L'analyse à l'aide d'un granulomètre Coulter de la poudre d'oxyde de Molybdène, en milieu aqueux, met en évidence une distribution de taille bimodale : un premier pic de population centré autour de $100 \mu\text{m}$ (figure E5) et un second aux alentours de $10 \mu\text{m}$ (figure E5).

Cette analyse est confirmée par des études au microscope électronique à balayage. La première classe granulométrique centrée autour de $100 \mu\text{m}$ est en fait représentative de particules constituées d'agglomérats de plaquettes de longueur comprise entre $10 \mu\text{m}$ et $50 \mu\text{m}$ et d'épaisseur d'environ $2 \mu\text{m}$. La deuxième classe autour de $10 \mu\text{m}$ correspond à ces mêmes plaquettes isolées (figures E6, E7).



Pour synthétiser le composé $\text{SnO}_2\text{-MoO}_3$, la poudre d'oxyde de molybdène est mélangée avec le dioxyde d'étain, de la société Prolabo, qui a un diamètre d'environ 40 nm (cf. chapitre C). Afin de limiter l'écart de taille de particules entre ces deux produits, l'oxyde de molybdène est

préalablement broyé au Dangoumeau. Ce broyage s'effectue à sec dans un creuset métallique de 33 mm de diamètre et 60 mm de profondeur. Suivant une agitation rapide de haut en bas du creuset, 3 billes métalliques de 12 mm de diamètre assurent le broyage de la poudre.

La figure E5 représente l'évolution de la granulométrie en fonction du temps de broyage.

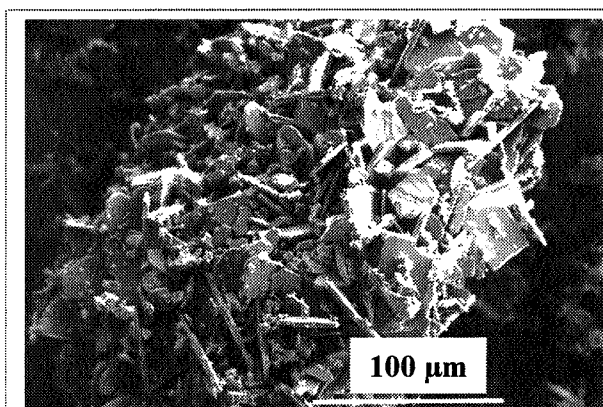


Figure E6 : Image au MEB d'un agglomérat.

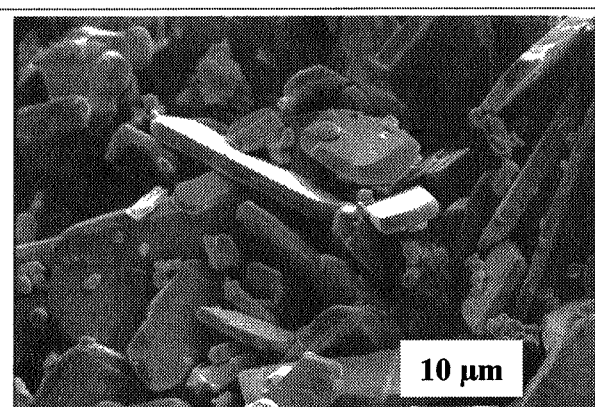


Figure E7 : Image des plaquettes constituant les agglomérats.

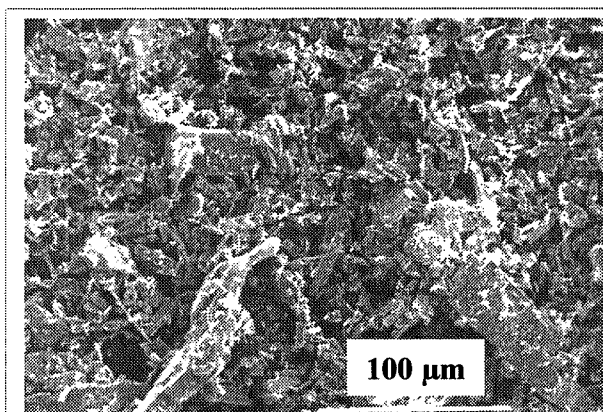


Figure E8 : Image au Microscope Electronique à Balayage de la poudre de MoO₃ après 2 min de broyage au Dangoumeau.

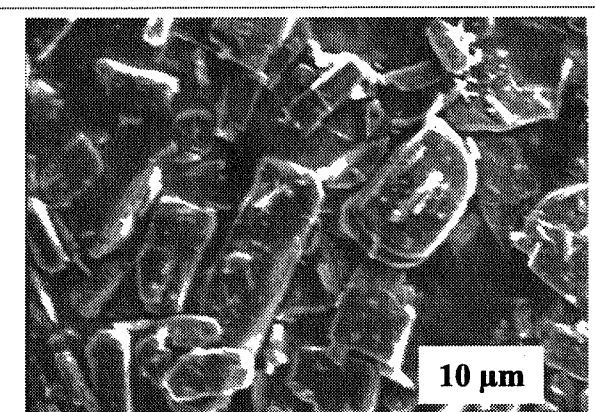


Figure E9 : Image au Microscope Electronique à Balayage de la poudre de MoO₃ après 2 min de broyage au Dangoumeau.

Ces résultats mettent en évidence, pour un temps de broyage de 2 min, une désagglomération des plaquettes constitutive des particules de 100 μm. Ce phénomène est confirmé par les images au microscope électronique à balayage (figures E8, E9).

Au-delà de 2 min, une durée plus élevée provoque une réagglomération des particules pour ainsi former à nouveau des agrégats de taille moyenne 100 μm.

Dans un souci de minimisation de la taille des particules de MoO_3 , le temps de broyage est donc fixé à 2 min. La surface spécifique, après cette opération, est de $0,75 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

2.2. Préparation et caractérisation des pastilles pour les mesures de conductance

2.2.1. Préparation : mode opératoire

Le mode d'élaboration des pastilles à base de SnO_2 et MoO_3 est équivalent à celui utilisé pour la synthèse des pastilles de dioxyde d'étain (cf. chapitre C.2.4.). Pour le mélange des deux composés, les poudres subissent trois étapes successives d'homogénéisation au « turbula » pendant des périodes de 5 min.

Afin d'éviter la sublimation du molybdène, le traitement thermique est fixé à 600°C pendant 40 heures comme pour l'étude avec le SnO_2 seul. Différentes proportions en masse entre SnO_2 et MoO_3 sont testées : 98/2, 95/5, 90/10, 75/25, 50/50, 34/66 (composition stoechiométrique pour obtenir la phase $\text{Sn}(\text{MoO}_4)_2$).

2.2.2. Caractérisation des compacts après traitement thermique

2.2.2.1. Caractérisation en volume

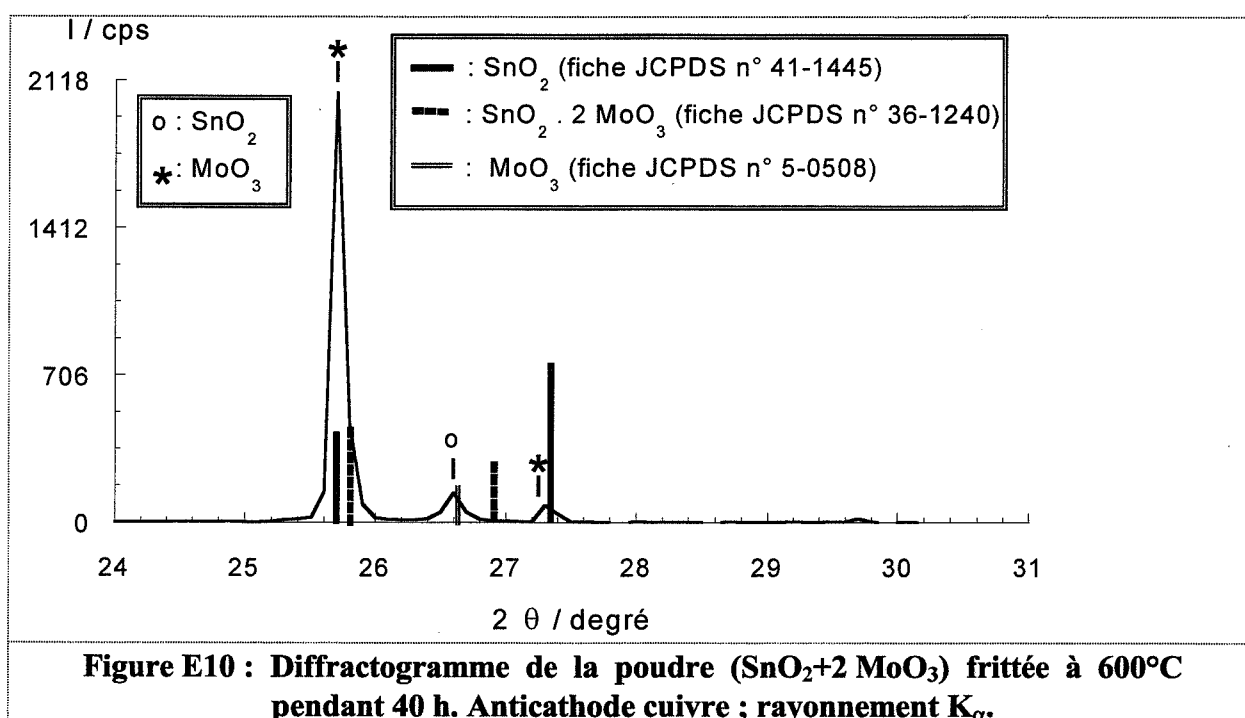
Une analyse par diffraction des rayons X a été effectuée sur trois types de poudre contenant 25 %, 50 % et 66 % de MoO_3 . Ces échantillons ont subi le même traitement que les pastilles utilisées pour les mesures de conductance (600°C pendant 40 h).

L'objectif de cette caractérisation était d'étudier, suite au traitement thermique, l'apparition de la phase $\text{Sn}(\text{MoO}_4)_2$. Les fiches JCPDS associées à cette phase et à MoO_3 montrent cependant que les pics sont très proches d'une structure à l'autre. La détection de cette nouvelle phase s'avère donc relativement difficile.

☛ Fiche JCPDS $\text{Sn}(\text{MoO}_4)_2$: 36-1240

☛ Fiche JCPDS MoO_3 : 05-508

Seule la présence d'un pic relativement isolé de la phase $\text{Sn}(\text{MoO}_4)_2$, pour $2\theta = 26,9^\circ$ ($\lambda = 0,15405 \text{ nm}$), permet de préciser s'il y a formation de cette nouvelle espèce. La figure E10 représente un agrandissement du diffractogramme autour de ce pic pour la poudre contenant 66 % de MoO_3 .



L'absence du pic à $26,9^\circ$ semble montrer que la phase $\text{Sn}(\text{MoO}_4)_2$ n'a pas été synthétisée lors du traitement thermique. Des résultats similaires sont mis en évidence pour les poudres avec 25 % et 50 % de MoO_3 .

Concernant les diffractogrammes de ces différentes poudres, la totalité des pics correspond aux phases cassitérite de SnO_2 et orthorhombique de MoO_3 . Cependant, en ce qui concerne les pics relatifs à l'oxyde de molybdène, une différence d'intensité relative entre les valeurs expérimentales et les valeurs issues de la fiche JCPDS, comparable à celle observée lors de l'étude de MoO_3 seul (paragraphe II.2.1.1), est mise en évidence. Cette différence peut s'interpréter, comme dans l'étude de l'oxyde de molybdène seul, par un phénomène d'orientation préférentielle.

Cette étude a permis de montrer que, dans nos conditions de traitement thermique, le mélange par voie solide de poudres de dioxyde d'étain et de trioxyde de molybdène ne permet pas de synthétiser la phase $\text{Sn}(\text{MoO}_4)_2$ mise en évidence dans la bibliographie. De plus, aucun décalage de raies de SnO_2 ou de MoO_3 n'ajoute des arguments en faveur de la présence d'une solution solide.

2.2.2.2. Caractérisation de la surface des pastilles

La mesure de la surface spécifique des pastilles après traitement thermique donne des valeurs de $4,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour SnO_2 et $9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour $\text{SnO}_2 + 5 \% \text{ MoO}_3$.

L'analyse des couleurs des pastilles est une méthode simple de caractérisation de la surface. A l'œil, la couleur est bleue-verte pour les compositions allant de 2 % à 25 % en MoO_3 . Pour les pastilles avec des pourcentages supérieurs (50 % et 66 %), la couleur est jaune, comme la poudre de MoO_3 d'origine (rappelons que la couleur du dioxyde d'étain est blanche).

Ce changement de couleur peut s'interpréter par un changement de valence du molybdène qui passerait de Mo^{6+} à Mo^{4+} . De plus, la double équivalence, pour Sn^{4+} et Mo^{4+} , en ce qui concerne les rayons ioniques (respectivement 71 pm et 70 pm) et les charges des ions peut faire penser à la formation d'une solution solide de molybdène, Mo^{4+} , dans la structure du dioxyde d'étain.

2.2.2.2.1. Microscopie Electronique à Balayage

L'observation de la surface des pastilles avant traitement thermique, au Microscope Electronique à Balayage, permet d'observer la répartition des grains de MoO_3 dans la matrice de SnO_2 (figures E11-12). On peut noter une bonne répartition des particules de MoO_3 .

Après traitement à 600°C pendant 40 heures sous air ambiant, les grains de MoO_3 à la surface des pastilles semblent avoir disparu (figures E13-E14). Une analyse des surfaces inférieures des pastilles, en contact pendant le traitement thermique avec une plaque d'alumine, ne met pas en évidence ces mêmes disparitions.

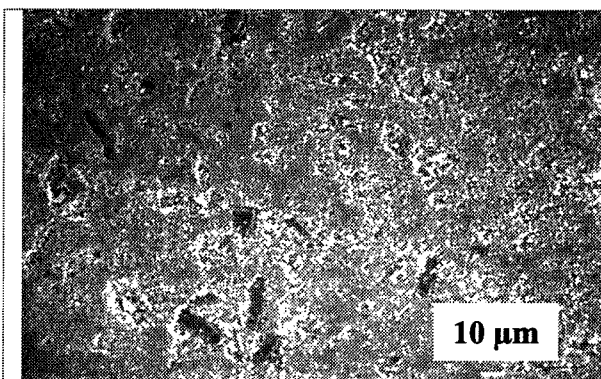


Figure E11 : Image au MEB de la surface d'une pastille crue contenant 5 % en masse de MoO₃

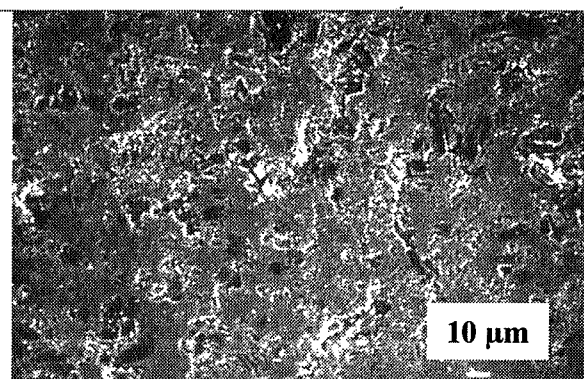


Figure E12 : Image au MEB de la surface d'une pastille crue contenant 25 % en masse de MoO₃

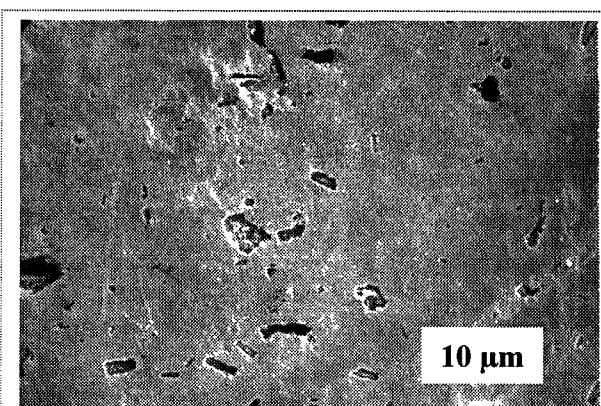


Figure E13 : Image au MEB de la surface supérieure d'une pastille contenant 10 % en masse de MoO₃ après un traitement thermique à 600°C pendant 40 h sous air

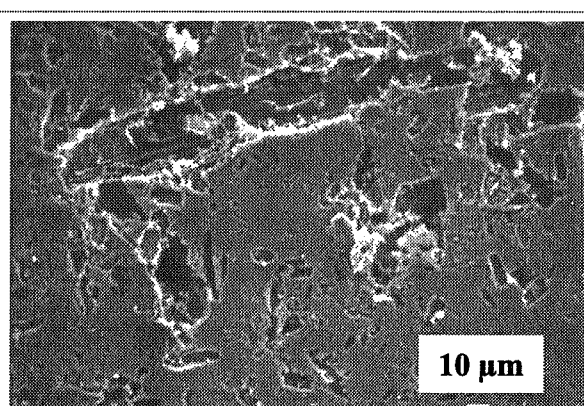


Figure E14 : Image au MEB de la surface supérieure d'une pastille contenant 25 % en masse de MoO₃ après un traitement thermique à 600°C pendant 40 h sous air

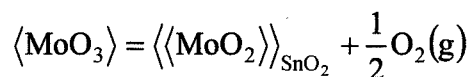
Ces résultats peuvent s'interpréter par une sublimation des grains de MoO₃ à la surface des pastilles pendant le traitement thermique sous air. De plus, la présence d'un dépôt bleu-vert à la surface des pastilles contenant des faibles pourcentages de molybdène nous fait supposer une recondensation de MoO₃ sur l'ensemble de la surface, sous une forme cristallographique différente (car MoO₃ est jaune).

Une étude par microanalyse EDS de la composition en MoO₃ le long de la section des pastilles montre que le phénomène de sublimation concerne uniquement les grains en surface. Pour le composé avec 25 % de MoO₃, il y a encore quelques grains de la surface, les plus gros, qui n'ont pas totalement été sublimés (cf. figure E14). Ce résultat est confirmé par des expériences de pesée des échantillons avant et après traitement thermique qui n'ont pas mis en évidence de variations de masse significatives.

En surface, une étude par microanalyse EDS concernant les pastilles avec 5 % et 10 % de MoO₃, ne montre aucune présence de molybdène significative.

Dans tous les cas, aucune répartition uniforme de molybdène sur l'ensemble de la surface n'est détectée. Au regard de la sensibilité de l'appareil de mesure, cela implique une concentration en molybdène inférieure au seuil de détection qui est de 1 % at.

Les analyses précédentes nous montrent donc que s'il y a sublimation-condensation de MoO₃ lors du traitement thermique suivi, éventuellement, de la formation d'une solution solide, ce phénomène est peu intense. Il peut être schématisé par la réaction-bilan :



2.2.2.2.2. Thermodésorption et DRIFTS

Comme nous l'avons vu dans l'introduction de cette partie, l'objectif d'un ajout d'oxyde de molybdène est de faire varier les propriétés des capteurs à base d'oxyde d'étain vis-à-vis des oxydes d'azote et principalement vis-à-vis du dioxyde d'azote.

L'objectif de ce paragraphe est d'étudier l'influence du molybdène sur la nature des interactions entre le dioxyde d'azote et le capteur. Pour cela, comme dans le chapitre D, des études par thermodésorption et DRIFTS sont effectuées sur des poudres ayant subi le même traitement thermique à 600°C pendant 40 h que les pastilles utilisées pour les mesures de conductance.

Seule l'adsorption de NO₂ sur la poudre composée de SnO₂ et 5 % de MoO₃ a été étudiée. Les conditions expérimentales pour les expériences de thermodésorption et infrarouge sont analogues à celles du chapitre D :

- pour l'étude infrarouge : adsorption de NO₂ 5 % vol. à 25°C, suivie d'un balayage d'air ;

- ☛ pour l'étude de thermodésorption : adsorption de NO_2 1000 ppm dans l'air à 50°C , et montée en température sous air.

Les résultats sont les suivants :

- ☛ aucun composé NO ou NO_2 ne désorbe du matériau lors de la montée en température ;
- ☛ aucun pic infrarouge caractéristique d'espèces azotées adsorbées n'est mis en évidence.

Contrairement au SnO_2 seul, l'adsorption de NO_2 sur les matériaux $\text{SnO}_2\text{-MoO}_3$ n'est donc pas associée à la formation, en grande quantité, d'espèces nitrates en surface. L'ajout de molybdène, même en faible quantité (5 % de MoO_3 en masse), modifie donc les propriétés de surface de SnO_2 vis-à-vis des oxydes d'azote.

Ces résultats rendent plus plausible l'hypothèse d'une sublimation suivie d'une recondensation de l'oxyde de molybdène sur l'ensemble de la surface du dioxyde d'étain lors du traitement thermique.

2.2.2.2.3. Mesure de l'activité catalytique

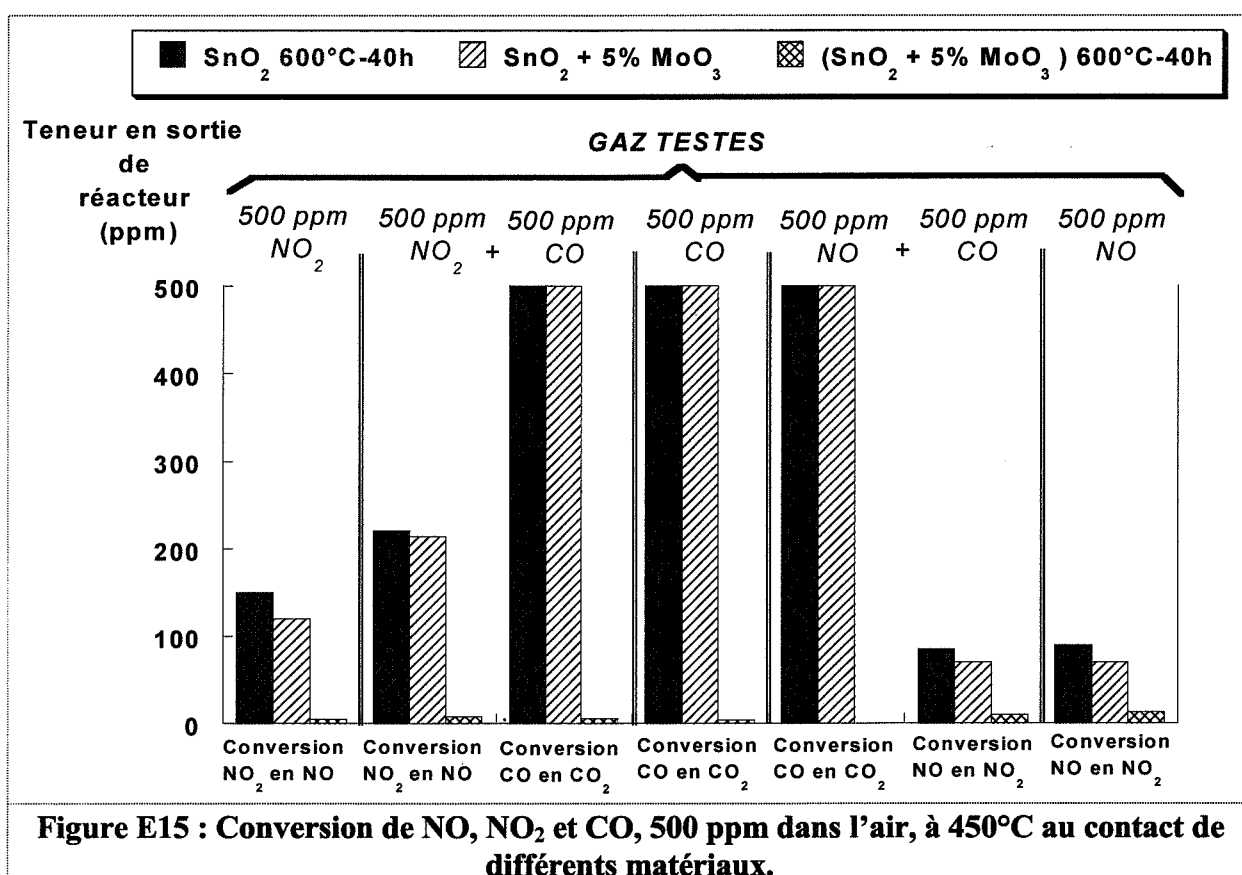
Dans le chapitre D, nous avons associé la variation de conductance du dioxyde d'étain en présence de NO_x à l'activité catalytique de ce matériau vis-à-vis de l'oxydation ou de la réduction de ces gaz. L'objectif de cette étude est d'analyser l'influence de l'oxyde de molybdène sur ces propriétés catalytiques. Afin de pouvoir vérifier les hypothèses effectuées dans la littérature (cf. chapitre E.II.1.), l'étude de la conversion du monoxyde de carbone est également effectuée.

Le montage expérimental est équivalent à celui utilisé au chapitre D.I. pour l'étude catalytique des interactions $\text{NO}_x\text{-SnO}_2$ (cf. figure D1).

Les expériences sont menées avec des échantillons de poudre de 0,5 g dispersée dans 5 g d'alumine α . L'utilisation en parallèle du spectrophotomètre U.V. et d'un analyseur

infrarouge, permet de mesurer en plus des teneurs en NO et NO₂, les teneurs en monoxyde de carbone.

La figure E15 présente les résultats de conversion à 450°C pour NO, NO₂ et CO à des teneurs de 500 ppm dans l'air.



Les résultats concernant le dioxyde d'étain seul mettent en évidence une plus grande activité catalytique de ce matériau vis-à-vis de la conversion de CO en CO₂ que vis-à-vis de la conversion des oxydes d'azote.

La comparaison entre la composition (SnO₂ + 5 % MoO₃), traitée ou non traitée, a pour objectif d'étudier l'influence du traitement thermique sur la conversion.

Les résultats de conversion de NO et de NO₂ pour le mélange SnO₂ + MoO₃ non fritté sont légèrement inférieurs à ceux obtenus avec SnO₂ pur. Sachant que MoO₃ seul n'a aucun effet catalytique, cette différence est justifiée (en supposant que les deux oxydes ont les mêmes

comportements en associations et seuls). On se trouve en effet avec une masse de catalyseur inférieure dans le mélange $\text{SnO}_2 + 5\% \text{MoO}_3$ que pour SnO_2 seul (0,475 g de SnO_2 contre 0,5 g).

Pour la conversion du monoxyde de carbone, les 0,475 g de SnO_2 suffisent encore à obtenir 100 % de CO_2 en sortie de réacteur.

A l'opposé, les valeurs de conversion concernant la poudre frittée $\text{SnO}_2 + 5\% \text{MoO}_3$ sont fortement différentes. En effet, que ce soit pour les conversions des oxydes d'azote ou du monoxyde de carbone, le frittage de la poudre a pour conséquence de faire chuter fortement les valeurs.

Cette évolution ne peut se justifier seulement par un changement de la surface spécifique de la poudre lors du traitement thermique puisque des mesures effectuées sur les pastilles utilisées en conductance ont mis en évidence des valeurs de $8,8 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour la poudre crue $\text{SnO}_2 + 5\% \text{MoO}_3$ et de $9 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ après traitement thermique. La variation de surface spécifique est donc faible.

Cette évolution de l'activité catalytique entre la poudre traitée et celle non traitée confirme l'hypothèse d'une sublimation de l'oxyde de molybdène suivie d'une recondensation sur l'ensemble de la surface pour former éventuellement une solution solide. Cette opération aurait pour effet d'annuler l'activité catalytique de SnO_2 vis-à-vis des oxydes d'azote et du monoxyde de carbone, car les grains d'oxyde SnO_2 seraient en grande partie recouverts par MoO_3 (ou une solution solide contenant du molybdène).

D'autre part, les résultats expérimentaux, concernant le monoxyde de carbone, sont en opposition avec l'hypothèse issue de la littérature suivant laquelle l'augmentation de la sensibilité au CO, par ajout de molybdène à SnO_2 , est justifiée par une amélioration de l'activité catalytique du capteur vis-à-vis de ce gaz (cf. chapitre C.II.1.).

Notons enfin que la chute d'activité catalytique de SnO_2 , par ajout de MoO_3 , correspond à l'absence de l'adsorption de nitrate en grande quantité à la surface du matériau (cf. analyse de l'adsorption de NO_2 par thermodésorption et DRIFTS au paragraphe précédent). Ce résultat

confirme ceux du chapitre D, mettant en évidence le rôle des nitrates comme espèce active dans le mécanisme catalytique de conversion des oxydes d'azote.

2.3. Mesures de conductance en présence de CO, NO et NO₂

Au cours du chapitre C, nous avons montré l'effet antagoniste de CO et de NO₂ sur la conductance des capteurs à base de SnO₂. L'ajout de MoO₃ a pour objectif d'atténuer cet effet qui rend difficile l'utilisation des capteurs lorsque ces deux gaz sont présents simultanément.

L'étude expérimentale de l'influence du pourcentage d'oxyde de molybdène sur la variation de conductance sous CO, NO, NO₂ et CO + NO_x est donc effectuée.

Les études sont réalisées à 450°C avec le même appareillage et dans les mêmes conditions de débit et de pressions que lors des études de SnO₂ au chapitre C.

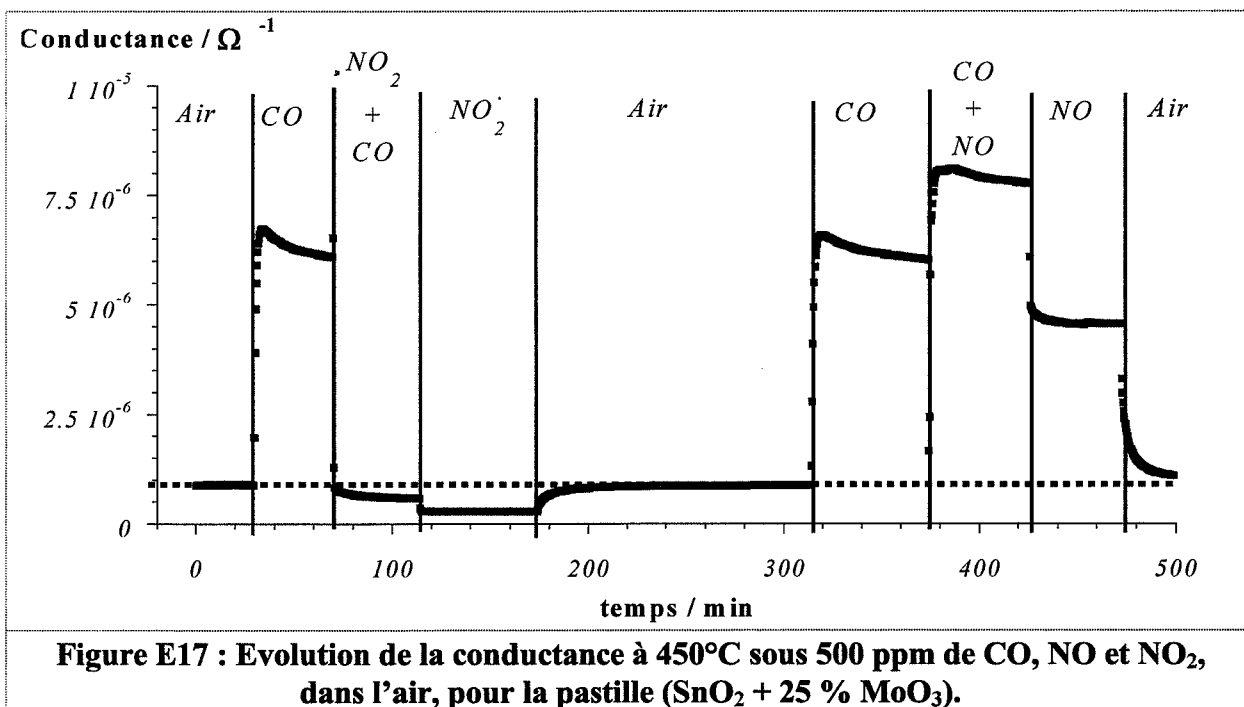
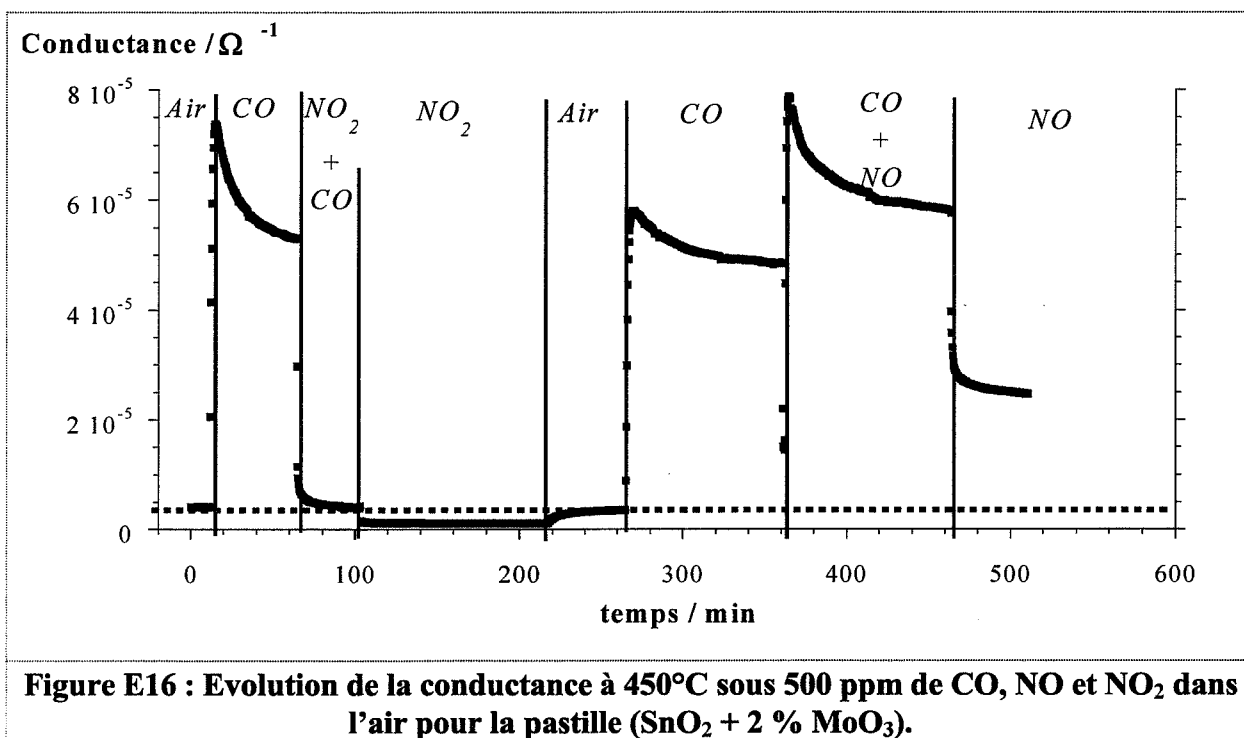
Seules les expériences de variation de conductance pour les pastilles contenant 2 % et 25 % de MoO₃ sont présentées figures E16 et E17. Les figures E18 et E19 montrent respectivement l'influence du pourcentage de MoO₃ sur la conductance sous air à 450°C et l'influence sur la sensibilité relative.

Les résultats figure E18 montrent une diminution importante de la conductance sous air même avec de faibles pourcentages de MoO₃ dans les pastilles. Cette évolution peut s'expliquer par un rôle isolant de la couche d'oxyde de molybdène aux joints de grains issue de l'opération de sublimation-condensation lors du traitement thermique.

Le sens des variations de conductance sous CO, NO et NO₂ est équivalent à celui rencontré pour le SnO₂ : augmentation de conductance pour les gaz réducteurs (CO, NO) et diminution pour les gaz oxydants (NO₂).

La figure E19 met en évidence une forte augmentation des valeurs de sensibilité au monoxyde de carbone avec un optimum pour la pastille contenant 2 % de MoO₃.

De même, alors que le SnO_2 seul présente une faible réponse vis-à-vis du monoxyde d'azote, l'ajout d'oxyde de molybdène permet d'augmenter fortement la sensibilité à ce gaz.



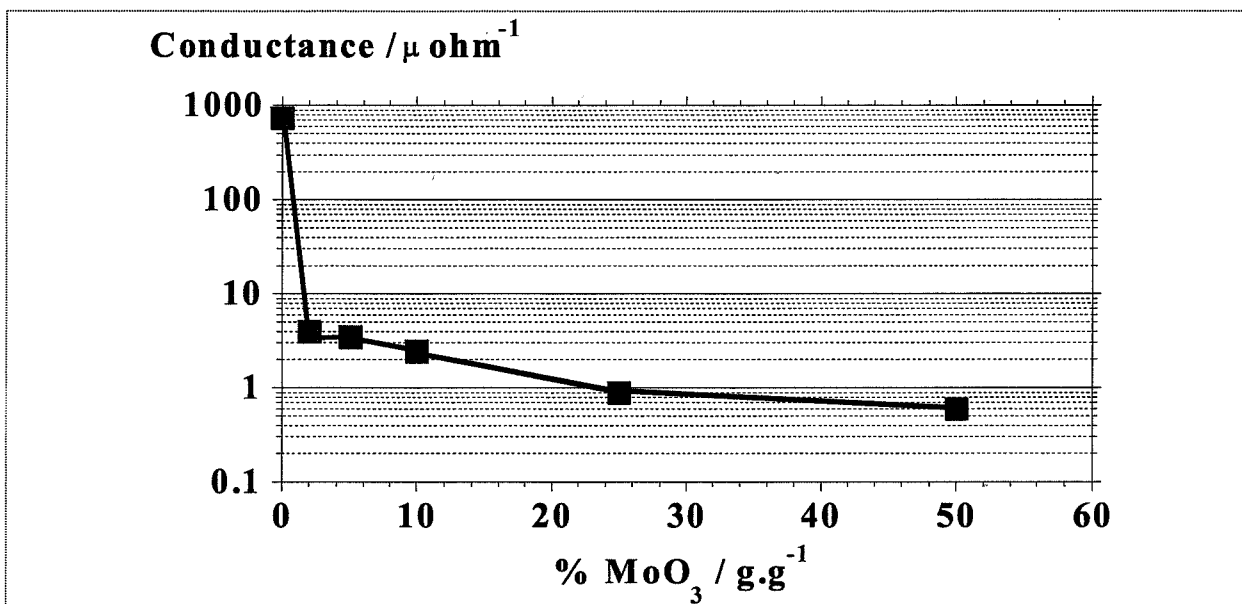


Figure E18 : Influence du pourcentage de MoO₃ sur la conductance sous air à 450°C.

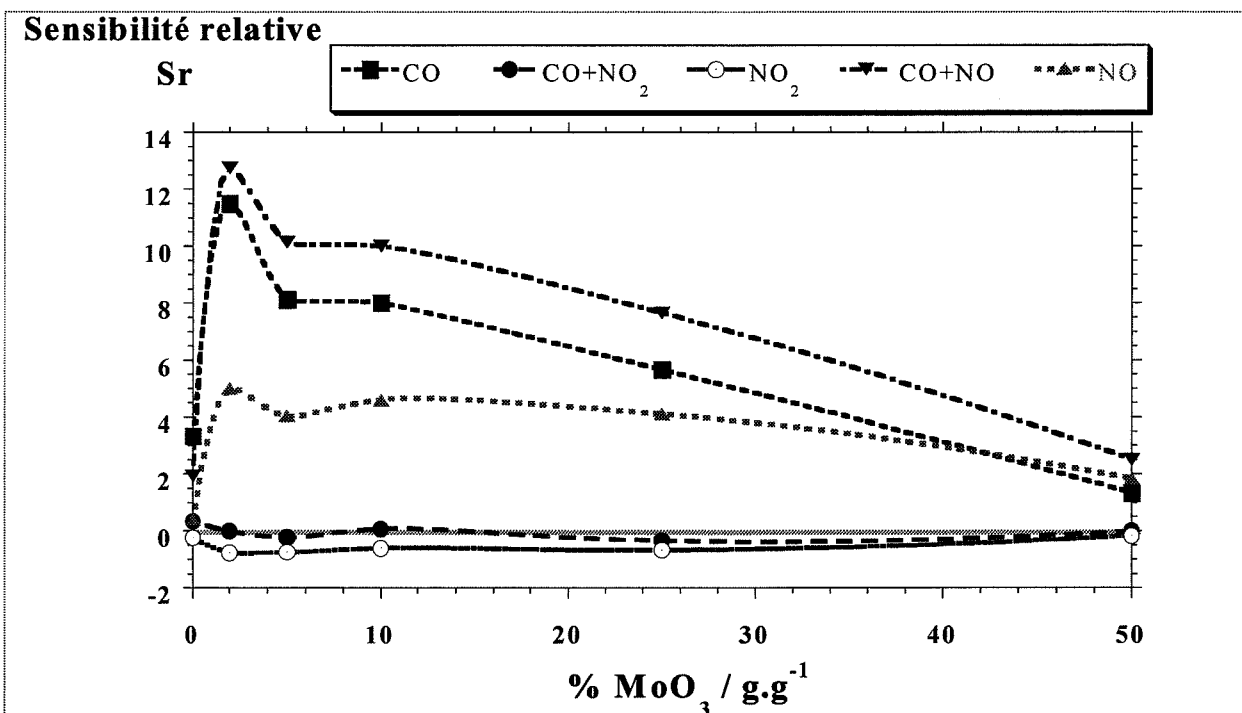


Figure E19 : Influence du pourcentage de MoO₃ sur la sensibilité relative à 450°C pour 500 ppm de CO, NO et NO₂ dans l'air.

L'ajout de MoO₃ permet donc d'améliorer fortement la sensibilité aux gaz CO et NO à 450°C, par contre il ne résout pas les problèmes de sélectivité du capteur :

- pour un mélange CO et NO₂, la réponse en conductance est pratiquement nulle quelque soit le pourcentage de MoO₃ ;

- même entre deux gaz réducteurs, le CO et le NO, il n'y a pas sélectivité du capteur pour un gaz vis-à-vis de l'autre.

L'ajout d'oxyde de molybdène influe également sur le temps de réponse de la pastille qui semble diminuer en fonction du pourcentage de MoO₃ (cf. figures E16 et E17).

Compte-tenu de la forte diminution de la conductance après ajout de MoO₃, on peut supposer que les phénomènes à l'origine de la variation de conductance sont différents entre SnO₂ seul et SnO₂ - MoO₃. Pour ces derniers composés, la variation de conductance pourrait être simplement due à des phénomènes d'oxydoréduction des gaz à la surface des électrodes. Cela expliquerait la diminution du temps de réponse par rapport au SnO₂ seul pour lequel des effets de concentration de défauts ponctuels en volume peuvent intervenir.

Un optimum de sensibilité au CO est mis en évidence pour 2 % de MoO₃. Afin de vérifier si une valeur encore plus élevée peut être observée aux plus faibles pourcentages en oxyde de molybdène, nous avons entrepris l'étude présentée au paragraphe suivant.

3. Elaboration par imprégnation du dioxyde d'étain avec du molybdate d'ammonium

3.1. Mode opératoire

Pour des raisons d'homogénéité de composition de la pastille, l'étude de l'influence du pourcentage pour des valeurs inférieures à 2 % de MoO₃ n'est plus effectuée par mélange de poudres mais par imprégnation de molybdate d'ammonium.

Ce produit, de formule (NH₄)₂MoO₄, 4 H₂O, provient de la société Sigma (réf. A-7302). Il se présente sous forme solide soluble dans l'eau.

La technique utilisée pour l'imprégnation consiste à dissoudre la quantité de molybdène voulue dans une quantité d'eau ultra pure équivalente au volume de rétention accepté par le dioxyde d'étain. Ce volume est ensuite intégré à la poudre de SnO₂ en goutte-à-goutte et l'ensemble est homogénéisé à l'aide d'une spatule.

Après séchage à l'étuve à 120°C, le produit est broyé au mortier, tamisé à 200 µm et comprimé selon la procédure décrite au chapitre C, paragraphe I.2.4.

La détermination du taux de rétention pour le dioxyde d'étain nous donne une valeur de 0,3 mL d'eau par gramme de poudre.

Cependant, le molybdate d'ammonium est un acide faible. La mise en solution de ce produit a donc pour conséquence de diminuer le pH de l'eau pure et de faire varier légèrement le volume de rétention de la poudre.

Afin d'obtenir la bonne quantité de molybdène déposée, il faut donc faire varier simultanément le volume de rétention et la concentration en mol.L⁻¹ de molybdate d'ammonium dans ce volume. Les résultats sont les suivants :

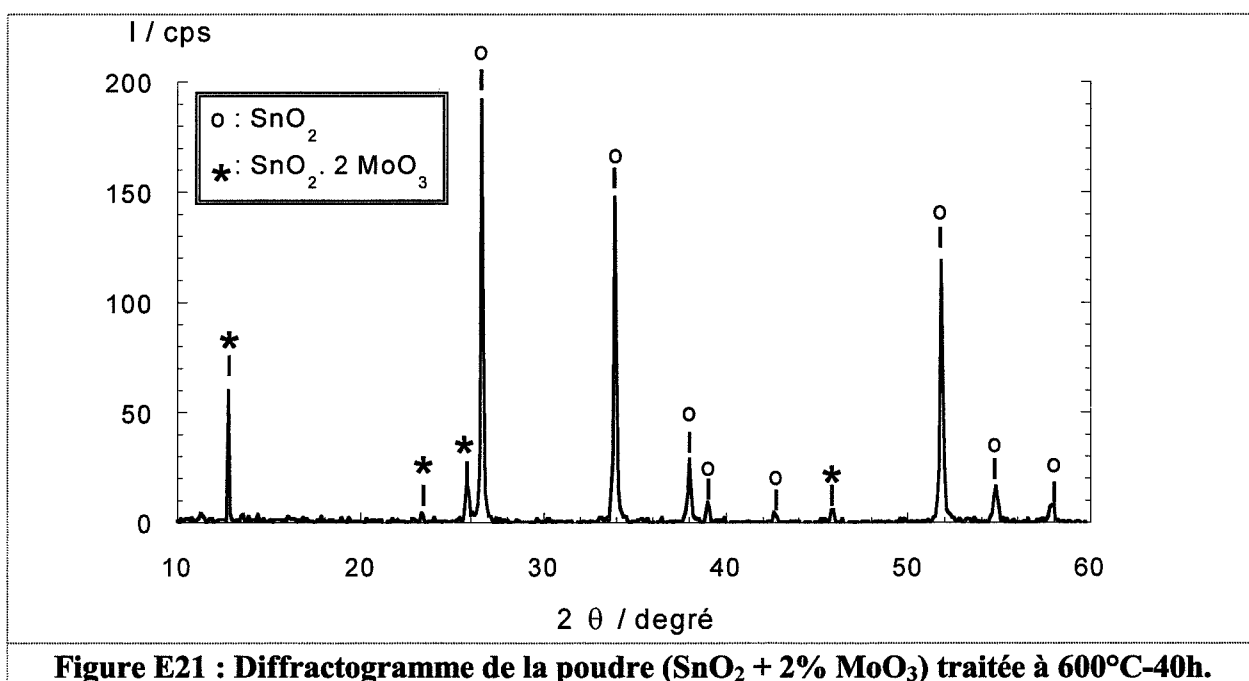
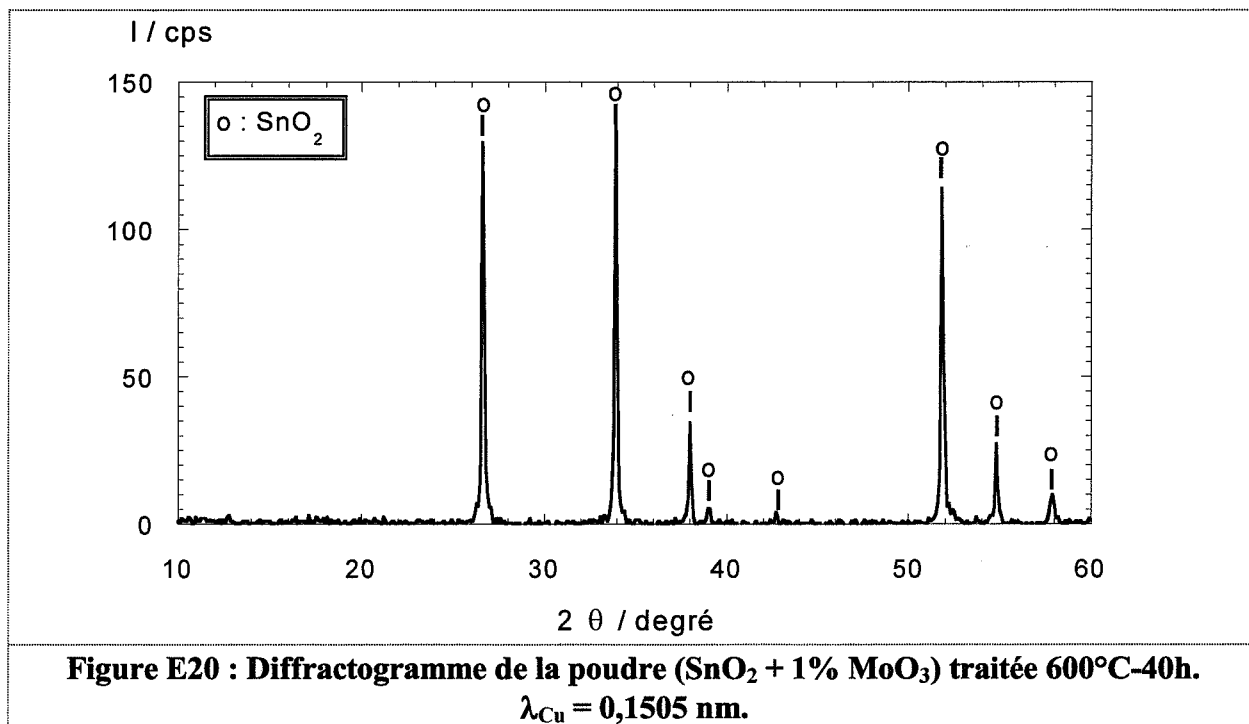
- ☛ pour 0,1% de MoO₃ en masse dans le composé SnO₂-MoO₃, l'imprégnation s'effectue avec 0,22 mL par gramme de SnO₂ d'une solution contenant 5,6 g.L⁻¹ de molybdate d'ammonium solide (le produit commercial contient 84 % en masse de ce composé) ;
- ☛ pour 0,5 % de MoO₃ : 0,24 mL par gramme de SnO₂ d'une solution contenant 51,1 g.L⁻¹ de molybdate d'ammonium solide ;
- ☛ pour 1 % de MoO₃ : 0,24 mL par gramme de SnO₂ d'une solution contenant 102 g.L⁻¹ de molybdate d'ammonium solide.

Le mode d'élaboration des pastilles à partir de la poudre imprégnée est analogue à celui décrit au chapitre C (frittage à 600°C pendant 40 h, dépôt d'électrodes d'or de 6000 Å d'épaisseur).

3.2. Caractérisation des compacts après traitement thermique

Au niveau de la couleur, on retrouve la coloration bleu-vert décrite précédemment pour les pastilles issues d'un mélange de SnO₂ et MoO₃ en poudre.

Une analyse par diffraction des rayons X a été effectuée sur des poudres contenant 1 % et 2 % de MoO₃. Ces échantillons ont subi le même traitement à 600°C pendant 40 h que les pastilles utilisées pour les mesures de conductance. Les résultats sont présentés figure E20-22.



Tous les pics du diffractogramme de la poudre contenant un pourcentage de molybdène équivalent à 1% d'oxyde de molybdène (figure E20) correspondent à la phase SnO₂. Bien que,

avec des concentrations de 1-2 % en molybdène, nous sommes à la limite de détection de l'appareil, on peut supposer que l'absence de composé à base de molybdène peut s'interpréter par une insertion de ce composé, lors du traitement thermique, dans le réseau cristallin du dioxyde d'étain afin de former une solution solide. Comme pour l'étude avec MoO₃ en poudre (paragraphe 2), la coloration bleu-vert des échantillons permet de supposer le passage de Mo⁶⁺ à Mo⁴⁺.

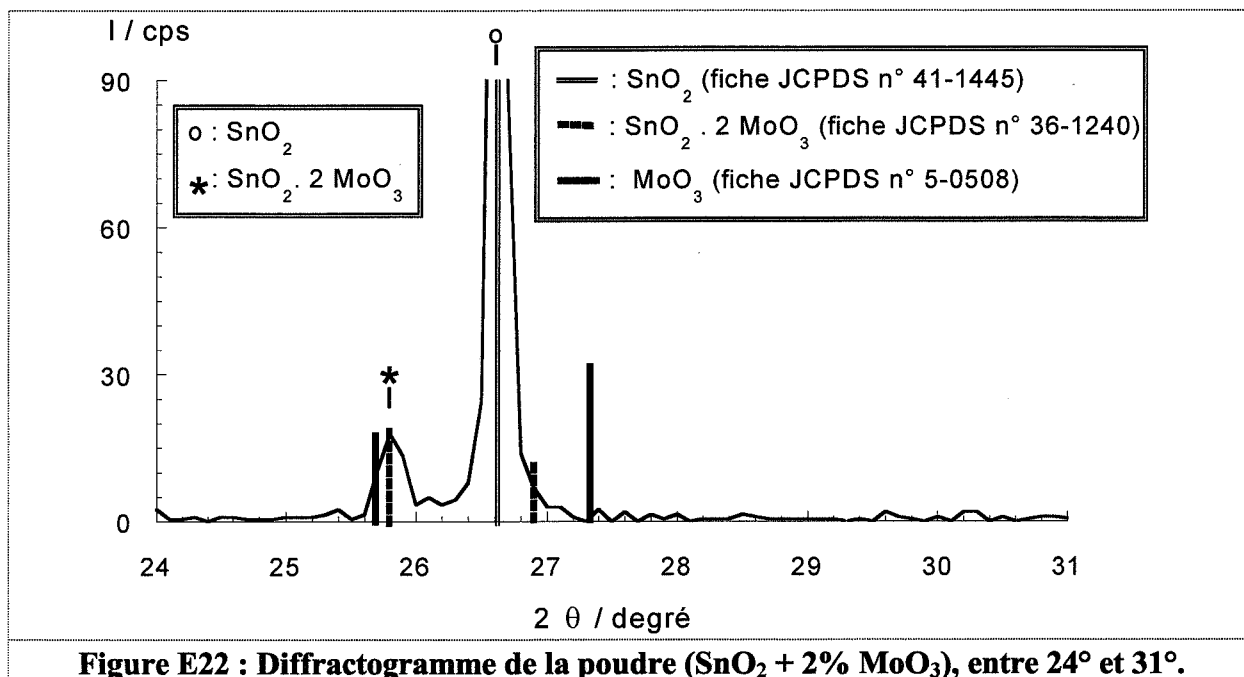


Figure E22 : Diffractogramme de la poudre (SnO₂ + 2% MoO₃), entre 24° et 31°.

Cependant, aucun décalage de raies du dioxyde d'étain n'a pu être mis en évidence pour appuyer l'hypothèse de la formation d'une solution solide.

Par contre, de nouveaux pics apparaissent sur le diffractogramme de la poudre contenant à l'origine un pourcentage de MoO₃ égal à 2 % en masse (figure E21). Bien que tous ces nouveaux pics puissent être attribués à la phase MoO₃, il semble qu'ils ne puissent être associés à cette phase. En effet :

- ☛ le pic le plus intense de l'oxyde de molybdène ($2\theta = 27,3^\circ$) n'apparaît pas sur le diffractogramme (cf. figure E22) ;
- ☛ globalement, les intensités relatives des différents pics de la phase MoO₃ ne sont pas respectées. Ce résultat pouvait s'interpréter dans l'étude précédente (synthèse par

mélanges de poudres) par un phénomène d'orientation préférentielle des plaquettes d'oxyde de molybdène. Cependant, dans notre cas, les échantillons sont synthétisés par imprégnation d'une solution de molybdate d'ammonium sur de la poudre de dioxyde d'étain ; la formation de cristaux anisotropes de MoO_3 est donc improbable.

Les essais d'indexation avec la phase $\text{Sn}(\text{MoO}_4)_2$ s'avèrent être bien meilleurs. Les intensités relatives, ainsi que le positionnement des raies, sont en effet adéquats.

De ces résultats, on peut donc supposer que, pour des concentrations en MoO_3 inférieures à une valeur X, comprise entre 1% et 2% de MoO_3 , le molybdène entre en solution solide dans l'édifice cristallin du dioxyde d'étain sous la forme Mo^{4+} .

Pour des concentrations supérieures à X, la solution solide est saturée et il y a alors formation de la phase $\text{Sn}(\text{MoO}_4)_2$. Par ailleurs, les pics principaux de cette phase devraient apparaître (figure E20) si cette phase était présente dans le mélange à 1 % MoO_3 . Ainsi, vers $2\theta = 12^\circ$, un pic d'intensité 25 cps devrait être observé. Ceci renforce la probabilité de la formation d'une solution solide pour 1 % de MoO_3 .

Ces résultats montrent que, suivant le procédé d'élaboration (mélange de poudre ou imprégnation), on peut ou non faire apparaître la nouvelle phase. On retrouve ainsi les résultats issus de la bibliographie (cf. paragraphe II 1) où Safonov *et al.* par synthèse solide-solide n'ont pas pu caractériser cette phase à température ambiante alors que Buiten y est parvenu en faisant réagir du SnCl_4 dans un flux gazeux d'oxygène sur de la poudre de MoO_3 .

3.3. Mesures de conductance en présence de CO, NO et NO₂ à 450°C

Le mode opératoire et l'appareillage pour les mesures de conductance sont équivalents à ceux adoptés lors des expériences du paragraphe II.2.3. de ce chapitre. Les résultats sont représentés figures E23 à E25. Seules les variations de conductance pour le composé $\text{SnO}_2 + 1\% \text{MoO}_3$ sont mentionnées figure E23.

Ces résultats nous montrent que l'intérêt de ces nouvelles expériences apparaît nettement puisque la sensibilité au monoxyde de carbone continue à augmenter par rapport aux études du paragraphe II.2.3. (cf. figure E19). On trouve ainsi un nouvel optimum de sensibilité pour le monoxyde de carbone pour la pastille contenant 1 % en masse de trioxyde de molybdène.

A l'opposé, en ce qui concerne le monoxyde d'azote, la diminution du pourcentage d'ajout ne permet pas d'améliorer la sensibilité à ce gaz.

D'autre part, les problèmes de sélectivité entre CO et NO₂ et entre CO et NO ne sont pas résolus.

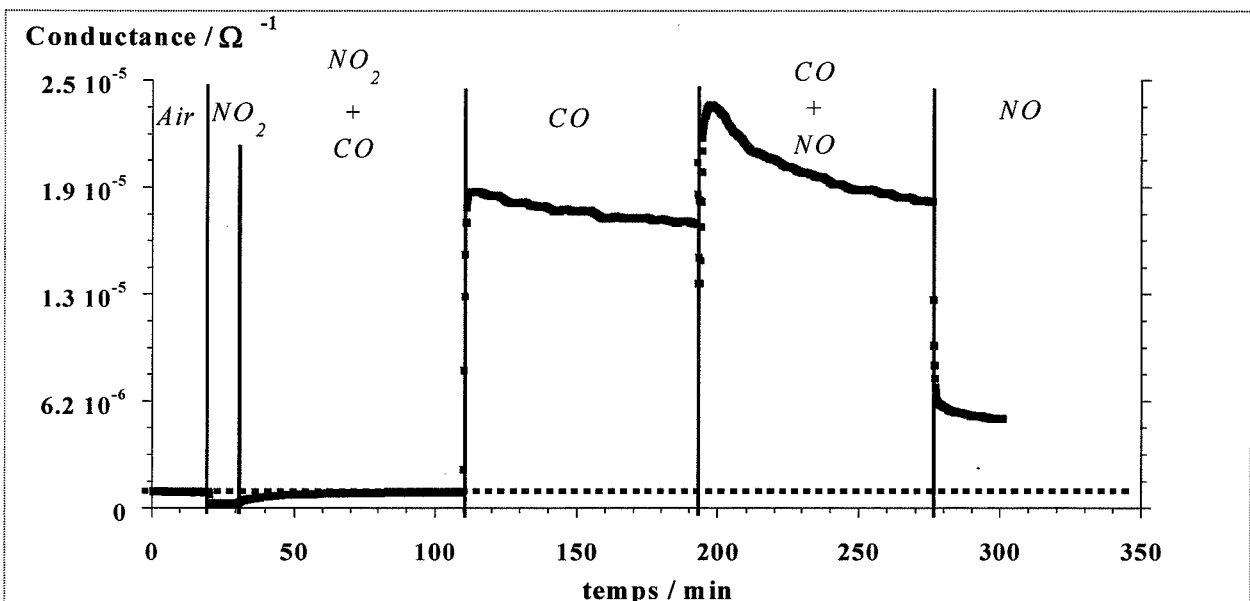


Figure E23 : Evolution de la conductance à 450°C sous 500 ppm de CO, NO et NO₂ dans l'air pour la pastille SnO₂ + 1 % MoO₃.

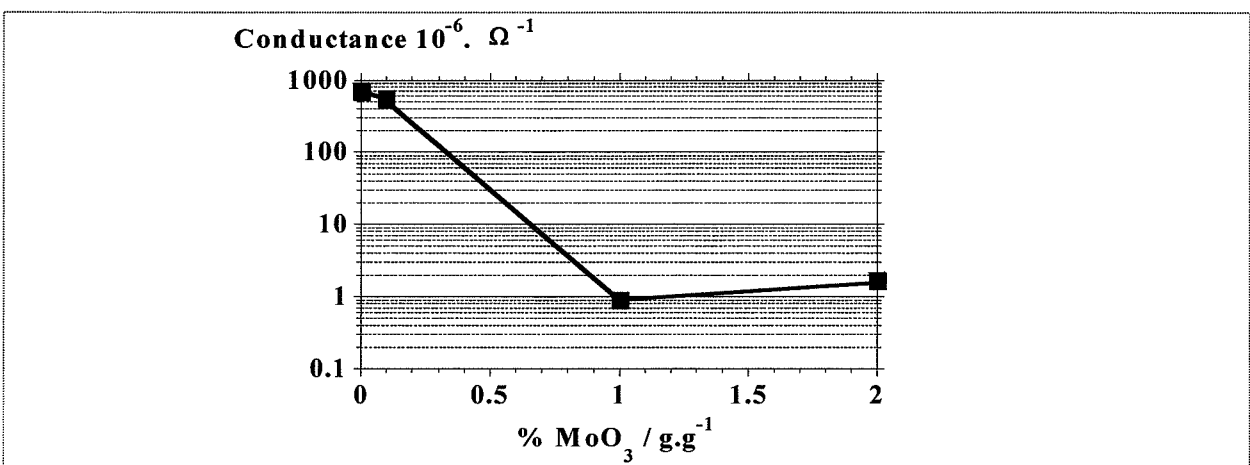
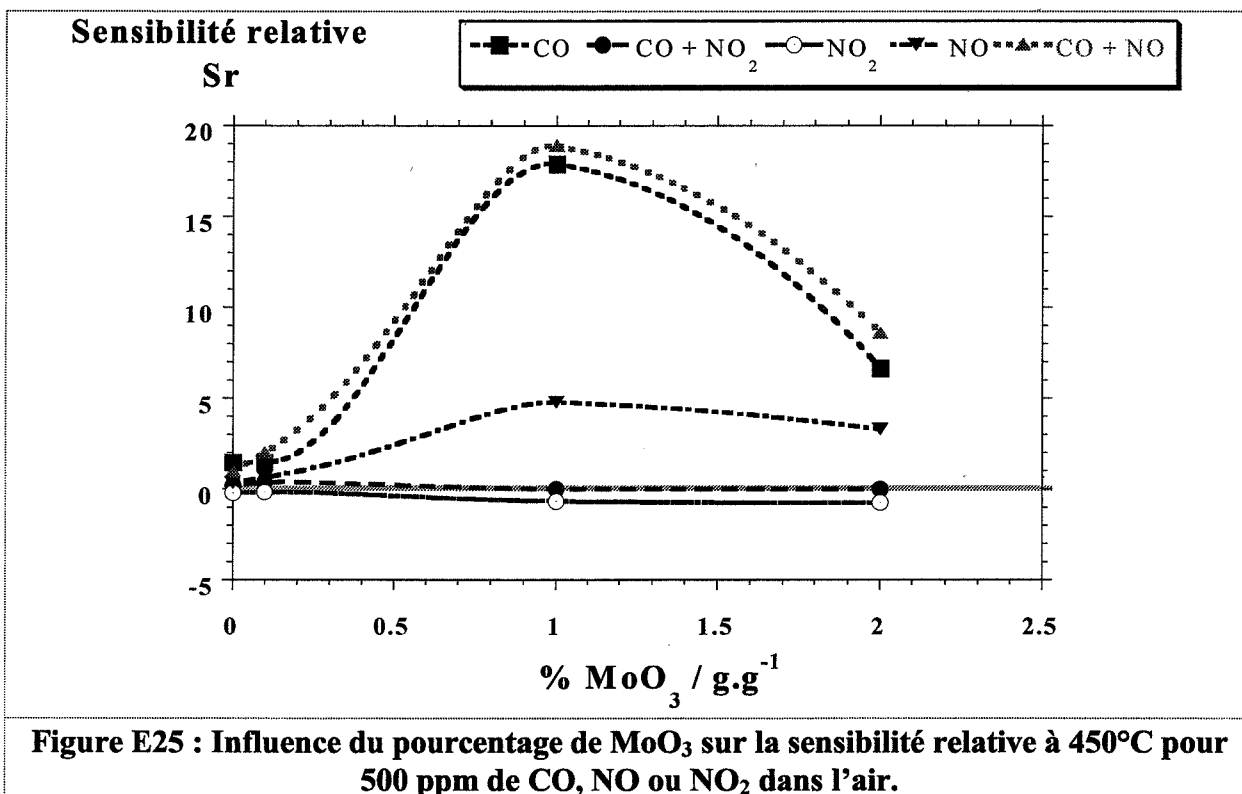


Figure E24 : Influence du pourcentage de MoO₃ sur la conductance sous air à 450°C.



Enfin, comme il avait été montré dans l'étude précédente, la conductance chute brusquement avec un ajout de MoO₃. Dans la partie précédente, où MoO₃ était incorporé sous forme de poudre (cf. paragraphe II.2.3.), cette chute rapide de conductance pouvait s'interpréter par la possible apparition de fissures due à la différence de taille entre les grains de MoO₃ et de SnO₂. La similitude des résultats obtenus par imprégnation rend moins plausible cette interprétation, et renforce l'hypothèse de la présence en surface d'une couche isolante en présence de molybdène.

3.4. Evolution de la conductance sous monoxyde de carbone en fonction de la température pour SnO₂ et (SnO₂+1% MoO₃)

Les études précédentes ont mis en évidence une sensibilité optimale, à 450°C, au monoxyde de carbone pour la composition SnO₂+1% MoO₃. L'objectif de cette étude est de vérifier si, en faisant varier la température d'utilisation de ce composé, la sensibilité au CO pouvait encore être améliorée. La comparaison par rapport à un composé SnO₂ pur est également effectuée.

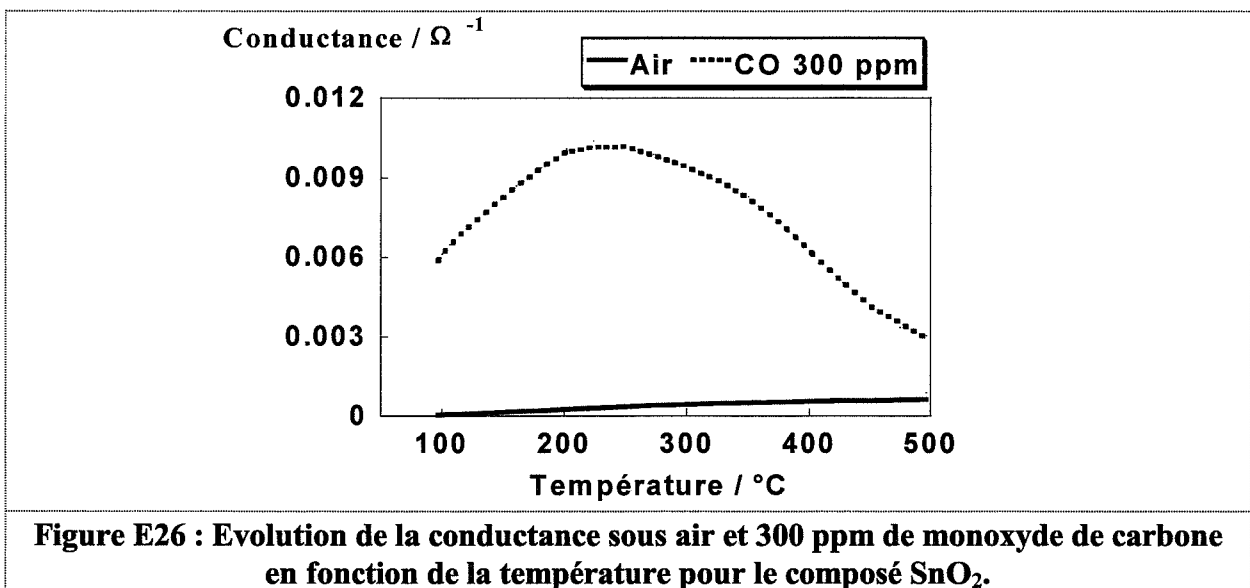
Pour cette étude en fonction de la température, l'appareillage, présenté au chapitre A.I.2.3, est utilisé. Cette appareillage permet d'étudier dans la même enceinte à la fois deux échantillons. Les deux échantillons, SnO_2 et $\text{SnO}_2+1\% \text{ MoO}_3$, sont les mêmes que ceux testés dans l'étude précédente à 450°C . Pour le composé avec l'oxyde de molybdène, la résistance de mesure est de 10 000 ohms, et pour celui avec uniquement le dioxyde d'étain, elle est de 100 ohms.

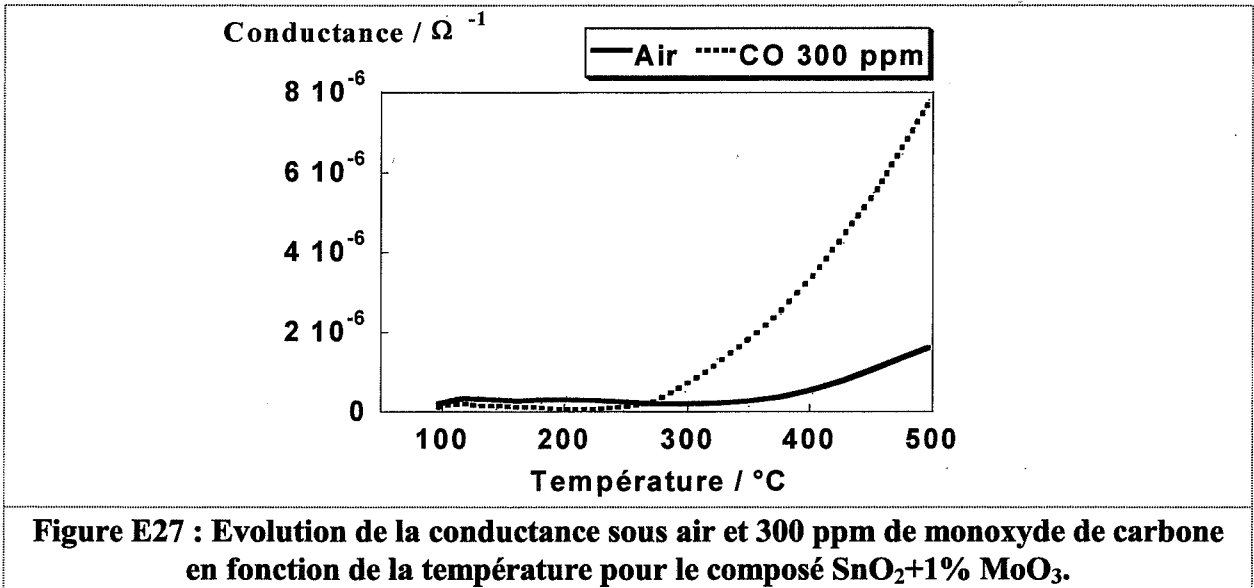
La tension d'alimentation est de 2 Volts et le débit est de 3 L.h^{-1} .

Au niveau de la procédure opératoire, les échantillons sont maintenus à 500°C sous atmosphère contrôlée (air ou CO) pendant 60 min, puis est programmée une descente en température pendant 30 min au cours de laquelle l'acquisition des courbes est effectuée. L'acquisition des courbes en descente de température permet d'obtenir une bonne reproductibilité des expériences.

Les résultats sont présentés figures E26 et E27.

On retrouve sur les résultats avec le dioxyde d'étain (figure E26) des variations de conductance caractéristiques de ce matériau (cf. chapitre A, figure A4) avec un optimum de sensibilité aux alentours de 250°C pour le monoxyde de carbone.





Les résultats pour la composition SnO₂+1% MoO₃ montrent que la sensibilité diminue lorsque la température décroît. La comparaison de ces résultats montre que, avec cette technique de mesure, le composé contenant l'oxyde de molybdène donne des résultats de sensibilités absolue et relative inférieures aux résultats avec le dioxyde d'étain seul. Ceci quelle que soit la température.

Ces données sont opposées à celles trouvées en utilisant le banc de mesure présenté figure C2.

La différence entre ces deux montages réside dans le mode de chauffage. Dans un cas, l'échantillon est chauffé de façon homogène alors que dans l'autre configuration, l'échantillon est chauffé par l'intermédiaire d'une plaque chauffante.

Ces résultats montrent que le mode de chauffage influe fortement sur la sensibilité du matériau.

En conclusion de ces essais en température, on peut dire que, dans le cas d'un chauffage de l'échantillon par l'intermédiaire d'une plaque chauffante, le molybdène ne permet pas d'améliorer la sensibilité au monoxyde de carbone.

4. Conclusion

Dans le cas d'un chauffage homogène de l'échantillon, l'ajout d'oxyde de molybdène permet d'améliorer fortement la sensibilité à 450°C au monoxyde de carbone et au monoxyde d'azote de capteurs à base de dioxyde d'étain. Il ne résout cependant pas les problèmes de sélectivité entre CO et les NO_x, et notamment le problème lié à l'annulation de la réponse pour les mélanges CO-NO₂.

La phase Sn(MoO₄)₂ décrite dans la littérature n'a pu être synthétisée par mélange de poudre. Par contre, elle est apparue en utilisant un procédé de synthèse différent du précédent par imprégnation de la poudre de SnO₂ avec un sel de molybdène, puis frittage.

Pour les faibles pourcentages en molybdène (inférieurs à 1 % en masse de MoO₃), que ce soit pour le procédé de synthèse par mélange de poudre ou par imprégnation, la formation d'une solution solide à la surface des grains de SnO₂ est supposée mais n'a pu être caractérisée clairement.

Cette nouvelle phase en surface, probablement isolante, serait à l'origine de l'annulation de l'activité catalytique de SnO₂ vis-à-vis de la conversion des NO_x et de CO, ainsi que de la forte chute de conductance sous air des pastilles contenant du molybdène.

L'étude de la variation de conductance sous CO à 450°C met en évidence un optimum de sensibilité pour la concentration de 1 % en oxyde de molybdène.

Le mode de chauffage influe fortement sur la sensibilité relative et absolue.

III. Réalisation d'un capteur de mesure NO_x totaux

1. Objectif

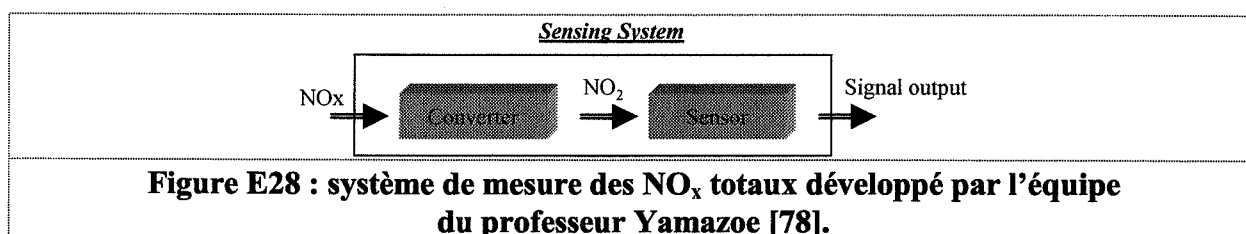
En 1998, l'équipe du professeur Yamazoe a mis au point un capteur NO_x total [78]. Le principe consiste à utiliser un capteur sensible au dioxyde d'azote avec en amont un

convertisseur qui transforme l'ensemble des NO_x en ce composé (figure E28). Ces chercheurs obtiennent ainsi un détecteur capable de mesurer la teneur en NO_x total même dans les environnements où il y a plusieurs types d'oxydes azotés. Lorsque l'on connaît le problème des vitesses de conversion des NO_x (cf. chapitre B.II.), le développement de ce capteur apparaît donc comme judicieux. Il peut trouver de nombreuses applications pour les mesures des teneurs en oxydes d'azote dans les conditions où le rapport entre NO et NO_2 dépend fortement du lieu de l'analyse (mesure dans l'atmosphère, dans les pots d'échappement, ...).

Les études de la partie II de ce chapitre ont montré qu'un ajout de MoO_3 avec SnO_2 permettait d'obtenir des capteurs sensibles au monoxyde d'azote. Par analogie avec l'approche de l'équipe du professeur Yamazoe, nous nous proposons de développer un capteur NO_x total en utilisant ces capteurs $\text{SnO}_2\text{-MoO}_3$ avec, en amont, non pas un convertisseur des NO_x en NO_2 , mais un convertisseur des oxydes d'azote en monoxyde d'azote.

Cette étude comporte deux parties :

- le développement d'un convertisseur,
- l'utilisation d'une pastille $\text{SnO}_2\text{-MoO}_3$ pour élaborer un capteur miniature.



2. Elaboration d'un système de conversion

2.1. Evaluation des capacités de conversion

Cette mise au point du système de conversion se base sur deux observations :

- la poudre de SnO_2 , utilisée pour effectuer les capteurs, catalyse la conversion de NO_2 en NO . Le taux de conversion maximum est fonction de l'équilibre thermodynamique entre

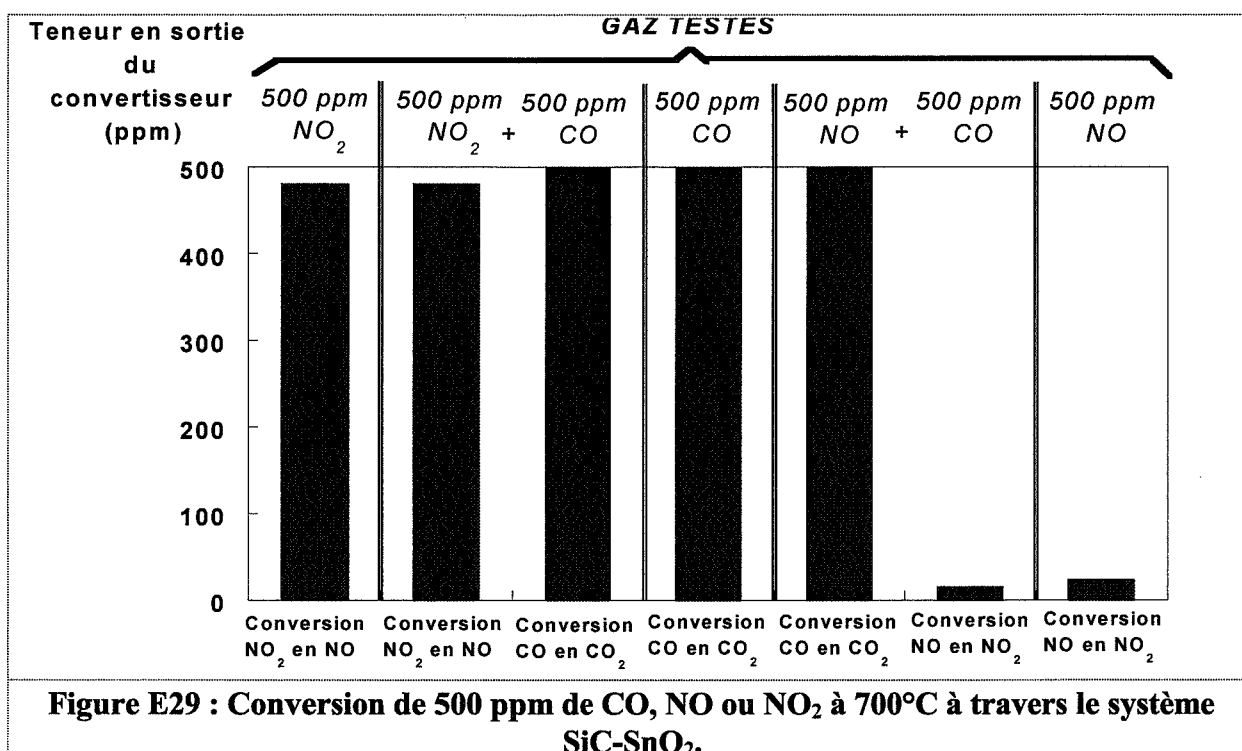
ces deux gaz et donc de la température (cf. figure B2, chapitre B). A 700°C, dans l'air, l'équilibre est ainsi de 90 % de NO et 10 % de NO₂ ;

- l'utilisation de cette poudre de SnO₂ comme catalyseur, mélangée avec des particules de carbure de silicium, de gros diamètre ($\varnothing \approx 120 \mu\text{m}$) afin de faciliter la percolation du gaz à travers le lit de poudre, devrait permettre d'obtenir un convertisseur performant.

Pour l'étude de faisabilité, le convertisseur n'est pas miniaturisé dans un premier temps : il est élaboré à partir du four décrit au chapitre D, figure D1 dans lequel est inséré un mélange de 4,15 g de SiC et de 0,85 g de SnO₂. Le débit est fixé à 15 L.h⁻¹.

Le dioxyde d'étain possède également la propriété d'oxyder rapidement le monoxyde de carbone en CO₂. L'étude de la conversion de ce gaz à travers notre appareillage a également été étudiée. *Sachant que la pastille de SnO₂-MoO₃ est insensible au CO₂, on pourrait ainsi obtenir un système de mesure des oxydes d'azote totaux sélectifs vis-à-vis du monoxyde de carbone.*

Les résultats de conversion à 700°C sont reportés dans la figure E29.



Ces expériences mettent en évidence une conversion à 100 % de CO en CO₂ même en mélange avec les oxydes d'azote. La conversion de NO₂ en NO atteint une valeur correcte proche de 95 %.

2.2. Réponse d'une pastille (SnO₂ + 10 % MoO₃) intégrée dans le système de conversion

En accord avec l'objectif à atteindre, le choix du matériau, pour effectuer le capteur de gaz, doit se porter sur un produit fortement sensible au monoxyde d'azote, NO, et faiblement sensible au monoxyde de carbone, CO. Dans nos études, le matériau constitué de SnO₂ et 10 % de MoO₃ est un bon compromis en ce qui concerne ces deux caractéristiques (cf. figure E19).

Cette pastille est donc testée à 450°C avec, en amont, le four de conversion présenté précédemment. Les résultats sont présentés figure E30.

La conversion du monoxyde de carbone est totale. Ce gaz n'a alors plus aucun effet même en mélange avec les oxydes d'azote. De même, la conversion de NO₂ en NO est suffisante puisqu'on obtient la même réponse en conductance si on teste l'un ou l'autre de ces deux gaz. Cette expérience permet de vérifier la faisabilité d'un capteur NO_x total. Il reste maintenant à miniaturiser les sous-ensembles convertisseur et capteur du système.

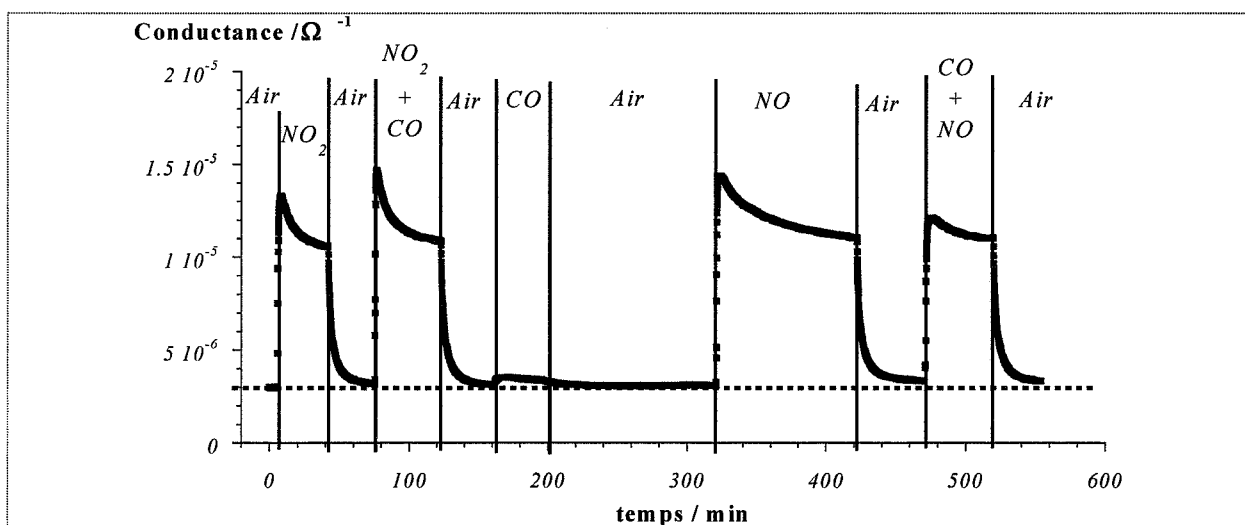


Figure E30 : Conductance d'une pastille SnO₂ + 10 % MoO₃ à 450°C avec un convertisseur amont chauffé à 700°C.

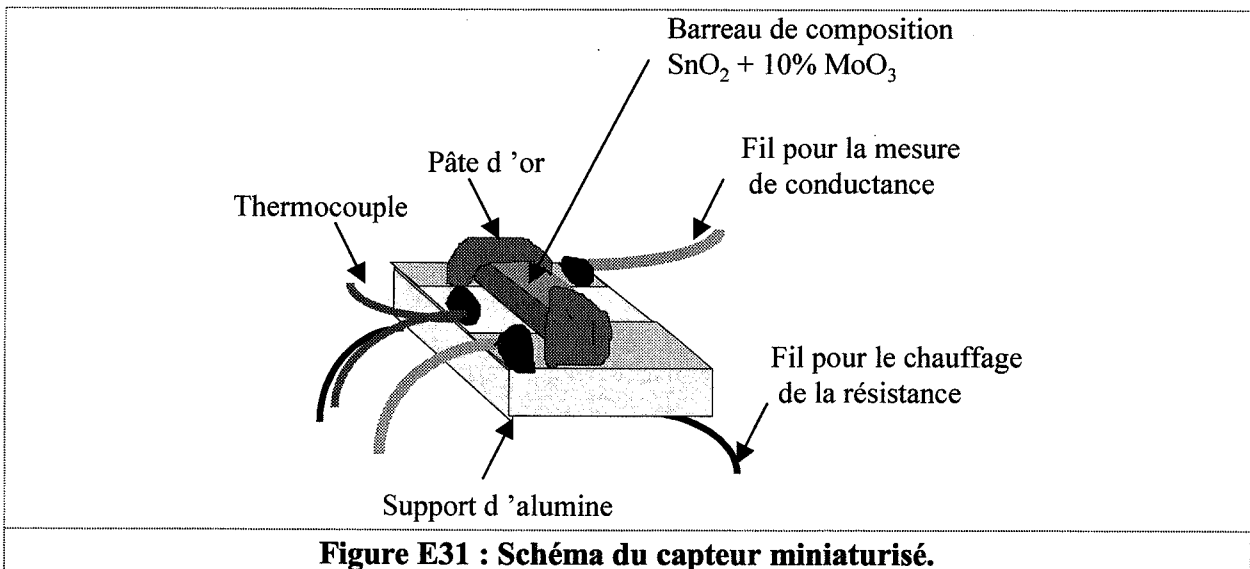
3. Elaboration d'un capteur sensible au monoxyde d'azote

3.1. Elaboration du capteur

Afin de miniaturiser l'élément sensible, une plaquette de dimension 2 x 1 x 1 mm est extraite de la pastille de composition $\text{SnO}_2 + 10\% \text{MoO}_3$, puis deux dépôts d'or de 600 nm sont effectués par sputtering aux deux extrémités. Après un recuit à 500°C pendant 30 min, l'échantillon est placé sur un support en alumine muni sur la face inférieure d'une résistance chauffante sérigraphiée en platine (figure E31).

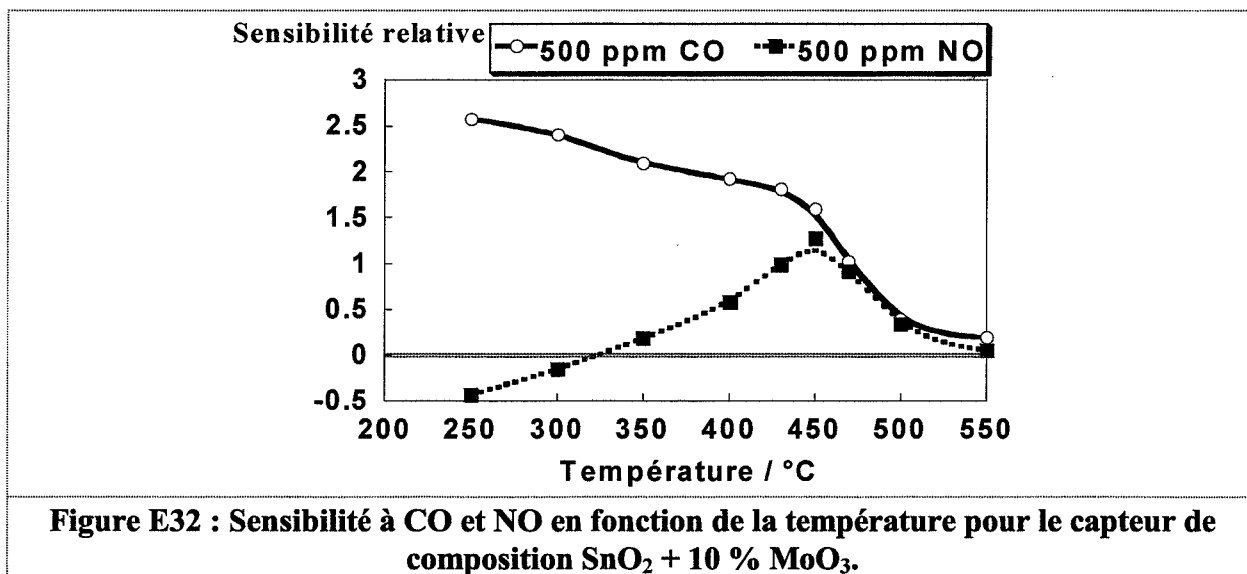
Deux fils sont nécessaires pour le chauffage de la résistance, deux autres pour la mesure de la température à l'aide d'un thermocouple chromel-alumel et deux derniers pour la mesure de conductance. Le contact entre les fils et les électrodes d'or s'effectue par l'intermédiaire d'une pâte d'or déposée aux extrémités et recuite à 450°C pendant 20 min.

Pour les mesures de conductance, le capteur est inséré dans une cellule en verre d'environ 5 cm³. Le gaz traverse à un débit de 15 L.h⁻¹, suffisamment rapide pour pouvoir négliger la conversion, en phase homogène, de NO en NO₂ avant l'arrivée sur le capteur.



3.2. Choix de la température d'utilisation

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe II.3.4. de ce chapitre, faire varier la température d'utilisation du capteur peut être une solution pour le rendre plus sensible à un gaz par rapport à un autre (facteur de sélectivité). La figure E32 représente l'évolution des sensibilités à CO et NO en fonction de la température pour le capteur développé précédemment.



Toujours dans l'objectif d'élaborer un capteur fortement sensible au NO et faiblement sensible au CO, on peut considérer que l'utilisation de ce capteur à 450°C permet un bon compromis pour ces deux caractéristiques.

3.3. Réponse à CO, NO et NO₂ sans système de conversion

La figure E33 présente la réponse du capteur à 450°C sous CO, NO et NO₂ à 500 ppm dans l'air.

Ces résultats sont globalement identiques à ceux trouvés pour l'étude avec la pastille de même composition. Simplement, la sensibilité sous gaz réducteur (CO et NO) est plus faible et la chute de conductance sous NO₂ est plus élevée.

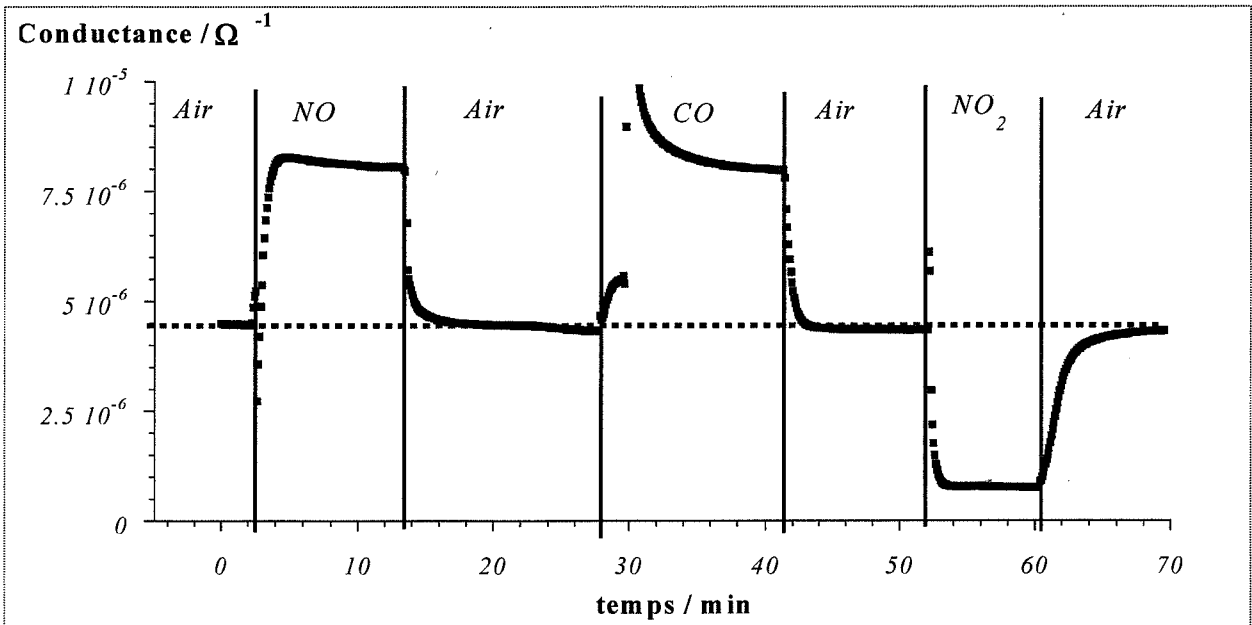


Figure E33 : Réponse en conductance du capteur SnO₂ + 10 % MoO₃ sous 500 ppm de CO, NO ou NO₂ dans l'air à 450°C.

3.4. Réponse à CO, NO ou NO₂ avec un système de conversion en amont

La figure E34 représente la variation de conductance du capteur avec en amont le convertisseur développé au paragraphe 2.

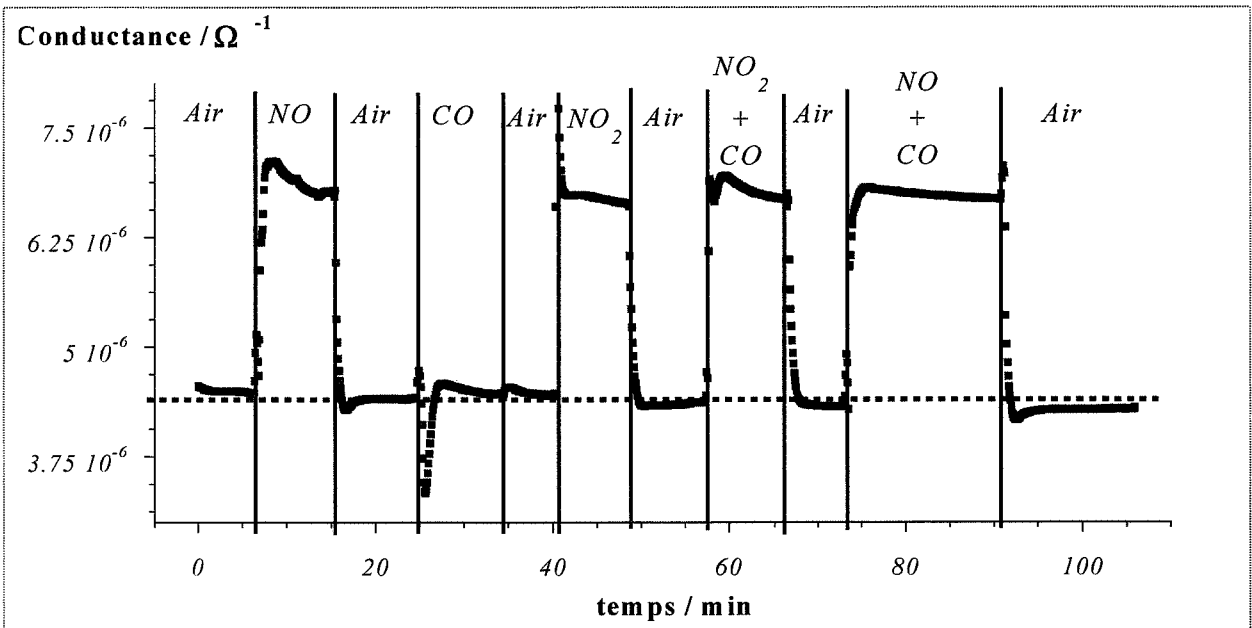
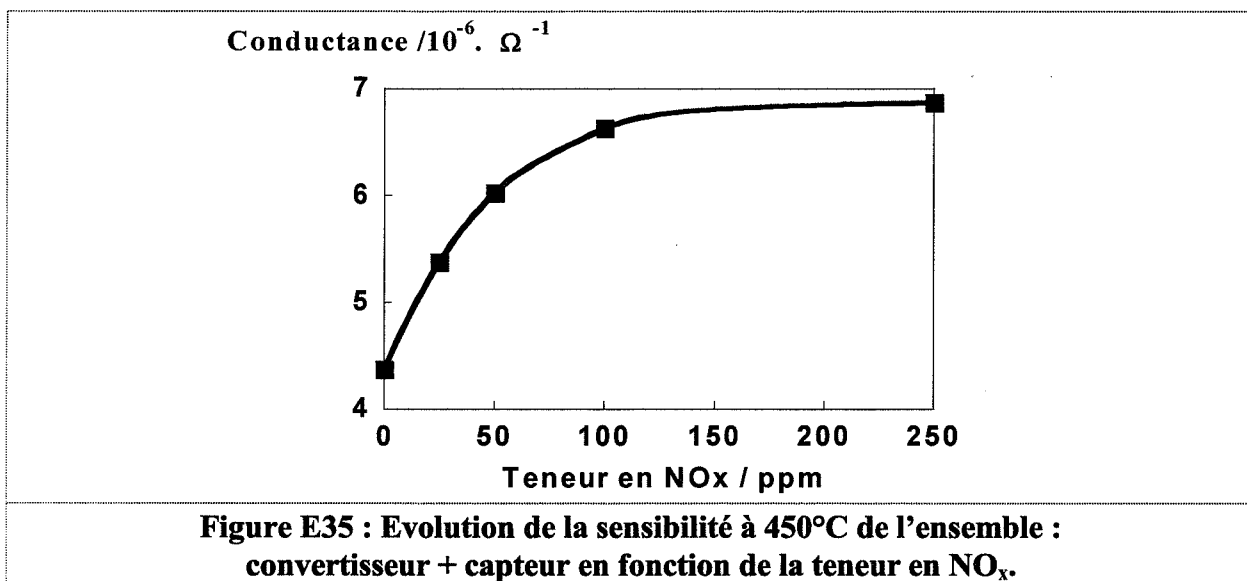


Figure E34 : Variation de conductance sous 500 ppm de CO, NO ou NO₂ à 450°C avec en amont le système de conversion.

Ces résultats sont globalement équivalents à ceux trouvés lors de l'étude de la pastille avec la même composition de matériau (figure E30) : le CO n'a aucun effet sur le signal et la réponse est équivalente pour NO et NO₂.

La figure E35 représente l'évolution de la sensibilité du système en fonction de la teneur en oxydes d'azote.



La sensibilité augmente de 0 à 100 ppm de NO_x pour atteindre un palier au-dessus de cette valeur. Ce type de système est donc particulièrement efficace pour mesurer les variations de teneurs en oxydes d'azote entre 0 et 100 ppm.

Au vu de ces résultats, on peut conclure avoir obtenu un capteur NO_x total efficace entre 0 et 100 ppm, sélectif vis-à-vis du monoxyde de carbone.

La miniaturisation du four de conversion n'a malheureusement pas pu être effectuée. Après une première étude, il s'avère que des problèmes de temps de passage, et d'homogénéité en température, doivent être résolus. Cela n'a pas pu être encore effectué dans les temps.

4. Conclusion

Les études de la partie II de ce chapitre ont mis en évidence la forte augmentation de la sensibilité au monoxyde d'azote et au monoxyde de carbone à 450°C par ajout d'oxyde de molybdène avec SnO₂ dans le cas d'un chauffage homogène de l'échantillon.

Un capteur miniaturisé a été réalisé à partir de la pastille à la composition SnO₂ + 10 % MoO₃. Ce capteur a été placé en aval d'un four de conversion catalytique à base de SnO₂ chauffé à 700°C. Ce convertisseur permet une conversion des NO_x en NO et de CO en CO₂.

Ce montage nous permet d'obtenir un détecteur de NO_x total, efficace entre 0 et 100 ppm et sélectif vis-à-vis du monoxyde de carbone.

Conclusion

Les travaux, développés dans cette thèse, ont répondu à trois objectifs :

- l'étude d'une famille de polluants gazeux : les oxydes d'azote ;
- l'étude de l'interaction physico-chimique de ces gaz avec le dioxyde d'étain afin de mieux comprendre les phénomènes catalytiques mis en jeu lors de la détection de ces gaz par un capteur conductimétrique en oxyde d'étain ;
- l'optimisation de capteurs à gaz sensibles aux oxydes d'azote, en modifiant la géométrie des capteurs et en ajoutant au dioxyde d'étain un autre composé : le trioxyde de molybdène.

Nous rappelons ci-après les résultats les plus significatifs obtenus dans chacune de ces parties.

• *Etude des oxydes d'azote en phase homogène (chapitre B) :*

Cette étude des oxydes d'azote en phase homogène s'est avérée nécessaire en raison de la multitude de formes NO_x possibles et des vitesses de transformation de ces gaz.

Dans un premier temps, une étude théorique et expérimentale a permis de préciser quels sont les principaux composés azotés que les capteurs à gaz doivent détecter (aspect thermodynamique). Ainsi dans les conditions opératoires où les capteurs sont généralement amenés à être utilisés (température comprise entre 25°C et 1000°C, pression d'oxygène de l'ordre de 0,2 bar, teneur en NO_x totale inférieure à 1000 ppm, ...), *les composés principaux sont le dioxyde d'azote à basse température et le monoxyde d'azote à haute température.*

Une étude cinétique a par ailleurs mis en évidence des *vitesses rapides de conversion entre ces deux composés*. Les constantes cinétiques déterminées entre 25°C et 200°C valent deux fois celles trouvées dans la littérature, dont les conditions sont souvent mal définies.

Ces données sur les oxydes d'azote nous ont permis de mettre au point, ou d'améliorer, des appareils pour lesquels des problèmes de conversion des NO_x en phase homogène apparaissaient. Il nous a alors été possible de mesurer séparément les effets du monoxyde d'azote et du dioxyde d'azote sur diverses propriétés du dioxyde d'étain, comme la conductance ou l'activité catalytique.

☛ *Etude de l'interaction des oxydes d'azote avec le dioxyde d'étain (chapitre D) :*

Afin de résoudre les problèmes de sélectivité des capteurs à base d'oxyde d'étain vis-à-vis des oxydes d'azote, une étude visant à mieux comprendre l'interaction de ces gaz avec SnO_2 s'est avérée nécessaire.

Pour cela, en plus d'expériences classiques de mesures de conductance, diverses expériences relevant du domaine de la catalyse ont été effectuées. On peut citer l'étude du mécanisme catalytique de conversion des NO_x à la surface du dioxyde d'étain à l'aide d'un réacteur différentiel, et les expériences de caractérisation des espèces azotées adsorbées à la surface du dioxyde d'étain (thermodésorption, analyse infrarouge et DSC couplée ATG).

L'étude de la conversion catalytique des NO_x sur SnO_2 a permis de montrer que ce phénomène faisait intervenir des espèces oxygénées dissociées, O^- - σ , présentes en faible quantité en surface. La réaction globale s'écrit : $2 \text{NO} + \text{O}_2 = 2 \text{NO}_2$.

D'autre part, la caractérisation des espèces adsorbées a mis en évidence que NO_2 s'adsorbait en grande quantité sous la forme de nitrate. L'étude par DSC couplée ATG de l'enthalpie d'adsorption de ces espèces a démontré leur rôle effectif dans le mécanisme catalytique.

En considérant à la fois les espèces chargées de surface (NO^+ - σ et O^- - σ) et les espèces chargées dans le volume (lacunes d'oxygène une fois ionisées et électrons libres), il a alors été possible d'interpréter une partie des évolutions de la conductance en fonction des pressions partielles en NO , NO_2 et O_2 .

Certaines évolutions expérimentales n'ont pu cependant être parfaitement interprétées par cette modélisation. La mauvaise correspondance entre certains résultats expérimentaux et

théoriques peut s'interpréter par le fait que la modélisation n'a pas pris en compte des paramètres comme :

- ✧ la taille de particules du dioxyde d'étain ;
- ✧ la nature et la forme des électrodes implantées sur le matériau pour effectuer les contacts électriques.

☛ *Optimisation des capteurs à gaz (chapitre E) :*

- ✧ *Etude du rôle des électrodes sur la variation de conductance du capteur :*

A l'aide d'un appareillage permettant d'isoler l'atmosphère gazeuse autour des électrodes et autour du dioxyde d'étain, nous avons mis en évidence que la sensibilité du capteur est fortement liée à l'association des électrodes et de SnO₂. *L'origine de la réponse du capteur ne semble donc pas être uniquement due aux propriétés du dioxyde d'étain seul.*

Suite à ces résultats, et dans l'objectif d'améliorer la sensibilité des capteurs, une étude de l'influence de la géométrie des électrodes d'or a été effectuée. *Ces expériences ont mis en évidence la faible influence de la surface des électrodes et de la longueur de la jonction dioxyde d'étain-or sur la sensibilité relative.* La sensibilité semble donc être une grandeur intensive propre à chaque capteur.

- ✧ *Modification des propriétés du dioxyde d'étain par ajout de trioxyde de molybdène :*

Ces études ont montré que *l'ajout d'oxyde de molybdène permet d'améliorer fortement la sensibilité à 450°C au monoxyde de carbone et au monoxyde d'azote.* Un optimum de sensibilité pour le monoxyde de carbone a été observé pour une pastille contenant 1 % en masse de MoO₃.

Cette modification de la composition du capteur ne résout cependant pas les problèmes de sélectivité entre CO et NO_x, et notamment le problème lié à l'annulation de la réponse pour les mélanges CO-NO₂.

Pour les faibles pourcentages en molybdène (inférieurs à 1 % en masse de MoO₃), la formation d'une solution solide à la surface des grains de SnO₂ n'a pu être caractérisée clairement. Cette nouvelle phase en surface serait à l'origine de l'annulation de l'activité catalytique de SnO₂ vis-à-vis de la conversion des NO_x et de CO, ainsi que de la forte chute de conductance sous air des pastilles contenant du molybdène.

Bien que les problèmes de sélectivité des capteurs n'aient pu être résolus, la forte augmentation de la sensibilité du dioxyde d'étain, dans le cas d'un chauffage homogène de l'échantillon, au monoxyde d'azote par ajout de MoO₃ ouvre cependant de nouvelles possibilités concernant la réalisation d'un capteur NO_x total.

Ainsi, un capteur miniaturisé a été réalisé en utilisant un mélange de composition SnO₂ + 10 % MoO₃. Ce capteur a été placé en aval d'un four de conversion catalytique contenant du dioxyde d'étain chauffé à 700°C. Ce convertisseur permet une conversion des NO_x en NO et de CO en CO₂. *Le montage global permet alors d'obtenir un détecteur de NO_x total, efficace entre 0 et 100 ppm, et sélectif vis-à-vis du monoxyde de carbone.*

Par la suite un effort devra être effectué concernant la miniaturisation du four de conversion. Cette dernière étape devrait permettre de passer d'une étude de faisabilité à la réalisation d'un capteur NO_x global miniaturisé. Ce type de capteur pourrait alors trouver de nombreuses applications industrielles, par exemple dans le domaine automobile.

Annexe 1 (chapitre B.II.2.2.2.1.)

Calcul d'une expression de vitesse en fonction des fractions molaires des différents composés

Nous avons :

$$v = \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = 2(k_c)_B [\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2] - 2(k'_c)_B [\text{NO}_2]^2$$

et :

$$[i] = \frac{n_i}{V} = \frac{p_i}{RT}$$

avec : $[i]$: concentration du composé i

n_i : nombre de mole du composé i

p_i : pression partielle relative au composé.

D'où :

$$v = \frac{dp_i}{dt} = 2 \frac{(k_c)_B}{RT} p_{\text{N}_2\text{O}_2} p_{\text{O}_2} - 2 \frac{(k'_c)_B}{RT} p_{\text{NO}_2}^2 \quad (1)$$

or :

$$x_i = \frac{p_i}{\sum p_i}$$

avec x_i : fraction molaire du composé i .

Dans nos expériences, les teneurs en oxydes d'azote étudiées sont suffisamment faibles pour pouvoir négliger les variations de pression totale lors de la réaction $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$. La pression totale reste donc constante et égale à 1 bar. Soit : $\sum p_i = 1$ bar, d'où $x_i = p_i$.

L'équation (1) devient alors :

$$\frac{dx_i}{dt} = 2 \frac{(k_C)_B}{RT} x_{N_2O_2} x_{O_2} - 2 \frac{(k'_C)_B}{RT} x_{NO_2}^2$$

En posant :

$$k_B = \frac{(k_C)_B}{RT} \quad \text{et} \quad k'_B = \frac{(k'_C)_B}{RT}$$

on en déduit l'expression :

$$v_{NO_2} = \frac{dx_{NO_2}}{dt} = 2k_B x_{N_2O_2} x_{O_2} - 2k'_B x_{NO_2}^2$$

ANNEXE 2 (Chapitre D.I.4.2.)

Détermination de l'expression théorique de $\tau_{\text{NO}_x}^{(L)}$ en fonction de la vitesse spécifique

Si nous considérons l'axe Ox dans le réacteur et la position x, la teneur en NO_x formée augmente lors d'un déplacement dx suivant la relation :

$$\tau_{\text{NO}_x}(x + dx) = \tau_{\text{NO}_x}(x) + d\tau_{\text{NO}_x}$$

Les pressions partielles des réactants et des produits varient selon x et par conséquent les expressions des vitesses spécifiques théoriques sont elles aussi fonction de x ; nous les notons par la suite v(x). Supposons que le gaz est en régime piston, si nous considérons une quantité de mole ξ , avancement de la réaction, dans un élément de volume au temps t = 0 et x = 0, $d\tau_{\text{NO}_x}^{(x)}$ est proportionnel à la dérivée par rapport au temps de l'incrément d ξ observé lors du déplacement du gaz en x au temps t :

$$d\tau_{\text{NO}_x}^{(x)} = \frac{V_m}{q} d\left(\frac{d\xi}{dt}\right)_x$$

avec V_m : volume molaire ($V_m=22,4 \text{ L.mol}^{-1}$)

et :

$$d\tau_{\text{NO}_x}^{(x)} = \frac{V_m}{q} d\left(\frac{d\xi}{dx} \frac{dx}{dt}\right)_x = \frac{V_m}{q} d\left(u_x \frac{d\xi}{dx}\right)_x$$

avec $u_x = \frac{dx}{dt}$, la vitesse du gaz dans le milieu poreux à la position x.

D'où :

$$\tau_{\text{NO}_x}^{(x)} = \frac{V_m u_x d\xi}{q dx} = \frac{V_m u_0}{q\varepsilon} \left(\frac{d\xi}{dx} \right)_x$$

avec u_0 , vitesse du gaz en fût vide et ε la porosité du lit, supposée indépendante de x (lit homogène).

Nous appelons A_0 , la section du réacteur tubulaire. La quantité de NO_x qui sort de l'élément de volume $A_0 dx$ est la somme de la quantité de NO_x qui rentre dans $A_0 dx$ et de la quantité qui est produite par la réaction dans $A_0 dx$.

La variation $d^2\xi$ de $d\xi$ dans l'élément de volume $A_0 dx$ après un temps dt est égale à :

$$d^2\xi = v(x) dS dt$$

où : $v(x)$: vitesse spécifique [$\text{mol.m}^2.\text{s}^{-1}$] au niveau x

dS : élément de surface du catalyseur présent dans $A_0 dx$

avec :

$$dS = A_0 (1 - \varepsilon) S_g \rho_s \chi dx = \beta dx$$

soit :

$$\beta = A_0 \chi (1 - \varepsilon) \rho_s S_g$$

avec S_g : surface spécifique du catalyseur

ρ_s : masse volumique du catalyseur

χ : fraction volumique du catalyseur dans le mélange avec l'alumine.

Nous écrivons donc :

$$d\tau_{\text{NO}_x}^{(x)} = \frac{V_m v(x)}{q} dS$$

Les taux de conversion étudiés sont assez faibles (cf. chapitre D, §I.2.3.), nous considérerons donc que la vitesse spécifique théorique varie peu lors du passage dans le lit de poudre, d'où :

$$d\tau_{NO_x}^{(x)} = \frac{V_m v(0)}{q} dS$$

Après intégration tout au long du lit de poudre, nous en déduisons l'expression de la teneur en NO_x formée en sortie de réacteur :

$$\tau_{NO_x}^{(L)} = \int_0^L d\tau_{NO_x}^{(x)} = \int_0^L \frac{V_m v(0)}{q} \beta dx = \frac{V_m v(0)}{q} \beta L$$

En posant :

$$\mu = \frac{V_m \beta L}{q}$$

on obtient :

☛ pour l'étude de la conversion de NO en NO_2 :

$$\tau_{NO_2}^{(L)} = \mu v(0)$$

☛ et, pour l'étude de la conversion de NO_2 en NO :

$$\tau_{NO}^{(L)} = -\mu v(0)$$

- [1] T. Seiyama, H. Futata, F. Era and N. Yamazoe, *Denki Kagaku*, 40 (1972) 244.
- [2] N. Tagushi, U.S. Patent n° 3631436 (1970).
- [3] C. Pijolat, *Ceramica*, 5 (1995) 257-270.
- [4] S.C. Chang and D. B. Hicks, *Transducers-3rd international conference on solid-state sensors and actuators*, juin 1985, Philadelphia.
- [5] G. Tournier, C. Pijolat, R. Lalauze, B. Patissier, *Sensors and Actuators B*, 26-27 (1995) 24-28.
- [6] M. Akiyama, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe, *Denki Kagaku*, 12 (1996) 1285-1292.
- [7] G. Williams and G. S.V. Coles, *Sensors VI : Technology, Systems and Applications*, Section A : gas sensors.
- [8] H.-E. Endres, W. Göttler, R. Hartinger, S. Drost, W. Hellmich, G. Müller, Ch. Bosch-V. Braunmühl, A. Krenkow, C. Perego, G. Sberveglieri, *Sensors and Actuators B*, 35-36 (1996) 353-357.
- [9] R. Lalauze, C. Pijolat, *Sensors and Actuators*, 5 (1984) 55-63.
- [10] J. W. Erickson, S. Semancik, *Surface Science*, 187 (1987) L658-L668.
- [11] Kofstad (Central Institute for Industrial Research Blidern, Oslo, Norway). Ed. John Wiley and Sons, Inc. New-York, 1972.
- [12] F. Demichelis, E. Minetti-Mezzetti, A. Tagliaferro, E. Tresso, *Il Nuovo Cimento*, vol. 4D, n°1 (1984) 68-78.
- [13] E. Shanthi, V. Dutta, A. Banerjee, K. L. Chopra, *J. Appl. Phys.*, 51, 12 (1980) 6243-6251.
- [14] V. Casey, M. I. Stephenson, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 23 (1990) 129-142.
- [15] K. Reinmann, M. Steube, *Solid State Com.*, vol. 105, n°10 (1998) 649-652.
- [16] E. E. Kohnke, *J. Phys. Chem. Solids*, 23 (1962) 1557-1562.
- [17] M. Nagasawa, S. Shionoya, S. Makishima, *Jap. J. Appl. Phys.*, vol. 4, n°3 (1965) 195-202.
- [18] R. G. Egdell, S. Eriksen, W. R. Flavell, *Solid State Communications*, vol. 60, n°10 (1986) 835-838.
- [19] S. Munnix, M. Schmeits, *J. Vac. Sci. Technol. A5*, 4 (1987).
- [20] M. S. Dutraive, *Thèse en Génie des Procédés*, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (1996).
- [21] W. K. Kirby, Hiroshi Kimura, *Sensors and Actuators B*, 32 (1996) 49-56.
- [22] J. Maier, W. Göpel, *J. of Solid State Chemistry*, 72 (1988) 293-302.

- [23] A. E. Taverner, C. Rayden, S. Warren, A. Gulino, P. A. Cox, R. G. Egdell, *Phys. Rev. B* 51, 11 (1995) 6833-6837.
- [24] P. O. Sassoulas, Rapport de stage de D.E.A. en Génie des Procédés, Université de Nice (1994).
- [25] L. Poupon, Thèse dans la spécialité : Physique Electronique des Solides, Université Paul Sabatier de Toulouse (1998).
- [26] W. Gopel, K. Schierbaum, H. D. Wiemhofer, J. Maier, *Solid State Ionics*, 32-33 (1989) 440-443.
- [27] N. Murakami, K. Tanaka, K. Sasaki, K. Ihokura, *Anal. Chem. Symp. Ser.*, 17 (1983) 165-170.
- [28] D. E. Williams, Conduction and gas response of semiconductor gas sensor. *Solid State Gas Sensors*, Ed. by P. T. Moseley and B.C. Tofield, Adam Hilger, Bristol (1985) 71-116.
- [29] G. Heiland and D. Kohl, *Physical and Chemical Aspects of Oxidic Semiconductor Gas Sensors. Chemical Sensor Technology*, vol. 1. Edited by Tetsuro Seiyama, Elsevier (1988).
- [30] J. F. Mc Aleer, P. T. Moseley, J. O. W. Norris and D. E. Williams, *Tin Dioxide Gas Sensors. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 83 (1987) 1323-1346.
- [31] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe, *Sensors and Actuators B*, 3 (1991) 147-155.
- [32] S. Vincent, Thèse en Génie des Procédés, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (1992).
- [33] N. Yamazoe, J. Fuchigami, M. Kishikawa and T. Seiyama, *Surface Science*, 86 (1979) 335-344.
- [34] J. Tamaki, M. Nagaishi, Y. Teraoka, N. Miura, N. Yamazoe, *Surface Science*, 221 (1989) 183-196.
- [35] M. Egashira, M. Nakashima, S. Kawasumi, *J. Phys. Chem.*, 85 (1981) 4125-4130.
- [36] E. W. Thornton, P. G. Harrison, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 71 (1973) 461-472.
- [37] J. Tribout, F. Chancel, M.I. Baraton, H. Ferkel, W. Riehemann, *Key Eng. Mater.*, 132-136 (1997) 1341-1344.
- [38] B. Ruhland, Th. Becker, G. Müller, *Sensors and Actuators B*, 50 (1998) 85-94.
- [39] S. Strathmann, M. Schweizer-Berberich, A. Seube, R. Sharma, A. Peyre-Lavigne and G. Göpel, *Metal Oxide Gas Sensors*, Paper presented at Eurosensors XII, 13-16 September 1998.

- [40] V. Golovanov, J. L. Solis, V. Lantto, S. Leppävuori, *Sensors and Actuators B*, 24 (1996) 401-406.
- [41] CITEPA, Etude Documentaire, ref. CT/ED 125/DQC, Paris le 25 septembre 1997.
- [42] M. Morenton, S. Beal, *Pollution Engineering International*, winter 1998, 14-16.
- [43] O. Charron et B. Geniès, *Air Liquide, L'Industrie Céramique et Verrière*, n°924 (1997).
- [44] Ph. Buchet et L. Mauillon, *Projet Reburning Gaz, Gaz de France, L'Industrie Céramique et Verrière*, n°920 (1996).
- [45] Les enjeux de développement dans le domaine de la prévention et du traitement des pollutions atmosphériques, Rapport final soumis à l'ADEME, Mai 1996.
- [46] Brevet français n°2 707 075 (3010611993).
- [48] C. Clicquot de Mentque, *Environnement Magazine*, 1577 (1999) 35-41.
- [49] *Technologies de l'automobile, De nouvelles solutions pour la voiture verte*, Usine Nouvelle, 2611 (1997) 55-82.
- [51] Rapport de l'ADEME, Impact général des oxydes d'azote sur l'homme et son environnement (1996).
- [52] CITEPA, Etude Documentaire n°79, ref. CT 11927-R1/ph ; 2923-Lg.
- [53] CITEPA, Etude documentaire, ref. CT/ED 127/DQC.
- [54] Casalot, Durupthy, *Chimie Inorganique* (1993) Editions Hachette.
- [55] Tsang W., Herron J. T., *J. Phys. Chem.*, ref. data. 20, n°4 (1991) 643.
- [56] Bromly J. H., Barnes F. J., Muris S., You X., Haynes B. S. *Combust. Sci. Tech.*, 115 (1996) 259-296.
- [57] Harald M., Tormod N. *Multivariate Calibration*. John Wiley & Sons, New York (1989).
- [58] Knacke O., Kubaschewski O., Hesselmann K., *Thermochemical Properties of Inorganic Substances I-II*, second edition, Springer-Verlag, Berlin (1991).
- [59] Atkins P., *Chimie générale*, InterEditions, Paris (1992) 369.
- [60] Morrison M. E., Rinker R. G., Corcoran W. H., *Ind. Eng. Fundam.*, 5 (1966) 175-181.
- [61] Ashmore P. G., Burnett M. G., Tyler B. J, *Trans. Faraday Soc.*, 58 (1963) 685-691.
- [62] Pascal P., *Nouveau traité de chimie minérale*, Tome X, Masson & Cie., Paris, (1956) 369.
- [63] Baulch D. L., Drysdale D. D., Horne D. G., *Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions*, vol.2, Homogeneous Gas Phase Reactions of the H₂-N₂-O₂ system, Butterworths, London (1973).

- [64] Freund H., Palmer H. B., *Int. J. Chem. Kinetics*, 9 (1977) 887-905.
- [65] Olbregts J., *Int. Kinet.*, 17 (1985) 835.
- [66] Atkinson R., Baulch D. L., Cox R. A., Hampson R. F., Kerr J. A., Troe J., Supplement IV, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 21, n° 6 (1992) 1195.
- [67] Stedman D. H., Niki H. *The Journal of Physical Chemistry*, 77, n° 22 (1973) 2604-2609.
- [68] K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley and Sons, New York (1979).
- [69] C.C. Addison and W.B. Simpson, *J. Chem. Soc.* (1965) 598.
- [70] D.V. Pozdnyakov and V.N. Filiminov, *Kinet. Katal.*, 19 (1978) 673.
- [71] J. C. Marchand, Rapport interne Ecole des Mines de Saint-Etienne, Etude du comportement électrique d'un capteur à gaz de type SnO₂ (mars-avril 1999).
- [72] A. Ratna Phani, S. Manorama and V. J. Rao, *Appli. Phys. Lett.*, 66, 25 (1995).
- [73] M. Ivanovskaya, E. Lutynskaya and P. Bogdanov, EUROSENSORS XI, The 11th European Conference on Solid State Transducers. Warsaw, POLAND, September 21-24 (1997).
- [74] M. Ivanovskaya, E. Lutynskaya and P. Bogdanov, *Sensors and Actuators B*, 48 (1998) 387-391.
- [75] V. V. Safonov, N. V. Porotnikov and N. G. Chaban, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 28, 3 (1983).
- [76] J. Buiten, *Polyhedron*, 7, 7 (1988) 585-586.
- [77] D. Ingrain, Thèse en Chimie Minérale Physique, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (1983) 136.
- [78] M. Haser, Y. Yan, Y. Gao, T. Ono, A. Kunimoto and Y. Nakanovchi, « New total-NO_x sensors based on mixed potential for automobiles », *Society of Automotive Engineers*, 99 FL-48.
- [79] E. Leblanc, L. Perier-Camby, G. Thomas, P. Gelin, M. Primet, *Sensors and Actuators B*62 (2000) 67-72.

Nom : Emmanuel LEBLANC

Titre : Propriétés des capteurs de gaz à base d'oxyde d'étain vis à vis des oxydes d'azote (NO_x). Modélisation des interactions NO_x-SnO₂.

Spécialité : Génie des procédés

Mots clés : Dioxyde d'étain
Molybdène
Oxyde d'azote
Catalyse
Capteur

Résumé :

Pour chercher à mieux résoudre les problèmes de sélectivité des capteurs à base d'oxyde d'étain vis-à-vis des oxydes d'azote (NO_x), trois points ont été étudiés :

- ☛ **Approfondir les connaissances des propriétés des oxydes d'azote que les capteurs sont amenés à détecter** : pour cela une étude expérimentale et théorique des gaz présents dans nos conditions opératoires (aspect thermodynamique) et de leurs vitesses de transformation (aspect cinétique) est effectuée.
- ☛ **Comprendre les interactions NO_x-SnO₂ à l'origine de la variation de conductance des capteurs** : des études de la conversion des NO_x à la surface du dioxyde d'étain à l'aide d'un réacteur différentiel permettent de préciser le mécanisme réactionnel de la réaction : $2 \text{NO} + \text{O}_2 = 2 \text{NO}_2$. La caractérisation des espèces adsorbées met en évidence l'adsorption de NO₂ en grande quantité sous la forme nitrate ainsi que le rôle clef de ces espèces dans le mécanisme catalytique. Suite à cette étude, une modélisation des variations de conductance d'un capteur à base de SnO₂ sous NO, NO₂ et O₂ est proposée.
- ☛ **Optimiser les propriétés des capteurs de gaz** : après avoir mis en évidence la forte influence sur la sensibilité du capteur de l'association électrodes-SnO₂, une étude sur les effets de la géométrie des électrodes est effectuée. Aucune amélioration majeure de la sensibilité n'est constatée.
Afin de résoudre les problèmes de sélectivité des capteurs vis-à-vis des NO_x, l'ajout de MoO₃ avec SnO₂ est envisagé. Cette ajout permet d'améliorer fortement la sensibilité au monoxyde de carbone et au monoxyde d'azote à 450°C. Il ne résout cependant pas les problèmes de sélectivité. De cette étude, l'élaboration d'un capteur NO_x total capable de mesurer la somme des teneurs en NO et NO₂ est envisagée.