



HAL
open science

Étude d'un capteur potentiométrique élaboré à partir d'alumine-bêta. Interprétation des phénomènes électrochimiques observés en présence de dioxyde de soufre et de monoxyde de carbone.

Eliette Fascetta

► **To cite this version:**

Eliette Fascetta. Étude d'un capteur potentiométrique élaboré à partir d'alumine-bêta. Interprétation des phénomènes électrochimiques observés en présence de dioxyde de soufre et de monoxyde de carbone.. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1993. Français. NNT : 1993INPG4201 . tel-00844391

HAL Id: tel-00844391

<https://theses.hal.science/tel-00844391v1>

Submitted on 15 Jul 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.

**ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

N° d'ordre 84 CD

THESE

Présentée par

Eliette FASCETTA

pour obtenir le titre 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 D'UN CAPTEUR POTENTIOMETRIQUE ELABORE A
PARTIR D'ALUMINE-BETA.
INTERPRETATION DES PHENOMENES ELECTROCHIMIQUES
OBSERVES EN PRESENCE DE DIOXYDE DE SOUFRE ET DE
MONOOXYDE DE CARBONE.**

Soutenue à Saint-Etienne le 23 février 1993

COMPOSITION du JURY

Monsieur	M. SOUSTELLE	Président
Messieurs	P. CLECHET M. KLEITZ	Rapporteurs
Messieurs	B. PATISSIER C. PIJOLAT R. LALAUZE	Examineurs

Thèse préparée au Département de Chimie-Physique des Processus Industriels

THESE

Présentée par

Eliette FASCETTA

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

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

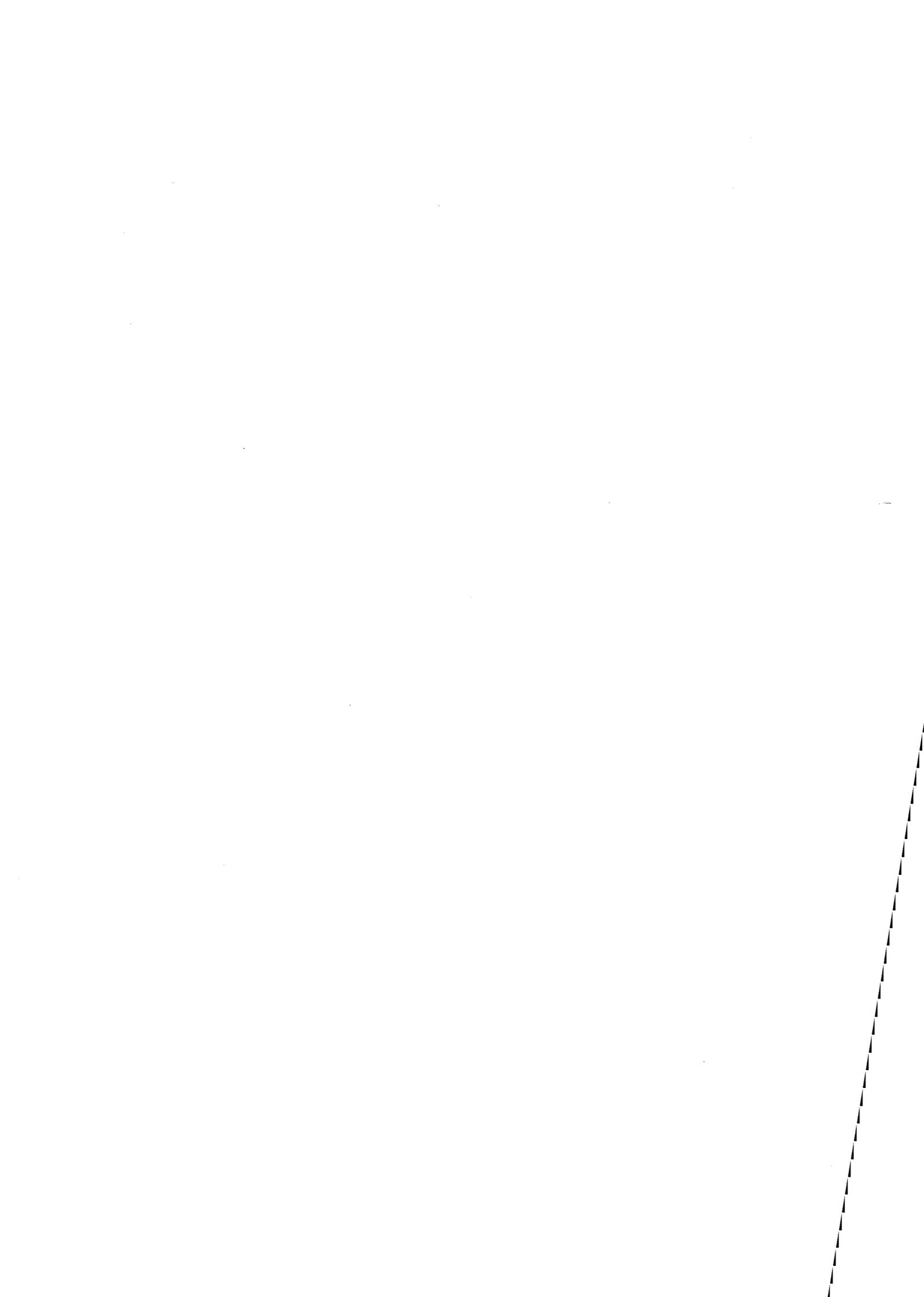
(Spécialité : GENIE DES PROCÉDES)

**ETUDE D'UN CAPTEUR POTENTIOMETRIQUE ELABORE A
PARTIR D'ALUMINE-BETA.
INTERPRETATION DES PHENOMENES ELECTROCHIMIQUES
OBSERVES EN PRESENCE DE DIOXYDE DE SOUFRE ET DE
MONOOXYDE DE CARBONE.**

Soutenue à Saint-Etienne le 23 février 1993

COMPOSITION du JURY

Monsieur	M. SOUSTELLE	Président
Messieurs	P. CLECHET M. KLEITZ	Rapporteurs
Messieurs	B. PATISSIER C. PIJOLAT R. LALAUZE	Examineurs



ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT ETIENNE

Directeur	:	M. Philippe	HIRTZMAN
Directeur de la recherche	:	M. Michel	DARRIEULAT
Directeur de l'enseignement et de la formation	:	M. Jean-Pierre	LOWYS
Secrétaire général	:	M. Jean.Claude	PIATEK

PROFESSEURS DE 1ère CATEGORIE

MM.	BISCONDI	Michel	Matériaux
	COINDE	Alexandre	Economie
	DAVOINE	Philippe	Hydrogéologie
	FORMERY	Philippe	Mathématiques Appliquées
	LALAUZE	René	Génie des procédés
	LE COZE	Jean	Matériaux
	LOWYS	Jean-Pierre	Physique
	MATHON	Albert	Gestion
	PEROCHE	Bernard	Informatique
	PLA	Jean-Marie	Mathématiques
	RIEU	Jean	Matériaux
	SOUSTELLE	Michel	Génie des procédés
	VAUTRIN	Alain	Mécanique et Matériaux
	VERCHERY	Georges	Mécanique et Matériaux

PROFESSEUR DE 2ème CATEGORIE

MM.	DI BENEDETTO	Dominique	Génie des procédés
	PRADEL	Jean	Direction des Etudes
	TOUCHARD	Bernard	Physique Industrielle

DIRECTEURS DE RECHERCHE

MM.	DRIVER	Julian	Matériaux
	THEVENOT	François	Génie des Matériaux

MAITRES DE RECHERCHE

MM.	COURNIL	Michel	Chimie
	GIRARDOT	Jean-Jacques	Informatique
	GRAILLOT	Didier	Ingénieur RHEA
	GUILHOT	Bernard	Génie des procédés
	GUY	Bernard	Géologie
	KOBYLANSKI	André	Matériaux
	LANCELOT	Francis	Génie Industriel-Biotechnologie
	MONTHEILLET	Frank	Matériaux
	THOMAS	Gérard	Génie des procédés
	TRAN MINH	Cahn	Génie Industriel-Biotechnologie

PERSONNALITES HABILITEES OU DOCTEURS D'ETAT

MM.	AIVAZZADEH	Sahram	Mécanique et Matériaux
	BIGOT	Jean-Pierre	Génie Industriel-Biotechnologie
	BRODHAG	Christian	Matériaux
	DECHOMETS	Roland	Stratégie du Développement
Mme.	GOEURIOT	Dominique	Matériaux
MM.	LONDICHE	Henry	Génie Industriel-Biotechnologie
	PIJOLAT	Christophe	Génie des procédés
Mme.	PIJOLAT	Michèle	Génie des procédés

PERSONNALITES EXTERIEURES A L'ECOLE AUTORISEES A ENCADRER DES THESES

MM.	BENHASSAINE	Ali	Génie des procédés (Ecole des mines Ales))
	BOURGOIS	Jacques	Génie Industriel-Biotechnologie (Univ St Etienne)
	MAGNIN	Thierry	Matériaux (Univ Lille)
	VERGNAUD	Jean-Marie	Génie des procédés (Univ St Etienne)



PROFESSEURS DES UNIVERSITES

BARIBAUD	Michel	ENSERG
BARRAUD	Alain	ENSIEG
BARTHELEMY	Alain	ENSHMG
BAUDELET	Bernard	ENSPG
BAUDIN	Gérard	UFR PGP
BEAUFILS	Jean-Pierre	ENSIEG/ALL
BOIS	Philippe	ENSHMG
BOUVIER	Gérard	ENSERG
BRINI	Jean	ENSERG
BRUNET	Yves	CUEFA
CAVAIGNAC	Jean-François	ENSPG
CHARTIER	Germain	ENSPG
CHENEVIER	Pierre	ENSERG
CHERYU	Arlette	ENSIEG
CHOVET	Alain	ENSERG
COGNET	Gérard	ENSGI
COLINET	Catherine	ENSEEG
COMMAULT	Christian	ENSIEG
CORNUT	Bruno	ENSIEG
COULOMB	Jean-Louis	ENSIEG
COUTRIS	Nicole	ENSPG
CROWLEY	James	ENSIMAG
DALARD	Francis	ENSEEG
DARVE	Félix	ENSHMG
DELLA DORA	Jean	ENSIMAG
DEPEY	Maurice	ENSERG
DEPORTES	Jacques	ENSPG
DEROO	Daniel	ENSEEG
DESRE	Pierre	ENSEEG
DIARD	Jean-Paul	ENSEEG
DOLMAZON	Jean-Marc	ENSERG
DURAND	Francis	ENSEEG
DURAND	Jean-Louis	ENSPG
FAUTRELLE	Yves	ENSHMG
FOGGIA	Albert	ENSIEG
FORAY	Pierre	ENSHMG
FOULARD	Claude	ENSIEG
GALERIE	Alain	ENSEEG
GANDINI	Alessandro	UFR/PGP
GAUBERT	Claude	ENSPG
GENTIL	Pierre	ENSERG
GENTIL	Sylviane	ENSIEG
GUERIN	Bernard	ENSERG
GUYOT	Pierre	ENSEEG
IVANES	Marcel	ENSIEG
JACQUET	Paul	ENSIMAG
JALLUT	Christian	ENSEEG
JANOT	Marie-Thérèse	ENSERG
JAULENT	Patrick	ENSGI
JAUSSAUD	Pierre	ENSIEG
JOST	Rémy	ENSPG
JOUBERT	Jean-Claude	ENSPG
JOURDAIN	Geneviève	ENSIEG
KUENY	Jean-Louis	ENSHMG
LACHENAL	Dominique	UFR PGP
LACOUME	Jean-Louis	ENSIEG
LADET	Pierre	ENSIEG
LE NEST	Jean-François	UFR/PGP
LESIEUR	Marcel	ENSHMG
LESPINARD	Georges	ENSHMG
LIENARD	Joel	ENSIEG
LONGQUEUE	Jean-Pierre	ENSPG
LORET	Benjamin	ENSHMG
LOUCHET	François	ENSEEG
LUCAZEAU	Guy	ENSEEG
LUX	Augustin	ENSIMAG
MASSE	Philippe	ENSPG
MASSELOT	Christian	ENSIEG
MAZARE	Guy	ENSIMAG
MICHEL	Gérard	ENSIMAG
MOHR	Roger	ENSIMAG
MOREAU	René	ENSHMG
MORET	Roger	ENSIEG
MOSSIERE	Jacques	ENSIMAG
OBLÉD	Charles	ENSHMG
OZIL	Patrick	ENSEEG
PANANAKAKIS	Georges	ENSERG
PAULEAU	Yves	ENSEEG
PERRET	Robert	ENSIEG
PERRIER	Pascal	ENSERG
PIAU	Jean-Michel	ENSHMG
PIC	Etienne	ENSERG
PLATEAU	Brigitte	ENSIMAG
POUPOP	Christian	ENSERG
RAMEAU	Jean-Jacques	ENSEEG
REINISCH	Raymond	ENSPG
RENAUD	Maurice	UFR/PGP
RIMET	Roger	ENSERG
ROBERT	François	ENSIMAG
ROGNON	Jean-Pierre	ENSIEG
ROSSIGNOL	Michel	ENSPG
ROYE	Daniel	ENSIEG
SABONNADIÈRE	Jean-Claude	ENSIEG
SAGUET	Pierre	ENSERG
SAUCIER	Gabrièle	ENSIMAG
SCHLENKER	Claire	ENSPG
SCHLENKER	Michel	ENSPG
SILVY	Jacques	UFR/PGP
SOHM	Jean-Claude	ENSEEG
SOLER	Jean-Louis	ENSIMAG
SOUQUET	Jean-Louis	ENSEEG
TICHKIEWITCH	Serge	ENSHMG
TROMPETTE	Philippe	ENSHMG
TRYSTRAM	Denis	ENSGI
VEILLON	Gérard	ENSIMAG
VERJUS	Jean-Pierre	ENSIMAG
VINCENT	Henri	ENSPG

SITUATION PARTICULIERE

PROFESSEURS D'UNIVERSITE

DETACHEMENT

BLOCH Daniel	ENSPG
BONNET Guy	ENSPG
BRECHET Yves	ENSEEG
CAILLERIE Denis	ENSHMG
GREVEN Hélène	CUEFA
LATOMBE Jean-Claude	ENSIMAG
PIERRARD Jean-Marie	ENSHMG

DIRECTEURS DE RECHERCHE CNRS

ABELLO	Louis
ALDEBERT	Pierre
ALEMANY	Antoine
ALLIBERT	Colette
ALLIBERT	Michel
ANSARA	Ibrahim
ARMAND	Michel
AUDIER	Marc
AUGOYARD	Jean-François
AVIGNON	Michel
BERNARD	Claude
BINDER	Gilbert
BLAISING	Jean-Jacques
BONNET	André
BORNARD	Guy
BOUCHERLE	Jean-Xavier
CAILLET	Marcel
CARRE	René
CHASSERY	Jean-Marc
CHATILLON	Christian
CIBERT	Joël
CLERMONT	Jean-Robert
COURTOIS	Bernard
CRIOUI	Patrick
CRISTOLOVEANU	Sorin
DAVID	René
DION	Jean-Michel
DOUSSIERE	Jacques
DRIOLE	Jean
DUCHET	Pierre
DUGARD	Luc
DURAND	Robert
ESCUQUIER	Pierre
EUSTATHOPOULOS	Nicolas
FINON	Dominique
FRUCHARD	Robert
GARNIER	Marcel
GROD	Jacques
GLANGEAUD	François
GUELIN	Pierre
HOPFINGER	Emil
JORRAND	Philippe
JOUD	Jean-Charles
KAMARINOS	Georges
KLEITZ	Michel
KOFMAN	Walter
LACROIX	Claudine
LANDAU	Ioan
LAULHERE	Jean-Pierre
LEGRAND	Michel
LEJEUNE	Gérard
LEPROVOST	Christian
MADAR	Roland
MARTIN	Jean-Marie
MERMET	Jean
MEUNIER	Gérard
MICHEL	Jean-Marie
NAYROLLES	Bernard
PASTUREL	Alain
PEUZIN	Jean-Claude
PHAM	Antoine
PIAU	Monique
PIQUE	Jean-Paul
POINSIGNON	Christiane
PREJEAN	Jean-Jacques
RENOUARD	Dominique
SENATEUR	Jean-Pierre
SIFAKIS	Joseph
SIMON	Jean-Paul
SUERY	Michel
TEODOSIU	Christian
VACHAUD	Georges
VAUCLIN	Michel
WACK	Bernard
YAVARI	Ali-Reza
YONNET	Jean-Paul

PERSONNES AYANT OBTENU LE DIPLOME

D'HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

BALESTRA Francis
BALME Louis
BECKER Monique
BIGEON Jean
BINDER Zdenek
BOE Louis-Jean
BRECHET Yves
CADOZ Claude
CANUDAS DE WIT Carlos
CHAMPENOIS Gérard
CHOLLET Jean-Pierre
COEY Jean-Pierre
CORNEJOLS Gerard
COURNIL Michel
CRASTES DE PAULET Michel
DALLERY Yves
DESCOTES-GENON Bernard
DUGARD Luc
DURAND Madeleine
FERRIEUX Jean-Paul
FEUILLET René
FORAY Pierre
FREIN Yannick
GAUTHIER Jean-Paul
GHIBAUDO Gérard
GUILLEMOT Nadine
GUYOT Alain
HAMAR Sylviane
HAMAR Roger
HORAUD Patrice
JACQUET Paul
LATOMBE Claudine
LE HUY Hoang
LE GORREC Bernard
LOZANO-LEAL Rogelio
MACOVSKI Mihael
MAHEY Philippe
METAIS Olivier
MONMUSSON-PICQ Georgette
MORY Mathieu
MULLER Jean
MULLER Jean-Michel
NGUYEN TRONG Bernadette
NIEZ Jean-Jacques
PERRIER Pascal
PLA Fernand
RECHENMANN François
ROGNON Jean-Pierre
ROUGER Jean
ROUX Jean-Claude
SKOTNICKI Tomasz
TCHUENT Maurice
THOMAS Olivier
VAHLAS Constantin

CREUTIN Jean-Dominique
DAO Trongtich
DARONDEAU Philippe
DAVID Bertrand
DE LA SEN Manuel
DELACHAUME Jean-Claude
DENAT André
DESCHIZEAUX née CHERUY Marie-Noëlle
DJON Jean
DOREMUS Pierre
DUPUX Michel
EL ADHAM Karim
EL OMAR Fovaz
EL-HENNAWY Adel
ETAY Jacqueline
FABRE Suzanne
FAURE-BONTE Mireille
FAVIER Denis
FAVIER Jean-Jacques
FELIACHI Movlud
FERYAL Haj Hassan
FLANDRIN Patrick
FOREST Bernard
FORESTIER Bernard
FOSTER Panayolis
FRANC Jean-Pierre
GADELLE Patrice
GARDAN Yvon
GENIN Jacques
GERVASON Georges
GILORMINI Pierre
GINOUX Jean-Louis
GOMIRI Louis
GROC Bernard
GROSJEAN André
GUEDON Jean-Yves
GUERIN Jean-Claude
GUESSOUS Anas
GUIBOUD-RIBAUD Serge
HALBWACHS Nicolas
HAMMOURI Hassan
HEDEIROS SILVEIR Hamilton
HERAULT Jeanny
HONER Claude
HUECKEL Tomasz
IGNAT Michel
ILIADIS Athanaios
JANIN Gérard
JERRAYA Ahmed Amine
JUTTEN Christian
KAHIL Hassan
KHUONGQUANG Dong
KILLIS Andreas
KONE Ali
LABEAU Michel
LACAZE Alain
LACROIX Jean-Claude
LANG Jean-Claude
LATHUILLERE Chantal
LATY Pierre

SAUBAT épouse MARCUS
SCHMITT Bernadette
SCHOELLKOPF Jean-Hubert
SCHOLL Jean-Pierre
SCHOLL Michel
SCHOLL Pierre-Claude
SCHOLLER Edmond
SCHWARTZ Jean-Luc
SEGWIN Jean
SIWY Jacques
SKALLI Abdelatif
SKALLI HOUSSEYNI Abdelali
SOUCHON Alain
SUETRY Jean
TALLAJ Nizar
TEDJAR Farouk
TEDJINI Small
TEYSSANDIER Francis
THEVENODFOSSE Pascale
TMAR Mohamed
TRIOLLIER Michel
TUFFELIT Denis
TZIRITAS Georges
VALLIN Didier
VELAZCO Raul
VERDILLON André
VERMANDE Alain
VIKTOROVITCH Pierre
VITRANT Guy
WEISS François
YAZAMI Rachid

PERSONNES AYANT OBTENU LE DIPLOME

DE DOCTEUR D'ETAT INPG

ABDEL-RAZEK Adel
AKSAS Harris
ALLA Hassane
AMER Ahmed
ANCELE Bernard
ANGENIEUX Gilbert
ATMANI Hamid
AYEDI Hassane
A.BADR Osman
BACHIR Aziz
BALANZAT Emmanuel
BALTER Roland
BARDEL Robert
BARRAL Gerard
BAUDON Yves
BAUSSAND Patrick
BEAUX Jacques
BEGUINOT Jean
BELLISSENT née FUNEZ Marie-Claire
BELLON Catherine
BEN RAIS Abdejettaah
BERGER-SABBATEL Gilles
BERNACHE-ASSOLANT Didier
BEROVAL Abderrahmane
BERTHOD Jacques
BILLARD Dominique
BLANC épouse FOLETIER Mireille
BOCHU Bernard
BOJO Gilles
BOKSENBAUM Claude
BOLOPION Alain
BONNARD Bernard
BORRIONE Dominique
BOUCHACOURT Michel
BRION Bernard
CAIRE Jean-Pierre
CAMEL Denis
CAPERAN Philippe
CAPLAIN Michel
CAPOLINO Gérard
CASPI Paul
CHAN-TUNG Nam
CHASSANDE Jean-Pierre
CHATAIN Dominique
CHEHIKIAN Alain
CHIRAMELLA Yves
CHILO Jean
CHUPIN Jean-Claude
COLONNA Jean-François
COMITI Jacques
CORDET Christian
COUDURIER Lucien
COUTAZ Jean-Louis

LAUGIER Christian
LE CADRE Jean-Pierre
LE GARDEVR René
LE THIESSE Jean-Claude
LEMAIGNAN Clement
LEMUET Daniel
LEVEQUE Jean-Luc
LONDICHE Henry
L'HERITIER Philippe
MAGNIN Thierry
MAISON François
MAMWI Abdullah
MANTEL épouse SIEBERT Elisabeth
MARCON Guy
MARTINEZ Francis
MARTIN-GARIN Lionel
MASSE Dominique
MAZER Emmanuel
MERCKEL Gérard
MEUNIER Jean
MILI Ali
MOALLA Mohamed
MODE Jean-Michel
MONLLOR Christian
MONTELLA Claude
MORET Frédéric
MRAYATI Mohammed
M'SAAD Mohammed
M'SIRDI Kouider Nace
NEPOMIASTCHY Pierre
NGUYEN Trong Khoi
NGUYEN-XUAN-DANG Michel
ORANIER Bernard
ORTEGA MARTINEZ Roméo
PAIDASSI Serge
PASSERONE Alberto
PEGON Pierre
PIJOLAT Christophe
POGGI Yves
POIGNET Jean-Claude
PONS Michel
POU Tong Eck
RAFINEJAD Paiviz
RAGAIE Haric Fikri
RAHAL Salah
RAMA SEABRA SANTOS Fernando
RAVAINE Denis
RAZBAN-HAGHIGHI Tchanguiz
RAZZOUK Micham
REGAZZONI Gilles
RIQUET Jean-Pierre
ROBACH Chantal
ROBERT Yves
ROGEZ Jacques
ROHMER Jean
ROUSSEL Claude
SAAD Abdallah
SAAD Youcef
SABRY Mohamed Nabi
SALON Marie-Christine

Ce travail a été réalisé dans le département de Chimie-Physique des Processus Industriels de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

Je remercie Monsieur le Professeur Soustelle pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire et pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider mon jury de thèse.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur Lalauze pour les nombreux conseils qu'il m'a prodigués et pour les pertinentes remarques qu'il m'a faites au cours de cette étude.

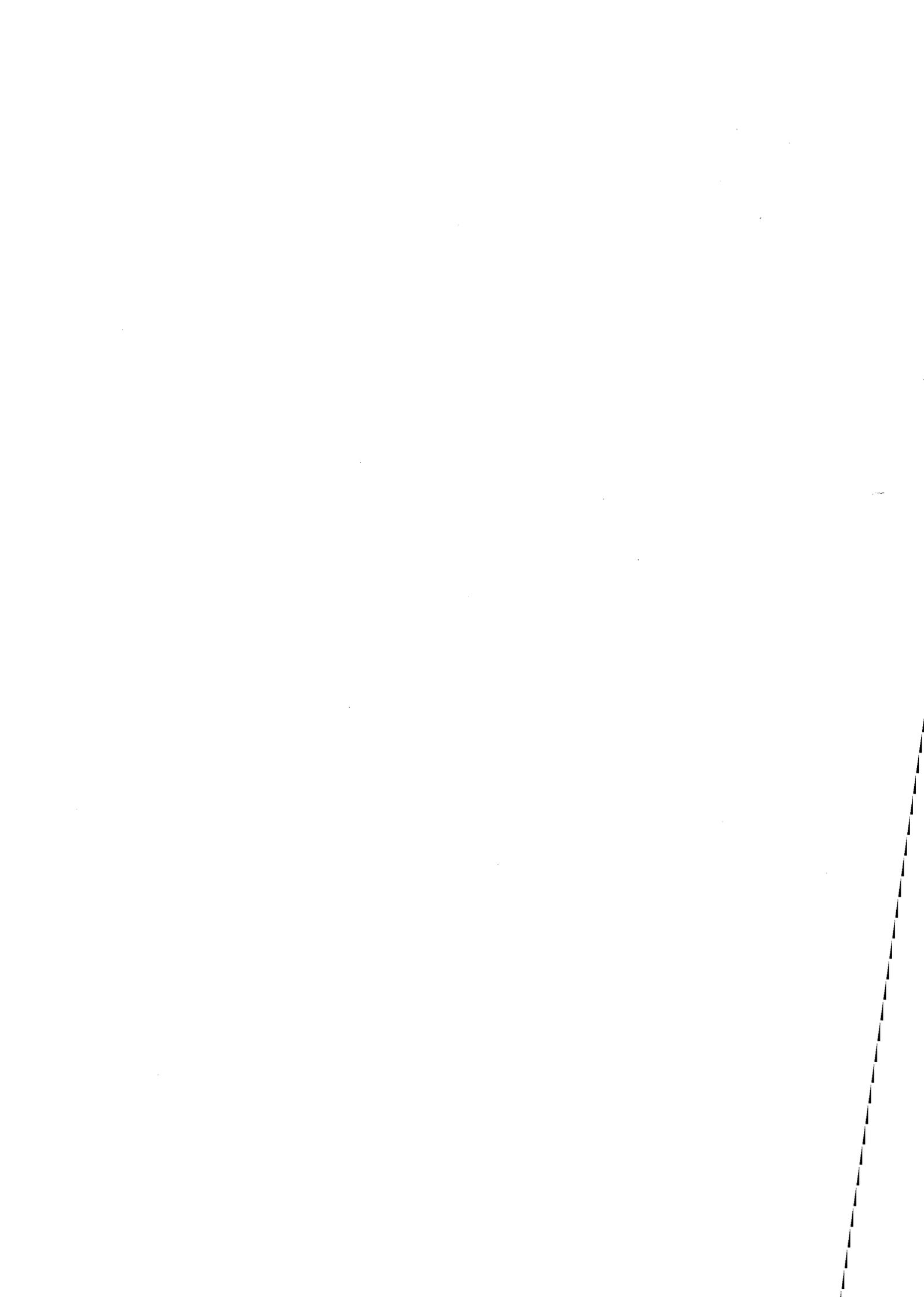
Que Monsieur Pijolat trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance pour son soutien et en particulier pour son aide concernant la partie expérimentale de mon travail.

Je remercie très vivement Monsieur le Professeur Clechet de l'Ecole Centrale de Lyon et Monsieur Kleitz de l'Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrometallurgie de Grenoble d'avoir accepté d'être rapporteurs et membres du jury.

Je suis très reconnaissante à Monsieur Patissier de la société CORECI de Lyon qui, en participant à ce jury, a porté un regard d'industriel sur l'objet de mon travail.

Je remercie tout particulièrement Mademoiselle Berne pour sa contribution à la réalisation de ce mémoire.

Enfin, je tiens à exprimer mes remerciements à l'ensemble du personnel du laboratoire pour sa gentillesse et son aimable collaboration pendant mes années de recherche.



SOMMAIRE

INTRODUCTION	1	
CHAPITRE I	ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	3
1ère partie : L'alumine-Bêta		5
I. Structures cristallines		5
I.1. L'alumine-Bêta		5
I.2. L'alumine-Bêta''		8
II. Diagrammes de phases		10
III. Conductivité électrique		10
III.1. Définition		10
III.2. Résultats bibliographiques		11
2ème partie : Les capteurs potentiométriques à base d'électrolyte solide		15
I. Capteur obéissant à la loi de Nernst		16
II. Capteur à potentiel mixte		26
III. Notion de point de contact triple		28
CHAPITRE II	MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES	31
I. Matériaux		31
I.1. Poudre commerciale		31
I.2. Poudre de laboratoire		33
<i>I.2.1 Procédé sol-gel</i>		
<i>I.2.2. Caractéristiques des produits obtenus</i>		
I.3. Préparation des échantillons		37
II. Techniques expérimentales		38
II.1. Mesures électriques force électromotrice, conductivité		38
<i>II.1.1. Cellule de mesure</i>		
<i>II.1.2. Banc de mesure</i>		
<i>II.1.3. Elaboration de couches minces</i>		

II.2. Analyses physico-chimiques	42
II.2.1. Thermogravimétrie	
II.2.2. Thermodésorption	
II.2.3. Autres techniques	
CHAPITRE III ETUDE DU TRAITEMENT	49
I. Réactivité de l'alumine-Bêta : recherche bibliographique	49
I.1. Influence de l'eau	49
I.2. Influence du dioxyde de carbone en présence de vapeur d'eau	51
I.3. Réactivité vis à vis du dioxyde de soufre	52
II. Etude du traitement	55
II.1. Analyse thermogravimétrique	55
II.2. Analyse en thermodésorption	57
II.2.1. Analyse avant traitement	
II.2.2. analyse après traitement	
II.3. Observations au microscope électronique à balayage	61
II.3.1. Avant traitement	
II.3.2. Après traitement	
II.4. Analyse chimique	63
II.4.1. Analyse aux rayons X	
II.4.2. Analyse par spectrométrie Infra-Rouge	
II.4.3. Analyse en thermodésorption	
II.4.4. Analyse en chromatographie ionique	
II.5. Conditions réelles de traitement	67
III. Effet des propriétés catalytiques du platine sur le système alumine-Bêta/dioxyde de soufre (dans l'air)	69
III.1. Analyse thermogravimétrique	69
III.1.1. Etude d'un système où l'alumine-Bêta est en contact avec l'élément métallique	
III.1.2. Etude d'un système où l'alumine-Bêta n'est pas en contact avec le platine	
III.2. Analyse en thermodésorption	74
III.3. Analyse par spectrométrie Infra-Rouge	75
IV. Etudes d'échantillons élaborés à partir de la poudre synthétisée en laboratoire	78
IV.1. Comportement physico-chimique de la poudre	78
IV.2. Estimation de la quantité d'ions sodium impliqués lors de la prise de masse observée sous dioxyde de soufre	79

CHAPITRE IV	PERFORMANCES ELECTRIQUES	81
I. Modifications du comportement électrique de l'alumine-Bêta au cours traitement et après le traitement au dioxyde de soufre		81
I.1. Mesures de conductivité électrique		81
<i>I.1.1. Avant et après traitement</i>		
<i>I.1.2. Pendant traitement</i>		
I.2. Mesures de force électromotrice		83
<i>I.2.1. Avant traitement</i>		
<i>I.2.2. Pendant traitement</i>		
<i>I.2.3. Après traitement</i>		
II. Performances électriques des structures or/alumine-Bêta traitée/platine		87
II.1. Mesures de la force électromotrice sous atmosphère de dioxyde de soufre		87
<i>II.1.1. Variation de force électromotrice en fonction de la concentration</i>		
<i>II.1.2. Etude des phénomènes observés en présence de fortes concentrations</i>		
II.2. Sensibilité de la structure or/alumine-Bêta traitée/platine à l'action d'autres gaz		93
<i>II.2.1. Mesures de force électromotrice en présence de monoxyde de carbone</i>		
<i>II.2.2. Influence de la vapeur d'eau sur les réponses au monoxyde de carbone et au dioxyde de soufre</i>		
II.3. Influence de la pression partielle d'oxygène sur les mesures de force électromotrice		97
II.4. Influence de la température sur les mesures de force électromotrice		102
III. Mesures de la force électromotrice sur d'autres structures		104
III.1. Etude de la structure or/alumine-Bêta non traitée/platine		104
III.2. Etude de la structure or/alumine /platine		105
III.3. Etude de la structure or/sulfate de sodium/platine		106
<i>III.3.1. Performances électriques à 600°C</i>		
<i>III.3.2. Mesures de conductivité en cycle de température et en isotherme</i>		
CHAPITRE V	COMPREHENSION DES PHENOMENES	111
I. Potentiel mixte		112
I.1. Potentiel mixte - définition		113
I.2. Etude de la variation de Δe en fonction de la concentration		116

I.3. Etude du point de contact triple	117
II. Mécanisme réactionnel proposé pour expliquer la variation de force électromotrice enregistrée en présence de monoxyde de carbone et de dioxyde de soufre	119
II.1. Mesure du potentiel pris par chaque électrode	119
<i>II.1.1. Mesure du potentiel</i>	119
<i>II.1.2. Confrontation des résultats</i>	122
II.2. Mécanisme réactionnel	123
<i>II.2.1. Description du processus réactionnel</i>	123
<i>II.2.2. Expression de la variation de la force électromotrice ΔE en fonction des pressions partielles des gaz</i>	127
<i>II.2.3. Simulation numérique</i>	132
<i>II.2.4. Conclusion</i>	134
 CONCLUSION	 137
 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	 139
 ANNEXE I EFFET DE CHARGES DU A LA POLARISABILITE DES MOLECULES	 145
I. Evaluation des phénomènes à partir de la géométrie des électrodes	146
II. Evaluation des phénomènes à partir de la nature du gaz	147
III. Evaluation des phénomènes à partir des quantités fixées	147
III.1. Evaluation des effets de la pollution de la cellule de mesure par le dioxyde de soufre	148
III.2. Etude sous faible concentration de gaz	150
III.3. Etude sous très forte concentration de dioxyde de soufre	151
 ANNEXE II EFFET SEEBECK	 155
I. Rappels sur l'effet Seebeck	155
II. Evaluation du coefficient de Seebeck à 500°C de l'alumine-Bêta traitée	158
III. Mesures sous circulation gazeuse	161

ANNEXE III	MESURE DU POTENTIEL DE CHAQUE ELECTRODE	163
I.	Description et test de la cellule	163
II.	Influence de la nature des contacts électriques	164
III.	Mesure du potentiel de l'électrode d'or et du potentiel de l'électrode de platine : non symétrie des deux compartiments	166

INTRODUCTION

Depuis plusieurs années le laboratoire de Chimie-Physique des Processus Industriels de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne travaille dans le domaine des interactions gaz-solide avec pour application principale le développement de capteurs de gaz.

Les solides généralement utilisés sont des oxydes métalliques semi-conducteurs qui voient leur résistance électrique évoluer avec la nature et la composition de la phase gazeuse environnante.

Les résultats obtenus par le laboratoire sur ce type de matériau sont aujourd'hui suffisamment importants pour permettre une fabrication en grande série d'un capteur. Ses utilisations potentielles sont variées :

- le contrôle de la pollution atmosphérique
- la sécurité en milieu industriel ou domestique
- le contrôle de process.

La plupart de ces applications nécessite une détection sélective des gaz. C'est là un point important qui peut être partiellement résolu par l'exploitation de systèmes multicapteurs, chaque capteur se caractérisant par une signature originale vis-à-vis des différents gaz.

Cependant ces capteurs ne sont pas toujours suffisamment sélectifs et il importe d'étudier de nouveaux principes de détection plus performants ou complémentaires de ceux déjà développés.

C'est dans ce cadre que nous avons entrepris d'étudier un dispositif original basé sur la mesure d'une force électromotrice, et développé à partir d'un électrolyte solide.

L'originalité tient au fait que cette structure, qui utilise de l'alumine-Bêta comme matériau de départ, fonctionne sur la base de deux électrodes métalliques situées dans la même phase gazeuse et ayant des propriétés catalytiques différentes.

Sur la base de faits expérimentaux observés au laboratoire nous nous sommes donc proposés d'étudier et d'optimiser une telle structure pour la détection de gaz comme le dioxyde de soufre et le monoxyde de carbone.

Un point important de cette recherche concernera le rôle du dioxyde de soufre : il apparaît comme un agent de traitement de l'alumine-Bêta. Cet aspect sera particulièrement étudié sous l'angle des propriétés physico-chimiques de la surface du matériau.

Nous nous intéresserons par ailleurs aux effets de ce traitement chimique sur les performances électriques de notre dispositif, et nous aurons alors l'occasion de montrer qu'il en améliore considérablement la stabilité et la sensibilité à l'action du dioxyde de soufre et du monoxyde de carbone.

Nous nous efforcerons enfin d'interpréter les phénomènes électriques observés sur notre dispositif lorsqu'il est soumis à l'action de ces deux gaz. Après avoir écarté un certain nombre d'hypothèses concernant l'origine de la variation de force électromotrice, nous présenterons un modèle réactionnel qui tient compte de l'ensemble des faits expérimentaux. Il constitue une nouvelle base pour interpréter les variations de potentiel observés en présence de gaz réducteurs sur certains dispositifs à base d'électrolyte solide.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce premier chapitre est entièrement consacré à une étude bibliographique dont les deux thèmes abordés sont successivement l'alumina-Bêta sous l'angle de ses propriétés structurales et électriques, et les capteurs potentiométriques élaborés à partir d'électrolyte solide.

En premier lieu, il importe cependant de préciser les circonstances dans lesquelles ce sujet d'étude a été défini au sein du laboratoire de Chimie-Physique des Processus Industriels.

Voilà une dizaine d'années, dans le cadre d'une recherche sur la détection du dioxyde de soufre par des oxydes métalliques semi-conducteurs, il est apparu intéressant d'exploiter certains matériaux à conduction ionique tels que l'alumine-Bêta.

En 1982, les premiers essais de mesure de conductivité, effectués dans le cadre d'un Diplôme d'Etudes Approfondies (1), ont montré que l'action du dioxyde de soufre sur l'alumine-Bêta se traduisait par une variation importante de ce paramètre et que cet effet était réversible. Ces mesures étaient réalisées dans un domaine de température compris entre 660 et 730°C. Par la suite, cette étude fut abordée sous un nouvel angle (2). Des mesures potentiométriques furent effectuées sur des structures à base d'alumine-Bêta comportant deux électrodes élaborées à partir de métaux différents. Les effets de pile ainsi observés en présence de dioxyde de soufre résultaient de la dissymétrie dans la nature des électrodes. Les premiers dispositifs étaient réalisés avec des fils métalliques incrustés dans l'alumine au moment de la mise en forme du matériau pulvérulent : le premier couple utilisé fut le platine et le kanthal. La stabilité du signal électrique obtenu à partir de telles structures ainsi que la sensibilité au dioxyde de soufre semblaient s'améliorer au fur et à mesure des injections de gaz. Ainsi un traitement de l'alumine-Bêta par le dioxyde de soufre paraissait indispensable pour obtenir un élément sensible performant. Pour une question de temps de réponse au dioxyde de soufre et à l'air, la température de fonctionnement était de 600°C (3).

Ultérieurement, une étude thermogravimétrique de quelques semaines permit de démarrer l'étude physico-chimique de l'interaction entre l'alumine-Bêta et le dioxyde de soufre (4). Certains phénomènes irréversibles furent alors observés.

A ce stade des recherches, la faisabilité d'un capteur à base d'alumine-Bêta pour la détection du dioxyde de soufre ne faisait plus de doute. Cependant, deux problèmes d'ordre pratique subsistaient.

Le premier portait sur la difficulté de trouver un fournisseur d'alumine-Bêta. Il fut résolu par une collaboration avec le laboratoire du Professeur D. Negro du Politecnico de Turin. L'alumine-Bêta est synthétisée en laboratoire suivant un procédé sol-gel mis au point par G. Colucci lors de sa thèse (5). Les paramètres d'élaboration sont donc parfaitement connus.

Le second concernait la mise en oeuvre de contacts électriques de qualité afin de réduire les instabilités du signal et de s'assurer d'une meilleure reproductibilité des réponses du capteur. Une méthode de dépôt métallique par pulvérisation fut développée. Les électrodes se présentent sous la forme de couche mince d'or et de platine dont l'accrochage sur l'alumine est particulièrement résistant.

Ces questions pratiques étant réglées, il était alors possible de commencer un travail de thèse dans de bonnes conditions.

1ère partie :

L'alumine-Bêta

Dans cette première partie, nous avons choisi de décrire le matériau qui a fait l'objet de notre étude. Nous montrerons comment sa structure cristalline lui confère une très grande conductivité électrique, cette propriété étant particulièrement exploitée dans les applications pratiques faites de ce matériau.

Le terme d'alumine-Bêta désigne d'une façon très générale un ensemble d'oxydes mixtes de formule générale $nA_2O_3 \cdot B_2O$ où A représente des ions Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} et B représente des ions Na^+ , K^+ , Ag^+ , Rb^+ . Ces oxydes présentent des structures et des propriétés très voisines : les deux principales variétés structurales reconnues sont l'alumine-Bêta et l'alumine-Bêta". De par la grande mobilité des ions B^+ qu'ils contiennent, ils sont classés dans la catégorie des "superconducteurs ioniques".

Le plus connu et le plus utilisé de ces oxydes est certainement l'aluminate de sodium, c'est également le matériau choisi pour cette étude : nous allons en faire une présentation détaillée.

I. Structures cristallines

I.1. L'alumine-Bêta

La première structure cristalline de l'alumine-Bêta a été proposée pour la première fois par Bragg en 1931 (6).

L'alumine-Bêta cristallise dans un système hexagonal :

$$a = 5,59 \text{ \AA}$$

$$c = 22,1 \text{ \AA}$$

Sa structure est généralement décrite comme des blocs de type spinel contenant des ions oxygène et aluminium. Ces derniers sont situés dans des sites octaédriques et tétraédriques d'un réseau formé par les ions oxygène (Figure I.1.).

Les blocs sont séparés entre eux par des plans contenant des ions oxygène et sodium perpendiculaires à l'axe c. Une maille élémentaire est constituée de deux blocs (Figure I.2.).

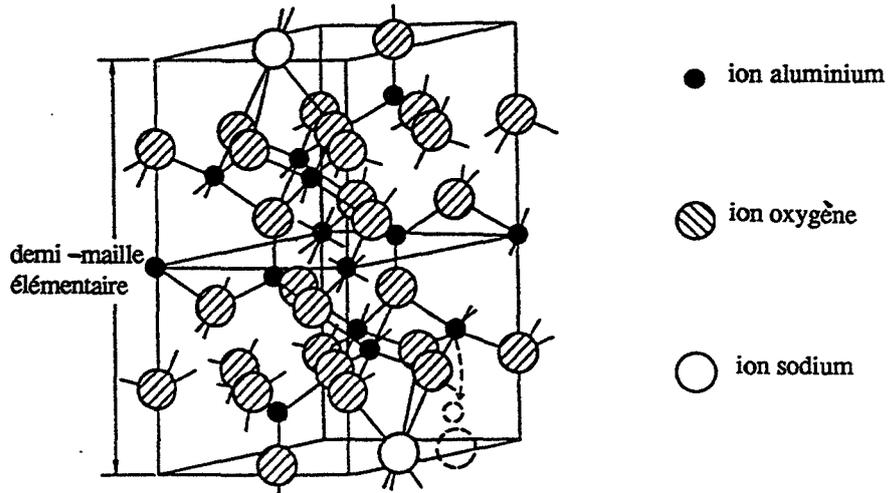


Fig.I-1 : Représentation en perspective d'une demi -maile élémentaire de l'alumine- β .

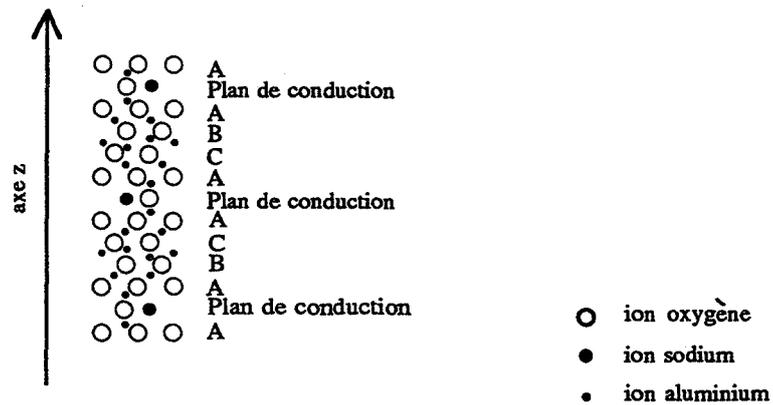


Fig.I-2 : Projection de la maille élémentaire de l'alumine- β sur le plan défini par les indices (1 1 0).

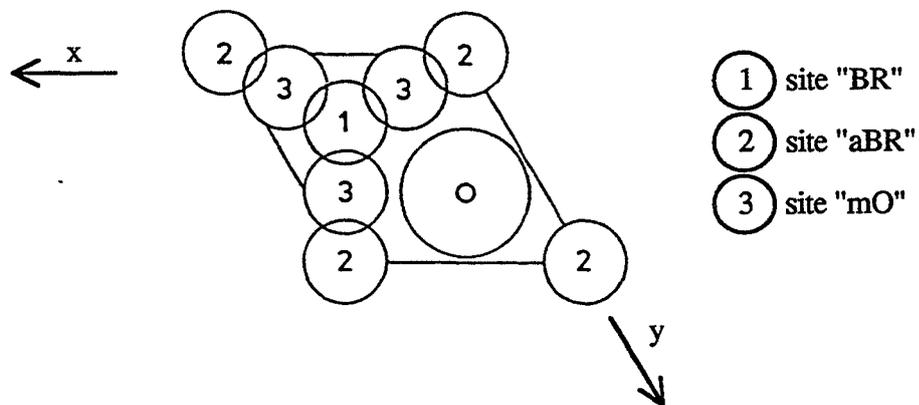


Fig.I-3 : Représentation des sites cristallographiques de l'ion sodium dans un plan de conduction ($z=1/4$) de l'alumine- β .

En 1937, Beevers et Ross (7) confirment le système cristallin de l'alumine-Bêta, et proposent la formule chimique : $\text{Na}_2\text{O} - 11\text{Al}_2\text{O}_3$. Ils décrivent ainsi un système stoechiométrique dans lequel les ions sodium occupent des positions ordonnées.

Les deux positions cristallographiques possibles sont :

- $(2/3 ; 1/4 ; 1/4)$ appelée position Beevers-Ross (BR)
- $(0 ; 0 ; 1/4)$ appelée position anti Beevers-Ross (aBR)

Il faut attendre trente ans avant que les recherches sur l'alumine-Bêta apportent des éléments nouveaux tels que :

- *la surstoéchiométrie* : l'alumine-Bêta possède 15 à 30 % de sodium en plus de la formule idéale ;
- *la conduction ionique* : les ions sodium possèdent une grande mobilité dans leur plan appelé plan de conduction (8) ;
- *l'échange ionique* : les ions sodium peuvent être substitués par des ions argent (Ag^+), potassium (K^+), ce qui donne lieu à des alumines-Bêta notées $\text{Ag}^+-\beta$ ou $\text{K}^+-\beta$ (9).

En 1971, Peters et Bettmann (10) montrent qu'il existe un autre type de site possible pour les ions sodium autre que ceux considérés précédemment. Il s'agit du site localisé à mi-distance de deux ions oxygène du plan $z = 1/4$. Sa position cristallographique est $(5/6 ; 5/6 ; 1/4)$, elle est notée mO.

La représentation de la densité électronique dans le plan $z = 1/4$ indique qu'il existe :

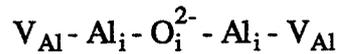
- 1,51 Na^+ en position BR
(75 % des sites BR occupés)
- 1,06 Na^+ en position mO
- 0 Na^+ en position aBR

La figure I.3. indique ces différentes positions cristallographiques.

Au total, il y a donc 2,58 atomes de sodium par maille élémentaire : la formule chimique correspondante est $(\text{Na}_2\text{O})_{1,29} - 11\text{Al}_2\text{O}_3$.

Afin de compenser les charges positives apportées par l'excès d'ions sodium, Peters et Bettmann proposent l'existence de lacunes d'aluminium.

Une autre solution est apportée par Roth et Reidinger (11). Ils utilisent la diffraction neutronique pour mettre en évidence la présence dans le plan de conduction d'ions oxygène interstitiels localisés dans les sites mO. Chacun de ces ions attire les deux plus proches ions aluminium des blocs de type spinel voisins créant ainsi deux défauts de Frenkel associés. Le défaut global est alors noté :



La présence de ces ions oxygène en interstitiels dans les plans de conduction peut gêner le mouvement des ions sodium.

Ils montrent également la présence simultanée des ions sodium dans les trois sites. Le taux d'occupation de ces sites est fonction de la température.

L'occupation des sites dépend également de la nature des ions mobiles (Kennedy (12)).

I.2. L'alumine-Bêta"

Ce n'est qu'en 1968, que Yamaguchi (13) parvient par diffraction X à déterminer la structure cristalline d'une autre variété d'alumine-Bêta nommée Bêta seconde est notée Bêta".

L'alumine-Bêta" cristallise dans un système hexagonal :

$$\begin{aligned} a &= 5,59 \text{ \AA} \\ c &= 33,9 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Il propose trois blocs de type spinel au lieu des deux de l'alumine-Bêta (Figure I.4.).

Les deux principaux sites, le site BR et le site aBR sont cristallographiquement équivalents.

La structure Bêta" est généralement stabilisée par substitution d'ions aluminium (Al^{3+}) par des ions manganèse (Mg^{2+}) ou lithium (Li^+). La compensation des charges ainsi effectuée permet de s'affranchir de la présence d'éventuels ions oxygène interstitiels dans les plans de conduction. Ceci explique la grande conductivité de l'alumine-Bêta" par rapport à celle de l'alumine-Bêta.

Pour conclure ce paragraphe sur les structures cristallines, nous signalons que deux autres variétés d'alumine-Bêta : l'alumine-Bêta' et l'alumine-Bêta''' ont été recensées. Il apparaît, cependant, qu'elles soient identiques respectivement à l'alumine-Bêta et l'alumine-Bêta".

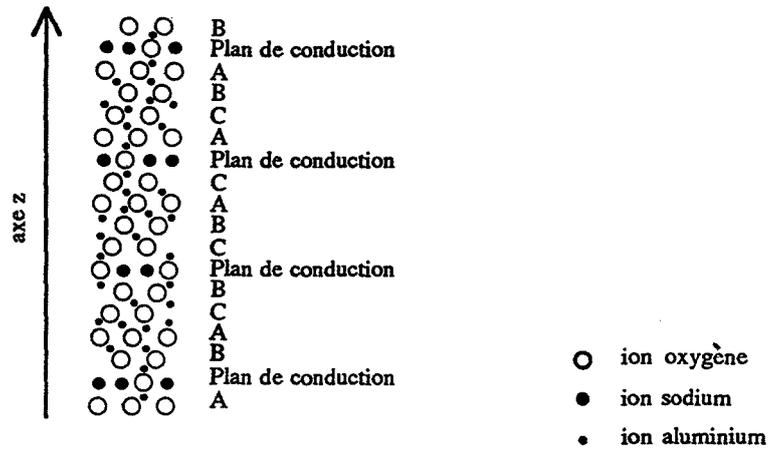


Fig.I-4 : Projection de la maille élémentaire de l'alumine- β'' sur le plan défini par les indices (1 1 0).

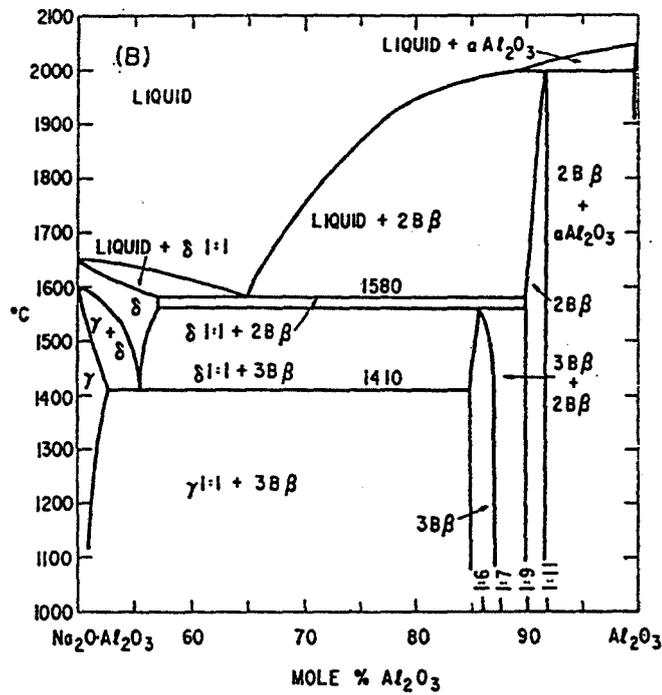


Fig.I-5 : Diagramme de phases du système $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ proposé par De Vries & Roth (14).

II. Diagrammes de phases

Dans la littérature, il existe de nombreuses discordances concernant le diagramme de phase relatif à $\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Cependant, certains travaux apportent des informations intéressantes.

Ainsi, De Vries et Roth (14) établissent le diagramme présenté sur la figure I.5.

- La forme Bêta" (formule théorique $\text{Na}_2\text{O} - 5\text{Al}_2\text{O}_3$) a son domaine d'existence compris entre $\text{Na}_2\text{O} - 5,33\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Na}_2\text{O} - 7\text{Al}_2\text{O}_3$.
- Les formes Bêta et Bêta" coexistent dans un domaine compris entre $\text{Na}_2\text{O} - 7\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Na}_2\text{O} - 9\text{Al}_2\text{O}_3$.
- A 1550°C , Bêta" se transforme de façon irréversible en Bêta.

Bêta est une phase stable et Bêta" une phase métastable.

A partir de 1200°C , on constate une perte de Na_2O .

Afin de synthétiser l'alumine-Bêta" à haute température (1700°C), il est nécessaire d'utiliser des additifs tels que MgO ou Li_2O .

III. Conductivité électrique

Nous nous sommes intéressés à la conductivité électrique car elle caractérise l'aptitude du matériau à transmettre un signal électrique. Cette faculté paraît importante dans la mesure où le temps de réponse d'un capteur peut être un facteur déterminant pour l'utilisation ou non de celui-ci dans certaines applications telles que les systèmes d'alarme par exemple.

Une grande valeur de conductivité électrique constitue, pour nous, un critère de sélection du matériau pulvérulent et donc de la méthode d'élaboration de celui-ci : nous y reviendrons au chapitre suivant. Après avoir rappelé la définition de la conductivité électrique, nous présenterons, ici, quelques facteurs auxquels la conductivité est particulièrement sensible.

III.1. Définition

D'une façon générale, la conductivité σ d'un solide est la somme de deux termes, l'un étant la conductivité électronique, l'autre la conductivité ionique :

$$\sigma = \sum_i \sigma_i + \sigma_e = \sum_i n_i \mu_i (z_i e) + n \mu_e e$$

- n : concentration en électrons
- μ_e : mobilité de l'électron
- e : charge de l'électron
- n_i : concentration de l'espèce mobile i
- μ_i : mobilité de l'espèce mobile i
- $z_i e$: charge de l'espèce mobile i.

Dans le cas où la conductivité électronique est négligeable, la conductivité s'écrit :

$$\sigma = \sum_i n_i \mu_i (z_i e)$$

$(z_i e)$ varie généralement très peu d'un électrolyte à l'autre, la différence de conductivité entre superconducteurs ou non étant due à la concentration et à la mobilité des espèces mobiles.

La conductivité ionique suit généralement la loi d'Arrhénius :

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_A}{kT}\right)$$

- E_A : énergie d'activation
= énergie de migration + énergie de formation
- k : constante de Boltzmann
- σ_0 : terme pré-exponentiel
 $\sigma_0 = (1/3k) (ze)^2 n a^2 \omega_0$
- a : distance de saut
- ω_0 : fréquence de saut.

III.2. Résultats bibliographiques

Il existe deux techniques de base pour mesurer la conductivité d'un électrolyte solide. La première consiste à appliquer au solide un signal continu (courant ou tension) au moyen d'électrodes réversibles. Dans le cas de l'alumine-Bêta, on utilise du sel fondu de sodium, ou un composé métallique contenant du sodium, ce qui pose des difficultés de mise en oeuvre.

La seconde fait appel à un signal alternatif (courant ou tension). Elle permet d'éviter les effets de polarisation et d'utiliser des électrodes irréversibles (métaux : or, argent, platine).

Cette dernière technique, de par sa mise en oeuvre relativement simple, et de par les informations qu'elles apportent, est la plus largement utilisée. Nous présentons ici les principaux travaux effectués sur ce sujet.

La figure I.6. présentée par Kennedy (12) montre la conductivité de matériaux monocristallins et polycristallins d'alumine-Bêta et d'alumine-Bêta" pures.

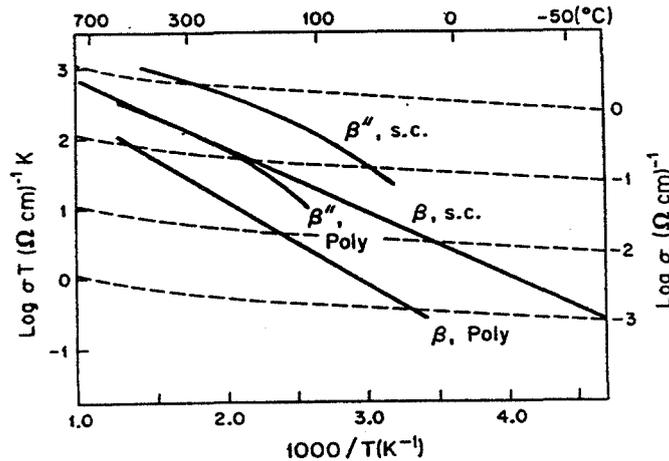


Fig.I-6 : Conductivité d' échantillons monocristallins et polycristallins d'alumine- β et d'alumine- β'' (12).

Les matériaux monocristallins sont d'une manière générale, plus conducteurs que les matériaux polycristallins. Cependant, ce sont ces derniers qui sont concernés lors des applications et qui font l'objet de très nombreuses études.

Stevens (15) récapitule les principaux résultats.

Plusieurs facteurs influençant la conductivité ont été mis en évidence :

- la proportion des phases Bêta et Bêta "
- la taille des grains
- la densité
- la présence d'impuretés.

Il existe une relation quasi-linéaire entre la résistance à 350°C et la proportion des phases présentes Bêta et Bêta" (figure I.7.), la dispersion des points donnés étant essentiellement due à des variations de densité ou de tailles de grains entre les échantillons.

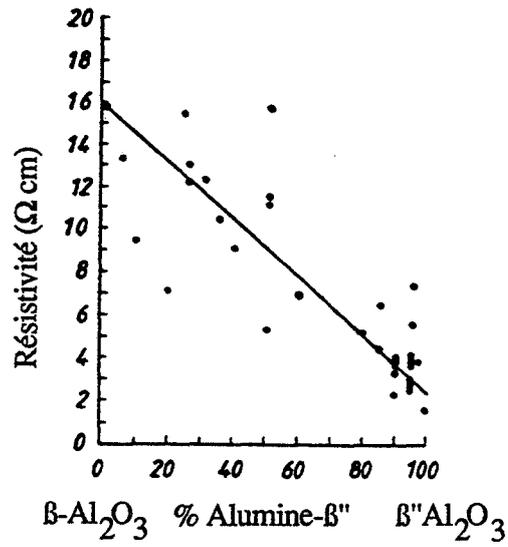


Fig.I-7 : Résistivité à 350°C de l'alumine en fonction du rapport de phases β/β'' (15).

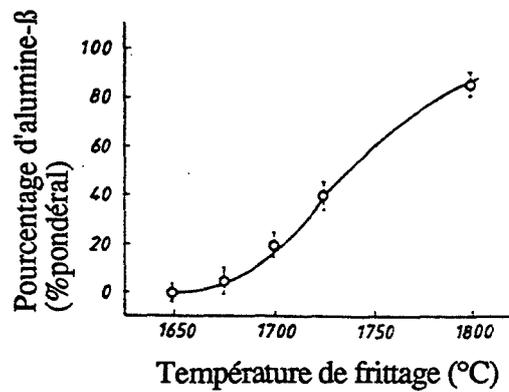


Fig.I-8 : Evolution du pourcentage de phases β et β'' en fonction de la température de frittage pour un échantillon contenant 8% Na₂O en poids, 2% MgO en poids, 0,3% Li₂O en poids (15).

Les valeurs typiques de résistivité à 300°C de l'alumine-Bêta et Bêta" pures sont de 12 000 Ω .cm et 5 000 Ω .cm. En se rappelant les diagrammes de phases des alumines-Bêta et Bêta" (cf. paragraphe II.), on comprend aisément que la température et la durée de frittage soient des paramètres importants. Ainsi, la figure I.8. montre l'influence de la température de frittage sur la proportion de phase Bêta présente dans le mélange.

La taille des grains dépend également de la température et de la durée de frittage.

La taille des grains, et la conductivité évoluent dans le même sens : la résistivité passe de 2,84 à 4,45 Ω .cm lorsque la taille des grains chute de 100 à 2 μ m (15).

Kennedy (12) indique que la densité du matériau est un paramètre important. La conductivité est d'autant plus importante que la densité se rapproche de la densité théorique (densité du matériau massif : 3,26 g/cm³ en moyenne).

Les impuretés jouent également un rôle très important. Elles interviennent essentiellement à deux niveaux.

Le premier concerne la capacité de l'alumine-Bêta à échanger ses ions mobiles : la conductivité dépend alors de la nature des ions. Ainsi les alumines contenant des ions Li⁺ ou K⁺ ont-elles des conductivités 100 fois plus faibles que des alumines contenant des ions Na⁺ ou Ag⁺ (12).

Le second porte sur la stabilisation de la phase Bêta" grâce à la substitution d'ions Al³⁺ par des ions Li⁺ et Mg²⁺. Cette opération assure la compensation des charges, ce qui permet de s'affranchir de la présence d'éventuels ions oxygène interstitiels dans les plans de conduction. Ceci explique la plus grande conductivité de l'alumine-Bêta" par rapport à celle de l'alumine-Bêta.

2ème partie :

Les capteurs potentiométriques à base d'électrolyte solide

Le capteur électrochimique généralement décrit dans la littérature est composé d'un électrolyte solide contenant une ou plusieurs espèces mobiles (ions - électrons) et de deux électrodes dont l'une est dite de référence car son potentiel est fixé, et l'autre est dite de mesure car elle est en contact avec les espèces gazeuses à analyser.

A l'équilibre thermodynamique, chaque ion ou chaque type de défauts est au même potentiel électrochimique, somme de deux termes, l'un étant représentatif d'un potentiel purement chimique, l'autre d'un potentiel purement électrostatique.

Lorsque l'activité du gaz est identique sur les deux électrodes, on peut supposer qu'il y a répartition uniforme des ions et des charges et que le champ électrique, résultant des forces électrostatiques, est nul.

Par réaction avec l'électrolyte solide, un gaz réducteur ou oxydant aura pour effet de faire évoluer la concentration des ions et des électrons en surface et par voie de conséquence leur potentiel chimique. Un nouvel état d'équilibre entre la surface et le volume s'établira par transfert de ces différentes espèces. Il sera atteint lorsque la force de diffusion chimique due au gradient des espèces chargées s'opposera de façon exacte à la force électrique qui en résulte. Si la réaction n'a lieu que sur une seule face de l'échantillon, l'autre étant protégée du gaz à analyser, la force électrique créée sera à l'origine d'une variation de la force électromotrice E mesurable entre l'électrode de mesure et l'électrode de référence. La force électromotrice E s'exprime par la relation de Nernst. Les pressions partielles des différents gaz apparaissent alors dans un terme logarithmique.

Un grand nombre de publications fait état de tels dispositifs susceptibles de détecter des gaz tels que le dioxyde de soufre, le chlore ou les oxydes d'azote.

En fait, d'autres capteurs potentiométriques peuvent être développés sur la base non plus d'un état d'équilibre comme précédemment, mais d'un état stationnaire qui implique des vitesses de réaction différentes sur les deux électrodes : le potentiel pris alors par chacune d'entre elles est appelé potentiel mixte. Peu d'études ont été entreprises sur ce type de capteur : leur développement et la compréhension des mécanismes réactionnels sont encore peu avancés.

Après cette rapide présentation des capteurs potentiométriques, nous allons décrire les dispositifs les plus remarquables en précisant leurs conditions d'utilisation et leurs performances.

I. Capteur obéissant à la loi de Nernst

Cette catégorie de capteur comprend trois grands types :

1°) *L'espèce gazeuse est identiques à l'espèce mobile.*

L'exemple le plus connu et le plus ancien est la sonde à oxygène à base de zircon (conduction ionique par lacune d'oxygène).

Elle est utilisée pour le contrôle et la régulation des gaz de combustion : elle analyse l'oxygène qui provient des équilibres CO/CO_2 et $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$.

2°) *L'espèce gazeuse est identique à l'espèce immobile.*

Ce type de capteur est apparu aux débuts des années 1970 suite à l'intérêt porté à la détection du dioxyde de soufre présent dans l'atmosphère.

Les électrolytes utilisés dans ce cas-là sont les sulfates : sulfate de sodium (Na_2SO_4), de potassium (K_2SO_4), d'argent (Ag_2SO_4) ou sulfate double ($\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Ag}_2\text{SO}_4$).

3°) *L'espèce gazeuse est identique à un composé d'une phase auxiliaire.*

La phase auxiliaire, supportée par un conducteur ionique, joue vis-à-vis du gaz le même rôle que le capteur précédent. Cette phase peut être soit volontairement combinée au conducteur ionique comme dans les cas du :

- chlorure d'argent sur l'alumine-Bêta ($\text{Ag}^+-\beta$) pour le chlore.
- nitrate de sodium sur l'alumine-Bêta ($\text{Na}^+-\beta$) pour l'oxyde azotique (NO) et le peroxyde d'azote (NO_2).
- carbonate de sodium sur l'alumine-Bêta ($\text{Na}^+-\beta$) pour le dioxyde de carbone.

soit formée par réaction du gaz à analyser sur le conducteur comme le cas du sulfate de sodium ou d'argent sur l'alumine-Bêta contenant respectivement du sodium ou de l'argent, ou sur du NASICON ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$).

Le sujet de notre étude nous a conduit à nous intéresser plus particulièrement aux deux derniers types. Les divers travaux les concernant sont rassemblés sous forme de tableau. Nous y précisons la chaîne électrochimique utilisée, le gaz détecté, la température de fonctionnement, la plage de détection, le temps de réponse et l'expression théorique de la force électromotrice E.

Dans la première génération de capteurs (16, 17, 18, 19), l'électrode de référence est constituée de gaz de composition connue et constante, ce qui est techniquement difficile à assurer. De plus, l'électrolyte peut être composé d'un sulfate simple tel que le sulfate de sodium, ou de potassium qui subissent des transformations de phase à des températures inférieures à la température de fonctionnement. Lors de l'utilisation du capteur en cycle de température par exemple, des microfissures apparaissent, ce qui nuit à la réponse du capteur (18).

La seconde génération de capteurs résout ces problèmes en utilisant un électrolyte solide stable, et une électrode de référence solide telle que le sodium dans le cas de l'alumine-Bêta contenant du sodium. L'électrolyte doit cependant assurer une parfaite étanchéité au gaz afin de protéger l'électrode de référence de ce dernier. Le capteur décrit par Maruyama (26) présente l'avantage de baigner entièrement dans la même atmosphère, ce qui est technologiquement un sérieux atout.

Grâce à la couche sensible volontairement combinée à l'électrolyte, ou formée par réaction du gaz avec l'électrolyte, la notion de sélectivité est introduite : c'est le cas pour les gaz NO_2 - CO_2 - Cl_2 et SO_2 . Hormis le sulfate de sodium ou d'argent, les composés utilisés ne se forment pas spontanément lorsque l'électrolyte est en contact avec le gaz ; ceci pour deux raisons thermodynamiques principales : l'activité des ions mobiles dans l'électrolyte est inférieure à l'activité des ions mobiles dans la couche sensible ou la pression partielle des gaz n'est pas suffisante.

Réf.	Gaz	Chaîne électrochimique		
		Electrode de référence	Electrolyte	Electrode de mesure
(16) (17) 1977	SO ₂ , SO ₃	SO ₃ [.] , SO ₂ [.] , O ₂ [.] , Pt	K ₂ SO ₄	Pt, O ₂ , SO ₂ , SO ₃
(18) 1979		SO ₃ [.] , SO ₂ [.] , O ₂ [.] , Pt	Na ₂ SO ₄ - I	Pt, O ₂ , SO ₂ , SO ₃
(19) 1985		SO ₃ [.] , SO ₂ [.] , O ₂ [.] , Pt	Na ₂ SO ₄ //Nasicon//Na ₂ SO ₄ formé // // formé	Pt, O ₂ , SO ₂ , SO ₃

<i>Fonctionnement Concentration à l'entrée</i>			<i>Expression de E</i>
<i>T°</i>	<i>Plage de détection</i>	<i>Temps de réponse</i>	
600°-925°C	1 à 10 000 ppm dans l'air	quelques minutes	$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{SO_2}}{P_{SO_2}}$
700°C	700 à 200 000 ppm dans O ₂ - Ar	# 8'	$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{SO_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{SO_2} P_{O_2}^{1/2}}$ $E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{SO_2} P_{O_2}}{P_{SO_2} P_{O_2}}$
776°C	66 à 6 600 ppm dans O ₂ pas de réponse au CO ₂ et NO ₂	# 3'	$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{SO_{2z}}}{P_{SO_{2z}}}$ $P_{SO_{2z}} = P_{SO_2} + P_{SO_3}$ $= P_{SO_2} + K \left(P_{SO_2} P_{O_2}^{1/2} \right)$ $= P_{SO_2} \left(1 + K P_{O_2}^{1/2} \right)$ <hr/> <p>K constante d'équilibre :</p> $SO_3 \rightleftharpoons SO_2 + \frac{1}{2} O_2$

Réf.	Gaz	Chaîne électrochimique		
		Electrode de référence	Electrolyte	Electrode de mesure
(20) 1981	SO ₂	Ag/1 % Ag ₂ SO ₄ (dans K ₂ SO ₄)	K ₂ SO ₄	Pt, SO ₃ , O ₂
		Pt, MgO-MgSO ₄ , O ₂	K ₂ SO ₄	Pt, SO ₃ , O ₂
(21) 1984	"	Pt, Au + Au ₂ Na	Na-β//Na ₂ SO ₄ // formé	Pt, SO ₃ , SO ₂ , O ₂
(22) 1986	"	Pt, Ag	Ag-β//Ag ₂ SO ₄ // formé	Pt, SO ₃ , SO ₂ , O ₂

Fonctionnement Concentration à l'entrée			Expression de E
T°	Plage de détection	Temps de réponse	
791°C	10 - 1 000 ppm dans l'air	-	$E = C_1 \frac{RT}{2F} \ln (p_{SO_2}) +$ $\frac{RT}{2F} \ln p_{O_2} - \frac{RT}{2F} \ln (K + p_{O_2}^{1/2})$ <p>(C₁ : constante)</p>
725°C	10 - 1 000 ppm dans l'air	-	$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{SO_2}}{K_2 \left(\frac{1 + K}{0,21} \right)^{1/2}}$ $MgSO_4 \rightleftharpoons MgO + SO_3$ <p>(K₂ : constante d'équilibre)</p> <p>p_{O₂} = 0,21</p>
548°-835°C	0,88 - 9 110 ppm dans l'air	20 à 30'	$E = -\frac{1}{2F} (\Delta G^{\circ f}_{Na_2SO_4} - \Delta G^{\circ f}_{SO_3})$ $+ \frac{RT}{2F} \ln (P_{SO_3} P_{O_2}^{1/2}) - E'$ <p>ΔG^{°f}_{Na₂SO₄}, ΔG^{°f}_{SO₃} : enthalpie libre standard de formation du sulfate de sodium et du trioxyde de soufre</p>
390°-840°C	1 - 10 000 ppm dans l'air	3'	$E = \left(\frac{RT}{2F} \right) \ln \left\{ \frac{\left(\frac{P_{SO_2}}{P_{Tot}} \right) \left(\frac{P_{O_2}}{P_{Tot}} \right)^{1/2}}{a_{Ag_2SO_4}} \right\}$ <p>a_{Ag₂SO₄} : activité des ions Ag⁺ dans le sulfate d'argent</p>

Réf.	Gaz	Chaîne électrochimique		
		Electrode de référence	Electrolyte	Electrode de mesure
(23) 1988	SO ₂	Ag	Li ₂ SO ₄ - 23 % Ag ₂ SO ₄	Pt, SO ₃ , SO ₂ , O ₂
(24) 1986	Cl ₂	Pt/Ag	Ag-β//AgCl // évaporé	Pt, Cl ₂
(25) 1986	NO ₂	Pt/Na	Na-β//NaNO ₃ // évaporé	Pt, NO ₂ , O ₂

<i>Fonctionnement Concentration à l'entrée</i>			<i>Expression de E</i>
<i>T°</i>	<i>Plage de détection</i>	<i>Temps de réponse</i>	
510°-560°C	3 à 10 000 ppm dans l'air stable et reproductible	-	-
25°C	à partir de 1 000 ppm dans Ar à Cl ₂ pur	1 semaine pour 1 000 ppm 5' à 10' pour plus grande concentration	$E = -\frac{1}{q} \Delta G^{\circ}f_{\text{AgCl}} +$ $\frac{1}{q} \times \frac{kT}{0,8686} \log p_{\text{Cl}_2}$ <p>(q : charge de l'électron)</p>
160°C	0,1 - 10 000 ppm NO ₂ dans O ₂	-	$E = -\frac{1}{q} \Delta G^{\circ}f_{\text{NaNO}_3} +$ $\frac{1}{q} \Delta G^{\circ}f_{\text{NO}_2} +$ $\frac{kT}{q} \ln p_{\text{NO}_2} + \frac{kT}{2q} \ln p_{\text{O}_2}$ <p>$\Delta G^{\circ}f_{\text{NaNO}_3}$, $\Delta G^{\circ}f_{\text{NO}_2}$: enthalpie libre standard de formation du nitrate de sodium et du dioxyde d'azote.</p> <p>Remarques :</p> <ul style="list-style-type: none"> - NaNO₃ évaporé - NaNO₃ formé électrochimiquement par Na⁺ + NO₂ + O₂ lorsqu'on applique une tension à travers Na/Na- β

Réf.	Gaz	Chaîne électrochimique		
		Electrode de référence	Electrolyte	Electrode de mesure
(26) 1987	CO ₂	CO ₂ , O ₂ , Au	Na ⁺ -β//Na ₂ CO ₃ // collé	Pt, CO ₂ , O ₂
(27) 1991	"	Pt, Na	Na ⁺ -β//Na ₂ CO ₃	Pt, CO ₂ , O ₂

<i>Fonctionnement Concentration à l'entrée</i>			<i>Expression de E</i>
<i>T°</i>	<i>Plage de détection</i>	<i>Temps de réponse</i>	
327°-727°C	1 - 1 000 ppm (Ar - O ₂) 1 000 - 10 ⁶ ppm (O ₂)	8' à 727°C	$E = \frac{\Delta G^{\circ f}_{Na_2CO_3} - \Delta G^{\circ f}_{Na_2O}}{2F} - \frac{\Delta G^{\circ f}_{CO_2}}{2F} - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{Na_2O} p_{CO_2}}{P_{Tot}} \right)$ <p>$\Delta G^{\circ f}_{Na_2CO_3}$, $\Delta G^{\circ f}_{Na_2O}$ et $\Delta G^{\circ f}_{CO_2}$: enthalpie libre standard de formation du carbonate de sodium, de l'oxyde de sodium et du dioxyde de carbone</p>
450°C	10 - 800 000 ppm (Ar - 20 % O ₂)	1'	$E = -\frac{1}{2q} \Delta G^{\circ f}_{Na_2CO_3} + \frac{1}{2q} \Delta G^{\circ f}_{CO_2} + \frac{kT}{2q} \ln p_{CO_2} + \frac{kT}{4q} \ln p_{O_2}$ <p>Remarque : Na₂CO₃ formé par électrochimie en appliquant une tension à travers l'électrolyte</p>

II. Capteur à potentiel mixte

Cette catégorie de capteurs est apparue au début des années 80. Le concept de potentiel mixte implique qu'au moins deux réactions électrochimiques se déroulent simultanément sur une même électrode. Nous reviendrons plus en détail sur le principe même de ce dispositif dans le chapitre V.

Deux types de capteurs sont décrits dans la littérature : nous allons apporter des précisions sur chacun d'eux. D'une manière générale, le gaz à détecter est soit du monoxyde de carbone dans de l'air (28, 29), soit du monoxyde de carbone dans un mélange dioxyde de carbone-azote (30, 31).

1er type décrit par Okamoto (28, 29) :

La cellule utilisée comprend deux compartiments gazeux séparés par de la zirconne stabilisée, l'un d'eux contient le mélange gazeux CO-air, l'autre de l'air pur. La cellule peut être notée : $\overset{\cdot}{\text{O}}_2$, Pt/ZrO₂/Pt, CO, O₂.

Okamoto constate qu'en-dessous de 350°C, la force électromotrice obtenue aux bornes des deux électrodes en platine ne correspond plus à celle donnée par la loi de Nernst :

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{\overset{\cdot}{P}_{\text{O}_2}}{\overset{''}{P}_{\text{O}_2}} \right)$$

avec : $\overset{\cdot}{P}_{\text{O}_2}$: pression partielle d'oxygène dans l'air

$\overset{''}{P}_{\text{O}_2}$: pression partielle d'oxygène lorsque la réaction $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$ est à l'équilibre.

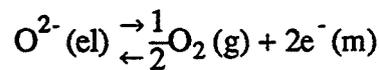
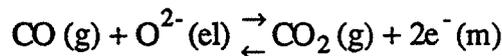
L'auteur invoque l'apparition d'un potentiel mixte contrôlé par la cinétique de la réduction de l'oxygène et par celle de l'oxydation du monoxyde de carbone sur l'électrode de platine en contact avec le mélange CO-O₂.

2ème type décrit par Williams (30, 31) :

Williams propose une nouvelle configuration comprenant deux électrodes disposées sur une même surface d'un électrolyte, zirconne stabilisée ou alumine-Bêta, l'ensemble étant placé dans une seule et même atmosphère gazeuse.

Afin d'obtenir des valeurs différentes de potentiel mixte entre les deux électrodes, ces dernières présentent des propriétés catalytiques très dissemblables : l'une est en platine tandis que l'autre est en or. La valeur prise par le potentiel mixte à chaque électrode dépend de la nature et de la cinétique des réactions qui s'y déroulent elles-même sensibles à la nature de l'électrolyte et des électrodes utilisés.

Dans le cas d'un électrolyte tel que la zircone connue pour sa conduction ionique par lacune d'oxygène et placé dans une atmosphère contenant un mélange de monoxyde de carbone et d'oxygène, Williams propose les deux réactions suivantes :



- l'indice g fait référence à la phase gazeuse ;
- l'indice el fait référence à l'électrolyte ;
- l'indice m fait référence au métal (or ou platine).

Des mesures de potentiel ont été effectuées à 300°C sur des échantillons d'alumine-Bêta contenant des ions sodium et sur des échantillons de zircone stabilisée placés dans un flux gazeux constitué soit d'un mélange de 5 % de monoxyde de carbone de 5 % de dioxyde de carbone et de 90 % d'azote, soit d'air (figure I.9.).

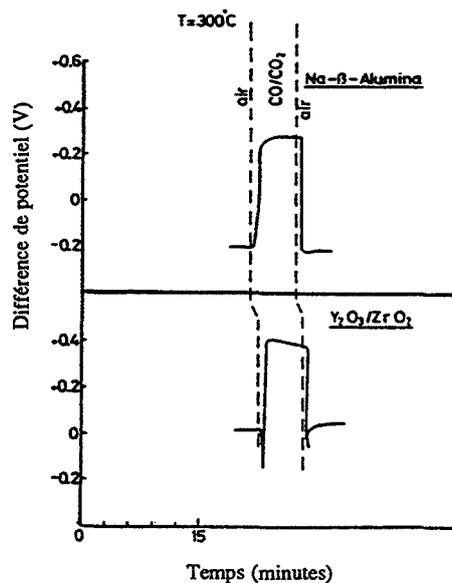


Fig.I-9 : Mesures de potentiel mixte à 300°C sous air et sous un mélange CO/CO₂/N₂ sur un échantillon d'alumine-β et sur un échantillon de zircone stabilisée(30, 31).

L'alumine-Bêta, dont la conduction est assurée par les ions sodium, présente une bonne sensibilité au mélange gazeux étudié, bien que sa caractéristique électrique soit très différente de celle observée dans le cas de la zircone.

Etant donné la similitude entre la structure de notre capteur et celle décrite par Williams, nous reviendrons plus longuement sur son interprétation des phénomènes ainsi que sur le concept de potentiel mixte dans le chapitre V relatif à la compréhension des phénomènes.

Nous pouvons remarquer que cette structure de capteur, telle qu'elle est proposée par Williams, est de par sa conception relativement facile à mettre en oeuvre. En effet, l'ensemble du capteur est placé dans la même atmosphère gazeuse, ce qui évite donc de réaliser des systèmes compliqués assurant une parfaite étanchéité d'un des éléments.

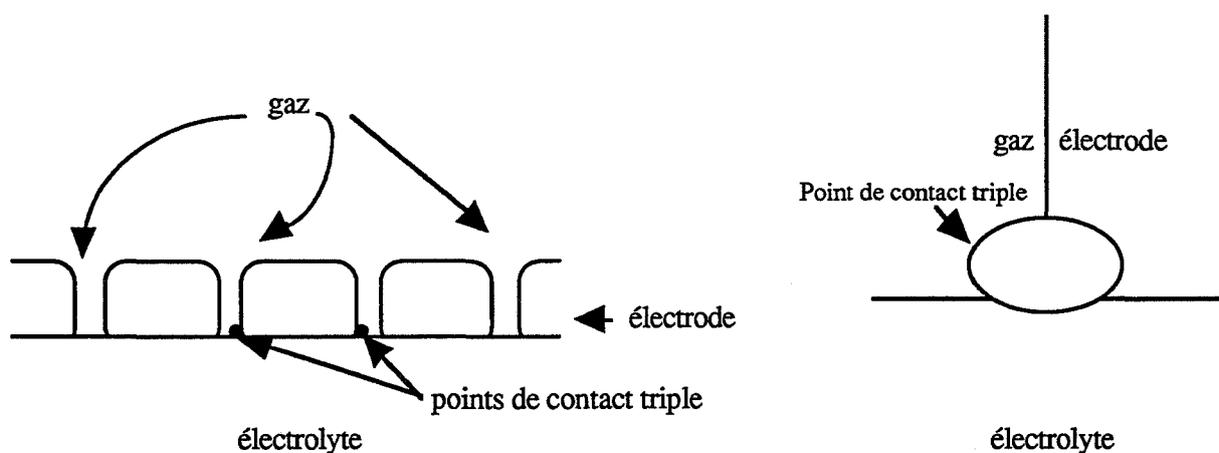
Ce dernier point apparaît comme un atout majeur pour le développement voire même pour l'industrialisation d'un capteur, c'est pour cette raison que nous avons choisi de travailler sur ce type de capteur.

III. Notion de point de contact triple

Quel que soit le type de dispositif, le fonctionnement des capteurs potentiométriques résulte d'interactions entre le gaz et l'électrolyte solide au niveau de l'électrode. Cette réaction d'électrode peut être notée de la façon suivante :



Elle se déroule en un lieu particulier appelé point de contact triple :



Il est assimilé à un microsysteme permettant le passage des espèces de l'état gazeux à l'état solide (32, 33, 34). Les différentes étapes, adsorption intégration au réseau de l'électrolyte sont propres à chaque cas étudié : le microsysteme est généralement formé d'une couche de gaz adsorbé à la surface de l'électrolyte : ceci est tout à fait vérifié dans le cas de l'oxygène. Une réaction particulière entre le gaz et l'électrode peut conduire également à la création d'un microsysteme : c'est par exemple la dissolution de l'oxygène dans une électrode d'argent.

Dans un microsysteme, l'électrode constitue avant tout le réservoir d'électrons nécessaire aux échanges électrochimiques entre les diverses espèces : les capteurs obéissant à la loi de Nernst en sont un parfait exemple. Mais la nature de l'électrode peut également jouer un autre rôle ; en particulier dans le cas où le matériau constituant l'électrode possède des propriétés catalytiques vis-à-vis des réactions mises en jeu lors du fonctionnement du capteur : c'est le cas du capteur à potentiel mixte.

La structure de l'électrode apparait comme un facteur déterminant pour la qualité de la réponse du capteur. Des essais effectués avec différentes électrodes de platine ont montré que les temps de réponse les plus courts étaient obtenus avec des électrodes constituées d'une couche métallique poreuse, directement déposée par pulvérisation cathodique sur la surface de l'électrolyte (35). D'après l'auteur, cette méthode permet d'accroître le nombre de points de contact triple et donc de favoriser la cinétique des réactions d'électrodes. Dans le cas du capteur étudié ci-dessus fonctionnant suivant la loi de Nernst et donc à l'équilibre électrochimique, les temps de réponse sont améliorés alors que la sensibilité des réponses n'est pas modifiée.

CHAPITRE II

MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES

Ce chapitre est consacré à la présentation des matériaux et des techniques que nous avons utilisés pour mener à bien cette étude.

Notre objectif n'étant pas d'élaborer nous-mêmes la poudre d'alumine-Bêta mais de développer un élément sensible au dioxyde de soufre, il nous est apparu important, dès la première année, de s'assurer d'un approvisionnement constant et d'une bonne reproductibilité entre chaque lot. De ce fait deux origines de poudre d'alumine-Bêta ont été utilisées lors de cette recherche. Tout d'abord, une poudre commerciale provenant de la société "La Pierre Synthétique" nous a permis de commencer l'étude physico-chimique des interactions entre l'alumine-Bêta et le dioxyde de soufre (Chapitre III), puis une poudre synthétisée en laboratoire suivant le procédé sol-gel nous a régulièrement été fournie par l'équipe du Professeur Negro du Politecnico de Turin dans le cadre d'une collaboration entre nos deux laboratoires. Nous avons ainsi disposé d'une poudre d'alumine-Bêta dont le mode et les paramètres d'élaboration nous étaient parfaitement connus ; nous l'avons alors employée préférentiellement pour réaliser les mesures électriques (Chapitre IV) et effectuer une étude sur la compréhension des phénomènes (Chapitre V). Nous nous sommes toujours attachés à vérifier le comportement de ces deux poudres dans des conditions identiques.

Les moyens utilisés ont pour but de caractériser électriquement et physico-chimiquement les interactions entre l'alumine-Bêta et des gaz tels que le dioxyde de soufre ou le monoxyde de carbone.

I. Matériaux

I.1. Poudre commerciale

Cette poudre nous a permis de commencer notre étude, aussi nous allons en donner les principales caractéristiques.

La surface spécifique mesurée par la méthode B.E.T. (Brunauer-Emmett et Teller) est de l'ordre de $4 \text{ m}^2/\text{g}$. La figure II.1. donne sa répartition granulométrique obtenue par granulométrie laser (MALVERN 3600 D ; plage 1-500 μm ; longueur d'onde 0,63 μm) : la taille moyenne des particules est comprise entre 38 et 87 μm . Il s'agit probablement d'agglomérats.

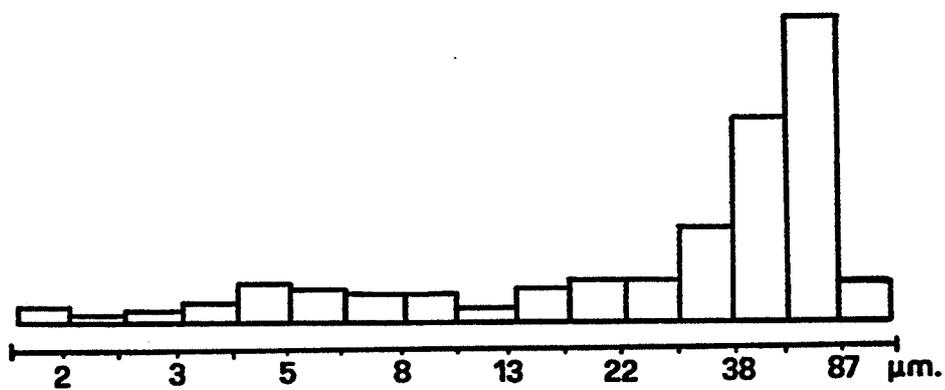


Fig.II-1 : Distribution granulométrique de la poudre commerciale (5).

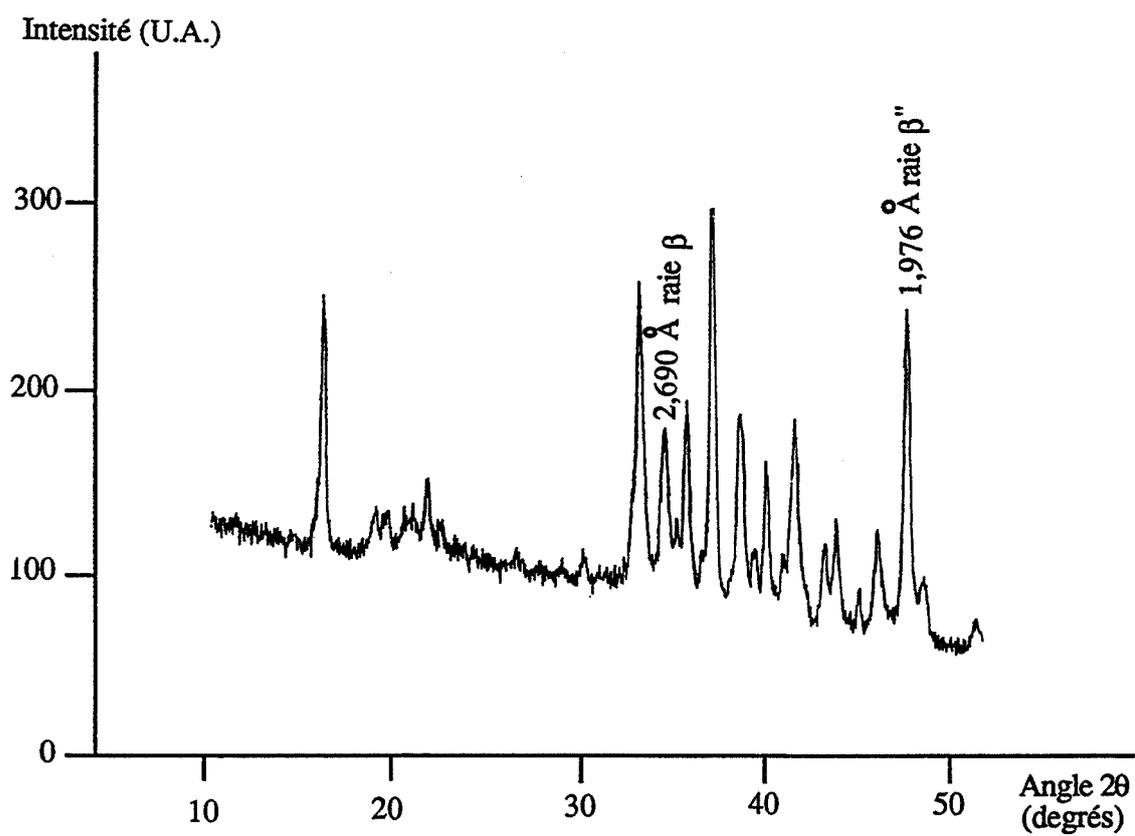


Fig.II-2 : Spectre de rayons X de la poudre commerciale (5).

Le spectre de rayons X donné sur la figure II.2. permet d'identifier la phase Bêta (raie caractéristique $d = 2,690 \text{ \AA}$ (fiche ASTM 21-1096)) et la phase Bêta" (raie caractéristique $d = 1,976 \text{ \AA}$ (fiche ASTM 19-1173)).

Le rapport de ces deux pics donne une idée de la proportion des phases Bêta et Bêta" présentes : ici $\beta''/\beta \# 2$. C'est un paramètre qui pourrait se révéler intéressant par la suite.

I.2. Poudre de laboratoire

La préparation traditionnelle de la poudre d'alumine-Bêta par réaction solide-solide se fait par le mélange d'alumine-Alpha et de carbonate de sodium. L'opération se déroule à très haute température, 1650°C , afin de permettre la diffusion des espèces.

Ce procédé présente de nombreux défauts :

- mauvais contrôle de la composition (évaporation d'oxyde de sodium) et de la microstructure du produit obtenu
- ségrégation du carbonate de sodium.

Afin de résoudre ces problèmes, de nouvelles méthodes telles que le procédé sol-gel ont été développées.

Nous allons le décrire dans le cadre de l'application à la préparation de l'alumine-Bêta : ceci représente une partie importante de la thèse de G. Collucci (5).

I.2.1. Procédé sol-gel

L'organigramme, présenté sur la figure II.3., indique les principales étapes de la synthèse de la poudre d'alumine-Bêta par voie sol-gel. A une solution aqueuse d'un sel organique de sodium (acétate ou oxalate de sodium) facilement décomposable, on ajoute de l'isopropylate d'aluminium en maintenant une agitation constante.

Les proportions d'oxydes choisies sont de 7 % en poids d'oxyde de sodium (Na_2O) et de 93 % en poids d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) : ce qui donne 1 mole de Na_2O pour 9 moles d' Al_2O_3 .

A 25°C , les réactions de polymérisation et de condensation conduisent à la formation d'un sol. En chauffant à 80°C , la polycondensation peut se faire et on obtient alors un gel.

Afin d'éliminer l'eau, deux solutions sont possibles. Soit le gel est placé dans une étuve à 105°C pendant 24 h puis le produit obtenu est broyé dans un mortier d'agate, soit le gel est séché par pulvérisation d'air chaud (séchage par spray-drying).

PROCEDE SOL-GEL

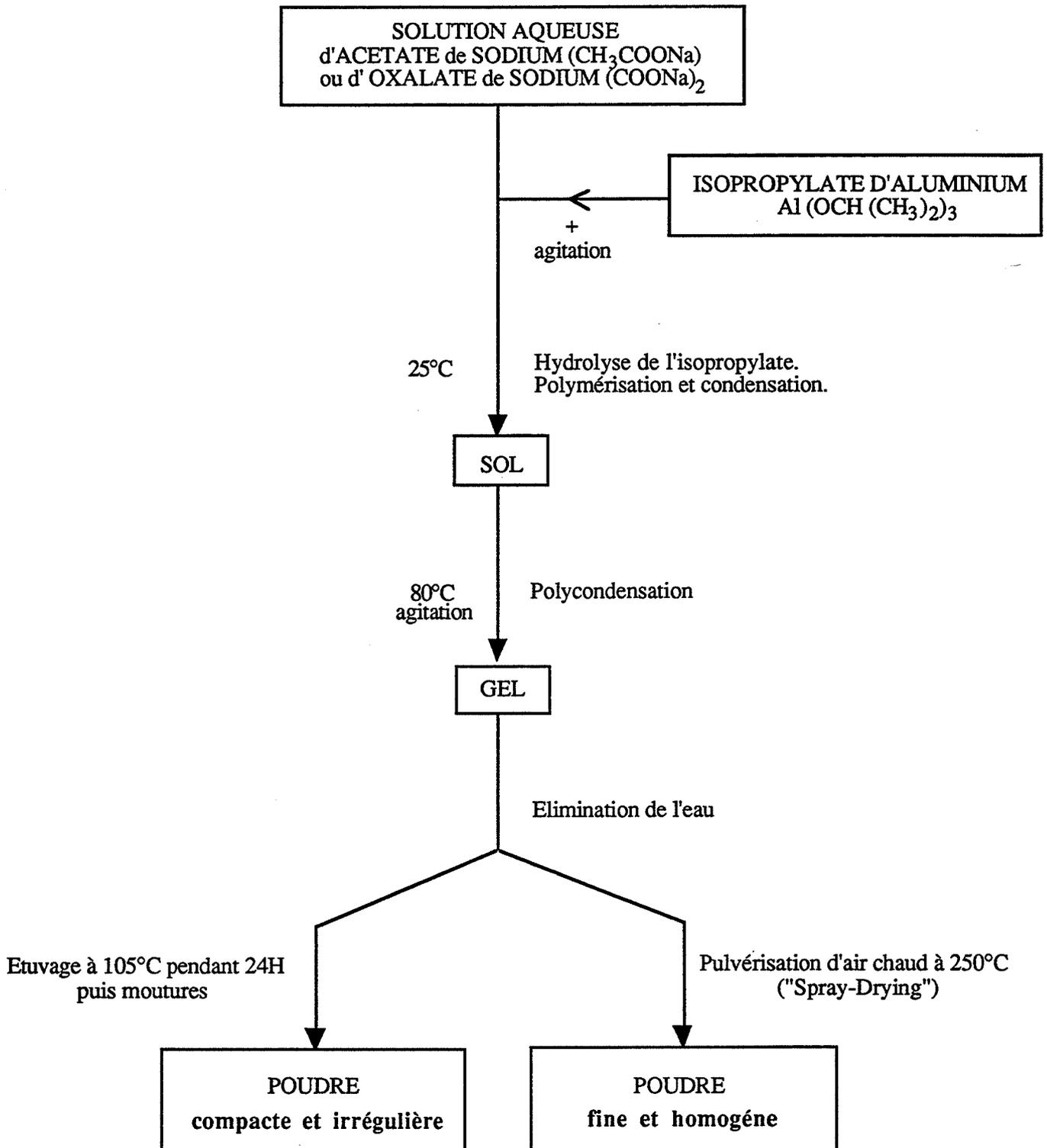


Fig.II-3 : Organigramme présentant les différentes étapes de la synthèse de la poudre d'alumine- β par voie Sol-Gel.

1.2.2. Caractéristiques des produits obtenus

Afin de réaliser la cristallisation de l'alumine-Bêta et (ou) de l'alumine-Bêta" la poudre amorphe, placée dans une barquette d'alumine haute température, est chauffée à 5°C/min jusqu'à 1200°C sous atmosphère ambiante. Après avoir été maintenue à cette température pendant 2 heures dans ces conditions, la poudre est lentement refroidie jusqu'à 1000°C, puis subit une trempe jusqu'à la température ambiante.

Que la poudre ait été obtenue à partir d'oxalate (figure II.4.) ou d'acétate de sodium, le spectre des rayons X révèle la présence des phases Bêta et Bêta". Dans le cas de l'oxalate, le rapport des phases β''/β , évalué à partir des raies $d = 1,976 \text{ \AA}$ (phase Bêta") et $d = 2,690 \text{ \AA}$ (phase Bêta), est d'environ 0,75.

Des mesures réalisées par granulomètre laser montrent que la technique de pulvérisation par air chaud permet d'obtenir de la poudre beaucoup plus fine et homogène que par un séchage à l'étuve et de nombreuses moutures. La figure II.5. précise le type de répartition granulométrique de la poudre obtenue par oxalate de sodium et séchage à l'étuve.

La mesure de la surface spécifique par la méthode B.E.T. indique une valeur d'environ $1 \text{ m}^2/\text{g}$ après calcination à 1200°C quelles que soient les autres conditions (produit de départ, conditions de séchage).

Des mesures de conductivité électrique en alternatif permettent d'évaluer la mobilité des ions et par suite le temps de réponse de l'électrolyte solide mais constituent aussi un test au niveau de la reproductibilité des échantillons d'un lot de poudre à l'autre.

Comme le montre la figure II.6., la conductivité à 500°C sous air du produit obtenu par oxalate est dix fois supérieure à celle obtenue par acétate.

Pour cette raison, nous avons choisi d'utiliser de la poudre préparée par voie sol-gel et à partir d'oxalate de sodium, le séchage du produit étant effectuée à l'étuve à 105°C pendant 24 h. Après avoir été broyée dans un mortier d'agate et avoir été tamisée pour ne garder que des grains de taille inférieure à 80 micromètres, la poudre amorphe est placée dans une barquette d'alumine haute température afin de subir la calcination à 1200°C dans les conditions décrites en début de paragraphe.

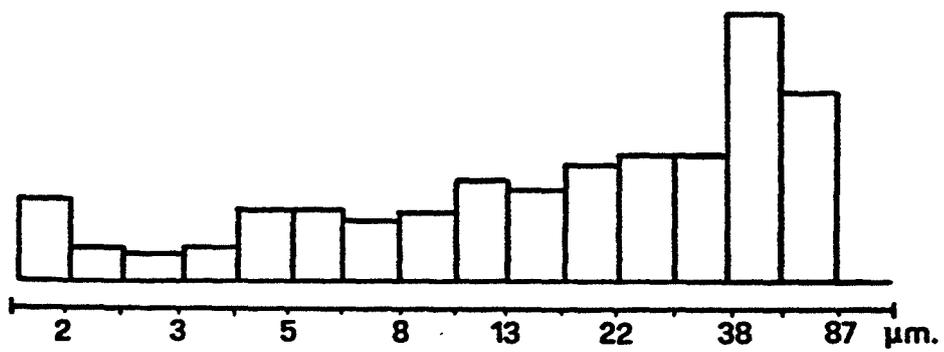


Fig.II-5 : Distribution granulométrique de la poudre laboratoire obtenue à partir d'oxalate de sodium et étuvage (5).

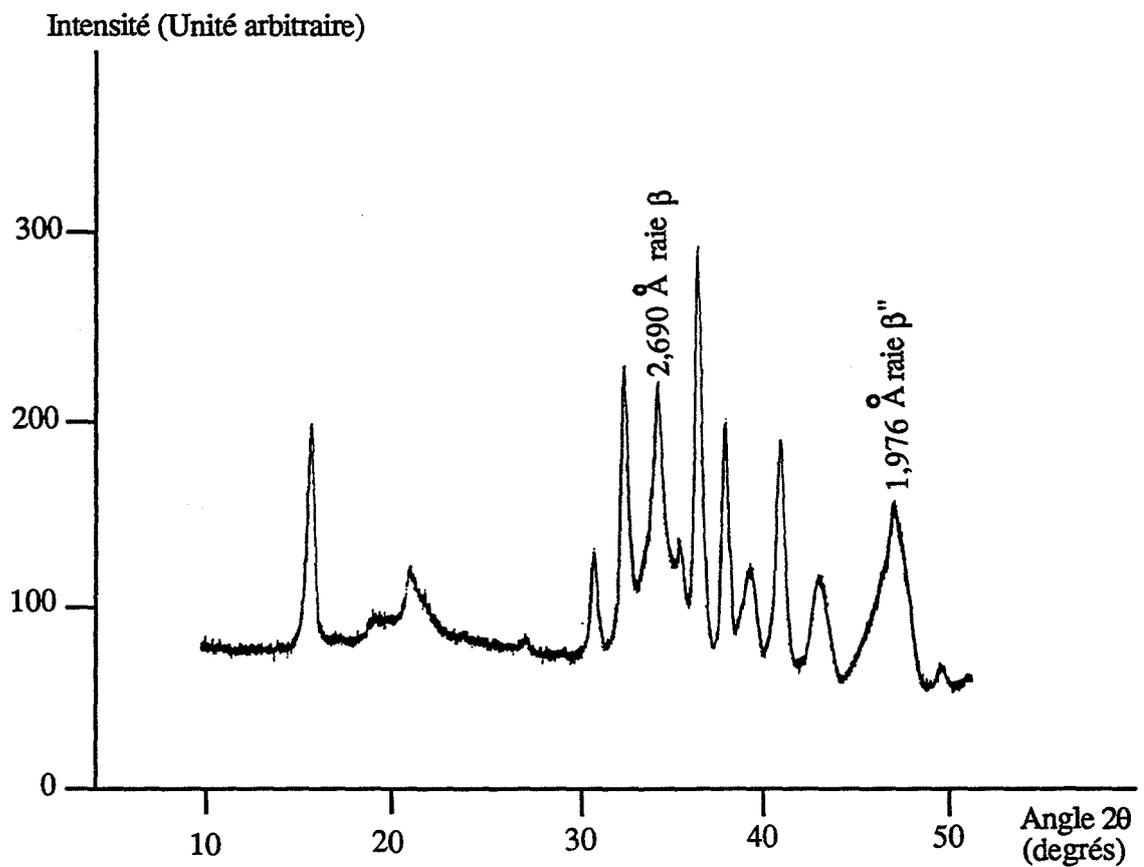


Fig.II-4 : Spectre de rayons de la poudre laboratoire obtenue par oxalate de sodium ou par acétate de sodium (5).

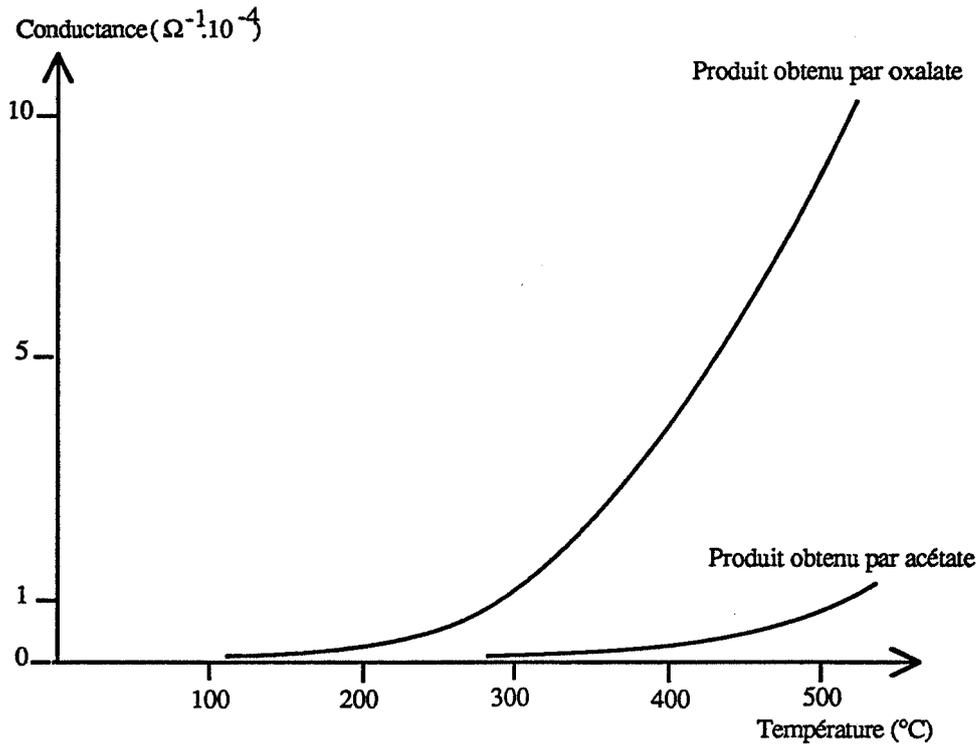


Fig.II-6 : Mesure de conductance sous air d'un produit obtenu à partir d'oxalate de sodium et d'un produit à partir d'acétate de sodium (5).

I.3. Préparation des échantillons

La mise en forme du matériau se fait par pressage monoaxial à froid. Après quelques essais préliminaires nous nous sommes fixés comme conditions opératoires une prise d'essai de 500 mg de poudre comprimée à 450 MPa pendant 30 secondes. La pastille crue ainsi obtenue a un diamètre de 13 mm et une épaisseur de 1,5 mm.

Le recuit des échantillons est généralement effectué à 1050°C pendant 1 heure sous air : ceci permet d'obtenir une bonne tenue mécanique des pastilles et, d'éviter toute transformation de phase et départ d'oxyde de sodium. Les échantillons sont généralement conservés en air ambiant, leur vieillissement se caractérise par le temps qui sépare l'analyse de la sortie du four.

II. Techniques expérimentales

II.1. Mesures électriques : force électromotrice, conductivité

Des études précédentes, il ressort qu'il était important de satisfaire deux points essentiels afin de travailler dans de bonnes conditions.

Le premier point porte sur la température de fonctionnement relativement élevée de notre dispositif (600°C-700°C). Aucune cellule de mesure électrique ne permettait au laboratoire d'atteindre de telles températures, aussi nous avons utilisé un four tubulaire vertical pour lequel nous avons conçu un porte-échantillon apte à travailler jusqu'à 700°C.

Le deuxième point concerne l'élaboration des contacts électriques. Les fils incrustés dans la pastille lors de la mise en forme du matériau étaient responsables d'une importante instabilité électrique préjudiciable au bon fonctionnement du capteur. La technique de pulvérisation cathodique apparaît comme une méthode plus adaptée, elle permet de réaliser des dépôts de couches minces d'or et particulièrement de platine sur le matériau consolidé. La prise de contact se fait alors par pression mécanique.

II.1.1. Cellule de mesure (figure II.7.)

La cellule de mesure est constituée par une enceinte de quartz de forme tubulaire de diamètre 32 mm, de longueur 55 cm.

A chaque extrémité du tube sont montées des brides en inox situées à l'extérieur de la zone chauffée. La partie inférieure est raccordée au circuit d'évacuation gazeuse. Quant à la partie supérieure, elle est prolongée par une croix en inox. Une de ses deux entrées latérales sert à l'introduction du gaz, l'autre étant fermée. Quant à l'entrée supérieure, elle permet la mise en place verticale du porte-échantillon : le bouchon de ce dernier assure l'isolement de la cellule vis-à-vis de l'air ambiant.

A chaque raccord l'étanchéité est assurée par des joints toriques haute température.

Le chauffage de l'échantillon est assuré par un four tubulaire vertical (SETARAM) et extérieur à l'enceinte de mesure. Deux thermocouples Chromel-Alumel placés au centre du four permettent l'un de réguler le chauffage, l'autre de contrôler la température de l'échantillon. La zone homogène de température est d'environ une dizaine de centimètres dans la partie centrale du four.

L'enceinte de quartz et le four, immobiles, sont fixés au même support, seul le porte-échantillon est mobile.

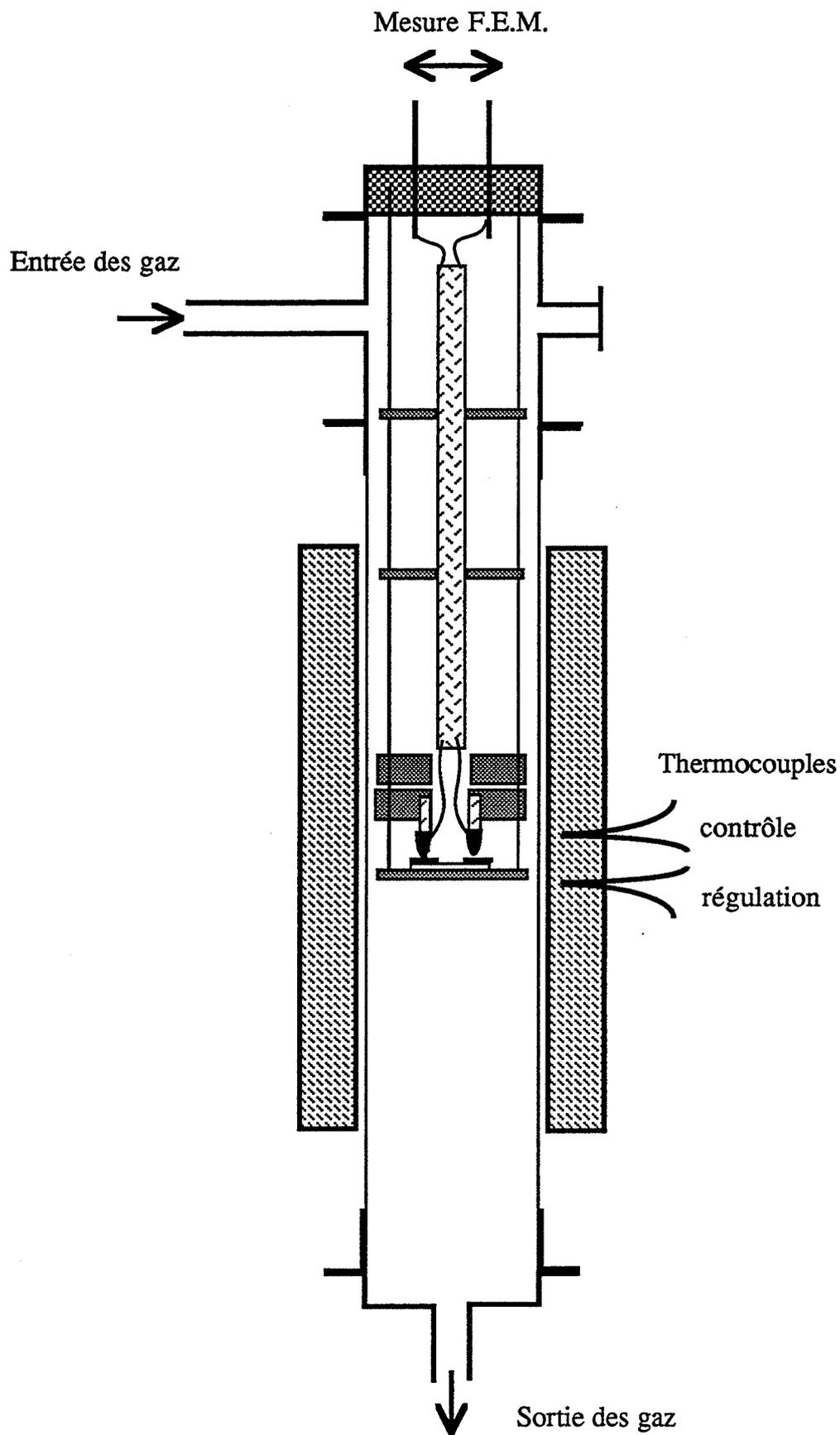


Fig.II-7 : Schéma de la cellule de mesure.

Ce dernier est principalement constitué de pièces en inox. Au bout de deux tiges de diamètre 2 mm et de longueur 38 cm est soudé un support destiné à recevoir la pastille. Sur chacune d'entre elles, une série de plots cylindriques coulissent. Les plots inférieurs sont destinés à la mesure électrique : pour cela, ils sont munis de petits sabots d'or montés sur des tiges d'alumine de quelques millimètres de longueur insérées dans les plots. Quant aux plots supérieurs, leur rôle est de maintenir une pression mécanique suffisante pour assurer de bons contacts électriques entre le sabot d'or et la couche mince d'or ou de platine (figure II.8.). Un tel système est rigidifié par deux pièces inox comportant une traversée pour chacune des tiges inox et une traversée centrale pour une tige d'alumine.

Cette dernière est destinée à protéger et à conduire vers le haut deux fils d'or (\varnothing 0,1 mm) microsoudés chacun sur un sabot d'or. Un bouchon métallique permet d'une part de relier les fils d'or au dispositif de mesure extérieur et d'autre part de fixer l'ensemble du porte-échantillon.

Signalons qu'un premier porte-échantillon a été réalisé : les fils de mesure sont en platine et sont collés au moyen d'une pâte d'or sur les petites tiges d'alumine.

II.1.2. Banc de mesure

La figure II.9. donne une représentation du banc de mesure utilisé.

Les gaz généralement employés (air synthétique, dioxyde de soufre mélangé à de l'air synthétique, monoxyde de carbone mélangé à de l'air synthétique) sont conditionnés en bouteille. A la sortie de celles-ci, une série de rotamètres manuels permet de réguler le débit de gaz que nous avons fixé à 3 l/h. Il est ainsi possible d'effectuer des dilutions pour travailler à différentes concentrations et cela d'une dizaine de parties par million en volume (ppm volumique) à 600 ppm volumique de monoxyde de carbone et 10000 ppm volumique de dioxyde de soufre.

Un analyseur infra-rouge (URAS 2) sensible au dioxyde de soufre est placé en sortie de cellule : il nous permet d'évaluer les performances de notre "capteur".

Le chauffage est assuré par un programmeur régulateur de température (PRT 3000 SETARAM).

La force électromotrice est directement mesurée aux bornes des électrodes à l'aide d'un enregistreur d'impédance d'entrée infinie ($\gg 10^6 \Omega$).

Les mesures de conductivité sont réalisées en alternatif au moyen d'un pont de mesure R.L.C. (marque Wayne-Kerr) travaillant à la fréquence de 1791 Hz.

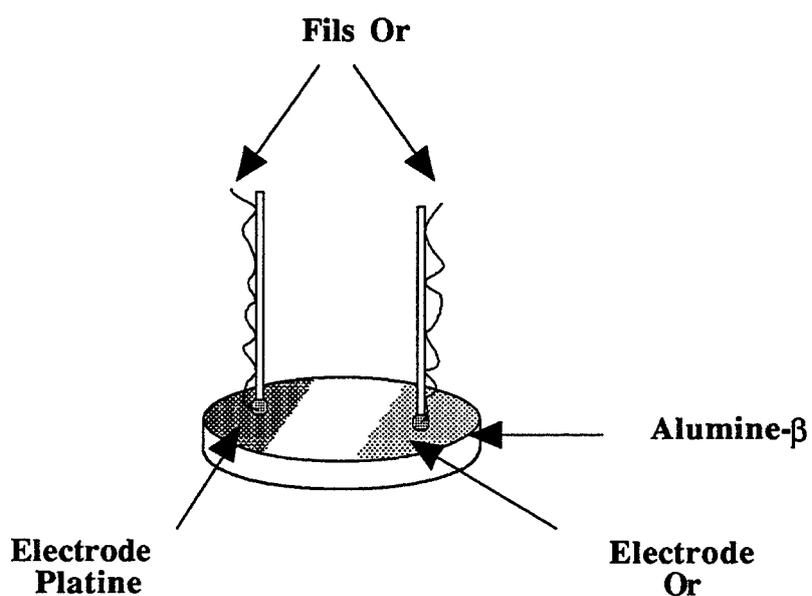


Fig.II-8 : Mesure de Force Electromotrice sur un échantillon d'alumine- β .

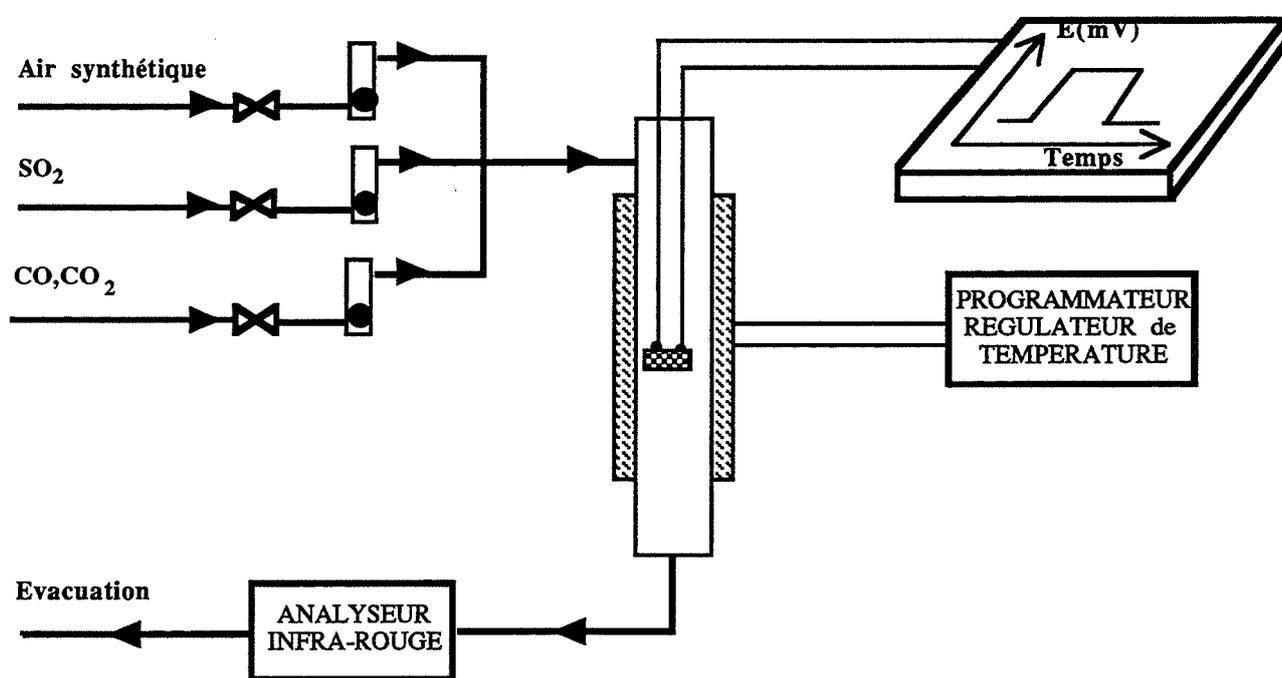


Fig.II-9 : Schéma général du banc de mesure utilisé pour la mesure de Force Electromotrice.

II.1.3. Elaboration des couches minces

Si l'or peut être facilement évaporé, il n'en est pas de même du platine. La technique de pulvérisation apparaît alors comme étant la technique la plus adaptée pour réaliser des dépôts de couches minces de platine.

Elle consiste à ioniser des molécules d'argon dans la chambre de pulvérisation et à accélérer ces charges positives sur une cible de platine (ou d'or) en appliquant une haute tension. Sous l'impact, des atomes de métal sont arrachés et se déposent de façon régulière, sur la surface des objets.

Les couches minces de platine ou d'or réalisées dans le cadre de cette étude ont une épaisseur d'environ 3000 Å. Elles sont déposées sur des pastilles d'alumine-Bêta de 13 mm de diamètre, 2 mm d'épaisseur et sont distantes d'environ 4 mm. Afin de les rendre parfaitement conductrices, elles sont recuites à 600°C pendant 20 minutes sous air ambiant.

II.2. Analyses physico-chimiques

Afin d'étudier d'une part la réactivité de l'alumine-Bêta vis-à-vis du dioxyde de soufre et de cerner d'autre part les phénomènes mis en jeu lors du fonctionnement du capteur conçu selon le schéma Pt/Alumine-Bêta/Au en présence de gaz, nous avons utilisé les techniques de thermogravimétrie et de thermodésorption. La première permet de quantifier les interactions solide-gaz (adsorption-réaction chimique) en suivant l'évolution de la masse de l'échantillon à différentes températures. La seconde grâce à un spectromètre de masse, renseigne essentiellement sur l'identité des éventuelles espèces gazeuses adsorbées sur le matériau avant et après la mise en contact avec le gaz : elle caractérise les états de surface du matériau.

II.2.1. thermogravimétrie

a. Principe de fonctionnement

Il s'agit d'enregistrer de façon continue la perte ou le gain de masse d'un matériau en fonction de l'environnement gazeux et de la température.

La balance alors utilisée comporte un fléau monté sur un ruban de torsion, et un système de bobines électromagnétiques.

Afin d'assurer à chaque instant le rééquilibrage du fléau, un courant est injecté en permanence dans les bobines. Il dépend de l'écart du fléau par rapport à sa position d'équilibre : cet écart est évalué par un système optique comprenant un faisceau lumineux et une cellule photoélectrique qui transforme le signal lumineux en signal électrique.

La mesure de la masse est donnée par la valeur du courant traversant les bobines.

b. Appareillage et mode opératoire

Le dispositif expérimental (figure II.10.) utilisé est essentiellement constitué par :

- Une microbalance MTB 10^{-8} de marque SETARAM, de sensibilité maximale $1 \mu\text{g}$, placée dans une enceinte étanche de volume évalué à environ 5 l.
- Un four vertical SETARAM contrôlé et régulé par un programmeur de température (PRT 3000 SETARAM). La zone homogène du four est d'une dizaine de centimètres autour du centre.
- Un système de vide comprenant une pompe primaire, des accessoires de contrôle (jauge) et des vannes (d'arrêt, et micro-fuites).

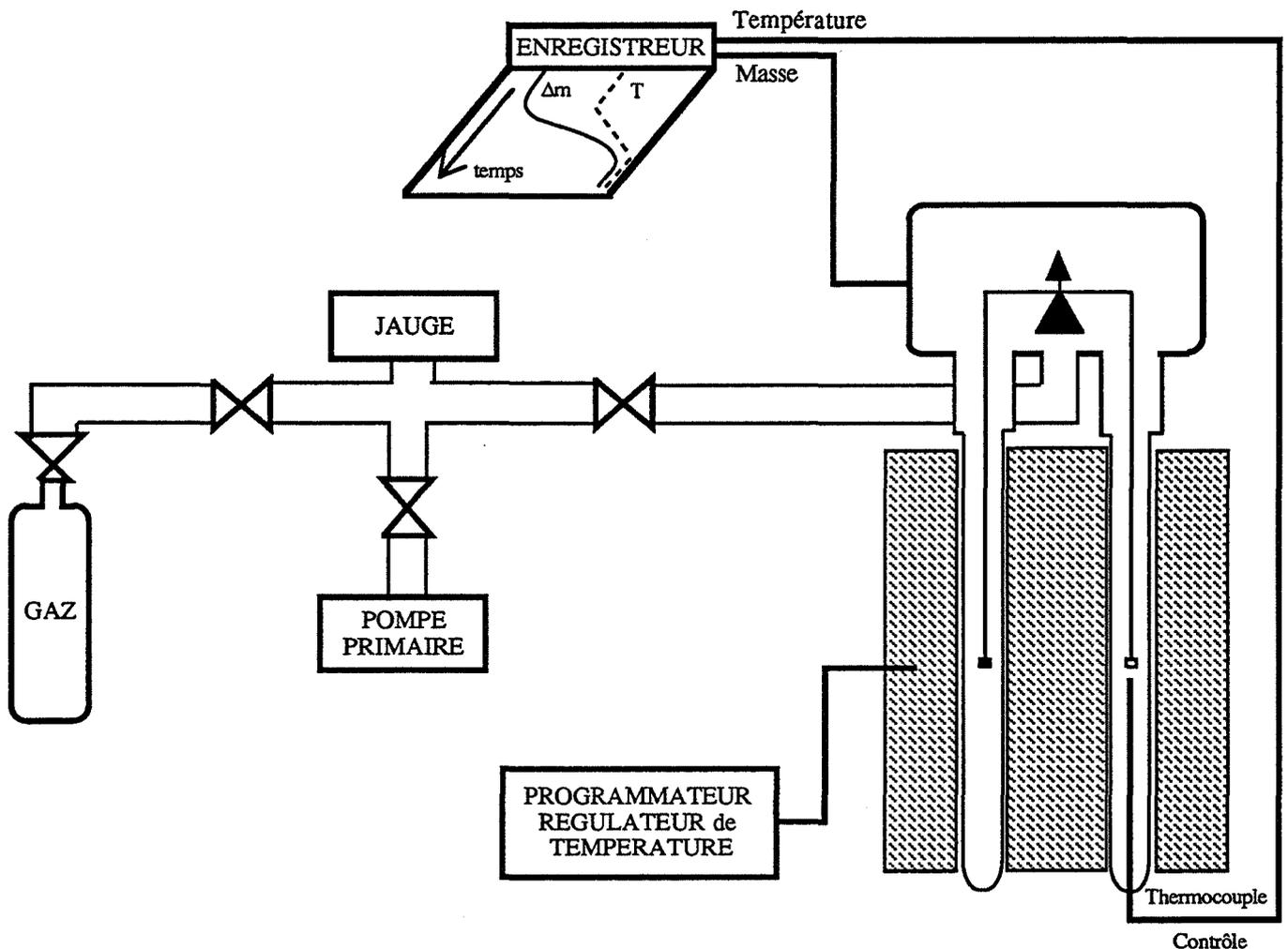


Fig.II-10 : Schéma de l'installation de thermogravimétrie utilisée en statique.

A l'une des extrémités du fléau est suspendu l'échantillon, le contre-poids étant assuré par une nacelle de quartz vide (insensible au gaz) qui sert de référence. Un thermocouple Chromel-Alumel placé à proximité de l'échantillon permet de contrôler la température de celui-ci. Un enregistreur potentiométrique SEFRAM à deux voies permet de tracer simultanément la variation de la masse de l'échantillon et la température en fonction du temps.

Nos expériences ont été réalisées en milieu fermé (statique) afin d'éviter des perturbations dues aux vibrations de la balance lors d'une utilisation en circulation gazeuse.

Après avoir suspendu l'échantillon (morceau de pastille d'environ 250 mg, ou 50 mg de poudre dans une nacelle de quartz) et équilibré la balance, une montée en température de 10°C/min ou 20°C/min sous air ambiant est programmée. Une fois le palier de température atteint (400°C - 500°C - 600°C) et la variation de masse stabilisée, l'échantillon est mis sous un vide statique de 10⁻¹ T, puis le gaz est introduit dans la thermobalance à l'aide d'une vanne micro-fuites. Lorsque la pression totale voulue est atteinte, le système est isolé et une prise de masse est alors enregistrée en fonction du temps.

II.2.2. *Thermodésorption*

a. Théorie

Il s'agit d'analyser les espèces présentes à la surface d'un échantillon. Pour cela, il faut fournir, sous forme de chaleur, l'énergie nécessaire pour rompre les liaisons avec le solide. Les espèces ainsi désorbées sont analysées par un chromatographe, ou comme dans notre cas par un spectromètre de masse. Lors du processus de thermodésorption considéré comme un acte élémentaire, les espèces adsorbées suivent un chemin réactionnel qui passe par un état activé caractérisé par une énergie E_d . Moyennant quelques hypothèses, le calcul de la vitesse de désorption V_d d'une espèce en fonction de la température conduit à l'expression :

$$V_d = k_d e^{-E_d/RT} [X]^n = - \frac{d[X]}{dt}$$

k_d : facteur de fréquence

E_d : énergie d'activation de désorption

$[X]$: concentration des espèces adsorbées

n : ordre de la réaction.

Au cours d'une montée linéaire en température, les termes $e^{-E_d/RT}$ et $[X]^n$ varient en sens inverse ; la courbe $V_d = f(T)$ passe donc par un maximum pour une température T_m caractéristique de l'espèce analysée.

L'enregistrement de la courbe $V_d = f(T)$ constitue le spectre de thermodésorption (figure II.11.) relatif à une espèce donnée.

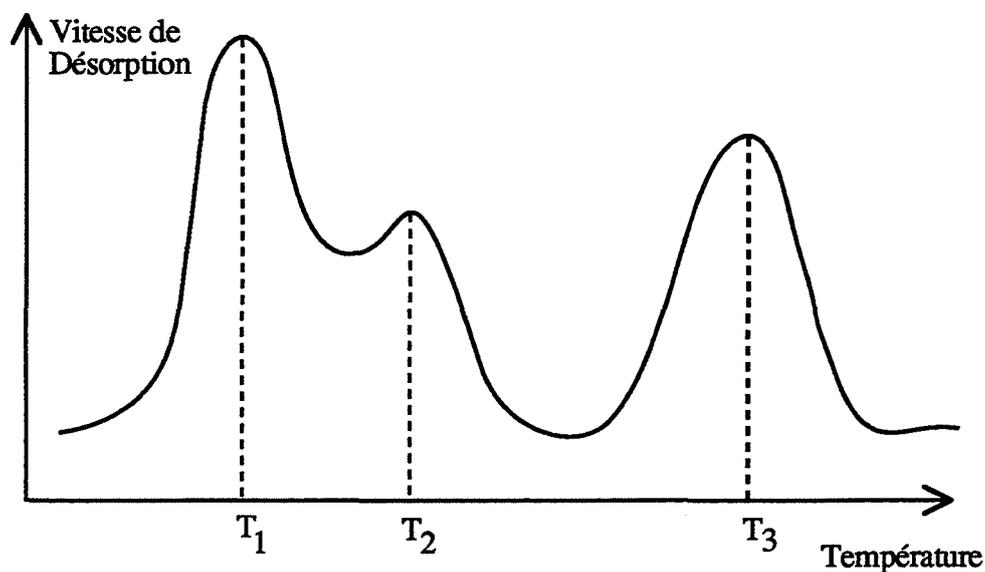


Fig.II-11 : Exemple de spectre de thermodésorption.

b. Appareillage et mode opératoire

L'utilisation du spectromètre de masse comme outil d'analyse nécessite de travailler sous ultra-vide.

Il est composé d'une source, d'un analyseur quadrupolaire et d'un détecteur. La source permet l'ionisation et la fragmentation des molécules par des chocs avec des électrons émis par un filament de rhénium.

Les molécules sont alors accélérées puis séparées dans l'analyseur quadrupolaire selon leur rapport masse/charge (m/e).

Après détection par un multiplicateur d'électrons secondaires et amplification, on obtient un signal électrique proportionnel à la quantité d'ions ayant un rapport m/e déterminé par unité de temps ; ce signal correspond donc à une vitesse, et plus précisément à la vitesse de désorption V_d .

La plupart de nos expériences ont été réalisées sur un appareillage équipé d'un spectromètre de masse BALZERS QMG 111 A qui présente l'avantage d'avoir un champ d'analyse plus large (balayage des rapports m/e de 0 à 200).

La figure II.12. représente le dispositif expérimental utilisé pour les expériences de thermodésorption faites à partir du QMG 64.

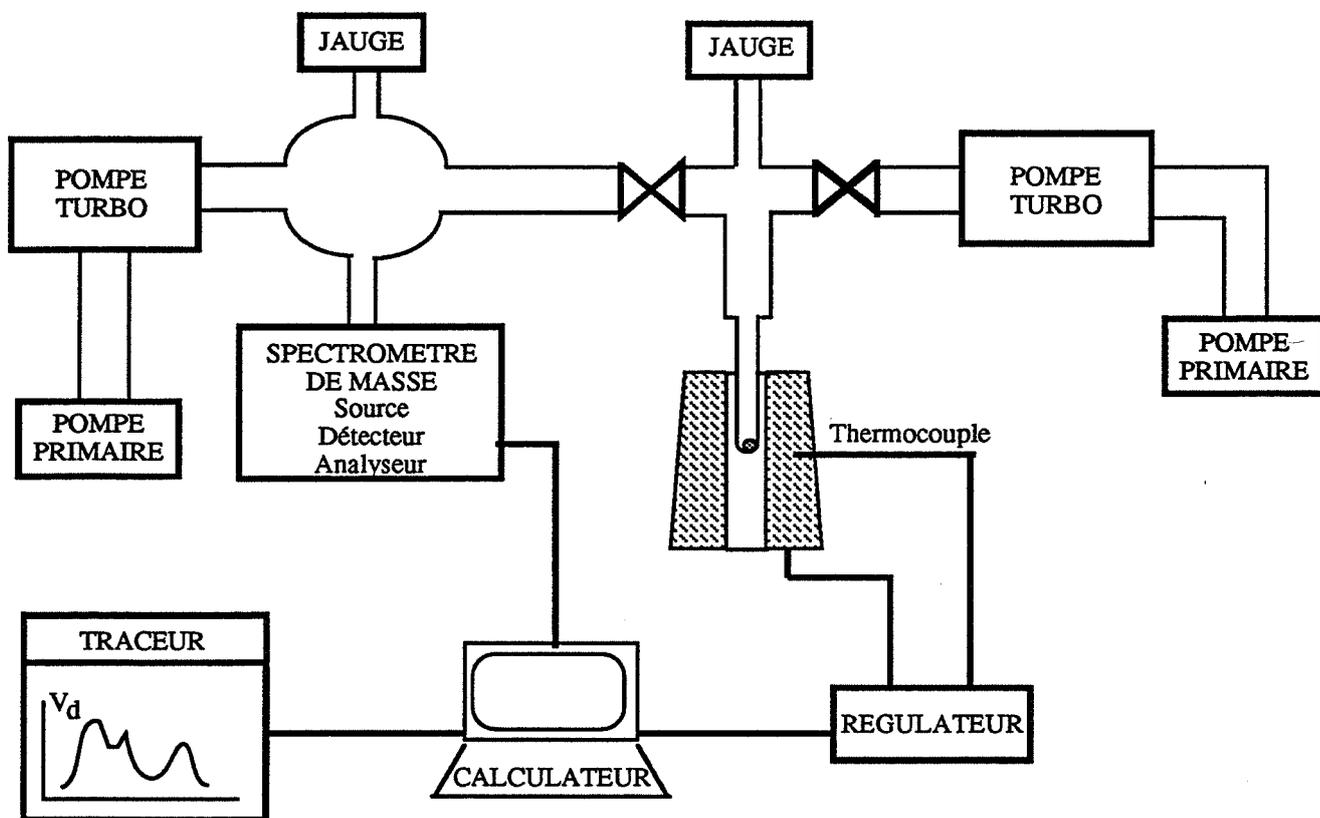


Fig.II-12 : Schéma de l'installation de thermodésorption.

Il est constitué de deux blocs de pompage ultra-vide (pompe à palette, pompe turbomoléculaire) : l'un permet la mise sous vide du réacteur (bloc de droite), l'autre est destiné à réaliser le vide dans l'enceinte du spectromètre de masse.

Un four vertical amovible régulé par un régulateur de type CORECI MICROCOR III, lui-même commandé par un microordinateur de type PC, permet de chauffer l'échantillon jusqu'à 850°C avec une vitesse de montée de 10°C/min.

Le microordinateur sert également au pilotage du QMG 64 : déclenchement des mesures, choix des rapports m/e (12 simultanés). Il permet l'acquisition des données telles que la température, la pression partielle pour chaque rapport m/e, ainsi que leur traitement.

L'échantillon à analyser est un morceau de pastille d'alumine-Bêta de quelques milligrammes (2 à 15 mg). Il est placé dans le réacteur puis porté sous vide dynamique par le bloc de pompage de droite jusqu'à 10^{-6} mbar. A cette pression, il est alors isolé du bloc droit et mis en communication avec l'enceinte du spectromètre de masse. La montée en température du four est lancée (de 20 à 850°C) et l'analyse des produits adsorbés à la surface du matériau est effectuée grâce au spectromètre de masse.

En raison d'un fort dégagement de vapeur d'eau de nos échantillons d'alumine-Bêta, nous avons été obligé soit de prendre des masses assez faibles (2 mg), soit de procéder à un chauffage à 150°C pendant 1 minute afin d'éliminer le maximum d'eau. Ceci a été fait pour éviter de trop fortes remontées de pression qui pourraient nuire à la qualité du filament du spectromètre.

Signalons également que l'utilisation en manuel du spectromètre de masse QMG 64 permet de faire le balayage de toutes les masses de 1 à 63 pendant une même analyse (Mode SCAN). Cette opération est entièrement automatisée sur l'appareillage équipé du spectromètre de masse QMG 111 A.

II.2.3. Autres techniques

Nous allons ici citer les autres techniques d'analyse et d'observation qui nous ont permis de compléter notre étude.

- Microscopie Electronique à Balayage (M.E.B.) : JEOL JSM 840
Cette technique nous a permis d'observer la surface des échantillons (morceau de pastille) grâce à la reconstitution d'une image obtenue par les électrons secondaires émis par l'échantillon lors du bombardement électronique.
- Chromatographie Ionique : DIONEX QIC Analyzer
Elle permet d'identifier les anions présents dans une solution et de les doser. Nous nous sommes intéressés dans notre cas, aux ions sulfite (SO_3^{2-}) et aux ions sulfate (SO_4^{2-}). On a vérifié qu'il existait une bonne correspondance entre la quantité d'ions SO_4^{2-} évaluée par cette technique et la quantité d'ions SO_4^{2-} évaluée par thermogravimétrie (cf. Chapitre III, § II.4.4.).
- Spectrophotométrie Infra-Rouge à Transformée de Fourier : DIGILAB FTS 40
Parmi ces nombreuses applications, cette technique permet d'étudier des gaz adsorbés sur les surfaces, l'adsorption et éventuellement les réactions ultérieures modifiant le spectre infra-rouge. Nous avons travaillé en transmission.
- Diffraction des Rayons X : SIEMENS D 501
Raie K_α du cuivre (1,5418 Å).

CHAPITRE III

ETUDE DU TRAITEMENT

Dans ce chapitre, nous nous proposons essentiellement de caractériser le traitement chimique de l'alumine-Bêta par le dioxyde de soufre déjà signalé lors de précédentes études (2, 3, 4) et que nous avons eu l'occasion d'évoquer en début de l'étude bibliographique. Les phénomènes irréversibles observés en thermogravimétrie seront donc notre point de départ (4). Nous nous sommes également intéressés aux effets de la présence de métal, en particulier de platine, sur le système alumine-Bêta/dioxyde de soufre : le capteur fonctionnant avec les trois éléments (alumine, gaz, métal présents simultanément).

Pour des raisons matérielles déjà précisées précédemment, cette étude a été faite à partir de la poudre commerciale : nous indiquerons cependant le comportement de la poudre synthétisée et utilisée en laboratoire dans les mêmes conditions que la précédente.

Avant d'exposer nos résultats expérimentaux, il nous paraît important de citer les travaux se rapportant à la réactivité de l'alumine-Bêta vis-à-vis du dioxyde de soufre puisqu'elle concerne directement le sujet de cette étude. Cependant, afin d'évaluer d'éventuels effets secondaires du traitement de l'alumine-Bêta par le dioxyde de soufre sur son comportement physico-chimique par exemple, nous avons également entrepris des recherches bibliographiques concernant sa réactivité vis-à-vis de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone, ces deux espèces gazeuses étant par ailleurs présentes dans l'atmosphère environnante du capteur.

I. Réactivité de l'alumine-Bêta : recherche bibliographique

I.1. Influence de l'eau

Beaucoup d'articles sur la réactivité de l'alumine-Bêta avec l'eau ont été publiés : chacun décrit des conditions très particulières d'expérimentation.

En 1981, Flor (36) étudie un cas simple : il suit par thermogravimétrie l'hydratation de l'alumine-Bêta exposée à un air humide (55 % humidité relative à 25°C). La figure III.1. représente la prise de masse relative typique d'un échantillon "propre" : c'est-à-dire chauffé jusqu'à 320°C et refroidi sous vide jusqu'à la température ambiante.

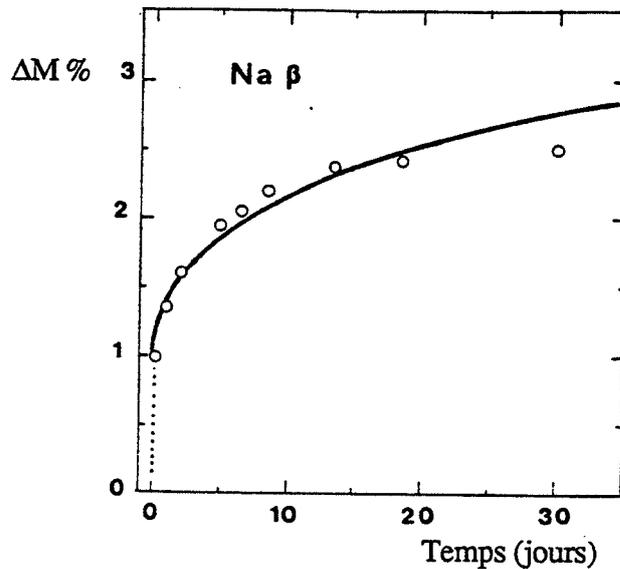


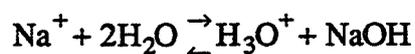
Fig.III-1 : Courbe de prise de masse relative d'un échantillon "propre" de poudre d'alumine-β en fonction de la durée passée en air ambiant (36).

De ces expériences, il ressort que :

- dans les premiers instants, se produit une réaction très rapide qui conduit à une prise de masse d'environ 1 %. Ceci peut correspondre à une diffusion des molécules d'eau au travers des joints de grains (ligne en pointillés sur la figure) ;
- dans un deuxième temps, les molécules d'eau diffusent plus lentement à l'intérieur des grains. La prise de masse atteint une valeur limite d'environ 3 % : ceci signifie qu'il existe une molécule d'eau pour un ion sodium ;
- l'eau désorbe entre 100°C et 250°C lors d'un chauffage sous air sec ou ambiant.

D'autre part et toujours en présence d'eau, une étude par diffraction des rayons X menée par Heavens (37) révèle la formation d'une zone perturbée à la surface d'un échantillon d'alumine-Bêta de très haute densité. Cette couche se caractérise par une dilatation de 1 % du paramètre c de la maille cristalline.

Une réaction de substitution des ions sodium par des ions hydronium lors d'une exposition prolongée à l'humidité serait à l'origine de ce changement. Il propose la réaction suivante :



Elliott et Huggins (38) évoquent l'existence d'une nouvelle phase. Il s'agit d'une forme hydratée d'aluminate de sodium :



Signalons encore à ce sujet deux phases hydratées d'aluminate de sodium (39) :



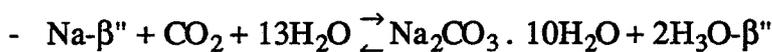
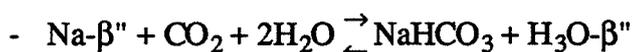
I.2. Influence du dioxyde de carbone en présence de vapeur d'eau

Des études menées sur ce sujet, il ressort que l'interaction de l'alumine-Bêta avec le dioxyde de carbone en atmosphère humide conduit à la formation de carbonate de sodium (Na_2CO_3) et de bicarbonate de sodium (NaHCO_3).

D'un point de vue électrique, Dunn (40) constate une augmentation de la résistivité du matériau en milieu humide.

Ce dernier ainsi que Marini (41) montrent qu'entre 100°C et 200°C, le bicarbonate se transforme en carbonate avec départ simultané de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone ; aux environs de 800°C, un fort dégagement de dioxyde de carbone est noté correspondant très probablement à la décomposition du carbonate.

Bates (42) pousse plus loin les investigations en étudiant deux domaines de pression bien distincts. Le premier concerne une pression partielle de dioxyde de carbone forte ($P_{\text{CO}_2} = 100 \text{ kPa}$ et $P_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \text{ kPa}$), le second une pression partielle de dioxyde de carbone faible ($P_{\text{CO}_2} = 33 \text{ Pa}$ et $P_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \text{ kPa}$). Par spectrométrie Infra-Rouge, il montre qu'une pression partielle forte de dioxyde de carbone conduit à la formation de bicarbonate de sodium, alors qu'une pression partielle faible mène à la formation de carbonate de sodium. Les réactions proposées sont respectivement :

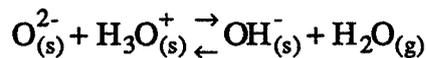


$\text{Na}-\beta''$: alumine-Bêta" contenant des ions sodium

$\text{H}_3\text{O}^+-\beta''$: alumine-Bêta" contenant des ions hydronium.

Dans les deux cas, les ions hydronium remplacent les ions sodium dans les plans de conduction, ce qui peut expliquer l'augmentation de la résistivité précédemment constatée (40).

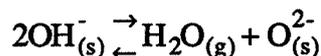
Il soupçonne également que lors d'un chauffage à 300°C, les ions hydronium se dissocient pour former des groupements hydroxyls avec l'oxygène de l'alumine $O_{(s)}^{2-}$. Il propose la réaction suivante :



(s) : indice faisant référence à la phase solide

(g) : indice faisant référence à la phase gazeuse

A plus haute température (600°C), les groupements hydroxyls formeraient des molécules d'eau qui quittent l'alumine. Dans ce cas, la réaction proposée est :



Un changement irréversible de composition se produirait donc pour les grains exposés à l'eau et au dioxyde de carbone.

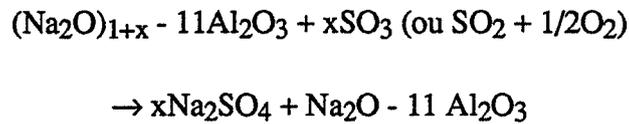
I.3. Réactivité vis-à-vis du dioxyde de soufre

Des travaux relatifs à certains capteurs potentiométriques à base d'alumine-Bêta pour la détection du dioxyde de soufre font état de la formation de sulfate de sodium lors du fonctionnement du capteur. Mais peu d'études approfondies ont été menées jusqu'à présent sur ce sujet.

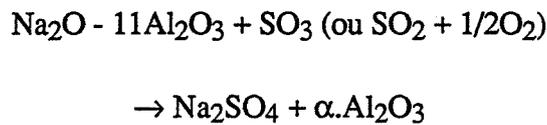
Nous citerons ici celle de Itoh et Kozuka (43). L'alumine-Bêta ou l'alumine-Bêta" subit un traitement thermique (700°C) dans une atmosphère contenant 1054 ppm de dioxyde de soufre dans l'air, pendant des durées de 30 à 72 heures. Une microanalyse de rayons X à sonde électronique est alors réalisée. Elle permet d'identifier du sulfate de sodium à la surface de l'alumine : en aucun cas, il ne peut s'agir de sulfite de sodium (décomposition facile à haute température) ou de sulfure de sodium. L'épaisseur du film de sulfate de sodium est de l'ordre de quelques microns. Elle ne varie plus au-delà de 30 heures d'exposition au dioxyde de soufre.

Dans le cas de l'alumine-Bêta, sur-stoechiométrique en oxyde de sodium Itoh et Kozuka proposent le mécanisme réactionnel suivant :

- 1ère étape :



- 2ème étape :



La première étape, rapide, traduit la consommation de Na_2O en excès dans les plans de conduction.

La deuxième étape correspond à un réarrangement des spinels pour former l'alumine α : cette étape est très difficile car l'interaction coulombienne entre les ions aluminium et oxygène des blocs spinels est très forte.

En ce qui concerne l'alumine-Bêta", sous-stoechiométrique en oxyde de sodium, elle conduit à la formation de sulfate de sodium mais aucun mécanisme n'est clairement décrit.

Au cours d'une étude thermodynamique, Itoh et Kozuka tracent le diagramme de phases du système Na-S-O à 627°C et à 827°C (figure III.2a. et figure III.2b.). Les conditions de formation du sulfate de sodium sur l'alumine-Bêta ou l'alumine-Bêta" sont ainsi établies.

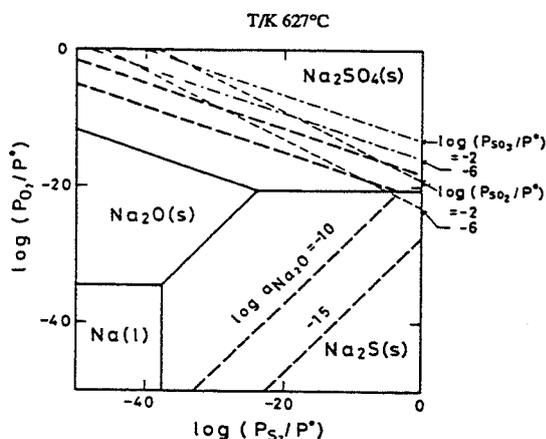


Fig.III-2a : Diagramme de phases du système Na-S-O à 627°C (43).

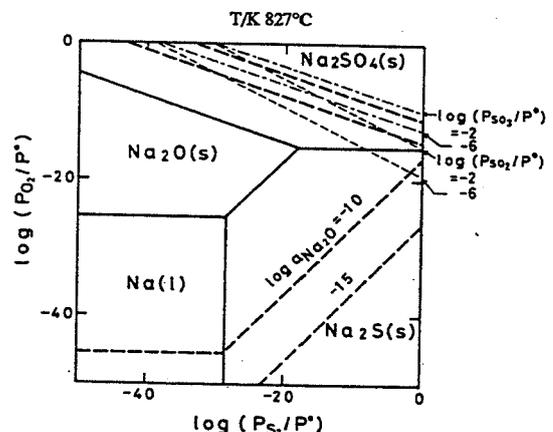


Fig.III-2b : Diagramme de phases du système Na-S-O à 827°C (43).

A 627°C par exemple, pour une gamme de concentration de dioxyde de soufre (SO₂) ou de trioxyde de soufre (SO₃) allant de 0,01 ppm volumique à 10 000 ppm volumique et une concentration relative d'oxygène de 21 %, on note la formation de sulfate de sodium. L'activité de l'oxyde de sodium contenu dans le sulfate est, dans tous les cas, plus faible que celle de l'oxyde de sodium contenu dans l'alumine. Cette dernière dans l'alumine-Bêta ou l'alumine-Bêta" a généralement été évaluée entre 10⁻¹¹ et 10⁻¹⁵ pour un domaine de température compris entre 600°C et 800°C (44). Dans le cas où l'activité de l'oxyde de sodium dans l'alumine est de 10⁻¹⁵ et à 827°C, le sulfate de sodium ne se forme plus pour des concentrations de gaz inférieures à 100 ppm.

Il ressort de ces études que l'interaction de l'alumine-Bêta avec le dioxyde de soufre conduit à une réaction de sulfatation dans laquelle ce sont les ions mobiles, sodium ou argent qui sont concernés, on obtient alors respectivement du sulfate de sodium ou du sulfate d'argent.

Cependant, il est permis de s'interroger sur la réactivité vis-à-vis du dioxyde de soufre de l'oxyde d'aluminium, Al₂O₃, contenu dans l'alumine-Bêta. Nous avons donc élargi notre champ de recherche en nous intéressant aux interactions du dioxyde de soufre avec une alumine classique : l'alumine-Gamma. La spectrométrie Infra-Rouge est une technique largement utilisée pour étudier ce type d'interaction.

Chang (45) montre que l'interaction du dioxyde de soufre avec l'alumine-Gamma, en l'absence d'oxygène gazeux conduit à la formation d'un sulfite d'aluminium caractérisé par un pic à 1060 cm⁻¹. Il disparaît lors d'un chauffage à 600°C.

A partir de 400°C, et en présence d'oxygène gazeux, deux bandes, l'une à 1400 cm⁻¹ et l'autre à 1100 cm⁻¹, apparaissent : elles prouvent la formation d'un sulfate d'aluminium. Ce dernier se décompose à 800°C.

Saussey (46) confirme que le dioxyde de soufre réagit seulement avec l'oxygène gazeux, et non pas avec l'oxygène du réseau de l'alumine, pour former du sulfate. Cet auteur montre que les groupements hydroxyls ou l'eau ont un rôle d'accélérateur de l'oxydation du dioxyde de soufre.

II. Etude du traitement

II.1. Analyse thermogravimétrique

Nous allons tout d'abord préciser certains points de la procédure expérimentale suivie pour cette étude. L'échantillon étant placé à température ambiante dans le réacteur de la thermobalance, nous enregistrons, au cours du chauffage, sa perte de masse. Lorsque la masse et la température sont stabilisées, nous procédons à une série de mises sous vide dynamique puis statique et de mise à l'air à pression atmosphérique afin d'évaluer les perturbations provoquées sur le système par ces simples manoeuvres.

Les opérations réalisées sont les suivantes :

- 1ère mise sous vide dynamique par pompe primaire pendant 30 minutes : vide atteint $2 \cdot 10^{-2}$ T.
- 2ème mise sous vide statique pendant 10 minutes : remontée de pression jusqu'à 10^{-1} T.
- 3ème mise à l'air à pression atmosphérique (10^5 Pa).

La figure III.3. indique les perturbations enregistrées sur la variation de masse au cours de ces opérations.

Afin d'étudier les interactions avec le dioxyde de soufre, une nouvelle opération consiste après la deuxième opération à introduire 10 000 ppm volumique de SO_2 mélangé à de l'air synthétique dans l'enceinte de la thermobalance jusqu'à atteindre la pression totale de 10^5 Pa.

La courbe de prise de masse typiquement obtenue à 600°C sous 10 000 ppm de dioxyde de soufre à pression atmosphérique et dans le cadre de la procédure définie ci-dessus, est représentée sur la figure III.4.

Au bout d'une dizaine d'heures, la prise de masse atteint un palier dont la valeur correspond à un gain de 35 mg par gramme d'alumine. Cette prise de masse est **irréversible** et de nouvelles introductions de SO_2 ne donnent lieu à aucune variation de masse notable.

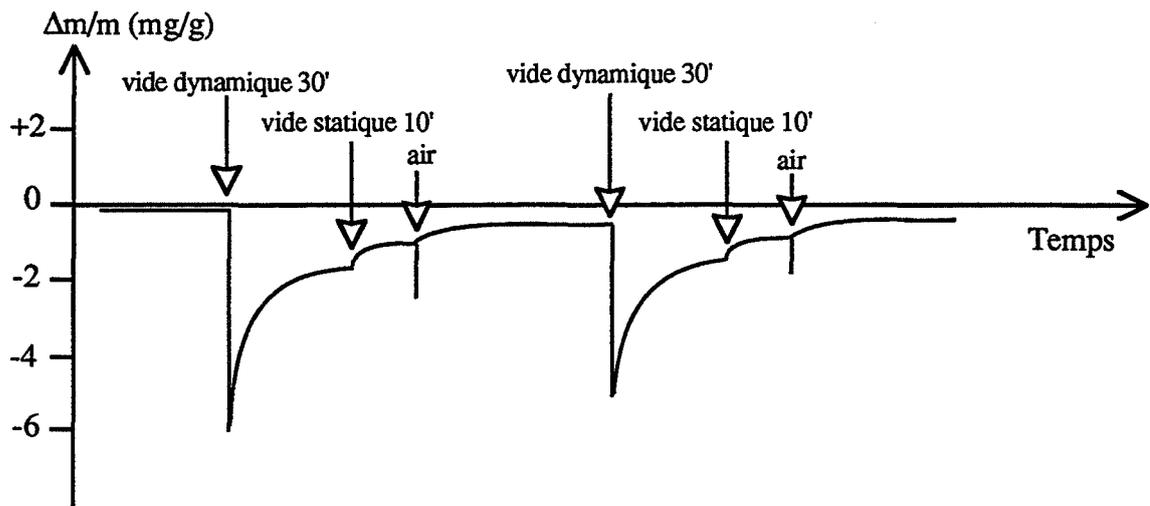


Fig.III-3 : Représentation des perturbations enregistrées sur la variation de masse au cours des opérations de mise sous vide et à l'air à 600°C.

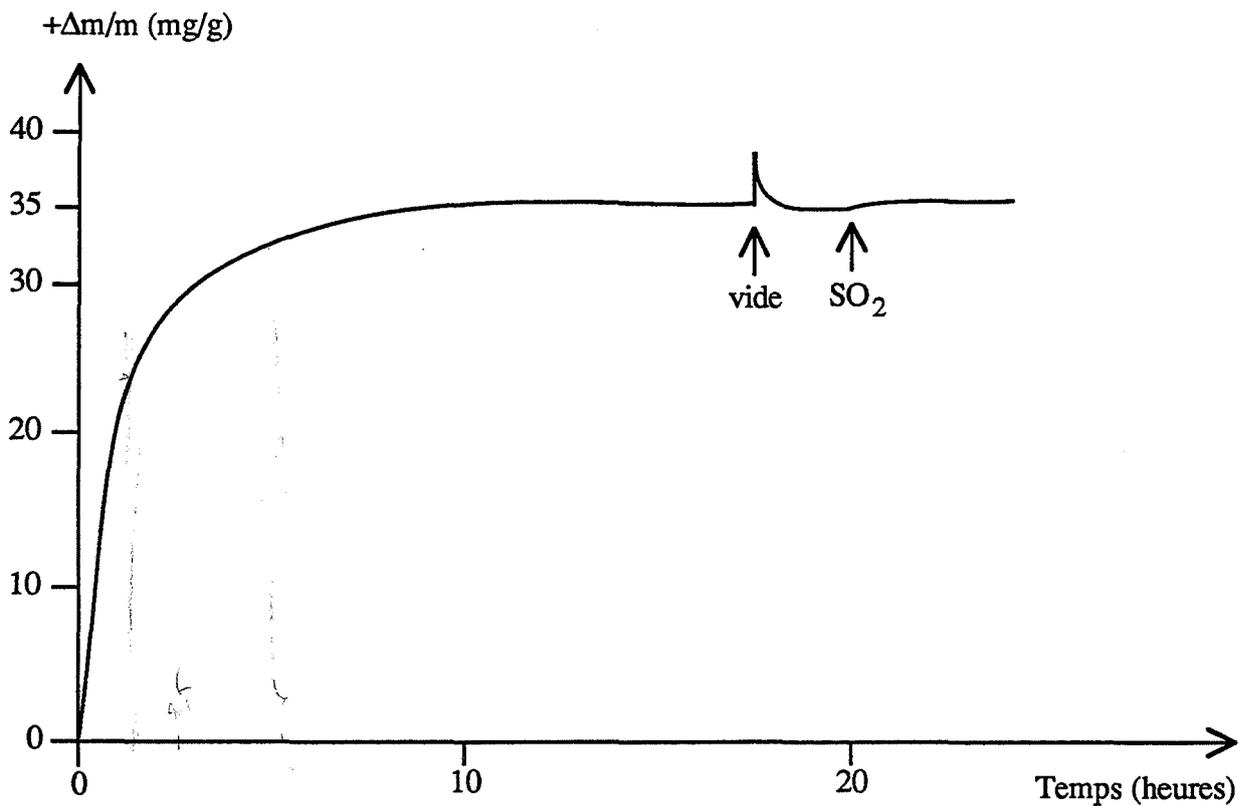


Fig.III-4 : Etude thermogravimétrique de l'adsorption de SO_2 , 1% dans l'air à pression atmosphérique, sur un échantillon d'alumine- β à 600°C.

Pour mieux cerner ce phénomène, nous avons étudié l'influence de certains paramètres comme :

- la température d'adsorption-réaction à 400°C, 500°C et 635°C
- les conditions de l'état d'hydratation du matériau de départ : échantillons gardés en air sec et en air ambiant pendant 1 semaine, 1 mois et 5 mois
- la température de consolidation du matériau : 650°C, 1050°C et poudre "non frittée".

Seule la température d'adsorption-réaction apparaît comme un facteur déterminant (figure III.5.). Dans la durée impartie à l'expérience (15 heures), ce n'est seulement que pour des températures supérieures à 600°C que la courbe de prise de masse atteint un palier, avec semble-t-il, une valeur maximale pour cette température. En ce qui concerne la température de consolidation du matériau, elle ne joue pas un rôle important : la surface spécifique de la poudre est déjà très faible au départ (4 m²/g).

L'interaction alumine-Bêta dioxyde de soufre ne semble pas dépendre des conditions de stockage (air sec ou air ambiant) ni de la durée de stockage en air ambiant : les courbes de prises de masse sont semblables, et le palier atteint correspond à la valeur précédemment indiquée (35 mg/g).

Il est cependant intéressant de noter (figure III.6.) que la perte de masse due à la déshydratation des échantillons lors du chauffage à 600°C est très sensible aux temps de stockage en air ambiant pour atteindre un certain niveau de saturation à 90 mg/g d'alumine à partir de 1 mois. Cette observation correspond à celle faite par Flor (36).

II.2. Analyse en thermodésorption

Afin de préciser l'effet du traitement sur les états de surface, nous avons réalisé des expériences de thermodésorption avant et après traitement.

II.2.1. Analyse avant traitement

Après recuit à 1050°C pendant 1 heure, les échantillons, considérés comme "propres" sont laissés en air ambiant et régulièrement analysés afin de suivre leur évolution.

D'une manière générale, l'élément principal est l'eau (m/e = 18). La masse correspondant à l'oxygène, rapport m/e = 32, n'est pas intéressante pour nos échantillons non traités. En ce qui concerne le dioxyde de carbone (m/e = 44), nous avons jugé utile de l'enregistrer car les spectres n'apparaissaient pas de façon aléatoire. Cet élément peut en effet provenir d'un facteur extérieur à nos expériences : l'utilisation de pompe à palette entraîne un dégagement de dioxyde de carbone qui peut s'adsorber sur les échantillons.

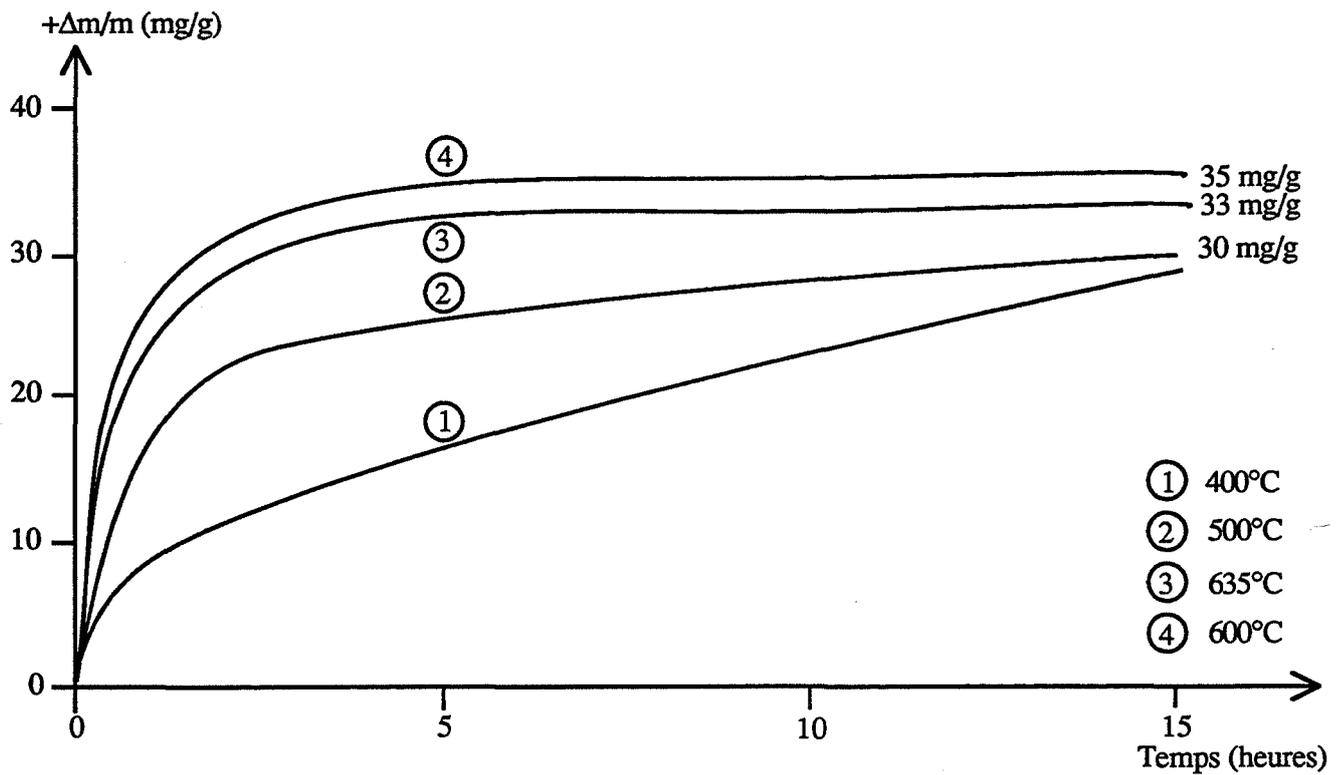


Fig.III-5 : Influence de la température d'adsorption sur la cinétique de prise de masse

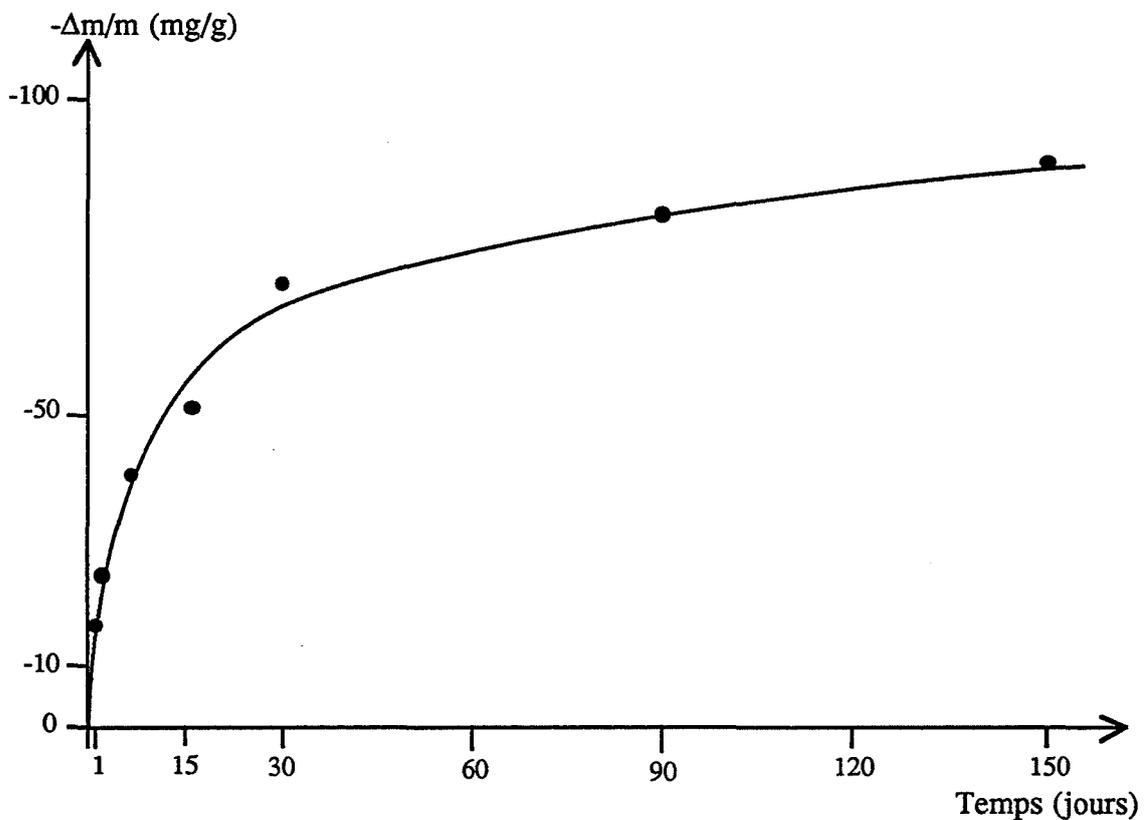


Fig.III-6 : Perte de masse lors d'un chauffage à 600°C en fonction de la durée de stockage en air ambiant après consolidation à 1050°C.

La figure III.7a. représente l'évolution du spectre de l'eau pour des échantillons gardés 1 jour, 1 semaine, 2 semaines, 5 mois en air ambiant.

Entre 100°C et 320°C, elle présente, selon les échantillons, un, deux ou trois pics. Des échantillons "jeunes" (1 jour à 1 semaine) ne donnent qu'un pic à 150°C dont l'intensité croît rapidement pendant ce laps de temps. Ce pic à 150°C est conservé par la suite, et semble se dédoubler pour des temps très longs (échantillon stocké pendant 5 mois) pour donner deux pics à 120°C et 150°C. Pour des durées supérieures à 1 semaine, nous avons constaté l'apparition d'un autre pic entre 220°C et 320°C.

La figure III.7b. donne l'évolution du spectre du dioxyde de carbone pour les mêmes conditions de stockage. Des pics de dioxyde de carbone accompagnent les pics d'eau mais leur intensité sont généralement 10 fois plus faibles. Ils présentent très rapidement un massif entre 600°C et 800°C relativement constant.

II.2.2. Analyse après traitement

Afin de suivre une éventuelle désorption d'espèces soufrées type dioxyde de soufre, nous avons préparé des échantillons pour différents temps de traitement. Ce traitement est effectué en thermogravimétrie pendant 0,5, 1,5 et 15 heures et cela sous 10 000 ppm de dioxyde de soufre à pression atmosphérique à 600°C ; ainsi nous pouvons quantifier la masse fixée. Le refroidissement des échantillons est effectué sous air selon l'inertie du four de la thermobalance après évacuation du dioxyde de soufre à 600°C. Ces différentes durées de traitement correspondent à des positions très différentes sur la courbe de prise de masse.

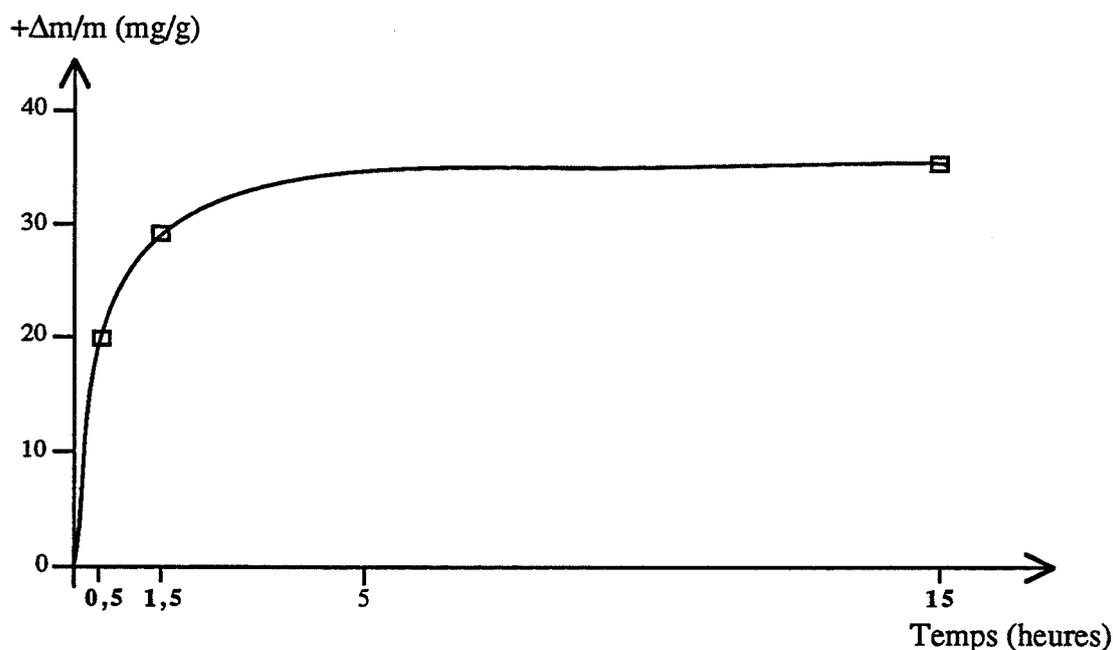


Fig.III-8 : Prise de masse relative pour différents temps de traitement sous 10000 ppm de dioxyde de soufre à 600°C.

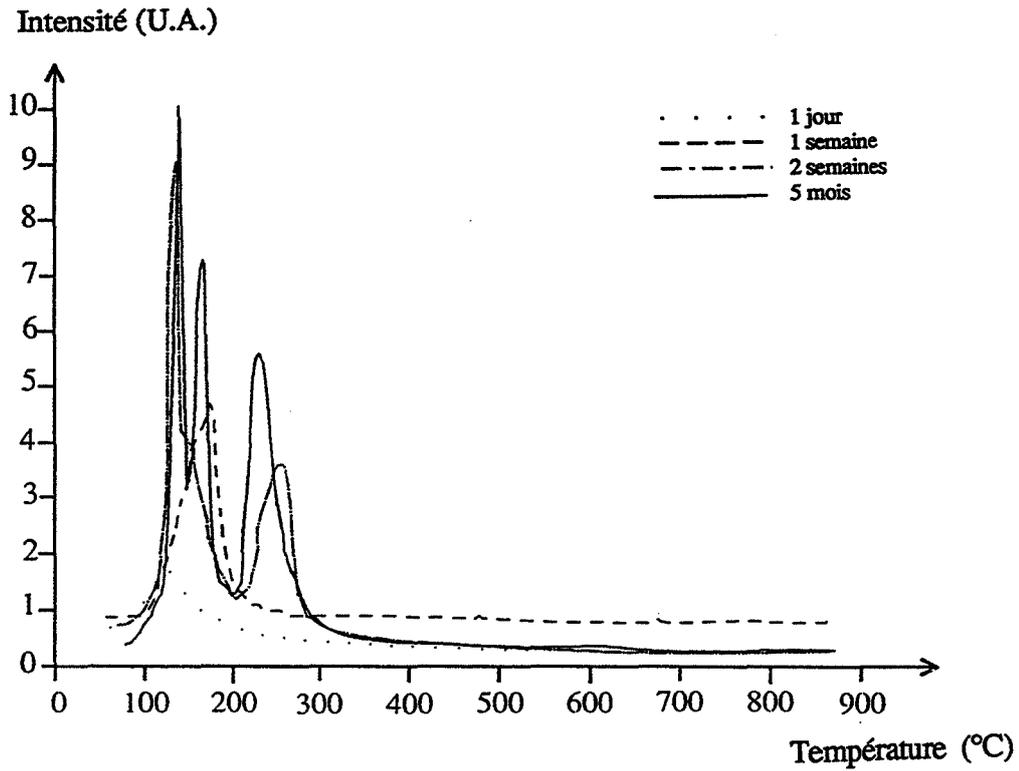


Fig.III-7a : Analyse en thermodésorption d'échantillons non traités en fonction du temps passé en air ambiant : suivi et représentation de l'élément $m/e=18$.

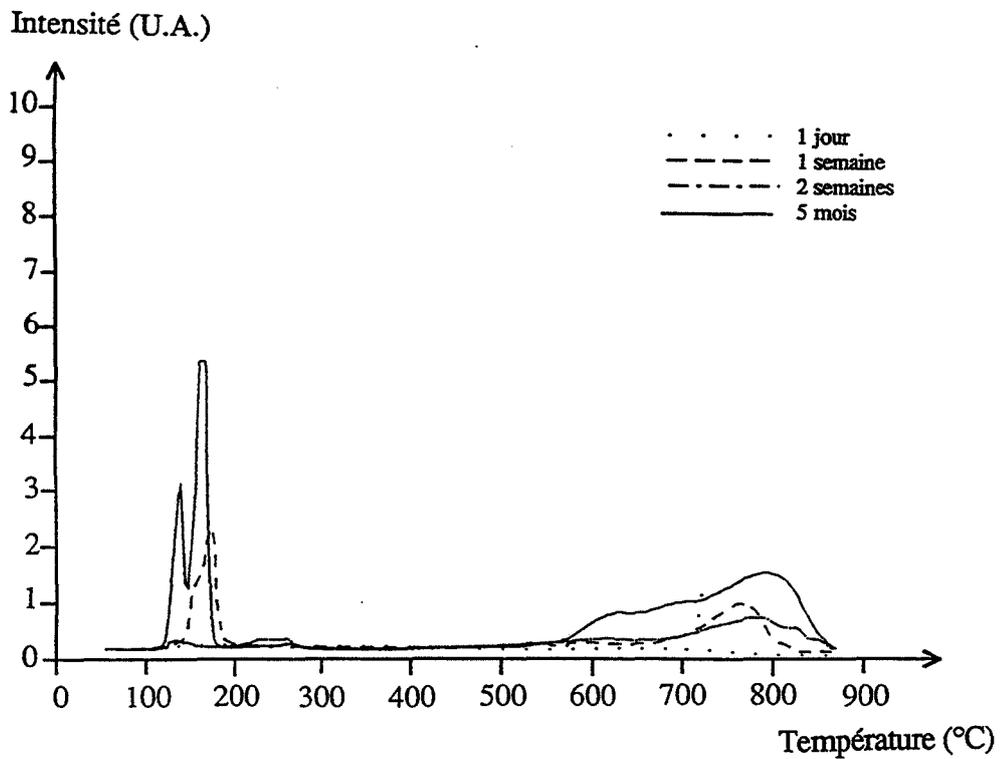


Fig.III-7b : Analyse en thermodésorption d'échantillons non traités en fonction du temps passé en air ambiant : suivi et représentation de l'élément $m/e=44$.

Après le traitement, les différents échantillons sont stockés en air ambiant, et analysés en thermodésorption 48 heures, 1 mois et 5 mois plus tard.

Le spectromètre de masse utilisé étant limité à la masse $m/e = 63,32$, il ne nous était pas possible de suivre le dioxyde de soufre d'une façon directe. Néanmoins, la masse $m/e = 48$ provenant de la fragmentation de la molécule SO_2 en SO^+ nous est apparue représentative de la masse 64.

Remarquons également que, dans le cas des échantillons traités, la masse $m/e = 32$ peut parfaitement refléter le comportement du dioxyde de soufre.

Les figures III.9a., III.9b., III.9c. indiquent, pour chaque durée du traitement, le spectre de la masse 48 et l'évolution du spectre de l'eau en fonction de la durée de stockage.

Nous ne présenterons pas le spectre relatif au dioxyde de carbone, car, hormis une augmentation d'intensité, il ne présente pas d'évolution particulière dans le temps. Seuls les traitements de 1,5 h et de 15 h modifient l'allure de son spectre par rapport à l'allure du spectre obtenue pour un échantillon non traité : il se caractérise alors par un massif compris entre 300°C et 600°C .

Comme le montrent les figures III.9a., III.9b., III.9c., la masse $m/e = 48$ ne présente aucun pic de désorption dans le domaine de température étudié (de 20°C à 850°C) quels que soient la durée de traitement et le temps de stockage, ce qui laisse supposer une décomposition du produit formé au-delà de 850°C . Cependant, elle augmente régulièrement à partir de 750°C . Pour comparaison, la masse 48 sur un échantillon non traité correspond au niveau du bruit de fond et se situe dans une échelle 10 fois plus faible. L'évolution du spectre de l'eau est particulièrement intéressante. Pour une durée de 5 mois passé en air ambiant et pour des durées de traitement relativement courtes (0,5 h et 1,5 h), des pics compris entre 200°C et 350°C apparaissent, ce qui n'est pas sans rappeler l'évolution en air ambiant des échantillons non traités (cf. § I.2.1.). Seul l'échantillon ayant subi un traitement jusqu'au palier de prise de masse (35 mg/g) présente un seul même type de spectre au cours du temps.

Il nous est ainsi apparu nécessaire de faire subir aux échantillons ce type de traitement afin de s'assurer d'une parfaite stabilité de notre matériau vis-à-vis des espèces hydroxyls.

II.3. Observations au microscope électronique à balayage

Cette technique d'observation nous a permis d'évaluer les effets morphologiques du traitement.

II.3.1. Avant traitement

Avant traitement, nous avons observé que des structures en forme d'aiguilles recouvraient les grains de poudre, stockée à l'air ambiant.

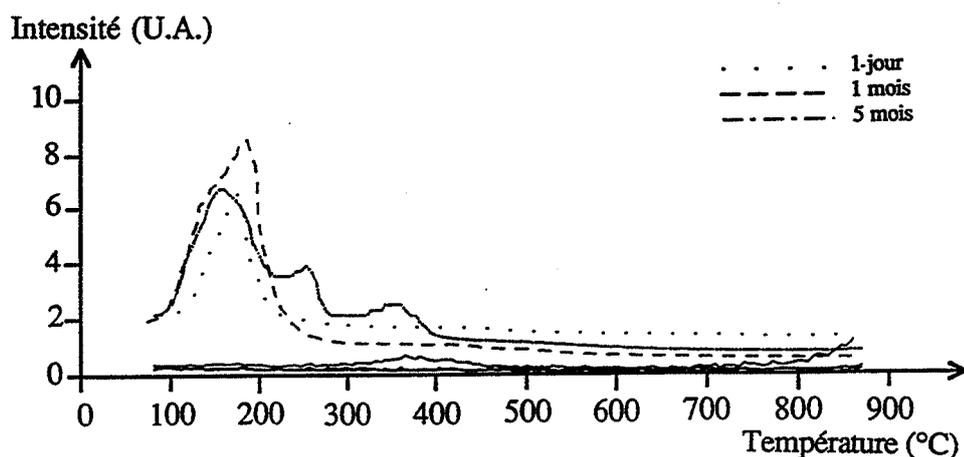


Fig.III-9a : Analyse en thermodesorption d'échantillons traités pendant 0,5 heure à 600°C en fonction du temps passé en air ambiant : suivi et représentation de l'élément $m/e=18$ (courbes en pointillés) et de l'élément $m/e=48$ (courbes en trait plein).

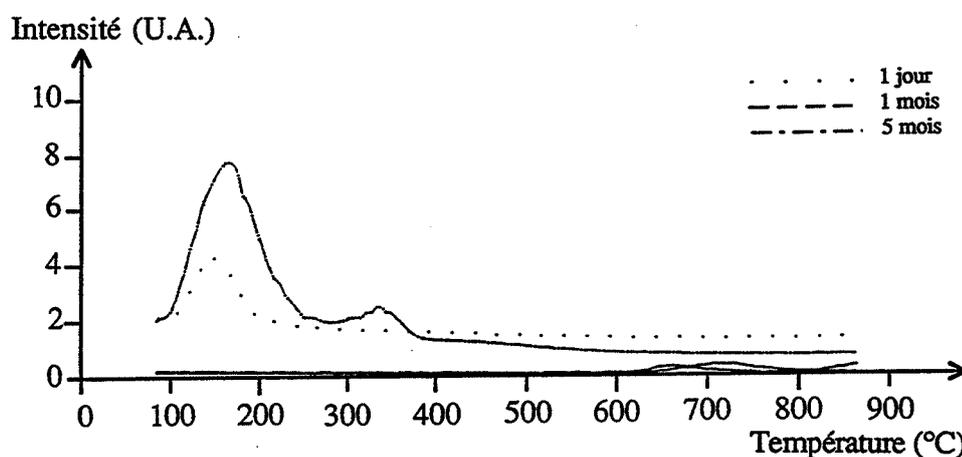


Fig.III-9b : Analyse en thermodesorption d'échantillons traités pendant 1,5 heure à 600°C en fonction du temps passé en air ambiant : suivi et représentation de l'élément $m/e=18$ (courbes en pointillés) et de l'élément $m/e=48$ (courbes en trait plein).

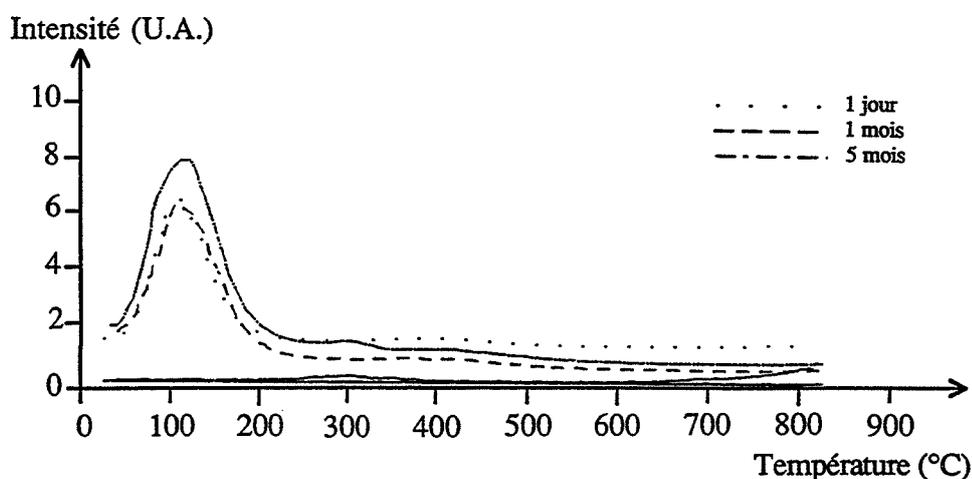


Fig.III-9c : Analyse en thermodesorption d'échantillons traités pendant 15 heures à 600°C en fonction du temps passé en air ambiant : suivi et représentation de l'élément $m/e=18$ (courbes en pointillés) et de l'élément $m/e=48$ (courbes en trait plein).

Nous avons également constaté que des structures en forme d'aiguilles apparaissaient sur la surface des pastilles laissées 3 à 6 semaines en air ambiant après le recuit à 1050°C.

Ces "aiguilles" peuvent être isolées ou regroupées sous forme de "fleurs" (inflorescences). Leur taille est d'environ 1 µm de largeur, d'une dizaine de µm de longueur. Leur croissance, tout comme leur répartition sur la surface varie d'une série de pastilles à l'autre. Les figures III.10a. et III.10b. illustrent nos propos.

Lors de notre travail de Diplôme d'Etudes Approfondies, nous avons souligné un certain nombre de points que nous ne ferons que rappeler dans le cadre de cette présente étude.

- L'humidité joue un rôle important dans l'apparition de cette structure. Cependant, les analyses faites en thermodésorption et menées parallèlement à des observations au M.E.B. n'ont pas permis d'attribuer à cette structure des pics d'eau bien définis (en particulier les pics compris entre 220°C et 350°C). Rappelons qu'ils sont accompagnés par un dégagement de dioxyde de carbone.
- Un chauffage à 650°C sous air pendant 1 heure permet d'éliminer provisoirement cette structure. Sur la base de notre recherche bibliographique, nous pouvons penser que cette structure s'apparente à un carbonate hydraté.

II.3.2. Après traitement

Les échantillons observés dans ce cas sont des morceaux de pastille ayant subi une exposition de plus de 10 heures à 1 % de dioxyde de soufre sous pression atmosphérique à 600°C dans le réacteur de la thermobalance.

Quelle que soit leur durée de stockage à l'air ambiant (plusieurs mois), aucune modification de la structure telle que l'apparition d'inflorescences n'a été notée.

II.4. Analyse chimique

Nous avons cherché à identifier le produit caractéristique de la prise de masse irréversible observée lors de l'interaction de l'alumine-Bêta par le dioxyde de soufre.

II.4.1. Analyse par diffraction des rayons X

Cette technique ne nous a donné aucun renseignement. L'épaisseur du produit formé étant probablement trop faible.

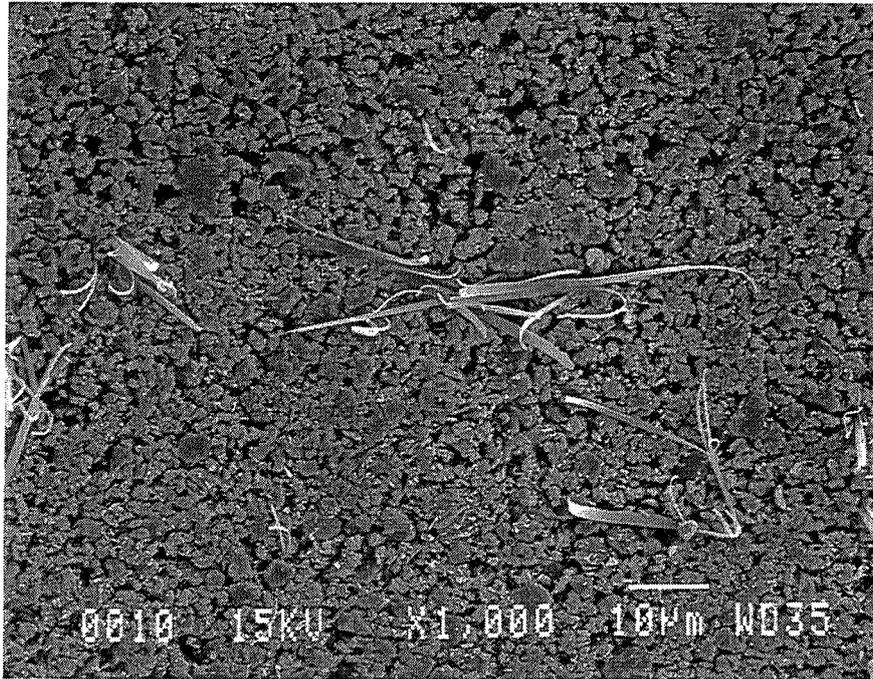


Fig.III-10a : Observation au M.E.B. de la surface d'une première pastille d'alumine- β non traitée et gardée en air ambiant pendant 2 mois.



Fig.III-10b : Observation au M.E.B. de la surface d'une seconde pastille d'alumine- β non traitée et gardée en air ambiant pendant 2 mois.

II.4.2. Analyse par spectrométrie Infra-Rouge (figure III.11.)

Une analyse comparée de la poudre non traitée et de la poudre traitée montre que la principale différence réside dans le fait que pour cette dernière un pic d'absorption à 1150 cm^{-1} apparaît.

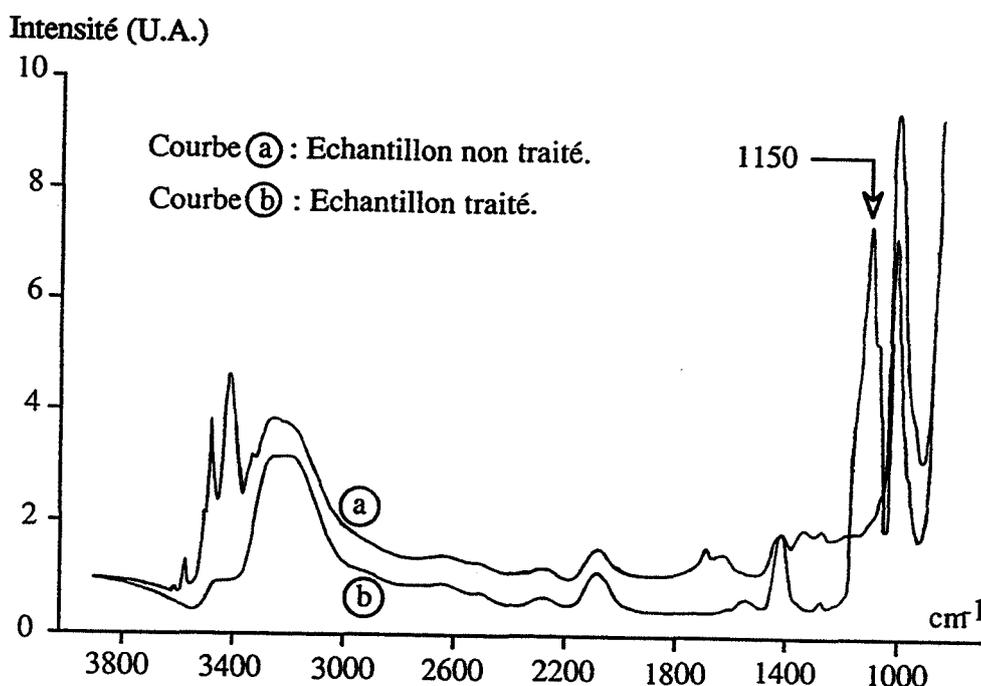


Fig.III-11 : Spectre Infra-Rouge en transmission d'une alumine-β non traitée et d'une alumine-β traitée

Par recherche dans les spectres de référence des composés contenant du soufre, nous avons constaté que les sulfates d'une manière générale, présentaient un maximum d'absorption à 1150 cm^{-1} .

L'éventualité d'un sulfite, par exemple sulfite de sodium, est moins probable, du fait que le maximum d'absorption se situe à $1\ 000\text{ cm}^{-1}$.

II.4.3. Analyse en thermodésorption

Nous avons évalué par cette technique, les températures de décomposition (sous vide) de produits massifs tels que le sulfate d'aluminium, de sodium, et le sulfite de sodium. Le tableau ci-après résume nos résultats.

Produit	Température de décomposition évaluée par thermodésorption	Recherche dans : "Handbook of Chemistry" (Edition 1988)
Sulfate d'aluminium déshydraté	800°C	Température de décomposition : = 770°C
Sulfate de sodium	> 850°C	Température de fusion : = 894°C
Sulfite de sodium	800°C	Température de décomposition : # 700°C

Dans la zone de température étudiée et dans nos conditions d'analyse, nous remarquons que seul le sulfate de sodium ne se décompose pas et que cela est compatible avec les résultats de thermodésorption obtenus sur les produits traités.

II.4.4. Analyse en chromatographie ionique

Cette technique nous a permis de mettre en évidence une très grande quantité d'ions sulfate provenant d'échantillons d'alumine-Bêta traités au dioxyde de soufre.

Le tableau suivant résume la teneur, ainsi mesurée, en ions sulfate (96 g/mole) pour un échantillon d'alumine-Bêta non traité, et pour deux échantillons d'alumine-Bêta traités respectivement pendant 1 h 30 et 15 h. Nous avons également indiqué le pourcentage massique dû aux molécules SO₃ (80 g/mole) ainsi que la prise de masse relative mesurée en thermogravimétrie.

	Chromatographie ionique		A.T.G.
	SO ₄ ²⁻ (% massique)	SO ₃ (% massique)	+Δm/m
Avant traitement	0,008	-	-
1 % SO ₂ pression atmosphérique 1 h 30 - 600°C	3,1	2,6	2,6
1 % SO ₂ pression atmosphérique 15 h 00 - 600°C	4,1	3,4	3,5

La seule présence d'ions SO₄²⁻ montre que le produit analysé est un sulfate, entièrement soluble dans l'eau. On retrouve en effet, le même pourcentage massique entre les analyses faites en thermobalance (+Δm/m) et les analyses faites en chromatographie ionique. Il faut dans ce dernier cas, tenir compte du pourcentage massique dû à la molécule SO₃ réagissant avec un oxyde et non pas celui dû à l'ion SO₄²⁻ provenant de la dissolution du sulfate dans l'eau.

II.5. Conditions réelles de traitement

Jusqu'à présent et dans l'ensemble de ce chapitre, nous qualifions de traitement, l'opération consistant à mettre une pastille d'alumine-Bêta en présence de 10 000 ppm de dioxyde de soufre à 600°C pendant la durée nécessaire pour atteindre, en thermogravimétrie, une prise de masse maximale irréversible.

Or pour des raisons matérielles, il n'est pas raisonnable d'effectuer ce traitement dans le réacteur de la thermobalance, aussi avons nous mis en place une procédure de traitement indépendante de l'analyse thermogravimétrique. Le traitement est ainsi réalisé en circulation gazeuse dans un réacteur vertical. Plusieurs pastilles, après mise en forme et consolidation, y sont placées simultanément et traitées sous 10 000 ppm de dioxyde de soufre à 600°C. La chromatographie ionique nous a permis de contrôler l'efficacité du traitement.

Le tableau suivant indique les résultats obtenus pour des échantillons de poudre commerciale traités soit en circulation gazeuse pendant 1 h 30 soit dans réacteur de la thermobalance en statique.

Echantillon traité 600°C	SO ₄ ²⁻ (% massique)
STATIQUE 1 % SO ₂ - pression atmosphérique - saturation (10 à 20 h)	4,1 %
DYNAMIQUE 1 % SO ₂ - 1 h 30	3,9 %

Une durée de 1 h 30 semble être une durée tout à fait acceptable pour laquelle l'échantillon d'alumine-Bêta, placé sous circulation gazeuse, sera considéré comme étant dans un état physico-chimique identique à celui placé dans le réacteur de la thermobalance.

En conclusion, l'effet **irréversible** mis en évidence par les analyses thermogravimétriques est caractéristique d'un traitement chimique lié à la réactivité du dioxyde de soufre vis-à-vis des ions sodium, le produit formé étant probablement du sulfate de sodium.

Cette étude a permis de montrer que pour rendre ce traitement plus efficace, en particulier vis-à-vis de la stabilité à long terme, il était nécessaire d'atteindre une prise de masse maximale. Cette valeur correspond à la valeur du palier à 600°C sous 1 % de SO₂ à pression atmosphérique dans nos conditions expérimentales. Nous définirons notre traitement comme tel. Il nous permet de "standardiser" et de stabiliser nos échantillons, il sera effectué dans un délai inférieur à 24 heures après l'étape de mise en forme et de consolidation, afin d'éviter tout phénomène d'hydratation difficile à contrôler.

III. Effet des propriétés catalytiques du platine sur le système alumine-Bêta/dioxyde de soufre (dans l'air)

III.1. Analyse thermogravimétrique

III.1.1. Etude d'un système où l'alumine-Bêta est en contact avec l'élément métallique

III.1.1.1. Platine en contact avec l'alumine-Bêta

Le platine se présente sous la forme d'une couche mince d'environ 3 000 Å déposée sur une surface d'un morceau de pastille d'alumine-Bêta. Deux cas de figure sont envisagés : ou l'alumine n'est pas traitée (Echantillon n° 1), ou l'alumine est déjà traitée avant le dépôt (Echantillon n° 2).

La figure III.12. montre les variations de masse enregistrées pour ces deux échantillons à 600°C sous 1 % SO₂ à pression atmosphérique, maintenus 24 heures en air ambiant après leur mise en forme.

Nous constatons que dans le cas représenté par l'échantillon n° 1. (platine déposé sur une alumine non traitée), la présence de platine conduit à une prise de masse très importante et partiellement réversible lorsqu'on évacue le dioxyde de soufre.

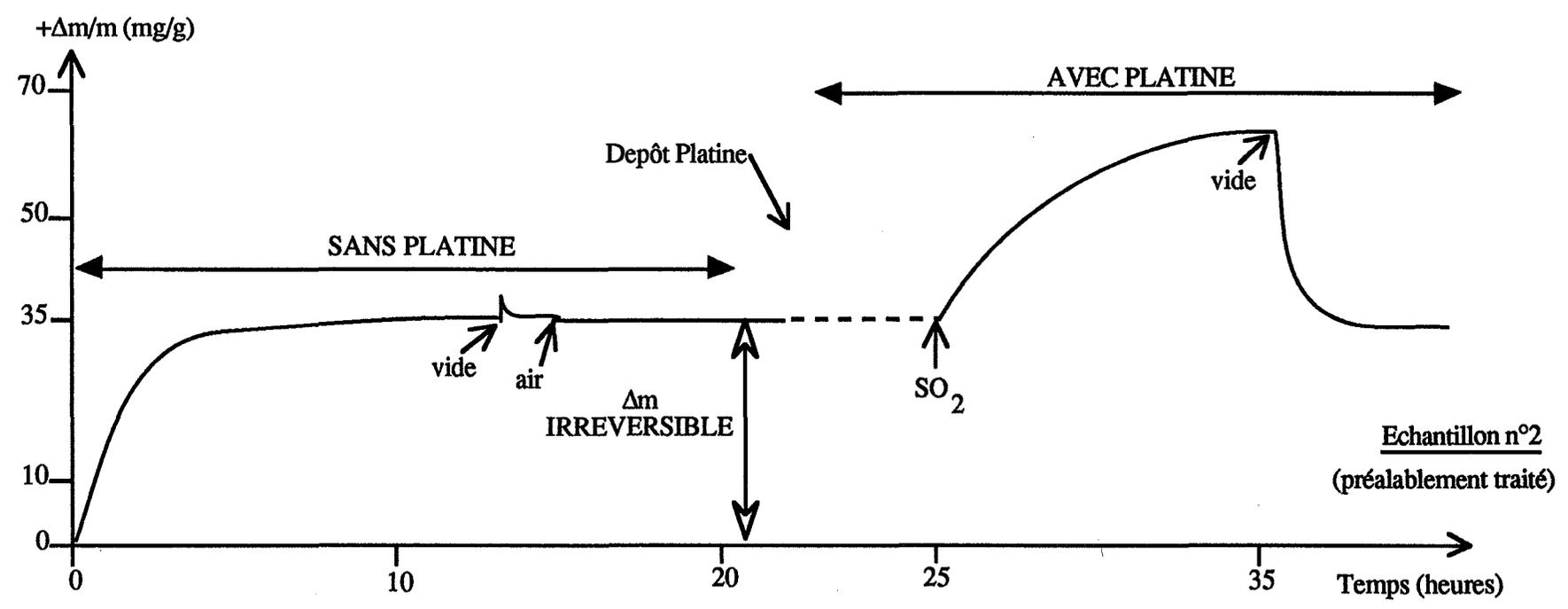
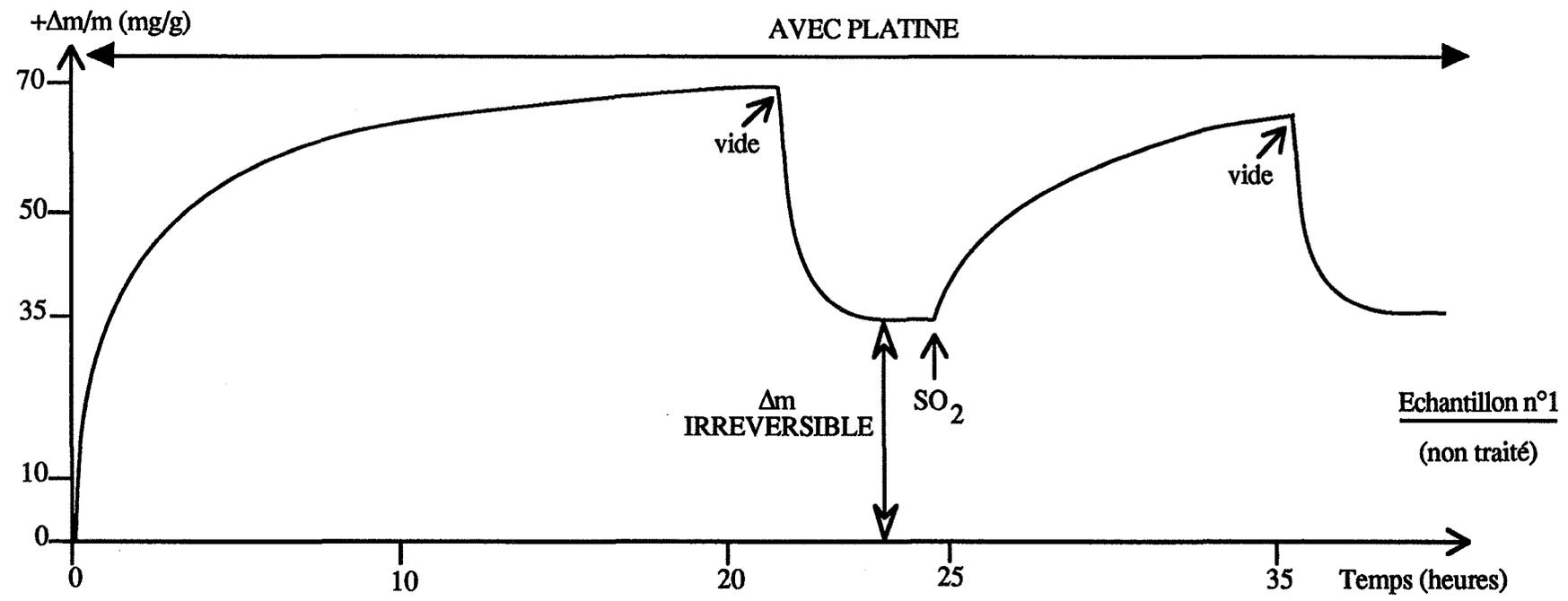
La partie irréversible correspond alors à une prise de masse analogue à celle obtenue lors d'un traitement de l'alumine-Bêta par du dioxyde de soufre : sa valeur est de 35 mg/g d'alumine. Une seconde exposition au gaz se traduit par une nouvelle prise de masse qui tend vers la même valeur de saturation que lors de la première exposition : elle est évaluée à environ 70 mg/g d'alumine.

En ce qui concerne l'expérience menée sur l'échantillon n° 2, elle prouve que c'est la seule présence du platine qui est responsable de la prise de masse réversible enregistrée.

Dans les deux cas étudiés, des séries d'exposition au gaz et d'évacuation conduisent à des créneaux parfaitement réversibles et d'amplitude semblable.

Nous tenons à préciser que ce type d'expérience a été également mené avec des fils de platine (diamètre 0,1 mm, de masse 2 mg) incrustés dans la pastille lors de la mise en forme. Les résultats, tant au niveau qualitatif que quantitatif, sont semblables à ceux présentés dans le cas d'une couche mince de platine.

Fig. III-12 : Influence du platine sur la courbe de prise de masse de l'alumine- β en présence de 1% de SO₂ à 600°C.



Ces résultats montrent que le dioxyde de soufre réagit de deux façons différentes sur l'alumine-Bêta. Dans le cas du premier échantillon, on peut se poser la question de savoir si les deux processus se réalisent simultanément ou non. Pour cela, nous avons effectué plusieurs expositions au gaz de 30 minutes chacune (figure III.13.).

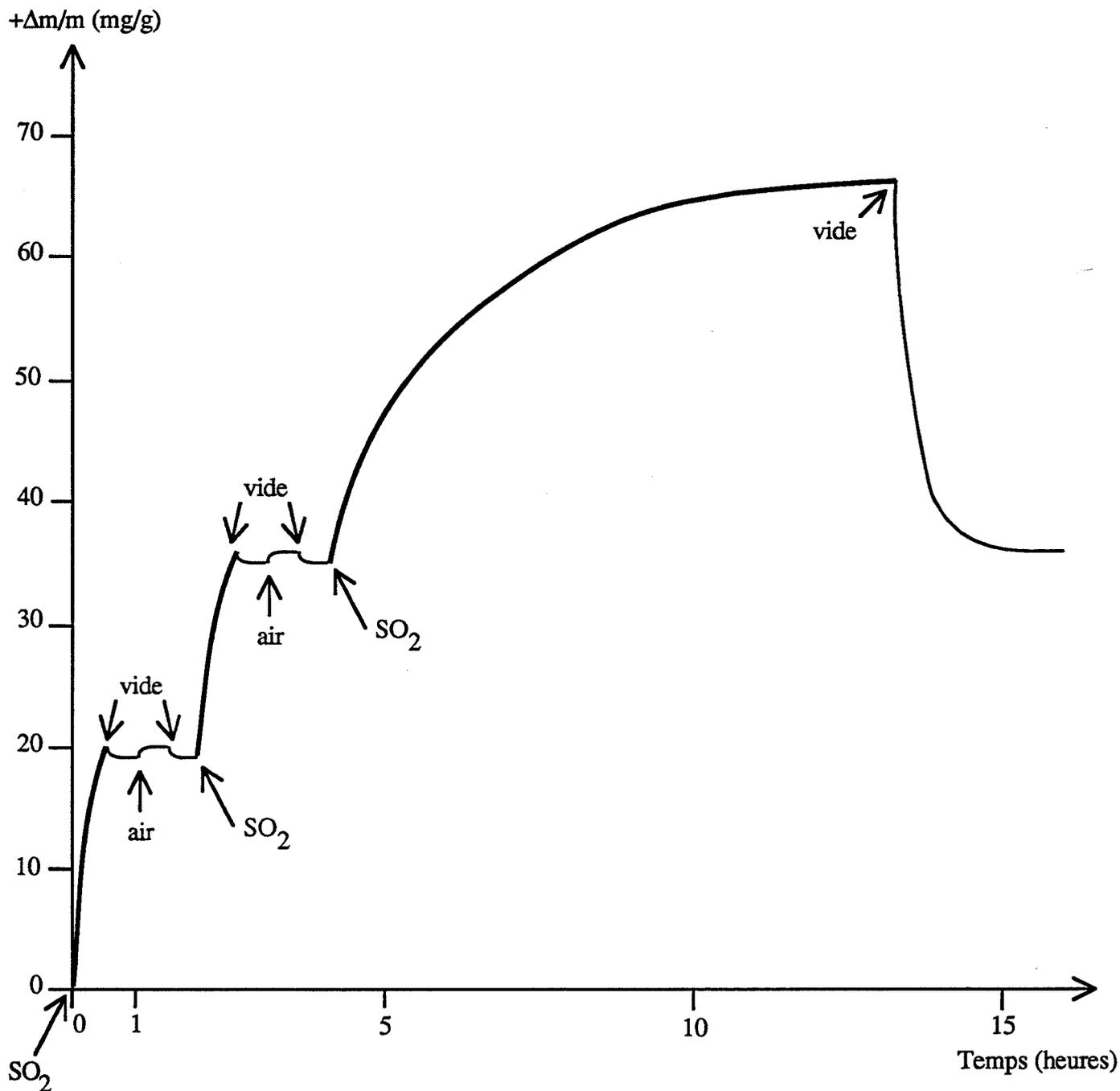


Fig III-13 : Effet d'expositions successives au dioxyde de soufre sur un échantillon d'alumine- β en présence de platine à 600°C sous 1 % de SO_2 .

Il ressort de cette expérience que les premières introductions donnent lieu à un phénomène irréversible, ce qui tend à prouver que c'est d'abord le traitement qui est réalisé, mais que la cinétique de ce traitement est nettement influencée par la présence de platine. On note en effet qu'au bout d'une heure, la masse atteinte correspond à celle obtenue après une dizaine d'heures d'exposition au gaz sur un échantillon d'alumine-Bêta seul, soit 35 mg/g.

III.1.1.2. Or en contact avec l'alumine-Bêta

Afin d'évaluer le comportement de l'alumine-Bêta en présence d'or, nous avons effectué la même expérience que pour l'échantillon n° 1 précédent, donc non traité, avec pour simple différence une couche mince d'or de 3 000 Å au lieu de la couche mince de platine.

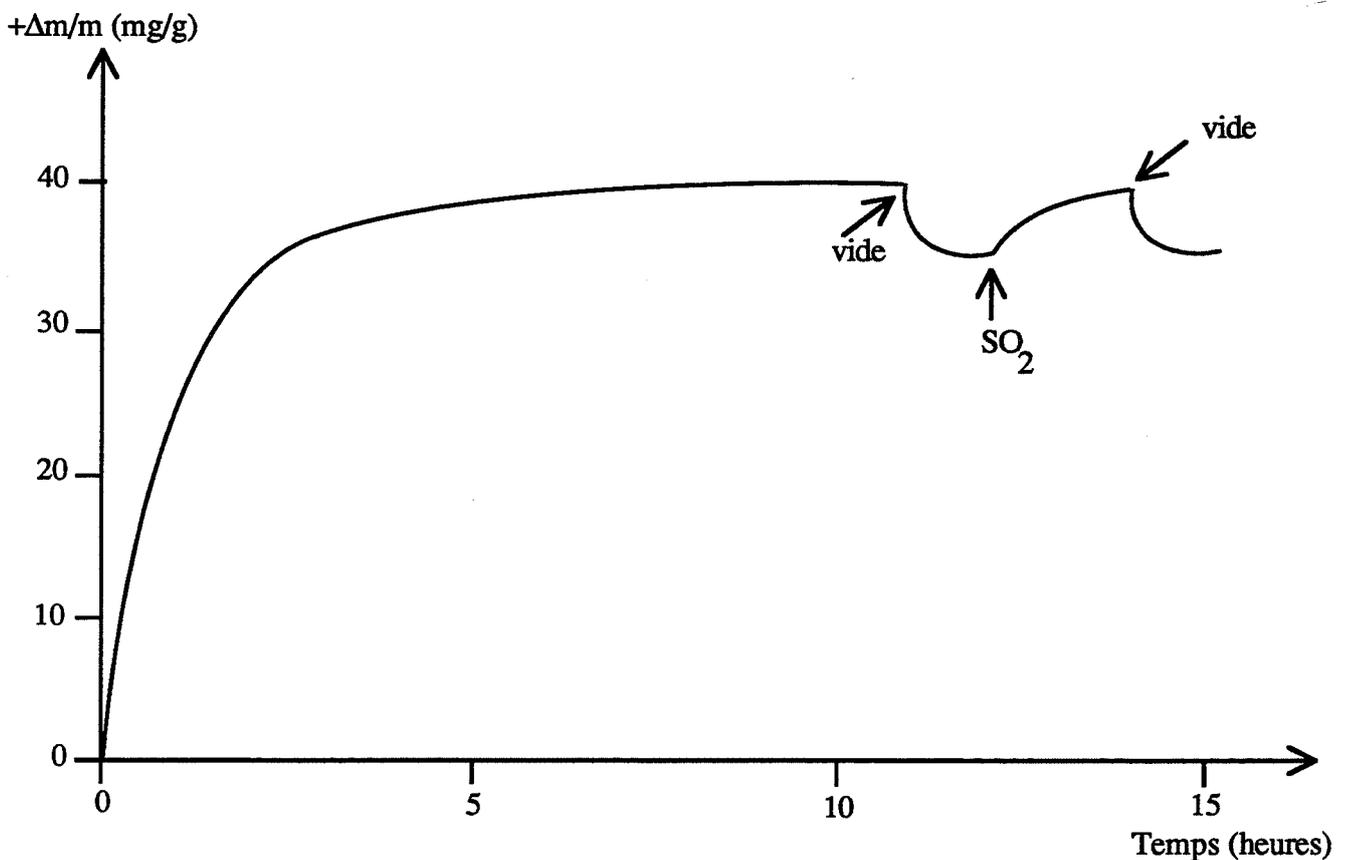


Fig.III-14 : Influence de la présence de l'or sur la courbe de prise de masse de l'alumine- β en présence de 1 % de SO₂ à 600°C.

Comme le montre la figure III.14., l'effet de l'or est négligeable par rapport à celui du platine. Pour cette raison, nous nous attacherons désormais à suivre le comportement de l'alumine-Bêta en présence de platine.

III.1.2. Etude d'un système où l'alumine-Bêta n'est pas en contact avec le platine

Dans ce cas de figure, le platine et l'alumine-Bêta sont éloignés de 1 à 2 cm mais sont à une température identique (600°C).

Afin d'évaluer l'effet du platine sur une éventuelle prise de masse de l'alumine-Bêta en présence de dioxyde de soufre, nous nous sommes d'abord intéressés à son propre comportement dans les mêmes conditions.

III.1.2.1. Etude des interactions platine-dioxyde de soufre

L'échantillon de platine massif choisi se présente sous la forme d'un fil de 0,1 mm de diamètre et de masse d'environ 20 mg, mis en pelote et accroché dans le réacteur de la thermobalance. La procédure suivie est alors identique à celle appliquée pour l'analyse d'un échantillon d'alumine-Bêta. A 600°C, on expose le platine à 1 % de SO₂ à pression atmosphérique pendant 10 heures (figure III.15.).

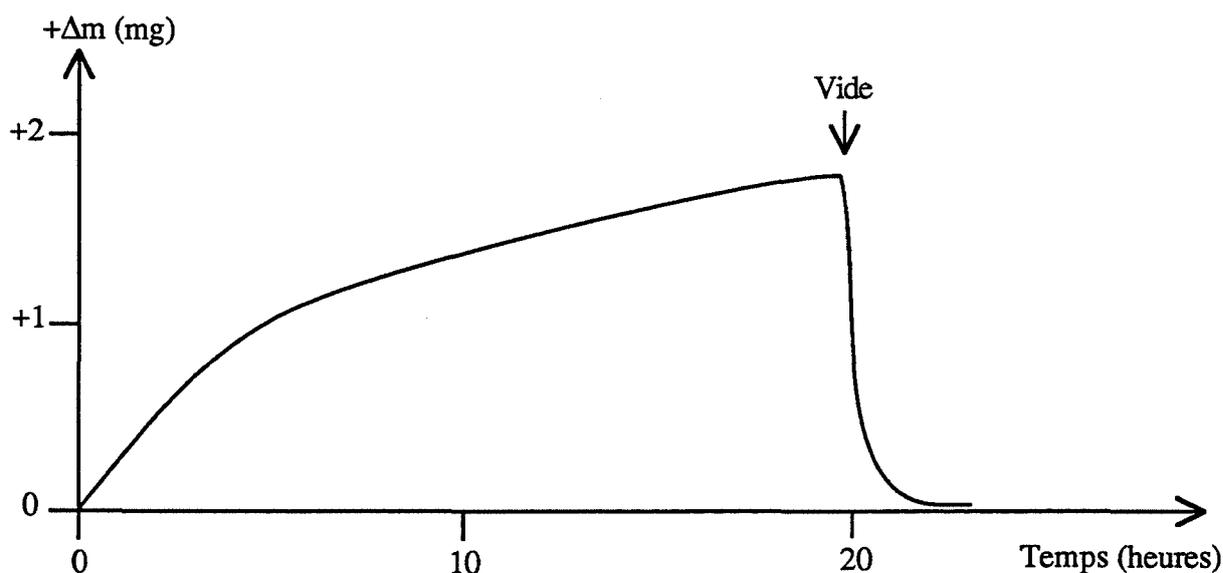


Fig.III-15 : Prise de masse sur un échantillon de platine massif de 20 mg en présence de 10000 ppm de dioxyde de soufre à 600°C.

Une prise de masse d'environ 1,8 mg est enregistrée au cours de l'exposition au gaz, elle est entièrement réversible. Une expérience similaire réalisée avec de l'or ne conduit à aucune variation de masse.

Cette expérience nous permet de montrer que la prise de masse réversible enregistrée sur des échantillons d'alumine-Bêta (+8,75 mg pour 250 mg d'alumine) présentant un fil de platine incrusté (de masse de 2 mg) ne peut pas simplement s'expliquer par la prise de masse observée sur le platine. Cette dernière est, dans ce cas-là, négligeable.

III.1.2.2. Etude des interactions alumine-Bêta-dioxyde de soufre en présence de platine non en contact

Le platine sous forme de fil mis en pelote de masse de 2 ou 8 mg est accroché 1 à 2 cm au-dessus du morceau de pastille d'alumine-Bêta. Il se situe cependant dans la zone homogène du four ; sa température et celle de l'alumine sont donc les mêmes : 600°C. Les variations de masse sous 1 % de SO₂ à pression atmosphérique sont alors enregistrées.

De nos investigations, il ressort que cette configuration conduit à une prise de masse identique (forme de la courbe et valeur) à celle obtenue lorsque le platine est en contact, et ceci dans les mêmes conditions opératoires.

Nous constatons :

- une cinétique de prise de masse identique
- une prise de masse irréversible constante de 35 mg/g
- une prise de masse réversible fonction de la quantité de platine présent dans le réacteur :

+35 mg/g	pour 2 mg de platine
+45 mg/g	pour 8 mg de platine.

Lors de la même expérience effectuée à 500°C au lieu de 600°C, une prise de masse importante (+52 mg/g d'alumine) en partie réversible est également observée. La masse irréversible est évaluée à 36 mg/g, ce qui correspond à la valeur obtenue à 600°C. Pour conclure cette analyse thermogravimétrique, nous pouvons dire que la présence de platine, en contact ou non avec l'alumine-Bêta, conduit celle-ci, en présence de dioxyde de soufre, à une prise de masse réversible relativement importante. Nous allons maintenant nous attacher à caractériser cette prise de masse réversible.

III.2. Analyse en thermodésorption

Afin d'analyser uniquement le composé formé sur l'alumine-Bêta représentatif de la masse réversible, nous avons préparé des échantillons dans des conditions particulières.

Un fil de platine de 10 mg, mis en pelote, est placé, comme précédemment, 1 à 2 cm au-dessus d'un morceau de pastille d'alumine-Bêta. La prise de masse à 500°C et à 600°C sous 1 % de SO₂ à pression atmosphérique pendant 15 heures est enregistrée. Un rapide pompage primaire de 3 à 4 minutes permet l'évacuation du gaz de l'enceinte du réacteur, tout en n'entraînant qu'une très faible perte de masse.

Après avoir remis le réacteur sous air, une trempe de l'échantillon, jusqu'à la température ambiante, est réalisée afin de figer le système.

L'échantillon est alors analysé en thermodésorption.

Les analyses effectuées ont révélé que les masses, $m/e = 32$ et $m/e = 48$, sont les deux masses caractéristiques. Les figures III.16. et III.17. montrent leurs spectres pour des échantillons préparés respectivement à 600°C et à 500°C. D'une manière générale, on constate la présence simultanée d'un pic relatif à l'élément 48 et d'un pic relatif à l'élément 32 de très grande intensité à 700°C.

Au départ, il est tout à fait possible d'évaluer le rapport de masse 32/48 : il est compris entre 0,2 et 0,3. Rappelons que la décomposition du sulfite de sodium ou du sulfate d'aluminium donnait un rapport 32/48 proche de 0,3. Au cours du temps passé en air ambiant, l'intensité de ces pics diminue : le composé n'est donc pas stable.

Une analyse complémentaire effectuée à l'aide du spectromètre de masse QMG 111A révèle que la masse $m/e = 64$ (SO₂), qui présente un pic à 700°C, est la masse principale ; ceci confirme que les masses 48 et 32 sont des fragmentations de la molécule SO₂.

En ce qui concerne le spectre de la masse $m/e = 80$ correspondant à la molécule SO₃, il ne présente aucun signe particulier. On peut toutefois, noter un effet d'entraînement de masse vers 700°C du fait de la forte pression due au départ de SO₂.

III.3. Analyse par spectrométrie infra-rouge (figure III.18.)

L'analyse de la poudre traitée en présence de platine (courbe c en pointillés) révèle que le pic d'absorption situé à 1150 cm⁻¹ et caractéristique du sulfate de sodium, est toujours présent et possède une intensité aussi importante que celle observée sur de la poudre simplement traitée au dioxyde de soufre (courbe b).

La principale différence entre l'échantillon traité en présence de platine et des échantillons soit simplement traités, soit non traités, réside dans le fait que le pic d'absorption à 1050 cm⁻¹ est très réduit, et que le minimum observé vers 1100 cm⁻¹, dans le cas où l'alumine est simplement traitée, disparaît pour laisser apparaître un petit pic à ce nombre d'ondes.

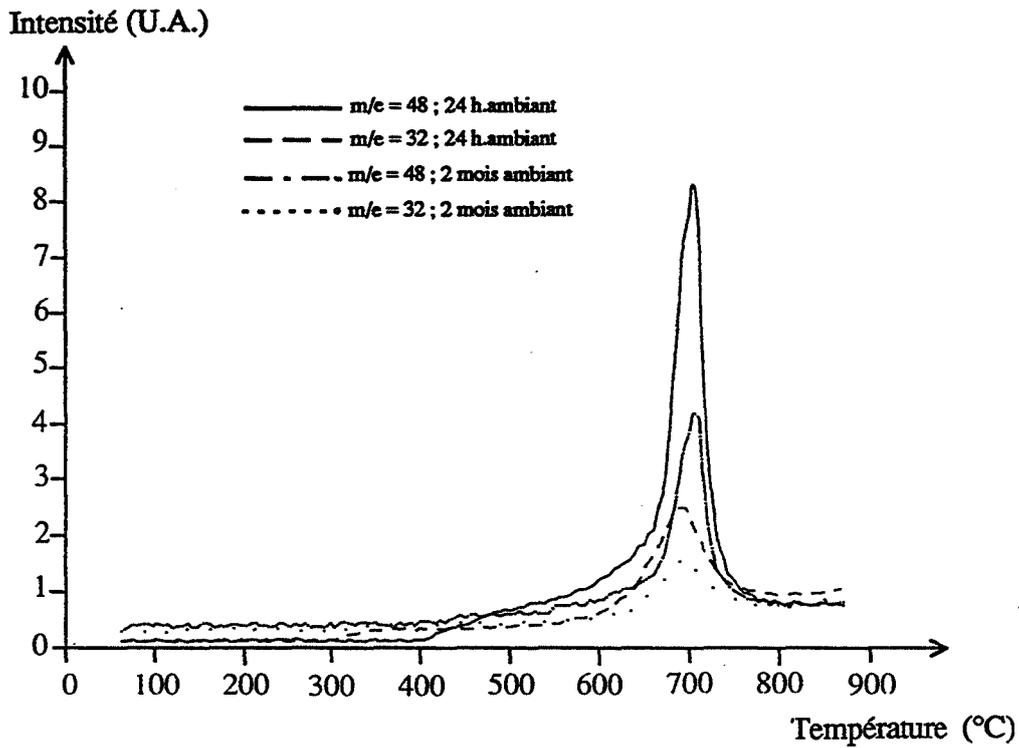


Fig.III-16 : Analyse en thermodesorption de la masse réversible enregistrée en thermobalance à 600°C après 24 heures et 2 mois passée en air ambient : suivi et représentation des éléments m/e =32 et m/e=48.

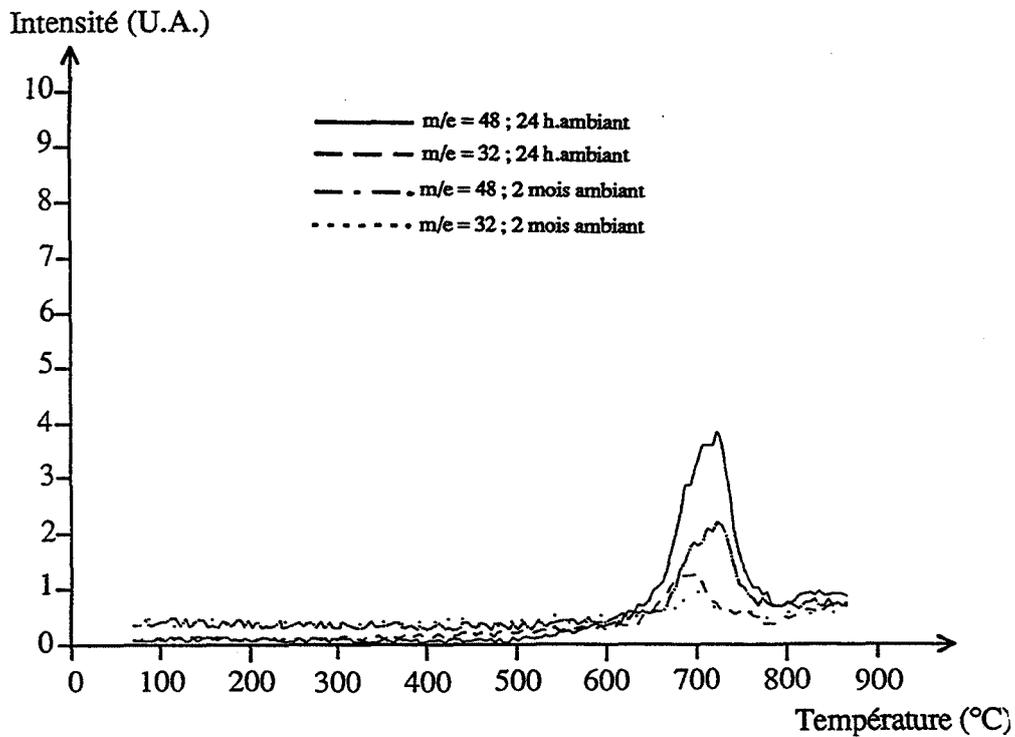


Fig.III-17 : Analyse en thermodesorption de la masse réversible enregistrée en thermobalance à 500°C après 24 heures et 2 mois passée en air ambient : suivi et représentation des éléments m/e =32 et m/e=48.

Ceci pourrait être le signe de la présence du composé lié à la prise de masse réversible enregistrée en thermogravimétrie.

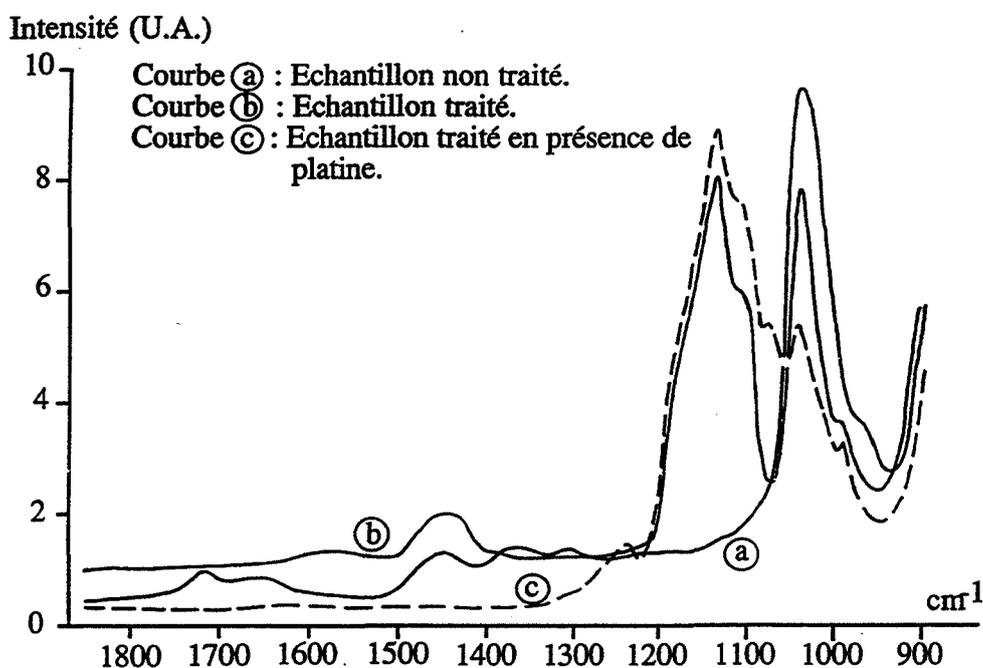


Fig.III-18 : Spectre Infra-Rouge en transmission d'une alumine- β traitée en l'absence de platine et d'une alumine- β traitée en présence de platine.

Le spectre du sulfate d'aluminium massif ne donne dans la région $1\ 000 - 1\ 400\ \text{cm}^{-1}$ qu'un pic à $1\ 150\ \text{cm}^{-1}$, tout comme le sulfate de sodium. Quant au spectre du sulfite de sodium, il est caractérisé dans cette région là par deux pics : un, le plus intense, à $1\ 000\ \text{cm}^{-1}$, et un à $1\ 120\ \text{cm}^{-1}$.

Il semblerait donc que l'hypothèse de la formation du sulfite de sodium lors de la prise de masse réversible est plus probable que celle de la formation d'un sulfate d'aluminium car celui-ci ne présente qu'un seul pic situé à $1\ 150\ \text{cm}^{-1}$ dans le domaine de nombre d'ondes étudié.

Toutefois, ceci est une simple supposition et une étude plus approfondie (technique d'analyse de surface comme l'E.S.C.A.) serait nécessaire pour identifier parfaitement ce composé lié à la prise de masse réversible : nous le désignerons donc, dans la suite de notre étude, sous le nom de composé X.

IV. Etudes d'échantillons élaborés à partir de la poudre synthétisée en laboratoire

Nous avons vérifié sur la poudre synthétisée en laboratoire, les principaux points soulevés lors de cette étude. La connaissance de la quantité de sodium qu'elle contient nous a permis de compléter nos observations.

IV.1. Comportement physico-chimique de la poudre

Avant traitement, un échantillon laissé pendant une longue durée (5 mois) en air ambiant présente lors de son analyse en thermodésorption un spectre relatif à l'eau comportant trois pics : 120°C - 180°C et 250°C. Des inflorescences, telles qu'elles ont été présentées sur les figures III.10a. et III.10b. sont également visibles au microscope à balayage.

L'analyse thermogravimétrique d'échantillons, élaborés à partir de cette poudre, à 600°C sous 10 000 ppm de dioxyde de soufre à pression atmosphérique, révèle :

- une prise de masse irréversible, dont la valeur du palier, atteint au bout d'une dizaine d'heures, est d'environ 62 mg/g d'alumine
- une prise de masse réversible, en présence de platine en contact ou non avec l'échantillon, évaluée à 20 mg/g d'alumine.

L'analyse en thermodésorption de la masse réversible en présence de la masse irréversible est identique à celle effectuée dans les mêmes conditions sur la poudre commerciale. Nous notons ainsi la présence d'un pic de l'élément 48, avec un rapport des masses 32/48 d'environ 0,2 (pour l'élément 80, la sensibilité est très faible).

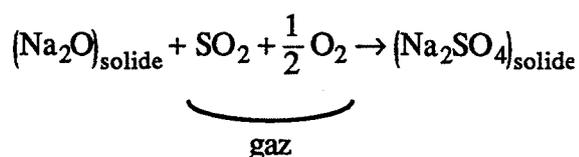
De même que pour les échantillons élaborés à partir de la poudre commerciale et traités, seuls ceux qui ont subi un traitement jusqu'à saturation de la prise de masse présentent une parfaite stabilité à long terme des espèces hydroxyls. Le tableau suivant récapitule les principaux résultats obtenus pour les deux types de poudre. Il serait intéressant de connaître la quantité de sodium contenu dans la poudre commerciale, nous pourrions alors mieux comprendre l'influence de la quantité de sodium par rapport à la surface B.E.T. de chaque poudre.

Prise de masse en mg/g d'alumine enregistrée sous 1 % SO ₂ à pression atmosphérique à 600°C	Poudre commerciale (S _{BET} : 4 m ² /g)	Poudre laboratoire (S _{BET} : 1 m ² /g)
Prise de masse IRREVERSIBLE	35	62
Prise de masse REVERSIBLE (Pt # 2 mg) (exposition 10 h)	35	20
Prise de masse TOTALE	70	82

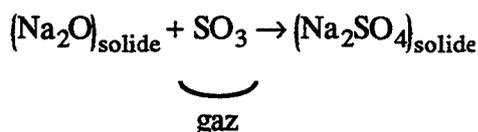
IV.2. Estimation de la quantité d'ions sodium impliqués lors de la prise de masse observée sous dioxyde de soufre

Nous nous sommes posés la question de savoir quelle était la quantité d'ions sodium impliqués dans la réaction conduisant à la prise de masse irréversible. Notre estimation s'appuie sur les hypothèses suivantes :

- La formation de sulfate de sodium correspond à la prise de masse irréversible observée en thermogravimétrie. Nous nous servons de la réaction proposée par Itoh et Kozuka (44) :



ou



- Le volume de l'enceinte de la thermobalance est d'environ 5 litres. Si on applique la loi des gaz parfaits, 1 mole pour 22,4 litres, le nombre de moles de dioxyde de soufre (1 % volumique de SO₂ dans de l'air synthétique) est d'environ 22.10⁻⁴.

- La poudre synthétisée en laboratoire contient 7 % de Na₂O en poids : soit 11,2.10⁻⁴ mole de Na₂O/g d'alumine anhydre.

Dans l'hypothèse où la réaction de sulfatation fait intervenir des molécules d'oxyde de sodium du solide, on peut évaluer le nombre de moles d'oxyde de sodium qui n'ont pas été concernées par la réaction de sulfatation.

En effet, le palier de la prise de masse correspond à 62 mg/g, ce qui signifie que 7,8.10⁻⁴ moles de dioxyde ou de trioxyde de soufre sont concernées lors de la réaction. Par conséquent, 7,8.10⁻⁴ moles d'oxyde de sodium ont été consommées et il reste donc (11,2 - 7,8) = 3,4.10⁻⁴ moles de Na₂O libres.

En faisant intervenir la masse volumique du sulfate de sodium anhydre massif et connaissant le nombre de moles de gaz qui ont réagi ainsi que la surface B.E.T. de la poudre, nous pouvons évaluer l'épaisseur de la couche de sulfate formée, en supposant que cette couche soit uniforme sur toute la surface. Cette épaisseur vaut :

$$e = \frac{n \cdot M}{\rho S_{\text{BET}}}$$

avec : n : nombre de moles de gaz qui ont réagi ; n = 9.10⁻⁴ moles

M : masse molaire du sulfate de sodium anhydre ; M = 149 g

ρ : masse volumique du sulfate de sodium anhydre ; ρ = 2,68 g/cm³.

L'application numérique conduit au résultat suivant :

$$e \approx 500 \text{ \AA}$$

Ce résultat montre qu'il n'y a pas qu'une simple chimisorption des molécules de dioxyde de soufre sur l'alumine-Bêta, mais une réaction chimique entre le gaz et le solide.

Nous avons vu qu'au terme de cette réaction conduisant à la formation de sulfate de sodium, 3,4.10⁻⁴ moles d'oxyde de sodium étaient encore disponibles.

Ces quelques calculs montrent que près de 70 % des ions sodium sont concernés par l'étape de sulfatation de l'alumine-Bêta. On peut donc se poser la question de savoir si notre matériau, après traitement au dioxyde de soufre, est toujours apparenté à de l'alumine-Bêta. Il pourrait être considéré comme une couche de sulfate de sodium développée sur un simple support riche en sodium.

CHAPITRE IV

PERFORMANCES ELECTRIQUES

Ce chapitre est essentiellement consacré aux performances électriques des structures couche mince d'or/alumine-Bêta traitée/couche mince de platine.

Sauf précision de notre part, les pastilles d'alumine-Bêta sont élaborées à partir de la poudre de laboratoire et traitées au dioxyde de soufre dans les conditions décrites précédemment. Les couches minces sont déposées après traitement. La structure ainsi faite est placée dans la cellule de mesure, l'électrode de platine est alors reliée à la borne positive de l'enregistreur quelle que soit l'expérience prévue. L'air ou les mélanges gazeux sont constitués d'air synthétique sec.

I. Modifications du comportement électrique de l'alumine-Bêta au cours du traitement et après le traitement au dioxyde de soufre

Le but de ce paragraphe est de mettre en valeur tous les effets électriques dus à la modification des états de surface de l'alumine-Bêta pendant ou après traitement au dioxyde de soufre. Ces modifications du comportement électrique sont évaluées soit par des mesures de conductivité électrique en courant alternatif, soit par des mesures de force électromotrice.

I.1. Mesures de conductivité électrique

Les mesures ont été réalisées en alternatif à l'aide d'un pont de mesure R.L.C.. En effet, les structures étudiées ne présentent que deux électrodes de mesure, irréversibles vis-à-vis du sodium, et les mesures en continu (tension ou courant) sont alors rendues impossibles du fait de la polarisation des électrodes.

I.1.1. Avant et après traitement

Le tableau suivant résume les valeurs de conductance ($G. \Omega^{-1}$) relevées sous air synthétique sec à 600°C et sur des échantillons traités et non traités préparés soit à partir de la poudre de laboratoire, soit à partir de la poudre commerciale. Les électrodes de mesure sont indifféremment du type or-or ou du type or-platine et elles sont déposées soit avant traitement, soit après traitement.

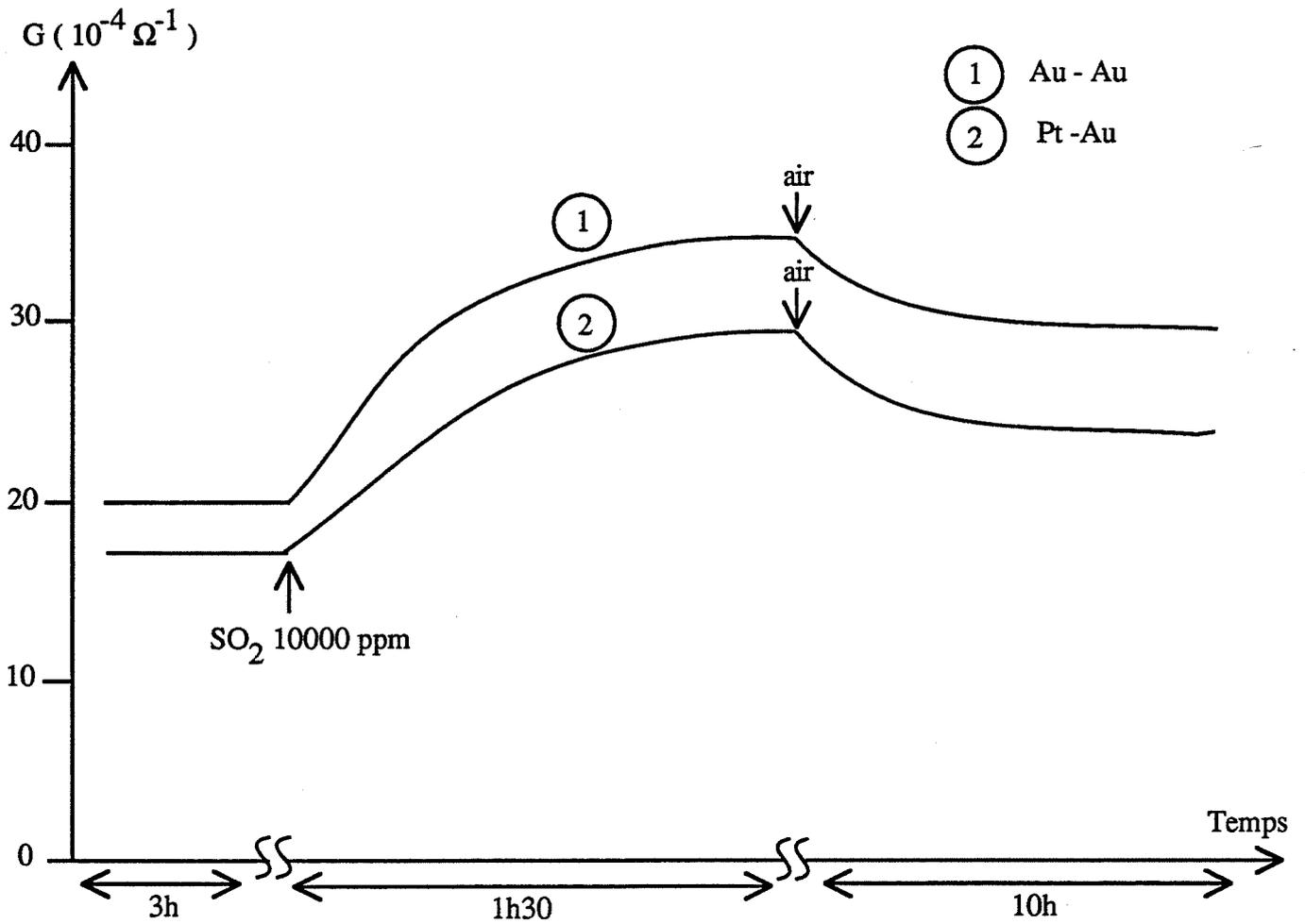


Fig. IV-1 : Mesures de conductance à 600°C sur des échantillons présentant soit deux couches minces d'or (courbe 1) soit une couche mince d'or et une couche mince de platine (courbe 2) pendant le traitement à SO_2 10000 ppm.

Conductance sous air à 600°C (10 ⁻⁴ .Ω ⁻¹)	Echantillon non traité	Echantillon traité
Poudre laboratoire	10-20	25-50
Poudre commerciale	5-8	15-20

D'une manière générale, on note une très large dispersion d'un échantillon à l'autre et le traitement au dioxyde de soufre semble améliorer la conductivité du matériau. Sur des échantillons, nous avons par ailleurs noté que de nouvelles expositions au dioxyde de soufre à des concentrations relativement fortes (> 1 000 ppm) provoquent des augmentations de conductivité parfaitement réversibles après remise sous air. Ces résultats ne font que confirmer les observations faites lors des études antérieures (2).

1.1.2. Pendant traitement

Nous avons suivi la conductivité du matériau durant le traitement sous 1 % de dioxyde de soufre et cela pendant 1 h 30 à 600°C. Deux types de structures ont été étudiées : une première structure or/alumine-Bêta/or, et une seconde structure or/alumine-Bêta/platine, la poudre de laboratoire étant utilisée pour la réalisation des pastilles.

La figure IV.1. décrit l'évolution de la conductance électrique pour ces deux structures. Dans les deux cas, on observe une augmentation relativement lente de la valeur de G au cours du traitement. Cette valeur semble se stabiliser au bout de 1 h 30, ce qui correspond au temps nécessaire pour saturer la surface des échantillons en sulfate de sodium. Après remise sous air, les phénomènes ne sont que partiellement réversibles. On notera que ces résultats ne dépendent en aucun cas de la présence ou de l'absence de platine.

En conclusion, les mesures de conductance électrique n'apportent pas de nouvelles informations sur l'évolution physico-chimique du matériau et dans le cadre de cette étude nous nous intéresserons donc uniquement à des variations de force électromotrice.

1.2. Mesures de force électromotrice

La structure étudiée est constituée d'une couche mince d'or et d'une couche mince de platine déposées sur une pastille d'alumine-Bêta non traitée. Elle est placée à 600°C dans la cellule de mesure afin d'y subir le traitement au dioxyde de soufre. Les variations de force électromotrice sont représentées en fonction du temps et des différentes opérations de traitement sur la figure IV.2.

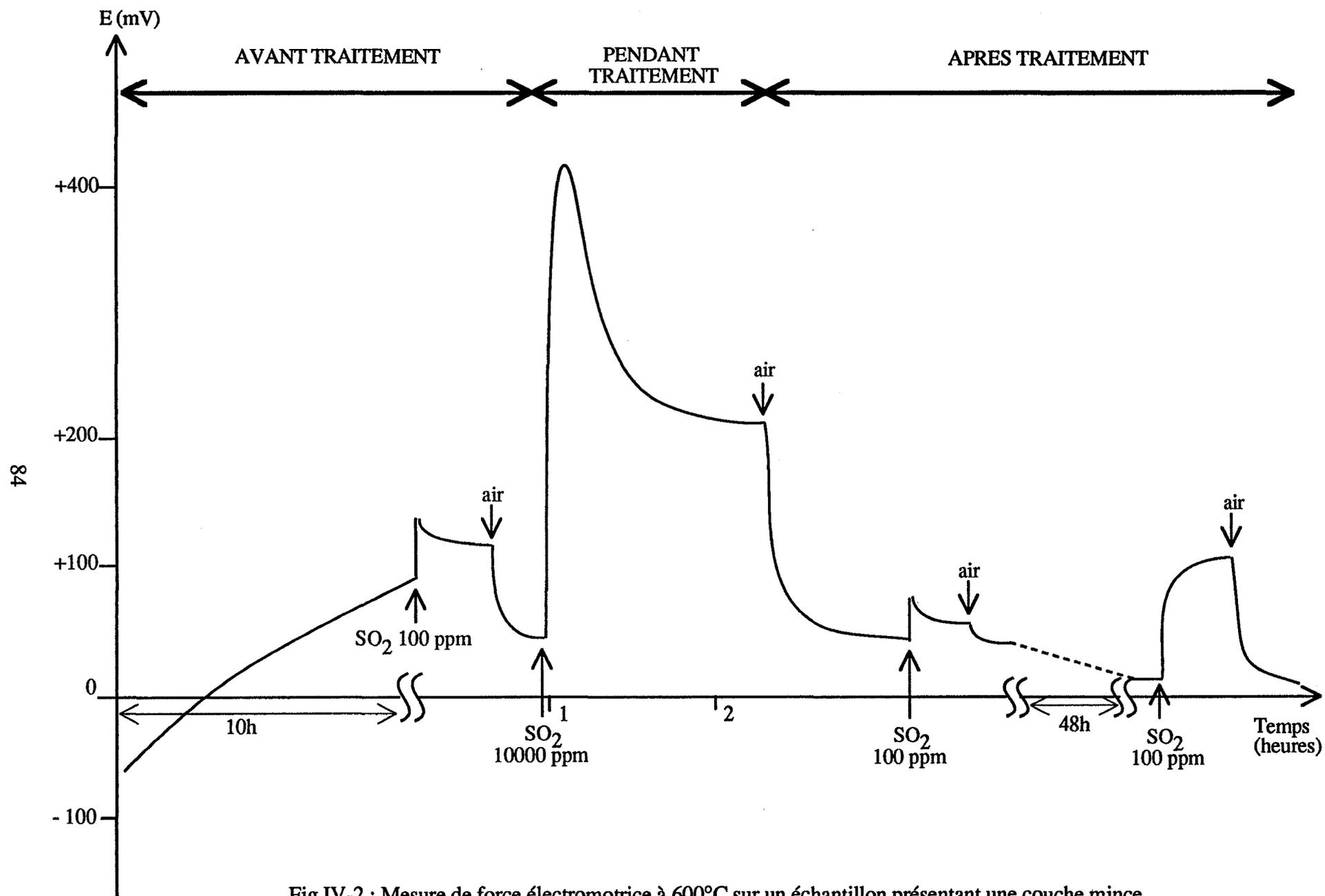


Fig.IV-2 : Mesure de force électromotrice à 600°C sur un échantillon présentant une couche mince d'or et une couche mince de platine pendant le traitement SO_2 10000 ppm.

1.2.1. Avant traitement (Partie I. de l'enregistrement)

D'une manière générale, le niveau sous air avant traitement est instable. Il fluctue entre -50 mV et +50 mV. Une exposition de 30 minutes sous une faible concentration de dioxyde de soufre (100 ppm soit 1/100e du traitement préconisé) provoque une rapide augmentation de la force électromotrice. En fait, le signal n'est pas stable, la sensibilité est faible et le niveau sous air reste toujours imprécis. Une telle réponse apparaît comme difficilement exploitable pour une détection ou pour une analyse du dioxyde de soufre.

1.2.2. Pendant traitement (Partie II. de l'enregistrement)

Les premiers instants du traitement à 1 % de dioxyde de soufre sont marqués par un important maximum atteignant +400 mV, puis le signal tend à se stabiliser pour atteindre une valeur d'environ +200 mV au bout de 1 h 30 de traitement. Le passage sous air se caractérise par un brusque retour du signal à quelques dizaines de millivolts. Ce niveau évolue pendant 48 heures et se stabilise enfin autour de +5 mV (± 5 mV). Cette valeur sous air constitue une valeur de référence que l'on retrouve pour chaque nouvelle utilisation à 600°C après arrêt et remise en service et cela quel que soit le temps écoulé entre les deux opérations.

Nous tenons à signaler que cette valeur reste identique si l'on utilise des structures dont les électrodes sont déposées après traitement.

1.2.3. Après traitement (Partie III. de l'enregistrement)

Une exposition à 100 ppm de dioxyde de soufre pendant 30 minutes effectuée seulement une heure après la fin du traitement donne un signal de mauvaise qualité.

Par contre, lorsque le signal sous air est parfaitement stabilisée (48 heures après la fin du traitement), la réponse à la même exposition de SO₂ est tout à fait satisfaisante. Son amplitude est d'une centaine de millivolts, le signal est stable pendant toute la durée de l'exposition, le passage sous air se traduit par un retour du signal à sa valeur initiale et cela dans un temps relativement court.

Ces résultats nous permettent ainsi de confirmer tout l'intérêt qu'il y a de traiter nos échantillons sous 1 % de dioxyde de soufre à 600°C. Dans nos conditions expérimentales où le traitement s'effectue en même temps que la mesure, il est important de prendre en compte que les bonnes performances de notre matériau ne sont obtenues qu'après un temps de stabilisation de 48 heures sous air. Ce point peut s'expliquer d'une part par la très grande quantité de molécules de dioxyde de soufre encore adsorbées sur les électrodes et d'autre part, par la formation du composé X lors du traitement au dioxyde de soufre en présence de platine. Nous y reviendrons plus en détail dans le prochain paragraphe.

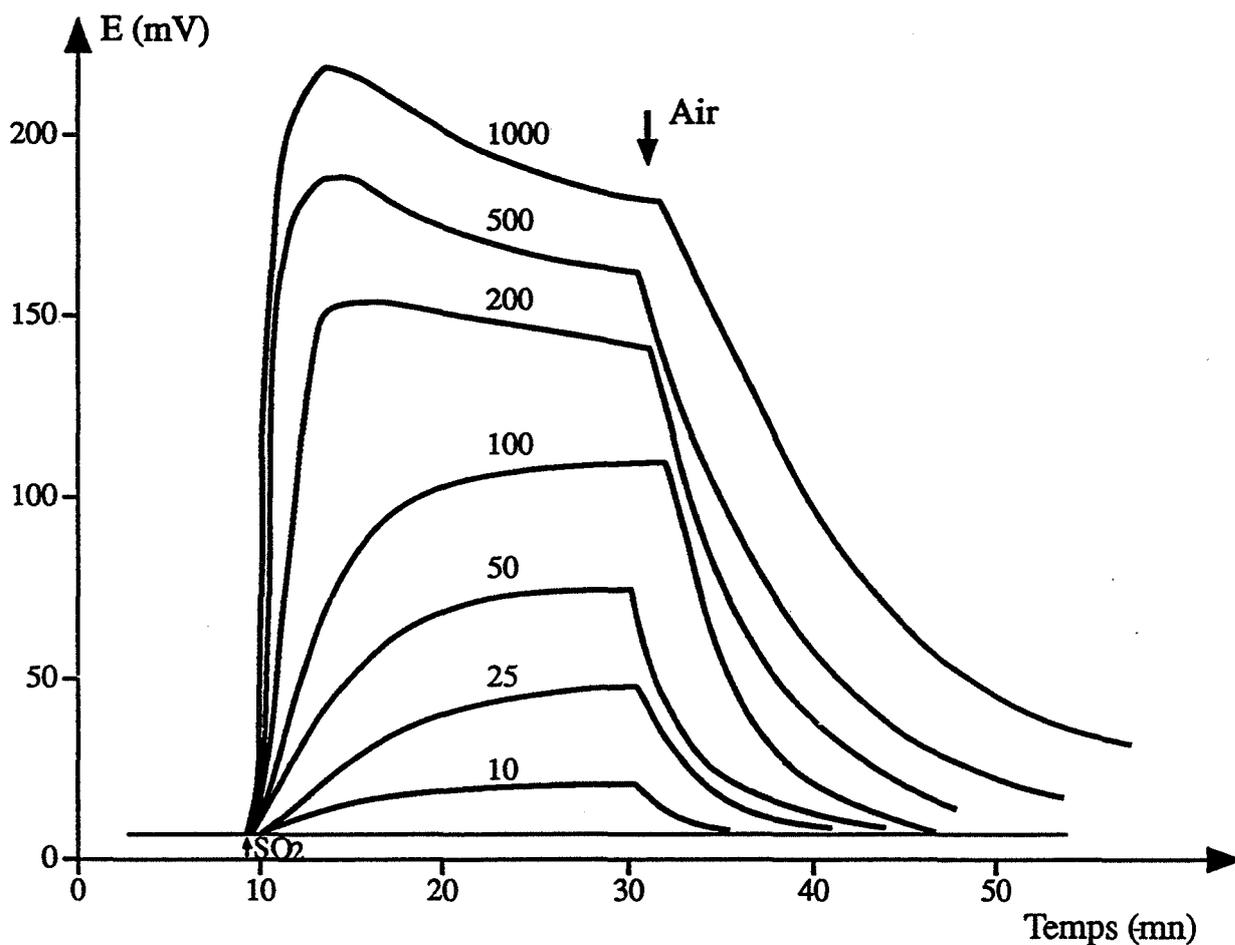


Fig.IV-3 : Mesure de la variation de force électromotrice à 600°C en fonction de la concentration en dioxyde de soufre.

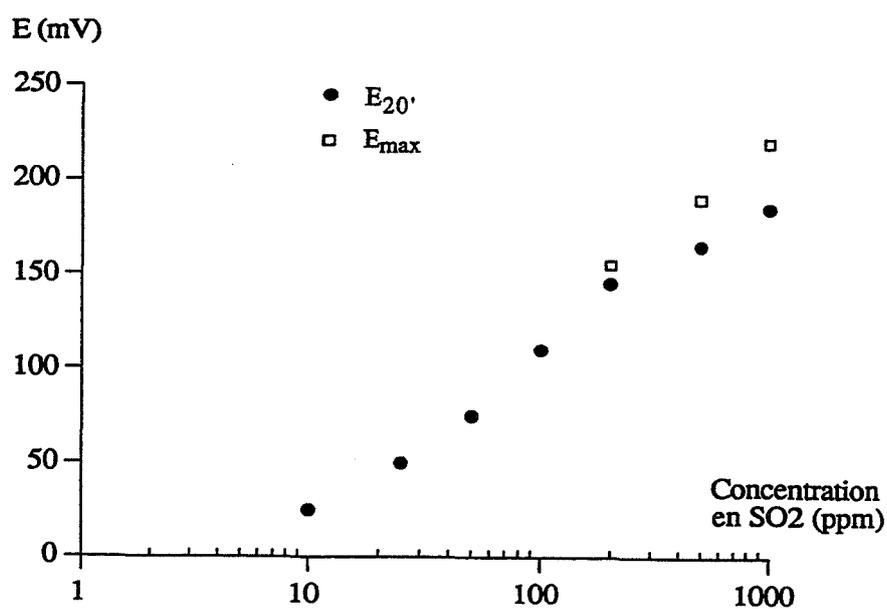


Fig.IV-5 : Relation entre la force électromotrice mesurée à 600°C et le logarithme décimal de la concentration en dioxyde de soufre.

II. Performances électriques des structures or/alumine-Bêta traitée/platine

II.1. Mesures de la force électromotrice sous atmosphère de dioxyde de soufre

II.1.1. Variation de force électromotrice en fonction de la concentration

Les structures sont placées à 600°C dans la cellule de mesure et sont balayées par de l'air. Le signal sous air est parfaitement stable et compris entre 0 et +10 mV. Le dioxyde de soufre est introduit pendant une durée de vingt minutes.

La figure IV.3. représente les réponses typiquement obtenues pour une gamme de concentration qui s'étend de 10 à 1 000 ppm en volume.

Dans le domaine des faibles concentrations ($C \leq 100$ ppm), le signal de la force électromotrice tend vers une valeur de palier durant l'exposition au gaz. Après remise sous air pur, on observe une parfaite réversibilité.

En ce qui concerne le domaine des fortes concentrations ($C > 200$ ppm), nous constatons d'une part que les réponses présentent, dans les premiers instants, un maximum d'autant plus marqué que la concentration est élevée et d'autre part, que le signal dérive durant l'exposition au gaz. D'une manière générale, à partir de 200 ppm, on note un effet de saturation pour la sensibilité. Au cours de nos expériences, nous avons également remarqué que la régénération sous air est d'autant plus difficile que la concentration est élevée. Le tableau suivant indique pour quelques concentrations, ce temps de régénération.

Concentration	25	100	200	1 000
Temps de régénération	0,25 h	1 h	2 h	15 h

On peut aussi constater que la reproductibilité des phénomènes dépend du temps de régénération. Après régénération complète sous air, les signaux obtenus sous dioxyde de soufre sont parfaitement identiques à ceux observés au cours de la première introduction.

Par contre, si l'on effectue une nouvelle introduction avant régénération complète, la réponse ne présente plus, dans ce cas-là, de maximum pour les fortes concentrations et le signal semble se raccrocher à la dernière valeur obtenue au cours de la précédente introduction de dioxyde de soufre (figure IV.4.).

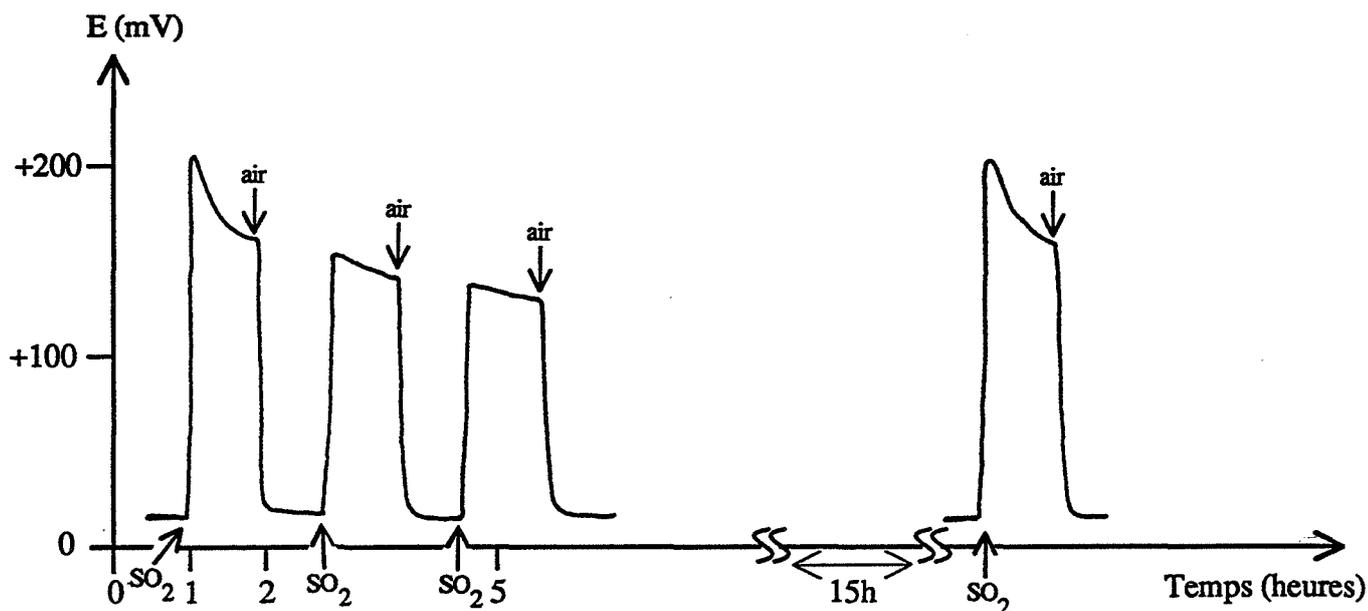


Fig.IV-4 : Influence d'injections successives de 1000 ppm de SO₂ sur la variation de force électromotrice mesurée à 600°C.

Relation entre la force électromotrice et la concentration

Nous avons choisi de porter la valeur de la force électromotrice E atteinte après 20 minutes d'exposition au gaz, en fonction du logarithme décimal de la concentration (figure IV.5.). Pour les plus fortes concentrations, nous avons pensé qu'il serait intéressant d'indiquer également sur la figure les valeurs des maxima obtenues dès les premiers instants.

On obtient ainsi deux familles de points. Même dans le cas le plus favorable et qui concerne les maxima pour les plus fortes concentrations, on n'observe pas une relation linéaire parfaitement définie entre E et le logarithme de la concentration. Cela semble exclure une loi de Nernst, tout au moins dans tout le domaine de concentration étudié.

II.1.2. Etude des phénomènes observés en présence de fortes concentrations

La dérive observée après passage par un maximum est significative d'une évolution de la surface en présence de dioxyde de soufre. Une telle évolution pourrait être reliée à la prise de masse réversible que nous avons observée en thermogravimétrie sur des structures platine/alumine-Bêta. Nous savons, en effet, que cette prise de masse est un phénomène lent et du même ordre de grandeur que celui observé au cours de la dérive. L'accumulation de ce composé, que nous avons appelé X, à la surface de notre échantillon pourrait ainsi être à l'origine :

- de la dérive du signal en présence de dioxyde de soufre
- de la difficulté de pouvoir régénérer notre échantillon après exposition à de fortes concentrations.

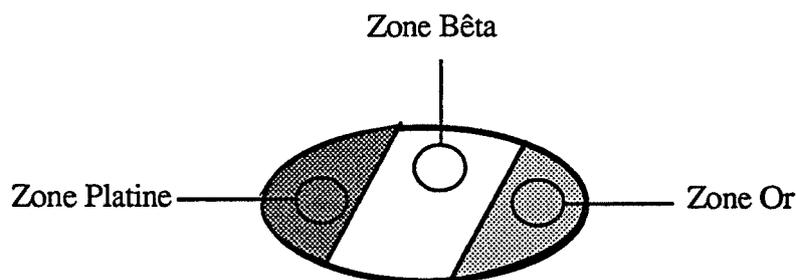
En thermogravimétrie, ce composé X se désorbe difficilement à 600°C, et des analyses en thermodésorption confirment qu'il est stable jusqu'à 700°C.

On peut par ailleurs, imaginer que ce phénomène est d'autant plus important que la durée d'exposition est longue ou que la concentration est grande. C'est ce dernier cas que nous allons étudier plus en détail. Nous avons choisi de travailler avec une concentration de 1 000 ppm.

II.1.2.1. Préparation des échantillons

Nous avons préparé deux types d'échantillons. Le premier, que nous nommerons type I, subit un traitement classique au dioxyde de soufre, tel que nous l'avons décrit dans le chapitre précédent, paragraphe II.5.. Le second, que nous nommerons type II, subit le même traitement mais en présence d'une grande quantité de platine placée en amont de l'échantillon. Les électrodes sont dans les deux cas déposées après le traitement chimique des échantillons.

Afin de localiser le composé X, par rapport aux électrodes, nous découperons notre échantillon après chaque expérience en trois zones : une zone où seule la couche mince de platine est présente, une zone où seule la couche mince d'or est présente, et enfin une zone intermédiaire où aucun métal n'est présent. Le schéma suivant illustre nos propos et indique leur appellation.



II.1.2.2. Procédure expérimentale

L'objectif de cette étude est double : il s'agit d'une part de comparer le comportement électrique de ces deux types d'échantillons et d'autre part, de suivre ponctuellement leur évolution physico-chimique par analyse de leurs états de surface.

En ce qui concerne le matériau traité de type I, il subira différentes expositions au dioxyde de soufre et des échantillons P_{I_i} seront prélevés à différents stades (figure IV.6.). Le premier échantillon P_{I_1} est prélevé sous air juste après une exposition à 1 000 ppm de dioxyde de soufre à 600°C pendant 24 heures. L'échantillon P_{I_2} est prélevé sous air une heure après l'exposition précédente. Enfin, l'échantillon P_{I_3} est prélevé sous air et juste après une nouvelle introduction de dioxyde de soufre à 600°C pendant 5 minutes, 48 heures après la fin de la première. Quant au matériau traité de type II, après un bref balayage sous air, il est exposé au dioxyde de soufre pendant trente minutes. Un échantillon P_{II_1} sera prélevé sous air à 600°C, 48 heures après cette exposition.

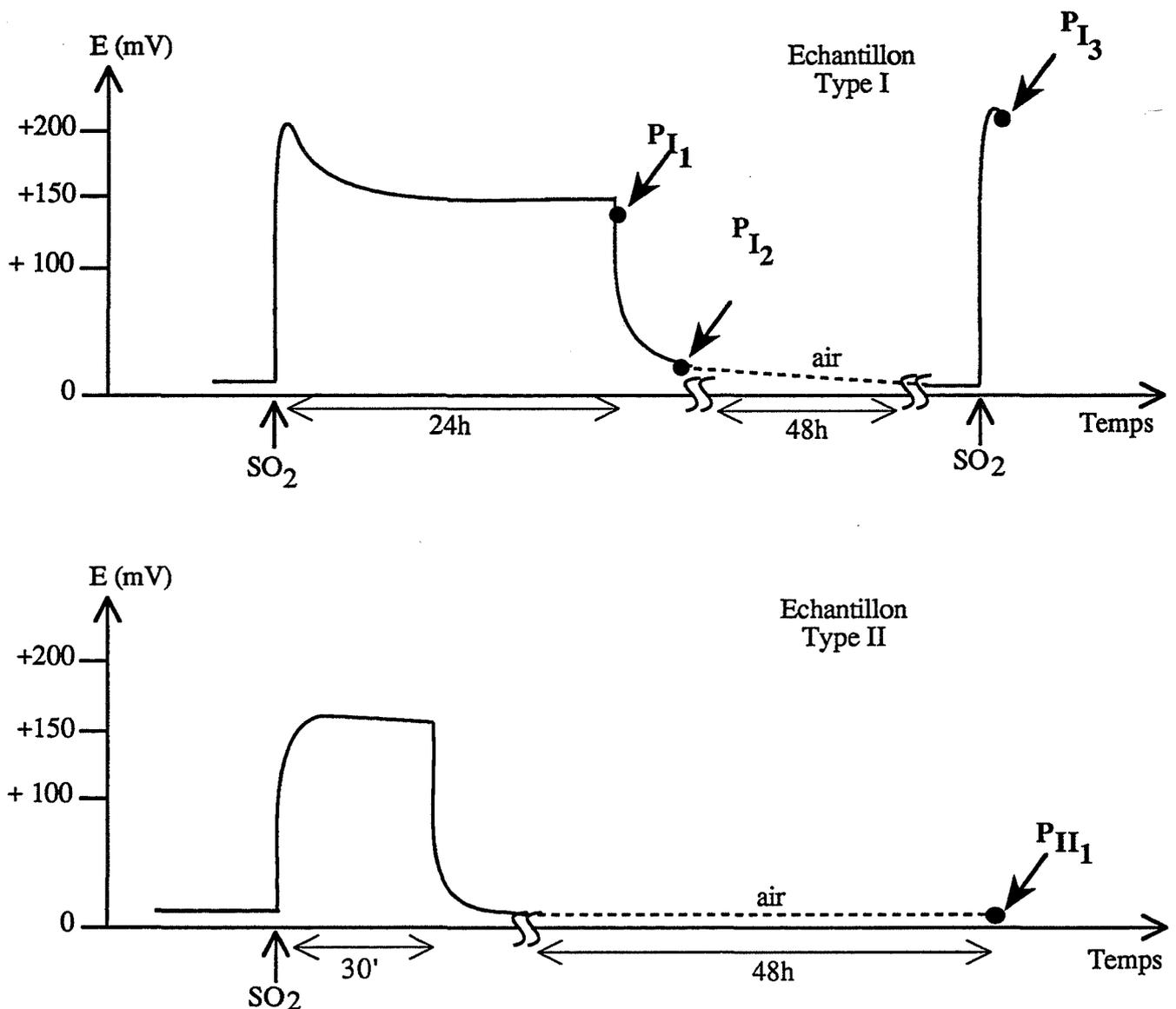


Fig.IV-6 : Mesure de la variation de la force électromotrice à 600°C sous 1000 ppm SO_2 pour deux d'échantillons ayant subi une préparation chimique différente.

Quel que soit le cas de figure, les conditions de prélèvement sont les mêmes : nous procédons, sous balayage d'air, à une trempe de l'échantillon depuis 600°C jusqu'à la température ambiante. Après découpe, l'analyse de chaque zone est rapidement effectuée en thermodésorption.

II.1.2.3. Résultats

Sur la figure IV.6., on remarque que les échantillons de type I et de type II ne se différencient que par la seule présence du maximum avec le type I.

Les spectres de thermodésorption obtenus pour les éléments $m/e = 32$ (O_2) et $m/e = 48$ (SO^+) relatifs à ces prélèvements sont résumés sur la figure IV.7.

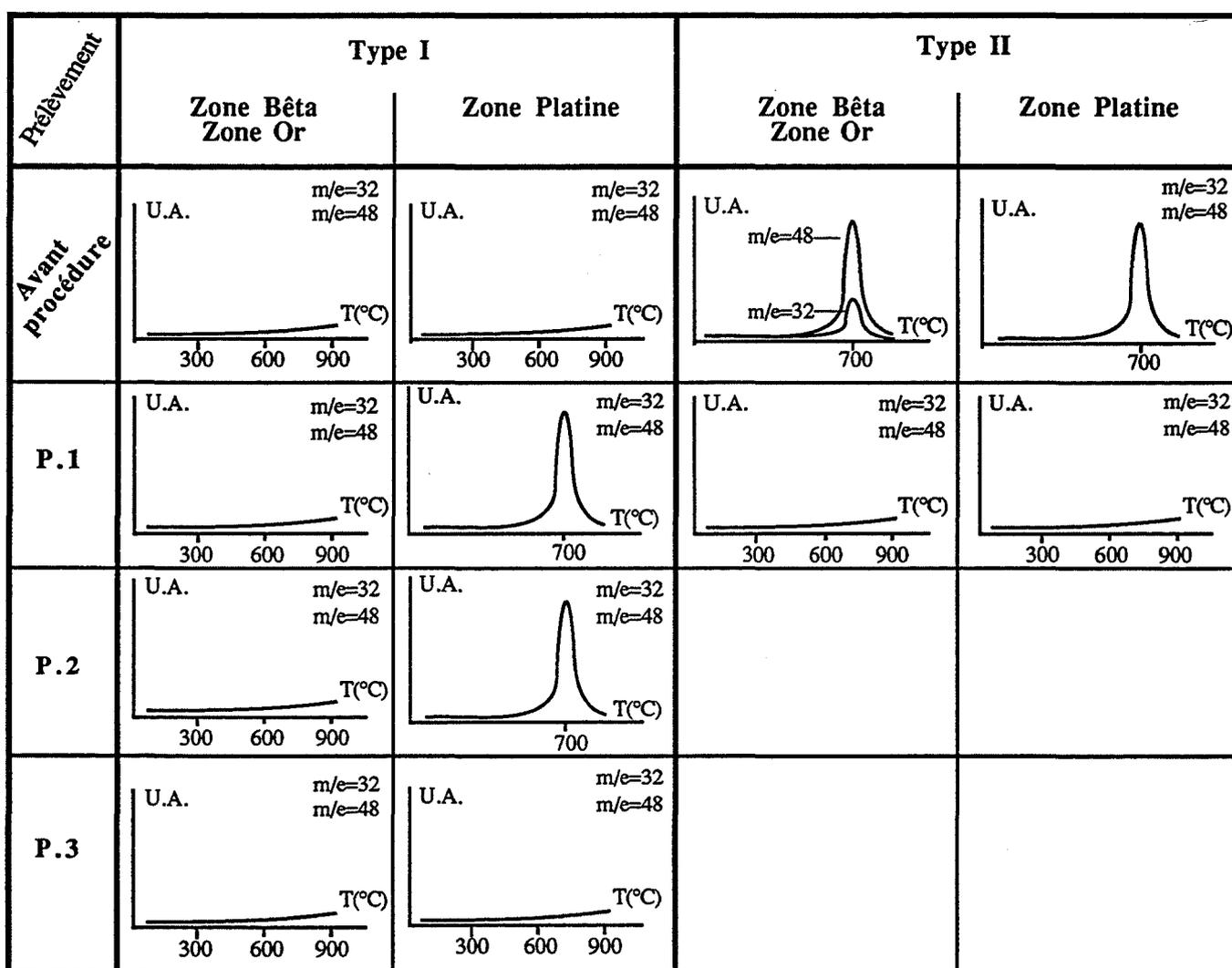


Fig.IV-7 : Analyses en thermodésorption des différents prélèvements : suivi et représentation des éléments 32 et 48.

Avant toute procédure, on peut constater que les échantillons de type I et de type II se différencient par la présence du composé X uniquement sur le type II, qui a été, rappelons-le, traité en présence de platine. Ce composé donne deux pics en thermodésorption à 700°C, l'un pour l'élément 48, l'autre pour l'élément 32 et le rapport d'intensité des pics 32/48 est de 0,4. Il est uniformément réparti sur toute la surface de l'échantillon.

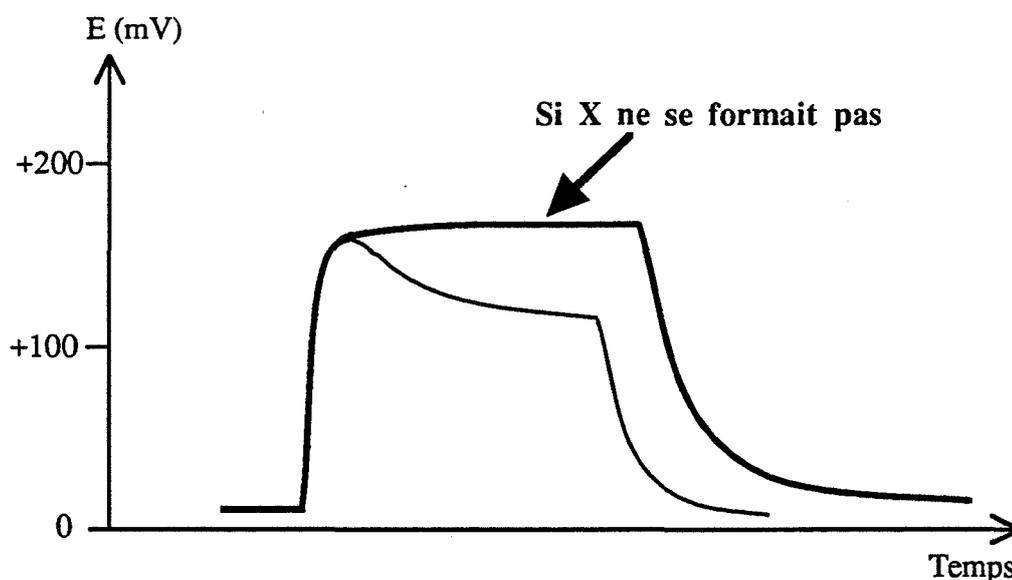
Après 48 heures de balayage sous air à 600°C, l'analyse du prélèvement P_{II}₁ montre que ce composé a complètement disparu.

En ce qui concerne le type I, nous remarquerons que les analyses des zones or et des zones Bêta sont identiques quel que soit le prélèvement et qu'elles ne présentent aucun pic en thermodésorption. L'analyse montre qu'une exposition à 1 000 ppm pendant 24 heures (P_I₁) permet la formation du composé X sur la zone platine seulement. Le prélèvement P_I₂ révèle qu'un balayage sous air pendant 1 heure ne suffit pas à l'éliminer. Enfin, au sujet du dernier prélèvement (P_I₃), nous pouvons faire la même observation que celle faite sur le type II, à savoir qu'un balayage sous air pendant 48 heures permet l'élimination du composé X.

II.1.2.4. Conclusion

Ces résultats semblent confirmer le rôle que le composé X peut jouer sur les problèmes de dérive et de reproductibilité observés tout au moins à forte concentration.

La lente accumulation de l'espèce X serait en effet responsable d'une évolution des états de surface du matériau et par suite de celle des performances sur la force électromotrice, le maximum de sensibilité étant obtenu en l'absence de l'espèce X. On peut alors comprendre la nécessité de régénérer parfaitement la surface du matériau pour retrouver les performances de départ et par suite des courbes à maxima. Le schéma suivant illustre nos réflexions :



Sur la base de ces résultats obtenus sous fortes concentrations de dioxyde de soufre, il serait intéressant de compléter cette étude par des expériences de longue durée et sous faible concentration de dioxyde de soufre.

En ce qui concerne l'origine du composé X, nous remarquons que sa présence sur les matériaux de type II ne peut s'expliquer que par une interaction entre le gaz et le platine. Le produit formé vient se déposer sur le matériau et cela comme nous l'avons mis en évidence à partir des expériences de thermogravimétrie. Dans le cas des prélèvements P_{I_1} ou P_{I_2} , il s'agit d'une interaction entre le gaz et le platine utilisé comme électrode. Cette réaction très localisée par rapport à l'échantillon favorisera une accumulation du composé X aux abords de cette électrode.

II.2. Sensibilité de la structure or/alumine-Bêta traitée/platine à l'action d'autres gaz

Etant donné le rôle catalytique joué par le platine vis-à-vis des réactions d'oxydation en particulier, nous nous sommes posés la question de savoir si la structure étudiée ne répondrait pas à d'autres gaz. Ceci pourrait nous être d'une aide précieuse dans la compréhension des phénomènes. De plus, par ce biais-là, nous pourrions aborder les propriétés de sélectivité de notre capteur.

Nous nous proposons donc, dans ce paragraphe, de tester la sensibilité de l'alumine-Bêta à des gaz autres que le dioxyde de soufre ; des gaz neutres : le dioxyde de carbone (CO_2), la vapeur d'eau (H_2O) ; des gaz réducteurs : le monoxyde de carbone (CO), l'éthanol (CH_3-CH_2OH) ; des gaz oxydants : les oxydes d'azote (NO_x , $x = 1, 2$).

Le tableau (figure IV.8.) indique la concentration choisie pour chaque gaz ainsi que son conditionnement. De façon générale, ces valeurs de concentrations sont réalistes par rapport à de nombreux problèmes concrets.

La figure IV.9. donne la variation de la force électromotrice obtenue à $600^\circ C$ pour une exposition de quarante minutes à chaque gaz ou vapeur choisis.

Dans nos conditions expérimentales, soit $600^\circ C$, la structure or/alumine-Bêta traitée/platine est insensible au dioxyde de carbone et aux oxydes d'azote.

Remarquons pour ces derniers que l'oxyde azotique (NO) conditionné dans de l'azote pur, n'est mélangé à de l'oxygène qu'avant introduction dans la cellule de mesure, sa concentration est alors de 35 ppm dans l'air au lieu de 40 ppm dans l'azote. Il est cependant fort probable qu'une grande majorité des molécules de NO soit déjà transformée en NO_2 car à la température ambiante, la réaction $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ est totale. Nous avons noté à l'entrée de notre cellule, une coloration brune caractéristique de cette réaction.

Gaz	Concentration	Conditionnement
CH ₄	1000 ppm	Bouteille CH ₄ -air synthétique sec
CH ₃ -CH ₂ OH	#100 ppm	Membrane à perméation
CO	600 ppm	Bouteille CO -air synthétique sec
CO ₂	10000 ppm	Bouteille CO ₂ -air synthétique sec
NO	40 ppm	Bouteille NO-azote (35 ppm NO-80%N ₂ -20%O ₂)
NO ₂	200 ppm	Bouteille NO ₂ -azote (160 ppm NO ₂ -80%N ₂ -20%O ₂)
H ₂ O	# 20000 ppm	Tension de vapeur saturante à 18°C (contrôlée par un bain thermostaté)

Fig.IV-8 : Tableau récapitulatif des divers gaz testés.

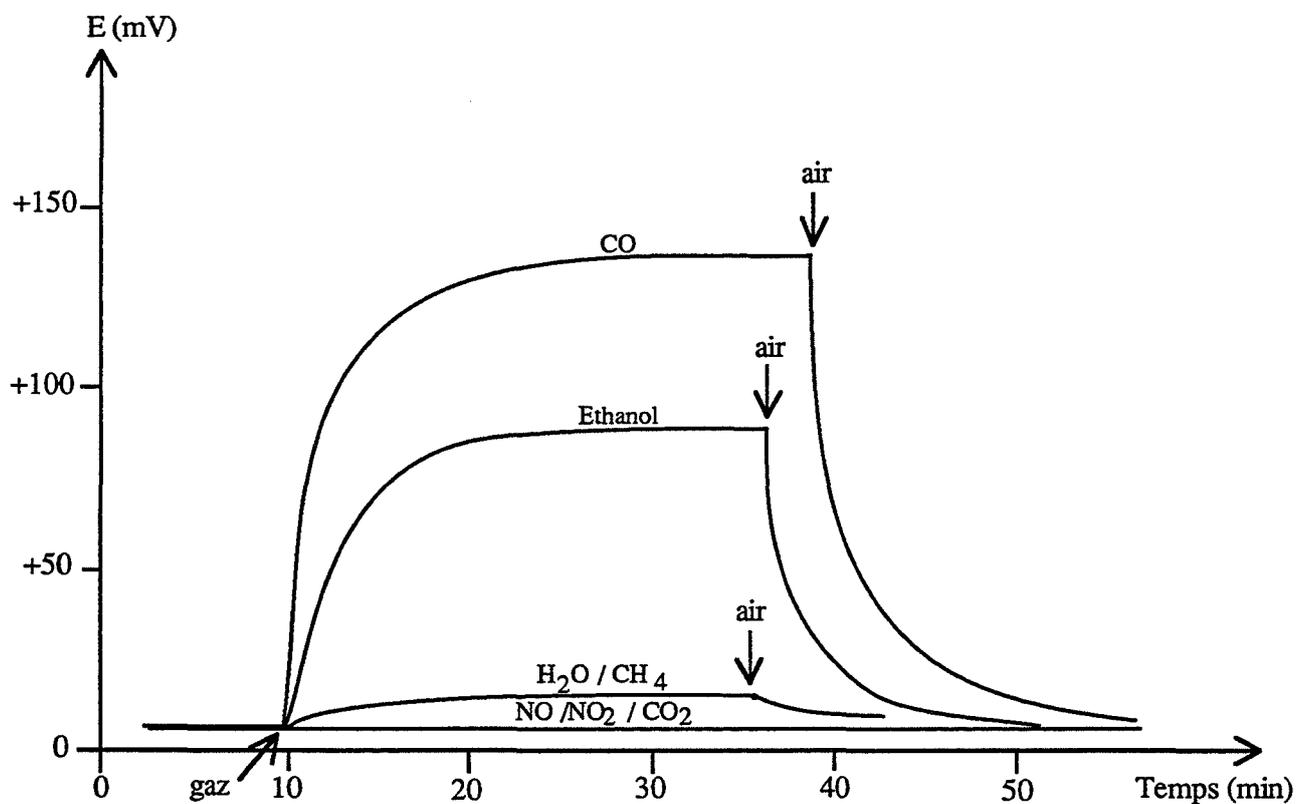


Fig.IV-9 : Sensibilité à 600°C de la structure Au/Alumine-β/Pt à d'autres gaz ou vapeurs.

En ce qui concerne le méthane et la vapeur d'eau, la sensibilité est très faible et la variation de force électromotrice est de l'ordre d'une dizaine de millivolts. Par contre, l'échantillon est extrêmement sensible à l'éthanol et au monoxyde de carbone : la réponse électrique est du même ordre de grandeur que celle observée avec le dioxyde de soufre à concentration égale.

Vus les résultats électriques particulièrement intéressants obtenus avec le monoxyde de carbone et vu le peu d'études bibliographiques faites sur ce sujet, nous avons décidé d'approfondir le comportement de la structure or/alumine-Bêta traitée/platine à l'action de ce gaz.

II.2.1. Mesures de force électromotrice en présence de monoxyde de carbone

Variation de force électromotrice en fonction de la concentration

Le domaine de concentration étudié s'étend de 10 à 600 ppm de monoxyde de carbone mélangé à de l'air synthétique sec. Les expositions au gaz sont effectuées à 600°C pendant vingt minutes.

Quelle que soit la concentration, les réponses enregistrées (figure IV.10.) ont l'allure de créneau : même pour des fortes concentrations, nous n'avons jamais observé de maximum comme dans le cas du dioxyde de soufre. La limite inférieure de détection est de l'ordre de quelques parties par million ; un effet de saturation est noté à partir de 150 ppm. Le signal après arrêt de l'exposition retourne à sa valeur initiale en une vingtaine de minutes. Une nouvelle exposition donne alors un signal identique même pour des concentrations élevées (600 ppm) alors que pour le dioxyde de soufre, nous avons constaté qu'il était nécessaire de respecter une certaine durée sous air avant de retrouver la même réponse.

Relation entre la force électromotrice et la concentration

Sur la figure IV.11., nous avons porté la valeur de la force électromotrice mesurée après 20 minutes d'exposition au gaz en fonction du logarithme décimal de la concentration. Pour des concentrations supérieures à 150 ppm, les valeurs E en fonction du logarithme s'alignent sur une droite de pente +88 mV par décade. Mais cette loi s'applique mal pour les faibles concentrations.

Cette étude sur le monoxyde de carbone nous amène à conclure que la structure or/alumine-Bêta traitée/platine est en fait bien adaptée pour la détection de ce gaz. Nous nous efforcerons désormais, et en particulier, dans le chapitre concernant l'interprétation des phénomènes de suivre en parallèle le comportement de nos structures à l'action du dioxyde de soufre et du monoxyde de carbone.

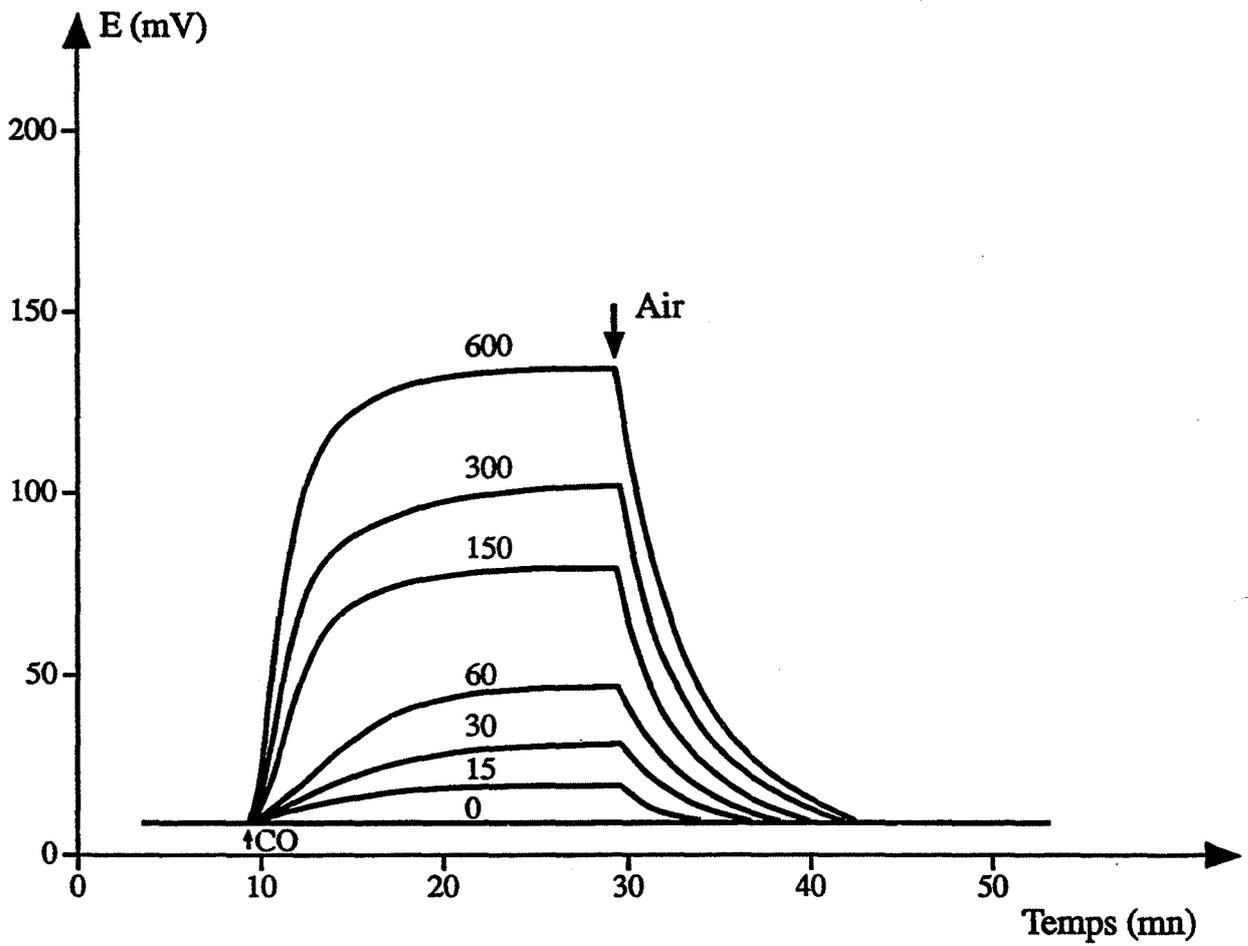


Fig.IV-10 : Mesure de la variation de force électromotrice à 600°C en fonction de la concentration en monoxyde de carbone.

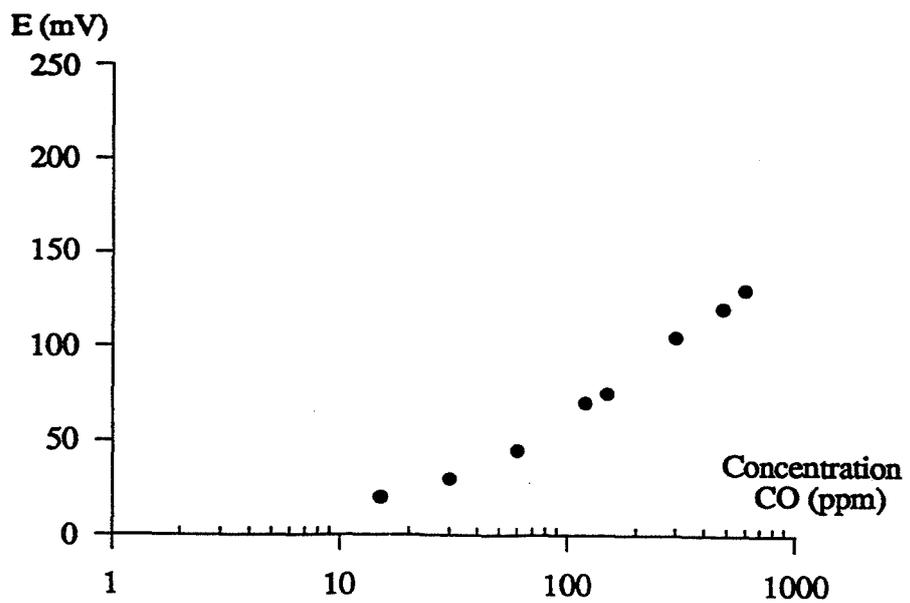


Fig.IV-11 : Relation entre la force électromotrice mesurée à 600°C et le logarithme décimal de la concentration en monoxyde de carbone.

II.2.2. Influence de la vapeur d'eau sur les réponses au monoxyde de carbone et au dioxyde de soufre

Nous avons cherché à savoir si la présence de vapeur d'eau dans les mélanges gazeux étudiés auparavant, pouvait perturber les réponses électriques.

Afin de fixer le taux d'humidité, nous avons placé, sur le circuit gazeux, un saturateur d'eau dont la pression partielle est elle-même fixée par la température d'un bain thermostaté. Dans le cas où le gaz est constitué uniquement d'air synthétique pur, ou de 300 ppm de monoxyde de carbone contenu dans de l'air synthétique, il passe directement par le saturateur. Mais dans le cas où le gaz contient du dioxyde de soufre, nous avons préféré réaliser la concentration de 100 ppm de SO₂ en diluant 10 fois 1 000 ppm de dioxyde de soufre par de l'air pur humide à l'entrée de notre cellule de mesure, ceci afin d'éviter toute formation d'acide sulfurique dans le saturateur d'eau.

L'échantillon, placé à 600°C, dans la cellule de mesure, est balayé pendant 24 heures par de l'air synthétique dont le taux d'humidité est identique au taux d'humidité du gaz à détecter. Les expositions au gaz sont de vingt minutes. Les taux d'humidité relative à 20°C étudiés sont : 0 % HR, 45 % HR, et 100 % HR, ce qui correspond respectivement pour les deux derniers taux d'humidité à des pressions partielles d'eau de 1 060 Pa et 2 300 Pa. Les figures IV.12a. et IV.12b. montrent les réponses électriques obtenues sous 300 ppm de monoxyde de carbone, et sous 100 ppm de dioxyde de soufre pour les trois taux d'humidité étudiés.

D'une manière générale et dans nos conditions opératoires (600°C), nos structures semblent peu sensibles à la vapeur d'eau. Cependant, d'autres expériences seraient nécessaires pour confirmer plus précisément le rôle de cette vapeur, notamment sur le monoxyde de carbone qui présente quelques évolutions au niveau de la sensibilité.

II.3. Influence de la pression partielle d'oxygène sur les mesures de force électromotrice

Afin d'évaluer l'influence de la pression partielle d'oxygène sur la variation de la force électromotrice, nous avons procédé à diverses dilutions. Les expériences ont été réalisées en circulation gazeuse dans la cellule de mesure habituelle sous un débit de 3l/h.

L'échantillon d'alumine-Bêta traitée, doté d'une couche mince d'or et de platine, est placé à 600°C dans la cellule.

Une étude rigoureuse de l'influence de la pression partielle d'oxygène nécessiterait de travailler en statique : notre installation ne nous le permettant techniquement pas, nous nous sommes simplement proposés de chercher à révéler d'éventuels effets de l'oxygène.

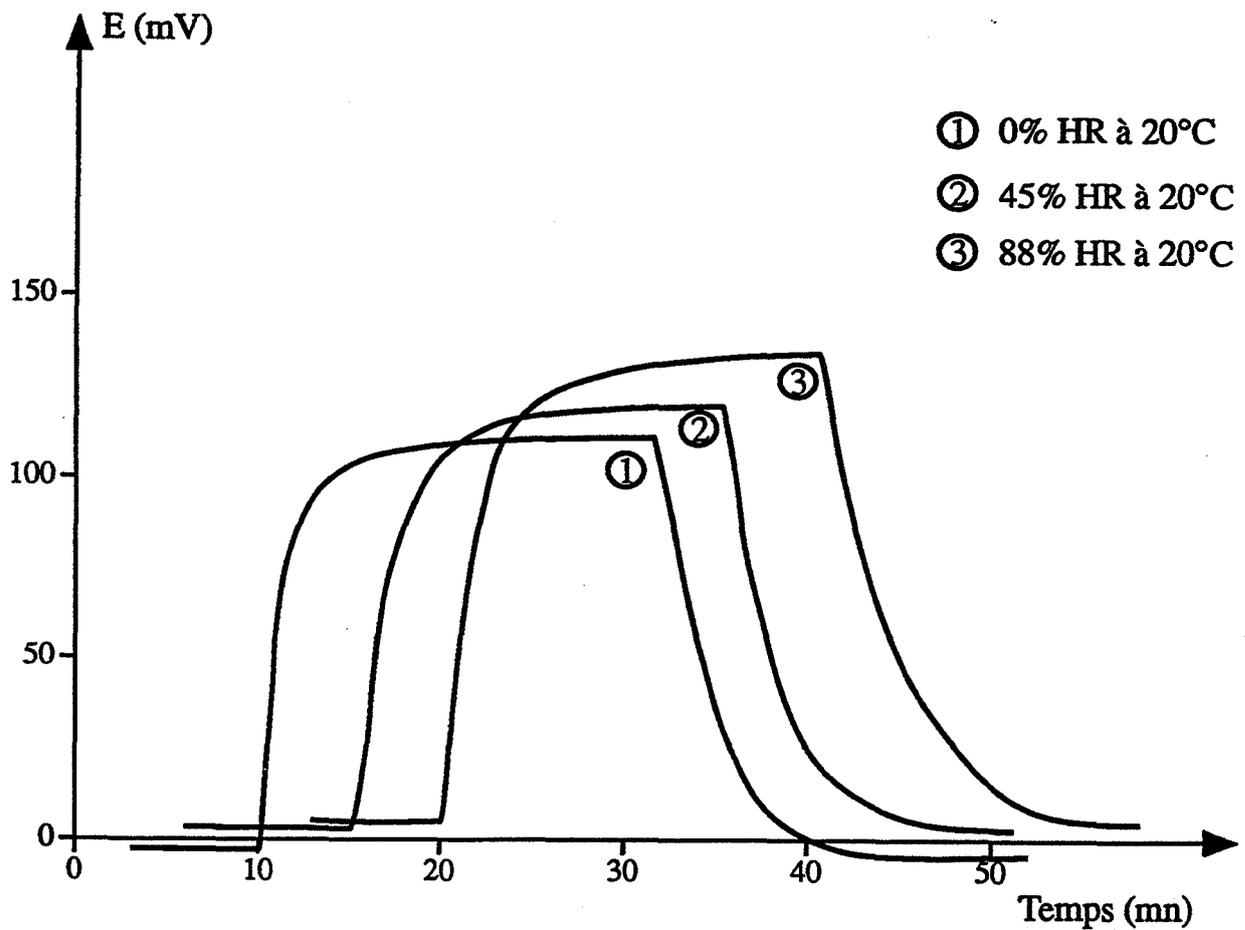


Fig.IV-12a : Influence de la vapeur d'eau sur la variation de force électromotrice enregistrée à 600°C sous 300 ppm de monoxyde de carbone.

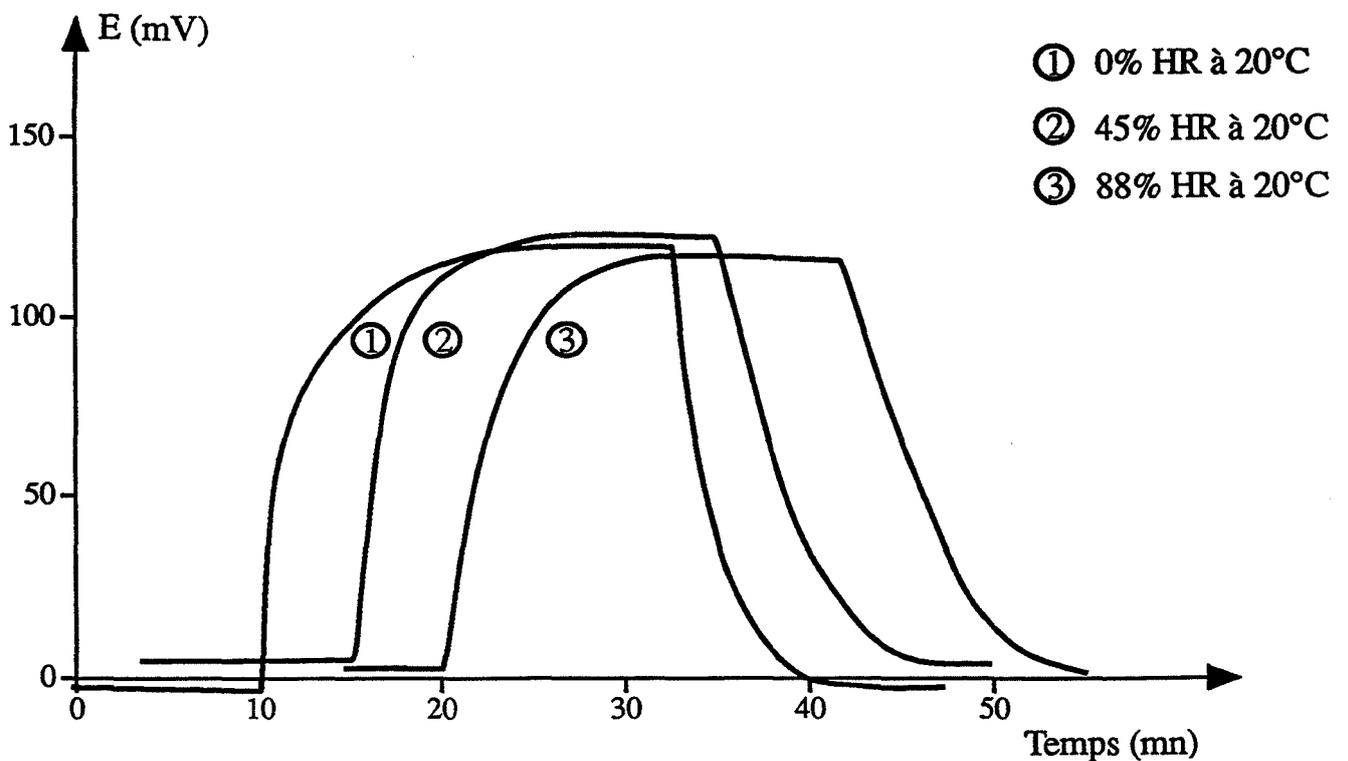


Fig.IV-12b : Influence de la vapeur d'eau sur la variation de force électromotrice enregistrée à 600°C sous 100 ppm de dioxyde de soufre.

Dans un premier temps, nous avons fixé les concentrations de gaz à détecter à 300 ppm pour le monoxyde de carbone et à 100 ppm pour le dioxyde de soufre. Au lieu du terme de pression partielle, nous allons utiliser le terme de pourcentage d'oxygène, ce qui est plus parlant pour des expériences faites en circulation gazeuse. Avant chaque exposition au mélange gazeux composé de x % d'oxygène, de $(100 - x)$ % d'azote et de quelques centaines de ppm de gaz à détecter (sa concentration étant négligeable devant la concentration en oxygène), l'échantillon est balayé pendant une heure par le gaz de référence composé de x % d'oxygène et de $(100 - x)$ % d'azote. Pour simplifier l'écriture, nous noterons la composition des gaz de la façon suivante :

- 100 ppm SO_2 - x % O_2
- 300 ppm CO - x % O_2
- gaz de référence : x % O_2

étant sous-entendu que le pourcentage restant est représentatif de l'azote.

Les pourcentages d'oxygène étudiés sont : 1 %, 2 %, 20 %. Les dilutions sont effectuées à partir de bouteilles d'air synthétique sec et d'azote pur sec.

Quel que soit le pourcentage d'oxygène, la valeur de la force électromotrice reste inchangée par rapport à celle sous air : elle est de l'ordre de + 10 mV à 600°C.

Les différences de potentiel enregistrées sous monoxyde de carbone, et dioxyde de soufre en fonction du pourcentage d'oxygène, sont indiquées sur les figures IV.13a. et IV.13b. Nous constatons que d'une manière générale, lorsque le pourcentage d'oxygène augmente, la valeur $E = V_{\text{Pt}} - V_{\text{Au}}$ décroît.

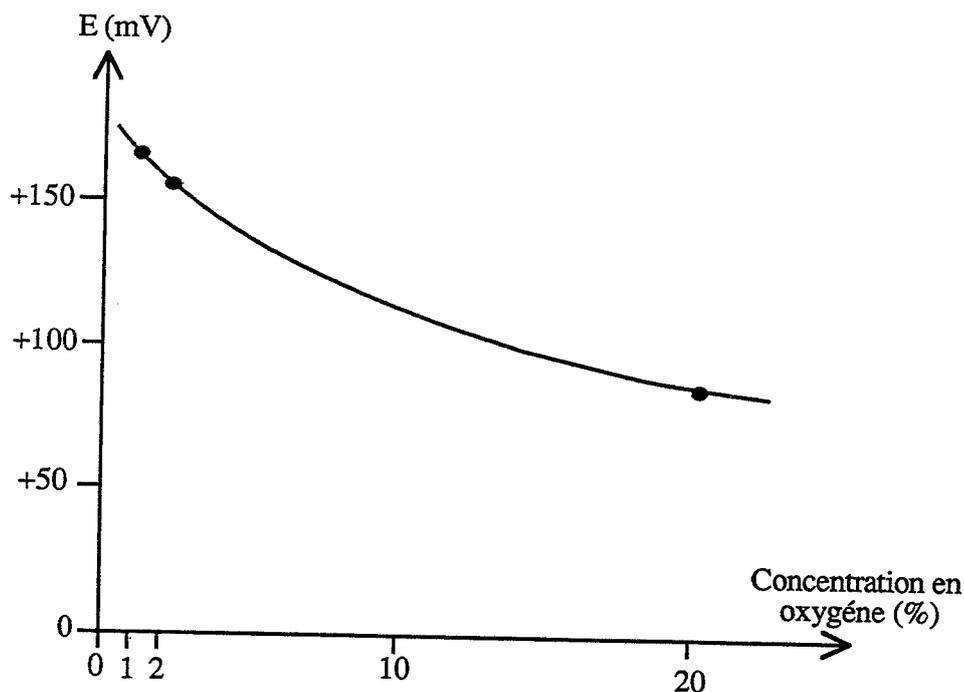


Fig.IV-13 a : Influence de la pression partielle d'oxygène sur la variation de force électromotrice enregistrée sous 300 ppm de CO à 600°C.

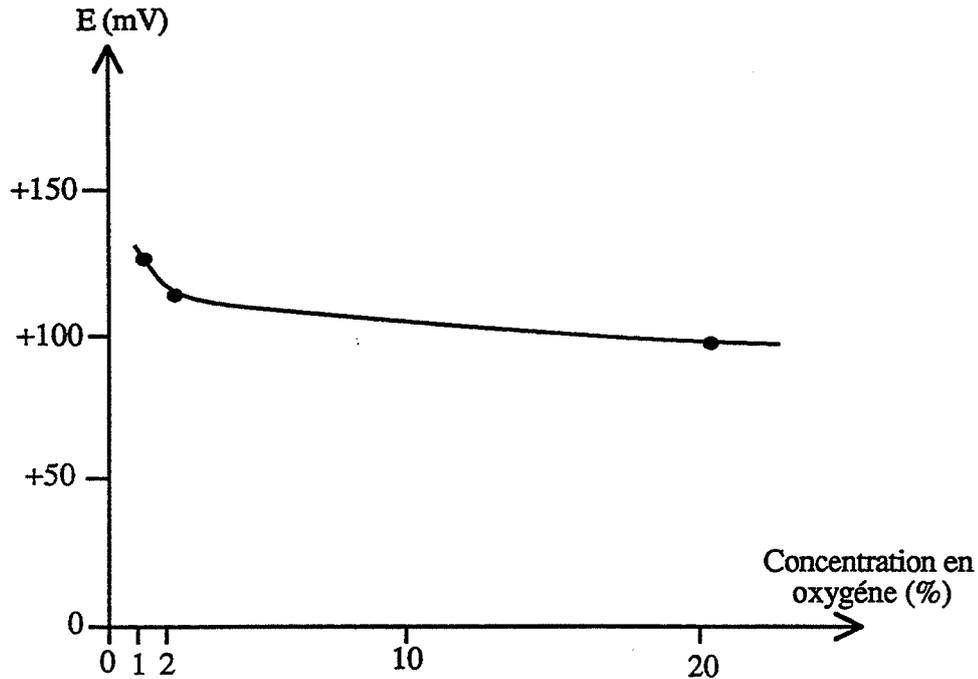


Fig.IV-13 b : Influence de la pression partielle d'oxygène sur la variation de force électromotrice enregistrée sous 100 ppm de SO_2 à 600°C .

Nous nous sommes également intéressés à l'effet de l'absence totale d'oxygène dans le mélange gazeux, contenant donc soit 100 ppm de dioxyde de soufre, soit 250 ppm de monoxyde d'azote dilués dans de l'azote pur sec.

Un balayage de l'échantillon placé à 600°C par de l'azote pur, se caractérise d'une manière générale par une dérive lente du signal électrique qui varie de +20 mV à +100 mV si le balayage se prolonge pendant plusieurs jours. Des mesures de conductivité ne montrent aucune variation particulière de la valeur à 600°C par rapport à celle sous air à la même température.

Avant l'exposition aux gaz, l'échantillon est balayé soit par de l'air, soit par de l'azote pur pendant 1 heure, ceci afin d'évaluer l'effet d'éventuelles espèces oxygénées adsorbées à la surface de l'échantillon. Les enregistrements effectués sous monoxyde de carbone et sous dioxyde de soufre sont reportés respectivement sur les figures IV.14a. et IV.14b. ; pour comparaison, nous y avons également indiqué les réponses classiques (courbe 3) obtenues pour un mélange gazeux composé de 20 % d'oxygène.

Les réponses enregistrées sous dioxyde de soufre présentent, dans les premiers instants, un maximum d'autant plus marqué que le balayage avant l'exposition au gaz a été fait par de l'azote (courbe 1 et courbe 2). La valeur maximale atteinte est de +200 mV. Cependant, au bout de deux heures d'exposition, le niveau atteint est sensiblement le même que celui enregistré sous 100 ppm de dioxyde de soufre dilué dans de l'air. Le passage sous air ou sous azote se traduit par un retour du signal vers la ligne de base.

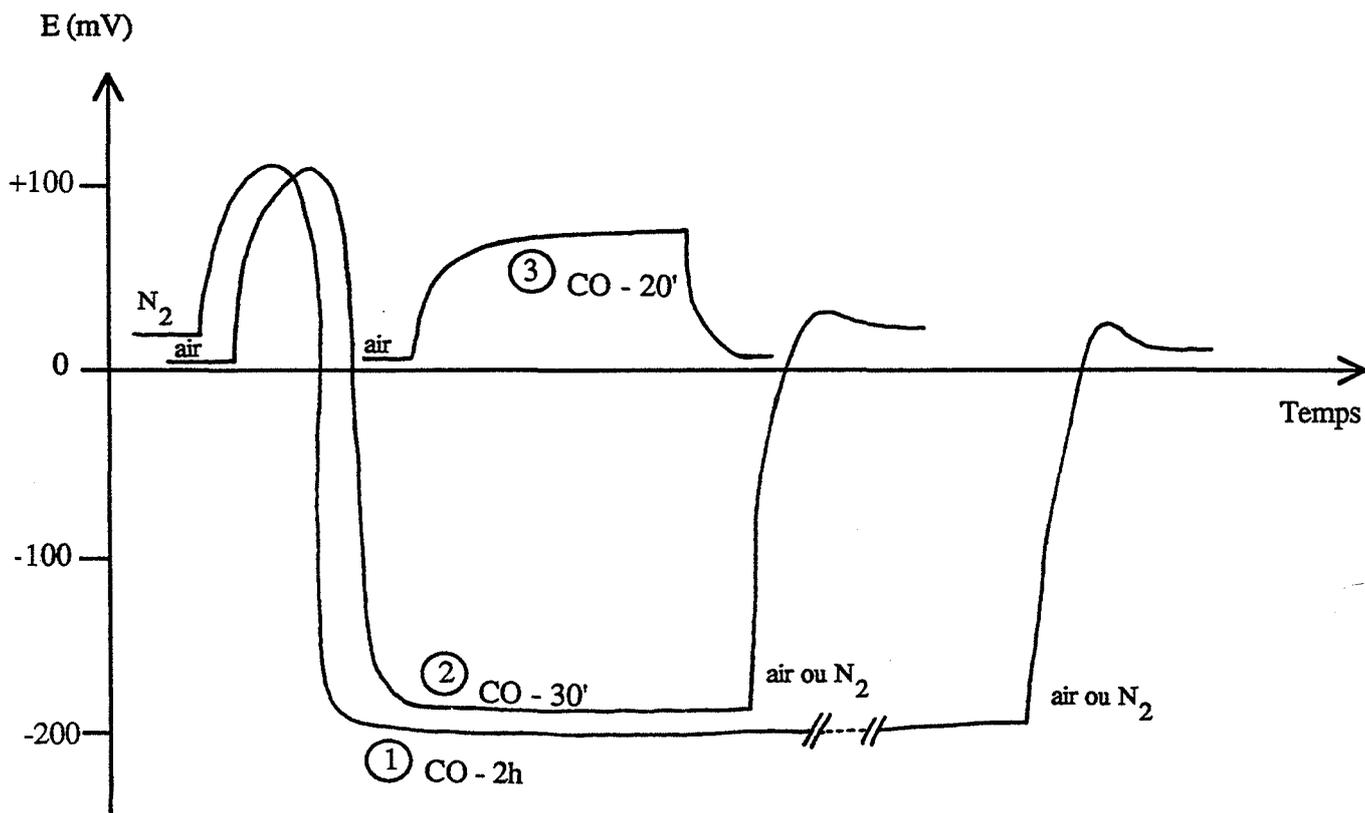


Fig.IV-14a : Mesure de la variation de force électromotrice à 600°C sous 250 ppm de monoxyde de carbone en absence d'oxygène (courbe 1 et courbe 2) et en présence d'oxygène (courbe 3).

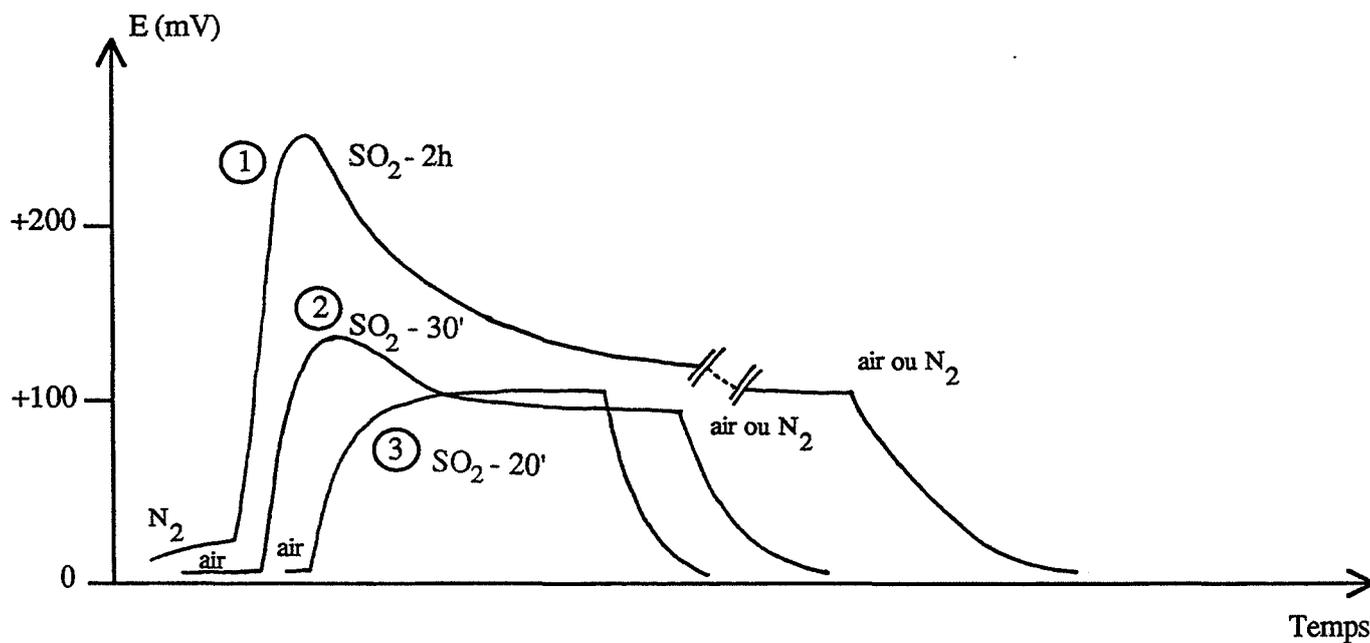


Fig.IV-14b : Mesure de la variation de force électromotrice à 600°C sous 100 ppm de dioxyde de soufre en absence d'oxygène (courbe 1 et courbe 2) et en présence d'oxygène (courbe 3).

En ce qui concerne le monoxyde de carbone, l'exposition au mélange CO-N₂ provoque, quelle que soit la nature du balayage précédent (courbe 1 et courbe 2), une importante variation négative du signal dont la valeur se stabilise autour de -200 mV. Avant ce brusque basculement, une importante augmentation positive du signal est observée. C'est là un point très important du point de vue des phénomènes. Mais cela suppose un nouvel état de la surface et de nouvelles réactions d'oxydo-réduction pour lesquelles nous ne disposons pas encore d'informations suffisantes : ce point ne sera donc pas exploité ni interprété.

De même que pour le dioxyde de soufre, le passage sous air ou azote se traduit par un retour vers la ligne de base.

II.4. Influence de la température sur les mesures de force électromotrice

Nous avons cherché à savoir quelle serait la réponse des structures or/alumine-Bêta traitée/platine à l'action du dioxyde de soufre et du monoxyde de carbone à d'autres températures de fonctionnement. Pour illustrer cette étude, nous avons choisi les températures de 250°C et 400°C pour des concentrations de 100 ppm de dioxyde de soufre, et de 300 ppm de monoxyde de carbone. Les expériences sont réalisées en atmosphère sèche, et la durée des expositions au gaz est de vingt minutes. La figure IV.15. récapitule les réponses typiquement obtenues à 250°C, 400°C et 600°C.

D'une manière générale, le niveau sous air croît lorsque la température décroît et peut atteindre jusqu'à +200 mV à 250°C. Nous avons également constaté que pour les basses températures (250°C), le niveau sous air varie d'un échantillon à l'autre (de +200 mV à +400 mV) et peut fluctuer au cours d'une même expérience (+20 mV autour d'une valeur moyenne).

En ce qui concerne la réversibilité, elle est totale pour le monoxyde de carbone de 600°C à 250°C, mais elle n'est que partielle pour le dioxyde de soufre en dessous de 400°C. A 400°C, il faut plusieurs heures avant que le signal rejoigne sa valeur initiale et à 250°C, au bout de 3 jours, la force électromotrice est encore de +500 mV.

La variation de la force électromotrice, $\Delta E = E_{\text{gaz}} - E_{\text{air}}$, ne dépend pas de la température dans le cas du monoxyde de carbone et elle reste égale à une centaine de mV pour 300 ppm de CO. Ce n'est pas le cas avec le dioxyde de soufre pour lequel ΔE augmente avec la température. Nous notons également une plus grande rapidité de la réponse au gaz à basses températures. Pour une question de réversibilité, il est préférable, dans le cas du dioxyde de soufre, de travailler à 600°C, ce qui confirme les observations faites lors des études précédentes (2) (3).

Ces expériences réalisées à différentes températures dans notre cellule de mesure ont permis de cerner le comportement de la structure couche mince or/alumine-Bêta traitée/couche mince platine lorsque le gaz est préchauffé (cf. Chapitre II, § II.1.1.).

Température	Niveau sous air	Réponse à SO ₂ 100 ppm -20'	Réponse à CO 300 ppm -20'
600°C	E _{air} # + 5 mV		
400°C	E _{air} # + 50 mV		
250°C	E _{air} compris entre +100 et +200 mV		

Fig.IV- 15 : Mesure des variations de force électromotrice sous 100 ppm de SO₂ et 300 ppm de CO à différentes températures 600, 400, 250°C.

Dans le cadre du développement d'un capteur à base d'alumine-Bêta, nous avons été amenés entre autres à étudier un système de chauffage permettant l'autonomie du dispositif de détection (45). L'élément chauffant se présente dans ce cas sous la forme d'un dépôt sérigraphié de platine sur une céramique. Il permet de chauffer uniquement l'échantillon d'alumine-Bêta, le gaz à détecter parvenant à sa surface étant alors considéré comme froid vis-à-vis de l'échantillon. Nous avons constaté des différences de comportement électrique en fonction du système de chauffage utilisé, en particulier en ce qui concerne la détection du monoxyde de carbone à basse température.

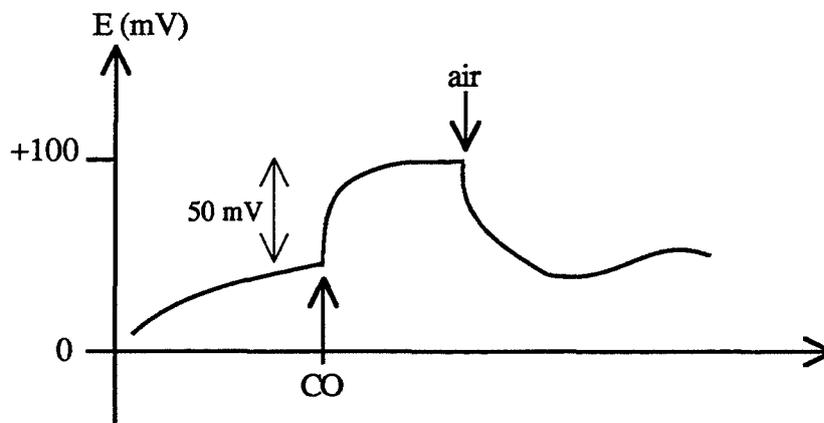
III. Mesures de la force électromotrice sur d'autres structures

Nous avons cherché à savoir si d'autres structures constituées d'un matériau autre que l'alumine-Bêta traitée seraient sensibles à l'action du monoxyde de carbone et du dioxyde de soufre.

Nous avons étudié le cas de l'alumine-Alpha et du sulfate de sodium. Auparavant, nous présenterons le comportement de l'alumine-Bêta non traitée vis-à-vis du monoxyde de carbone.

III.1. Etude de la structure or/alumine-Bêta non traitée/platine

Nous avons montré au paragraphe I.2.1. de ce même chapitre, que le niveau sous air synthétique sec à 600°C, d'une telle structure n'est pas stable. Néanmoins, une exposition à 300 ppm de monoxyde de carbone d'une trentaine de minutes entraîne une augmentation de la force électromotrice qui peut atteindre une cinquantaine de millivolts ; le passage sous air se traduit par une diminution du signal et par une non-stabilisation du signal sous air. Ces résultats laissent supposer que le monoxyde de carbone ne réagit pas de façon irréversible avec l'alumine-Bêta. Cette hypothèse s'est vue confirmée par des expériences de thermogravimétrie : aucune prise de masse irréversible n'a été enregistrée. La réponse électrique peut être schématisée de la façon suivante :



Le traitement au dioxyde de soufre permet fortement d'améliorer la qualité de la réponse électrique : d'une part parce qu'il stabilise le niveau sous air et d'autre part, parce qu'il améliore la sensibilité de la réponse au monoxyde de carbone ($\Delta E = 100 \text{ mV}$ pour 300 ppm).

III.2. Etude de la structure or/ α - Al_2O_3 /platine (figure IV.16.)

L'alumine-Alpha est un oxyde d'aluminium Al_2O_3 dont la particularité est d'être stable thermiquement, elle est le résultat de la calcination au-dessus de 1200°C de toutes les autres espèces d'alumine.

La préparation de pastilles d'alumine-Alpha s'est faite dans les mêmes conditions (mise en forme, temps et température de recuit) que pour l'alumine-Bêta. Après recuit, deux couches minces, une d'or et une de platine, sont déposées sur une des surfaces de la pastille. Celle-ci est alors placée à 600°C dans la cellule de mesure sous un flux d'air synthétique.

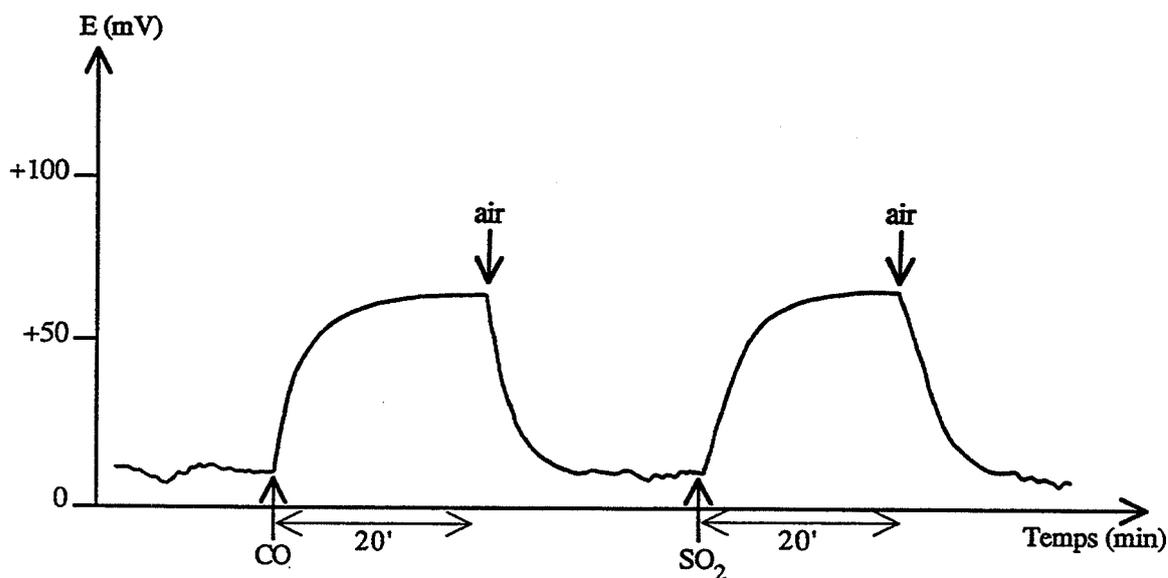


Fig.IV-16 : Mesure de la variation de force électromotrice sur une structure Au/Alumine- α /Pt sous 300 ppm de monoxyde de carbone et sous 100 ppm de dioxyde de soufre.

Le signal de la force électromotrice alors enregistré est peu stable et fluctuant. Cependant, une exposition à 300 ppm de monoxyde de carbone ou à 100 ppm de dioxyde de soufre provoque une variation de la force électromotrice évaluée à une soixantaine de millivolts. Le passage sous air se traduit par un retour du signal vers sa valeur initiale sans amélioration de la stabilité.

Bien que peu sensible à l'action de ces deux gaz, on peut s'étonner que l'alumine-Alpha soit à l'origine d'un signal de force électromotrice. En effet, ce matériau n'est pas forcément réputé pour ses propriétés de conducteur ionique. Nos mesures de conductivité électrique sur l'alumine-Alpha ont toutefois permis de mettre en évidence une conductance électrique non négligeable et de l'ordre de $10^{-7} \cdot \Omega^{-1}$ à 600°C .

III.3. Etude de la structure or/sulfate de sodium/platine

Nous avons montré au chapitre III que du sulfate de sodium se formait lors de l'interaction : alumine-Bêta, dioxyde de soufre. Nous nous sommes donc intéressés aux performances électriques d'une structure uniquement constituée de sulfate de sodium.

La poudre utilisée est un produit fabriqué par la société Merck destiné à l'analyse chimique (pureté à 99 %). Pour réaliser la structure or/sulfate de sodium/platine, nous avons dû tenir compte de la température de fusion du matériau, soit 894°C, la mise en forme a donc été réalisée à 800°C et cela pendant une heure.

III.3.1. Performances électriques à 600°C

La structure ainsi préparée est placée à 600°C sous un flux d'air synthétique sec. Des expositions à 300 ppm de monoxyde de carbone et à 100 ppm de dioxyde de soufre pendant vingt minutes, sont réalisées. Les résultats de ces expériences sont présentés sur la figure IV.17.

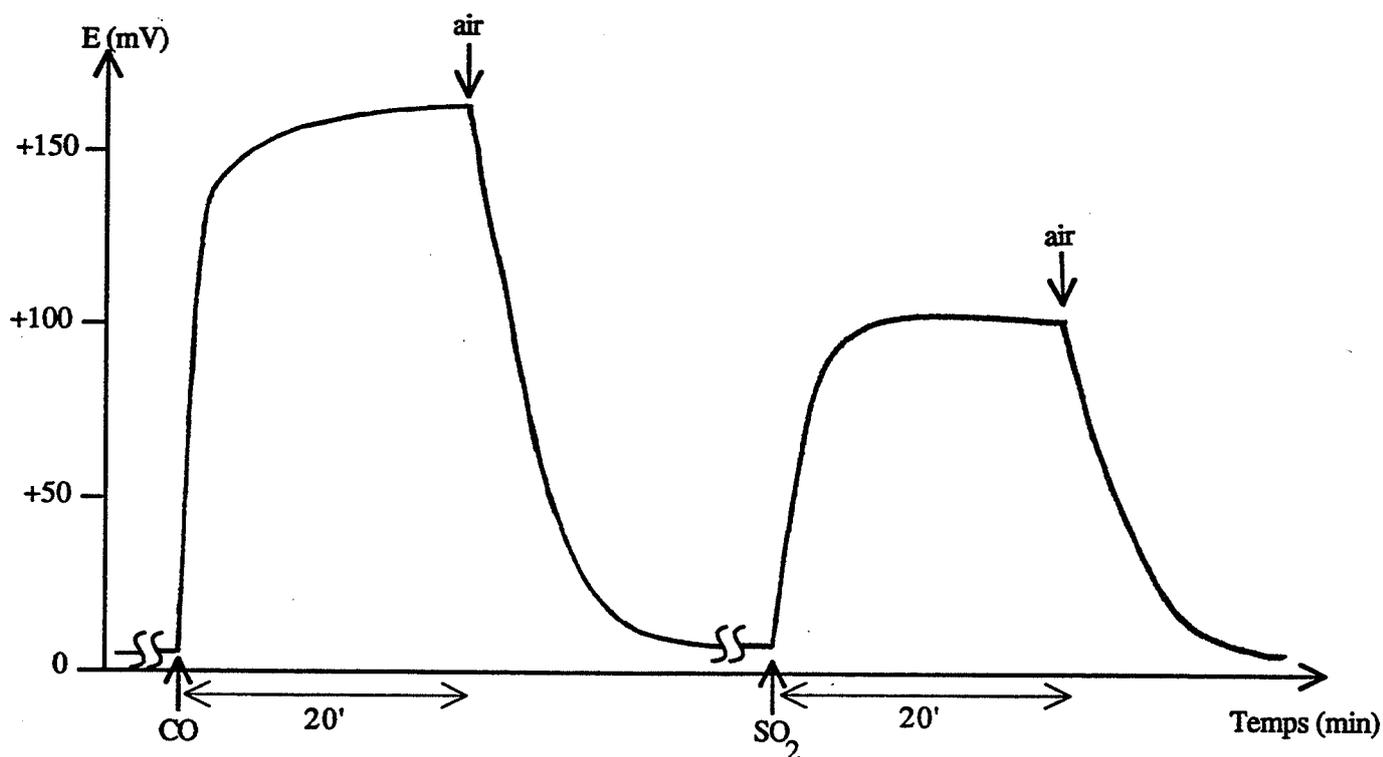


Fig.IV-17 : Mesure de la variation de force électromotrice à 600°C sur une structure Au/Sulfate de sodium/Pt sous 300 ppm de CO et 100 ppm de SO₂.

Le niveau sous air est parfaitement stable et d'environ un dizaine de millivolts. Les réponses au gaz ont l'allure de créneau : la variation de la force électromotrice ΔE enregistrée pour le monoxyde de carbone est largement supérieure à celle mesurée dans les mêmes conditions pour une structure or/alumine-Bêta traitée/platine, elle est de +170 mV au lieu de +100 mV. En ce qui concerne le dioxyde de soufre, les sensibilités sont identiques : $\Delta E \approx +100$ mV. Le retour à la valeur initiale lors du passage sous air se fait en une vingtaine de minutes.

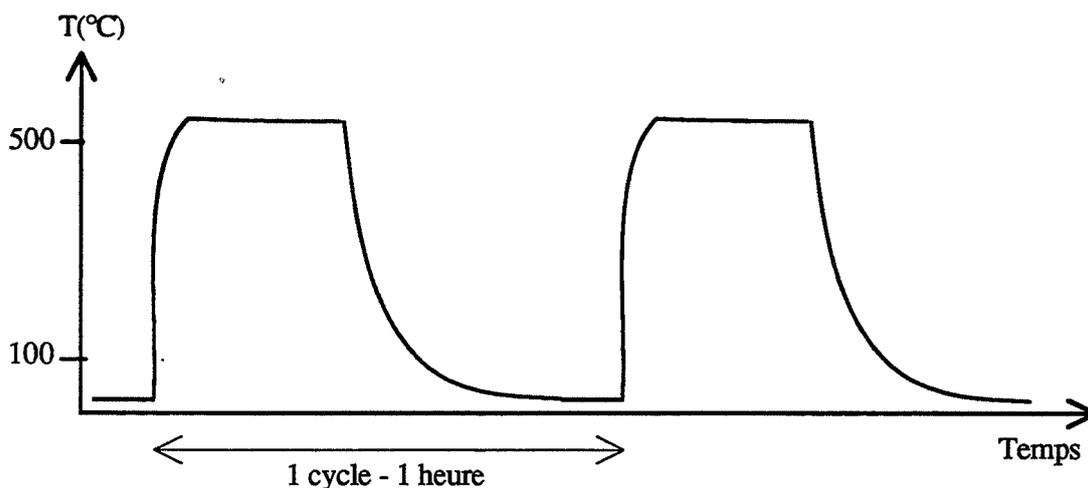
Au cours de ces expériences, il semblerait que le sulfate de sodium soit un matériau parfaitement convenable pour le développement d'un capteur. Le paragraphe suivant révèle son principal défaut.

III.3.2. Mesures de conductivité en cycle de température et en isotherme

Nous avons signalé, dans l'étude bibliographique, que lors de cycles de température des fissures naissent à l'occasion des transformations de phases qui se produisent à 200°C pour chaque cycle en température.

La dégradation de ce matériau a été suivie par des mesures de conductance électrique.

Un cycle de température est défini par deux phases de 30 minutes chacune. Au cours de la première, le chauffage permet de maintenir une température constante à 500°C ; la seconde est caractérisée par une coupure de chauffage ; au bout de 30 minutes, la température atteinte est de 60°C. Il s'agit en fait de simuler un capteur dans des conditions d'utilisation.



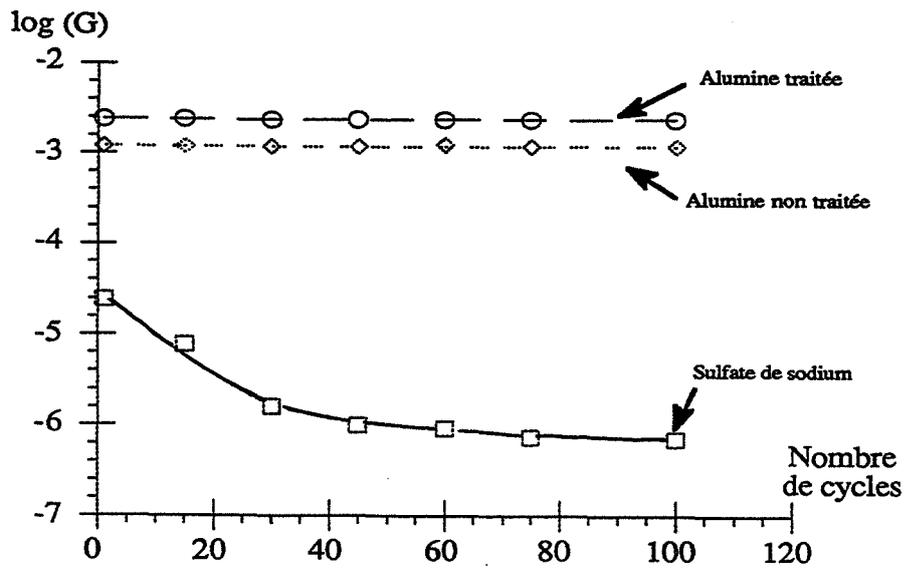


Fig.IV-18 : Mesure de conductivité à 500°C sous air pour un échantillon d'alumine- β traitée, un échantillon d'alumine- β non traitée et un échantillon de sulfate de sodium en fonction du nombre de cycles en température.

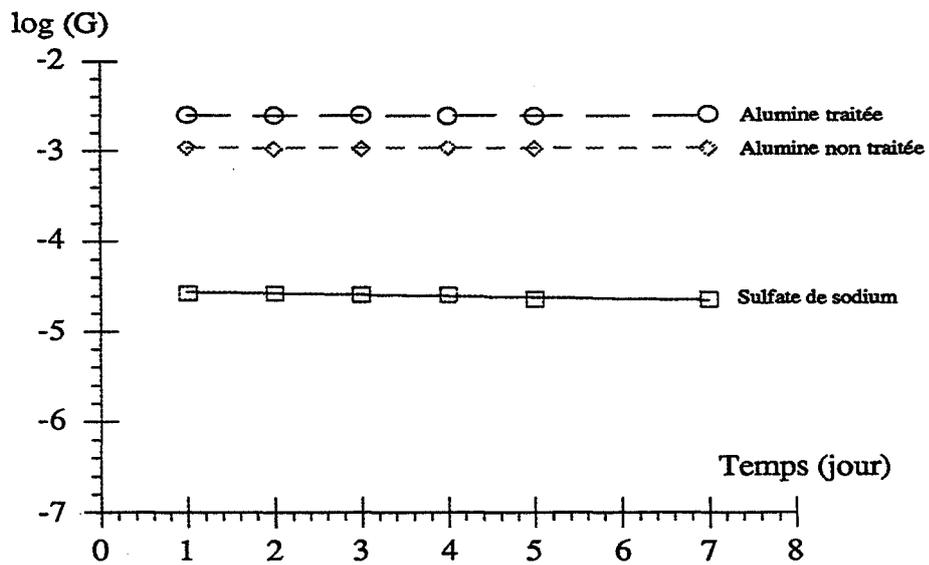


Fig.IV-19 : Mesure de conductivité à 500°C sous air pour un échantillon d'alumine- β traitée, un échantillon d'alumine- β non traitée et un échantillon de sulfate de sodium en fonction du nombre de jours passés en isotherme à 500°C.

L'utilisation d'une cellule multipointes permet de suivre simultanément l'évolution de plusieurs échantillons. Pour comparaison, nous avons choisi de placer un échantillon d'alumine-Bêta non traitée et un échantillon d'alumine-Bêta traitée en plus de celui de sulfate de sodium.

La cellule est balayée par un flux d'air synthétique sec, et les mesures de conductivité sont relevées tous les 15 cycles environ, à 500°C (figure IV.18.). Alors que pour les échantillons d'alumine-Bêta traitée ou non, la valeur sous air reste constante sur les 100 cycles effectués (4 jours), la conductivité du sulfate chute très rapidement. Cette dégradation électrique est parfaitement corrélée avec une dégradation physique du matériau : l'échantillon n'a plus aucune tenue mécanique. Afin de compléter cette expérience, nous avons également suivi pendant 7 jours, la conductivité sous air de ces divers échantillons en isotherme à 500°C. Comme le montre la figure IV.19., aucune dégradation électrique n'a été enregistrée.

Ces résultats permettent donc de rejeter pour certains types d'application l'utilisation du sulfate de sodium comme électrolyte solide.

Dans le cas de l'alumine-Bêta traitée, on semble ainsi pouvoir bénéficier à la fois des propriétés physico-chimiques du sulfate de sodium et des propriétés mécaniques de l'alumine-Bêta.

CHAPITRE V

COMPREHENSION DES PHENOMENES

Le but de ce chapitre est d'apporter des éléments pour la compréhension des phénomènes observés lors de la mesure de la force électromotrice, en particulier sur la nature et l'origine de ces potentiels. La structure, ici étudiée, est composée de deux électrodes de qualité catalytique différente déposées sur une pastille d'alumine-Bêta. L'apparition d'une force électromotrice aux bornes de deux électrodes implique une dissymétrie au niveau de la structure et/ou au niveau des mécanismes réactionnels mis en jeu sur chaque électrode.

Dans notre cas, on introduit une dissymétrie au niveau de la structure en utilisant deux métaux ayant des propriétés catalytiques différentes. Cette situation n'est pas classique et elle s'oppose à la procédure normale qui consiste à utiliser deux compartiments différents avec une électrode de référence.

Il n'est alors plus possible de recueillir un potentiel de Nernst car à l'équilibre, les potentiels sur chaque électrode sont forcément identiques. Les conditions d'équilibre ne sont en aucun cas modifiées par la nature de l'élément métallique qui n'apparaît dans ce cas-là que comme un réservoir d'électrons. Cette hypothèse étant rejetée, nous avons cherché à répertorier un certain nombre de phénomènes relevant du domaine de l'électrochimie ou de la physique du solide et susceptibles de pouvoir interpréter nos phénomènes.

Nos investigations concernant les phénomènes d'ordre physique nous ont conduits à nous intéresser d'une part à l'effet d'une éventuelle polarisabilité des molécules gazeuses au niveau des électrodes et d'autre part à l'effet Seebeck créé par un dégagement thermique dû à une oxydation préférentielle des molécules gazeuses au niveau de l'électrode de platine.

En effet, un certain nombre de capteurs n'obéissant pas à la loi de Nernst fonctionne sur les bases citées ci-dessus (48, 49, 50). Le détail de nos investigations est donné en Annexes I et II. Il ressort de ces recherches que ce ne sont pas ces phénomènes-ci qui sont la cause principale de la variation de la différence enregistrée aux bornes de la structure or/alumine-Bêta traitée/platine lors de son exposition à un mélange d'air et de monoxyde de carbone ou de dioxyde de soufre.

Nous allons donc maintenant présenter nos recherches concernant des phénomènes électrochimiques.

I. Potentiel mixte

D'autres solutions faisant appel à des concepts cinétiques peuvent être avancées ; l'hypothèse de l'état stationnaire est retenue pour exprimer l'état permanent du système en présence d'un gaz sous une concentration donnée.

9. | En l'absence de courant, ce qui est notre cas puisque la pile ne débite pas, une simple réaction d'oxydo-réduction est à exclure. En effet, dans ce cas-là, le potentiel de l'électrode fini par prendre une tension dite tension d'abandon, et l'aspect cinétique ne pourrait traduire qu'un état transitoire de mise à l'équilibre incompatible avec nos résultats. Cela est différent si plusieurs réactions d'oxydo-réduction se produisent simultanément à une même électrode. La figure V.1. montre les courbes de polarisation $i = f(e)$ pour deux réactions qui se déroulent non simultanément et simultanément.

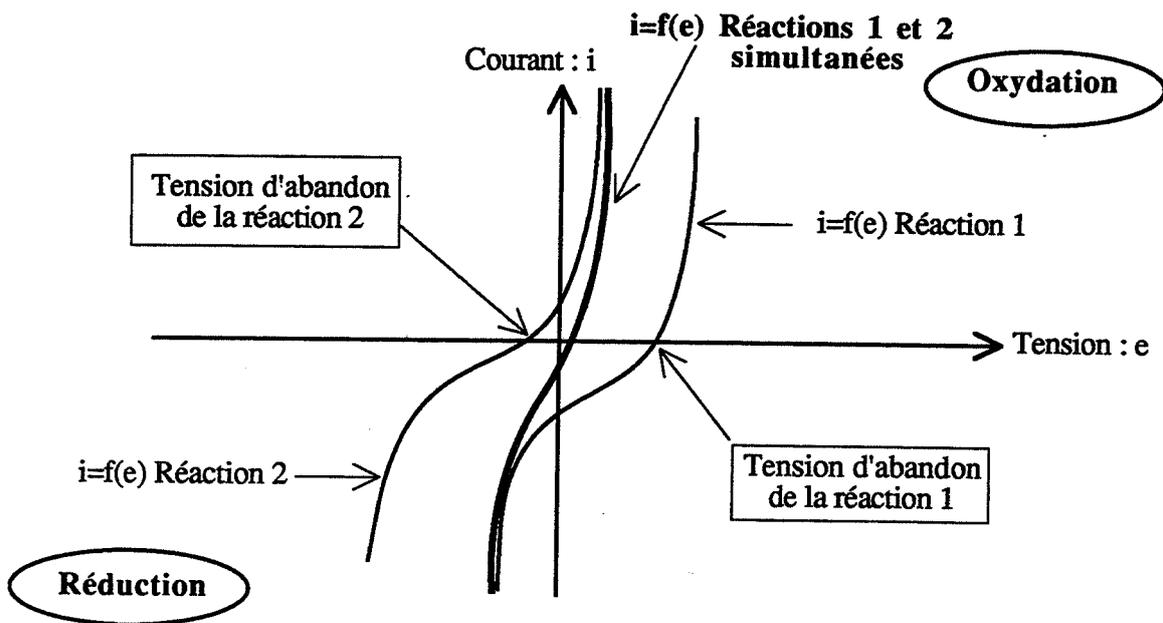
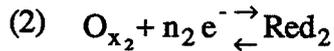
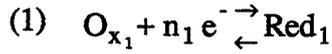


Fig.V-1 : Représentation des courbes de polarisation $i=f(e)$ pour deux processus réactionnels 1 et 2 qui se déroulent non simultanément (courbes en trait fin) et simultanément (courbe en trait gras).

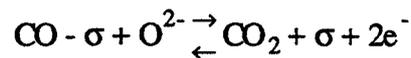
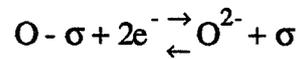
I.1. Potentiel mixte - définition

Besson, dans un ouvrage consacré à l'électrochimie, définit le potentiel mixte (51).

Supposons que deux processus se déroulent simultanément à chaque électrode :



Ceci peut être illustré par les deux réactions proposées par Okamoto (28, 29) :

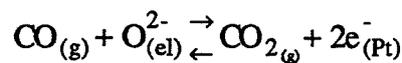
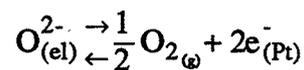


σ : site du platine

e^- : électron du platine

O^{2-} : oxygène de l'électrolyte

ou par Williams (30) :



(g) : phase gazeuse

(el) : électrolyte solide

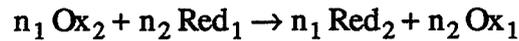
(Pt) : électrode de platine

En système ouvert et pour des concentrations de réactants fixées, l'état d'équilibre ne peut pas être atteint. En effet, chaque équilibre est caractérisé par une tension d'abandon e^0 qui s'exprime par la loi de Nernst. Or, une même électrode ne peut satisfaire simultanément à ces deux conditions.

Il apparaît alors une tension e_M qui correspond à une condition de stationnarité.

Cette condition se traduit par l'égalité des densités de courant i_1 et i_2 respectivement relatifs aux processus (1) et (2) : $i_1 + i_2 = 0$. L'électrode prend ainsi le potentiel e_M dit potentiel mixte.

Dans l'hypothèse où la tension d'abandon du processus (2), e_2^0 , est supérieure à la tension d'abandon du processus (1), e_1^0 , on observe alors une réaction du type :



Si de plus, e_2^0 et e_1^0 sont très différents, alors la densité de courant i_1 se résume au seul courant d'oxydation du processus (1) et la densité de courant i_2 se résume au seul courant de réduction du processus (2). On note alors :

$$i_1 = i_{1\text{Ox}} + i_{1\text{Red}} \# i_{1\text{Ox}}$$

$$i_2 = i_{2\text{Ox}} + i_{2\text{Red}} \# i_{2\text{Red}}$$

La densité de courant étant représentative d'une vitesse de réaction, on peut écrire :

$$i_{1\text{Ox}} = \gamma_1 |\text{Red}_1|$$

et :

$$i_{2\text{Red}} = \gamma_2 |\text{Ox}_2|$$

γ_1 et γ_2 sont respectivement représentatifs de la constante cinétique de la réaction d'oxydation k_{Ox_1} et de la réaction de réduction k_{Red_2} ainsi que du coefficient de transfert de la réaction d'oxydation α_1 et de la réaction de réduction β_2 .

Ainsi, les expressions complètes des densités de courant $i_{1\text{Ox}}$ et $i_{2\text{Red}}$ sont :

$$i_{1\text{Ox}} = n_1 F k_{\text{Ox}_1} \exp\left(\frac{\alpha_1 n_1 F (e - e_1^0)}{RT}\right) |\text{Red}_1|$$

et :

γ_1

$$i_{2\text{Red}} = -n_2 F k_{\text{Red}_2} \exp\left(\frac{-\beta_2 n_2 F (e - e_2^0)}{RT}\right) |\text{Ox}_2|$$

La tension mixte d'abandon e_M s'exprime en écrivant :

$$i_1 + i_2 = 0$$

soit :

$$i_{1\text{Ox}} + i_{2\text{Red}} = 0$$

Le développement de ce calcul conduit à l'expression suivante de e_M en fonction de la concentration de $|\text{Red}_1|$ et $|\text{Ox}_2|$:

$$e_M = \underbrace{\frac{\alpha_1 n_1 e_1^0 + \beta_2 n_2 e_2^0}{\alpha_1 n_1 + \beta_2 n_2} + \frac{RT}{F(\alpha_1 n_1 + \beta_2 n_2)} \ln \frac{n_2 k_{\text{Red}_2}}{n_1 k_{\text{Ox}_1}}}_{\text{constante A}} + \underbrace{\frac{RT}{F(\alpha_1 n_1 + \beta_2 n_2)} \ln \frac{|\text{Ox}_2|}{|\text{Red}_1|}}_{\text{constante B}}$$

Cette expression peut être simplifiée en faisant intervenir les constantes A et B :

$$e_M = A + B \ln \frac{|\text{Ox}_2|}{|\text{Red}_1|}$$

Dans notre cas et pour tenir compte des effets de dissymétrie dans la nature des métaux, seuls les coefficients de transferts α et β pourraient prendre des valeurs différentes sur l'or et sur le platine.

Les effets catalytiques vont par contre intervenir sur les constantes cinétiques k_{Ox_1} et k_{Red_2} des deux processus qui seront nécessairement différents sur l'or et sur le platine.

Cela nous amène donc à distinguer A_{Pt} et B_{Pt} , constantes A et B sur le platine, de A_{Au} et B_{Au} , constantes A et B sur l'or.

Ainsi la différence de potentiel mixte entre l'électrode en or et l'électrode en platine s'écrit :

$$\Delta e = e_{M_{\text{R}}} - e_{M_{\text{Au}}} = (A_{\text{Pt}} - A_{\text{Au}}) + (B_{\text{Pt}} - B_{\text{Au}}) \ln \frac{|\text{Ox}_2|}{|\text{Red}_1|}$$

Il est intéressant de remarquer que Δe n'est fonction des concentrations $|Ox_2|$ et $|Red_1|$ que si $B_{Pt} - B_{Au}$ est différent de 0, c'est-à-dire si les coefficients de transfert sur l'or et sur le platine sont différents.

I.2. Etude de la variation de Δe en fonction de la concentration

Les coefficients de transferts sont représentatifs de la hauteur de barrière de potentiel que les ions doivent franchir lors des réactions d'oxydo-réduction qui les impliquent. Dans le cas d'une réduction les ions se déplacent de l'électrolyte vers le métal, le coefficient de transfert alors concerné est, par exemple β .

Dans le cas d'une oxydation les ions vont se diriger du métal vers l'électrolyte le coefficient de transfert alors concerné est α .

Pour des pressions partielles de gaz données et à chaque instant, l'état électrique du système est parfaitement défini aux interfaces. Il est donc difficile d'imaginer que le coefficient α_1 relatif à la réaction d'oxydation (1), soit différent du coefficient α_2 relatif à la réaction d'oxydation (2).

Il en est de même pour les coefficients β_1 et β_2 relatifs aux réactions de réduction.

Cela implique donc que : $\alpha_1 = \alpha_2$ et $\beta_1 = \beta_2$.

Dans ces conditions :

$$B_{Pt} - B_{Au} = \frac{RT}{F} \left(\frac{1}{\alpha_{1R} n_1 + \beta_{2R} n_2} - \frac{1}{\alpha_{1Au} n_1 + \beta_{2Au} n_2} \right)$$

devient égal à :

$$\frac{RT}{F} \left(\frac{1}{\alpha_{2R} n_1 + \beta_{2R} n_2} - \frac{1}{\alpha_{2Au} n_1 + \beta_{2Au} n_2} \right)$$

Et dans l'hypothèse où $n_1 = n_2 = n$, ^{$= 2e^-$} ce qui est le cas dans les réactions proposées par Williams et Okamoto, $B_{Pt} - B_{Au}$ s'écrit :

$$\frac{RT}{F} \left(\frac{1}{n(\alpha_{2R} + \beta_{2R})} - \frac{1}{n(\alpha_{2Au} + \beta_{2Au})} \right)$$

En tenant compte du fait que $\alpha + \beta = 1$, il vient que $B_{Pt} - B_{Au}$ est nulle. Par conséquent, dans l'hypothèse où $n_1 = n_2$, Δe que l'on observe entre l'électrode d'or et l'électrode de platine n'est représentative que d'une différence au niveau des constantes cinétiques des mécanismes mis en jeu, et/ou d'une différence au niveau des coefficients de transfert. Cela exclue toute contribution de la part de la concentration des réactants.

Avant d'écarter totalement ce mécanisme de potentiel mixte qui sous-entend la triple coexistence du gaz, du métal et de l'électrolyte en un même point, nous avons tenu à présenter une expérience complémentaire susceptible d'apporter de nouvelles informations sur cette question.

I.3 Etude du point de contact triple

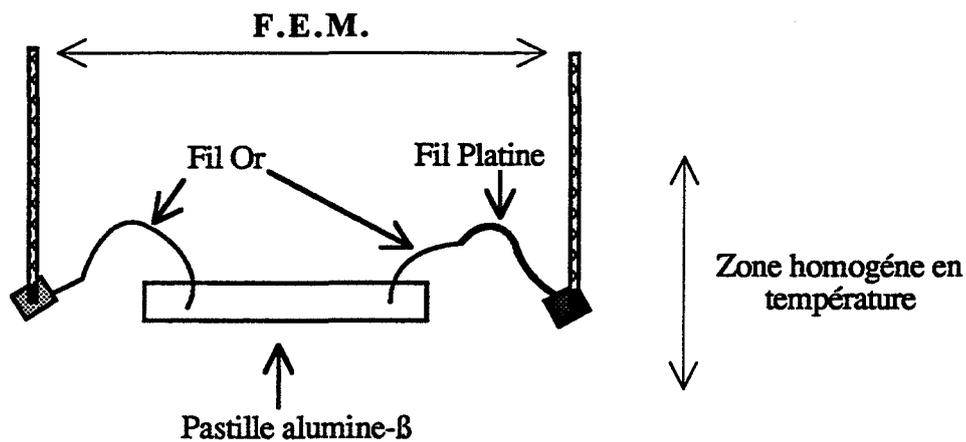
Tous les mécanismes mettant en jeu des réactions électrochimiques, font intervenir un élément de l'électrolyte solide, tel que l'oxygène dans le cas de la zircone ou de l'alumine-Bêta. Or, il est parfaitement connu que le monoxyde de carbone ou le dioxyde de soufre peuvent directement s'oxyder avec l'oxygène de l'air en présence d'un élément catalytique tel que le platine. C'est pourquoi nous avons tenté de réaliser une expérience susceptible de mettre en valeur à la fois l'aspect purement catalytique de la réaction et l'aspect électrochimique lié à la nature du dispositif.

Pour cela, nous avons délocalisé l'élément catalytique le plus actif, dans notre cas le platine, par rapport à la structure. Le dispositif peut alors être décrit par une chaîne du type :

électrode de mesure/or/alumine-Bêta/or/platine/électrode de mesure

Dans ces conditions, les deux points triples évoqués précédemment sont de même nature aux deux électrodes : or/alumine-Bêta/gaz.

Sur un plan pratique, nous avons mis au point une nouvelle configuration permettant d'insérer l'élément de platine dans la chaîne électrochimique sans qu'il soit en contact direct avec l'alumine-Bêta. Pour cela, lors de la mise en forme de la pastille d'alumine, nous avons placé à l'intérieur de la matrice, deux fils d'or destinés à assurer le contact électrique. La pastille consolidée et les deux fils sortis de la masse, nous avons sur un des deux fils d'or microsoudé un fil de platine de 1 cm de longueur environ. A chaque extrémité des fils, une plaquette d'or sur le fil d'or, et une plaquette de platine sur le fil de platine ont été à leur tour microsoudées. La pastille est alors positionnée sur le porte-échantillon, puis l'ensemble est placé à 600°C dans la cellule de mesure. Le schéma suivant illustre nos propos :



Nous nous sommes assurés que l'ensemble des fils tenant à la pastille était bien placé dans la zone homogène du four.

Des expositions à 300 ppm de monoxyde de carbone dans de l'air sec et à 100 ppm de dioxyde de soufre dans de l'air sont alors réalisées. Les réponses obtenues sont présentées sur la figure V.2. Le niveau sous air est stable et sa valeur est de l'ordre de quelques millivolts ; les variations enregistrées sous gaz (CO ou SO₂) sont sensiblement les mêmes que sur les structures conventionnelles (le platine en contact avec l'alumine-Bêta), et ceci tant au point de vue sensibilité que temps de réponse.

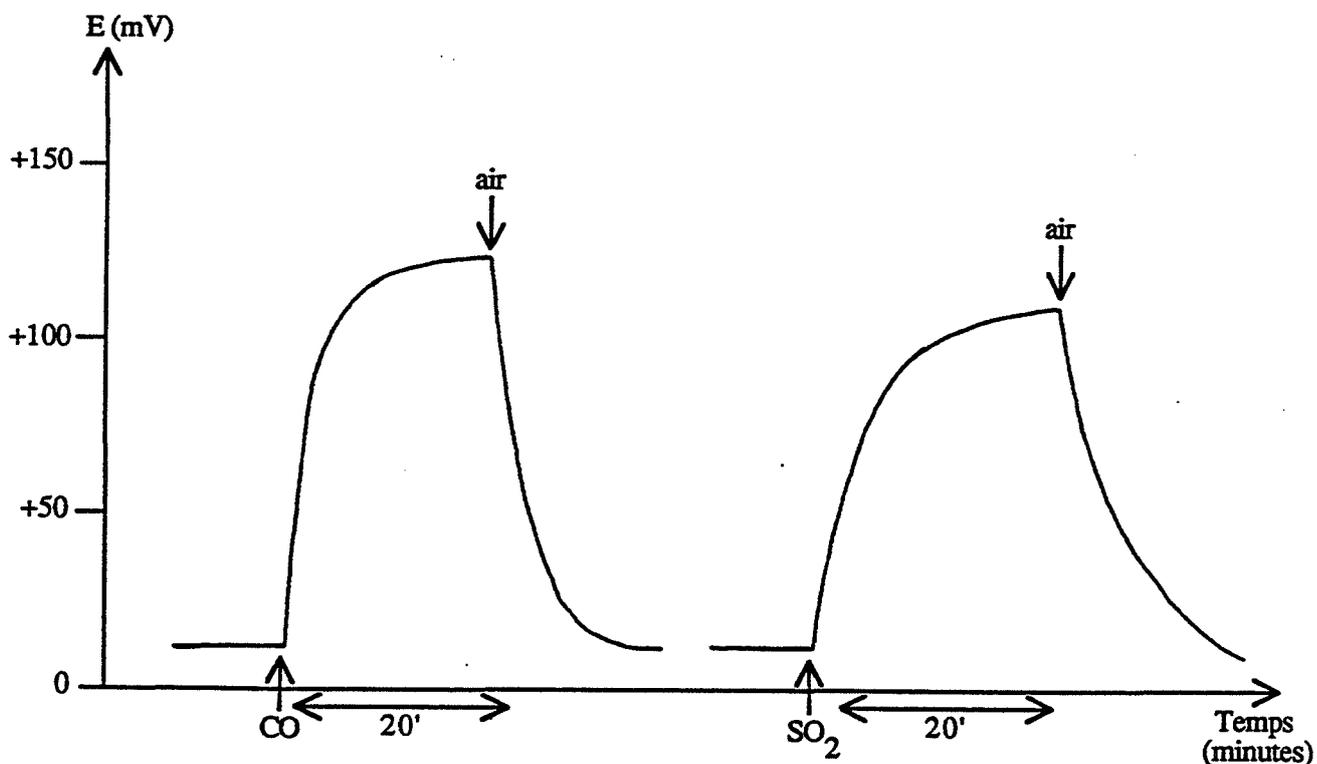


Fig. V-2: Mesure de la variation de la force électromotrice sous 300 ppm de monoxyde de carbone et sous 100 ppm de dioxyde de soufre à 600°C sur une structure où le platine n'est pas en contact avec l'alumine-β.

Nous avons également fait varier la longueur extérieure du fil d'or microsoudé au fil de platine. Nous nous sommes limités à des longueurs variant de 5 à 30 mm, et cela toujours dans des conditions isothermes pour les fils. Les réponses électriques alors mesurées ne nous ont pas semblé influencées par cette longueur.

Ces résultats montrent que le mécanisme mis en jeu est beaucoup plus complexe que celui d'un potentiel mixte. Nous allons tenter de proposer une solution à ce problème en mettant en valeur la possibilité d'oxyder directement le monoxyde de carbone ou le dioxyde de soufre sur les deux métaux concernés, or et platine.

II. Mécanisme réactionnel proposé pour expliquer la variation de force électromotrice enregistrée en présence de monoxyde de carbone et de dioxyde de soufre

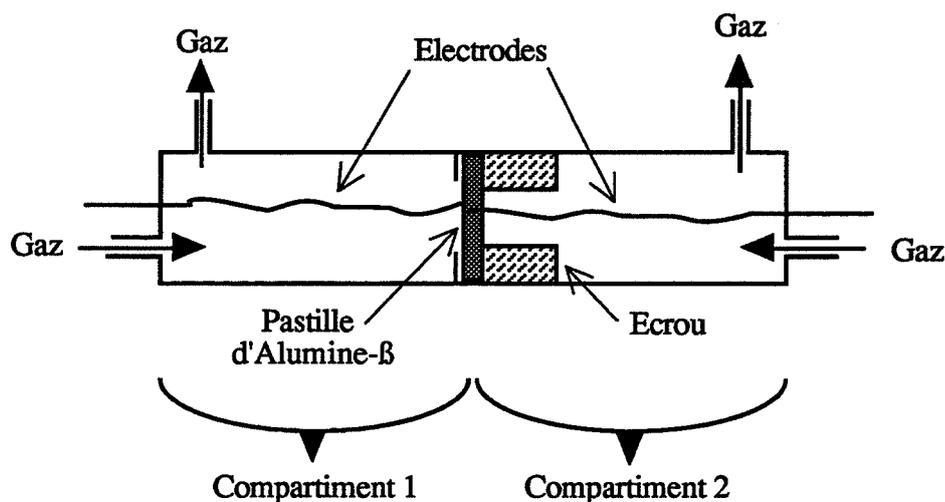
Avant d'aborder le mécanisme réactionnel proprement dit, nous nous sommes intéressés à la mesure du potentiel pris par chacune des deux électrodes lorsqu'une seule d'entre elles est en contact avec le gaz à détecter et cela en vue d'évaluer le pouvoir catalytique de l'or et du platine vis-à-vis des différentes réactions d'oxydation.

II.1. Mesure du potentiel pris par chaque électrode

II.1.1. Mesure du potentiel

Nous avons utilisé une cellule présentant deux compartiments conçue et réalisée à l'origine pour étudier la diffusion d'un gaz à travers une feuille métallique (Thèse P. Gillard, E.N.S.M.S.E., 1987). Notre idée a été de remplacer la feuille métallique par une pastille d'alumine-Bêta dotée sur chacune de ses faces d'une électrode, une en or, une en platine. La description détaillée de la cellule est faite dans l'annexe III.

Pour des raisons pratiques, la température de fonctionnement de l'ensemble est limitée à 270°C. Nous avons pris la précaution d'une part de nous assurer de l'étanchéité entre les deux compartiments, et d'autre part de vérifier qu'à 270°C, les contacts électriques élaborés à partir d'une pâte conductrice et de couches minces de platine ou d'or étaient tout à fait fiables pour réaliser des expériences significatives. Les divers tests effectués pour accréditer de la validité de cette cellule, sont présentés en Annexe III.



Les expériences ont été effectuées sous circulation gazeuse à 250°C. Pour une question de sensibilité, nous avons choisi de travailler avec le dioxyde de soufre (concentration de 100 ppm). Tandis que le compartiment 1 est balayé par le dioxyde de soufre, le compartiment 2 est simplement balayé par de l'air synthétique sec.

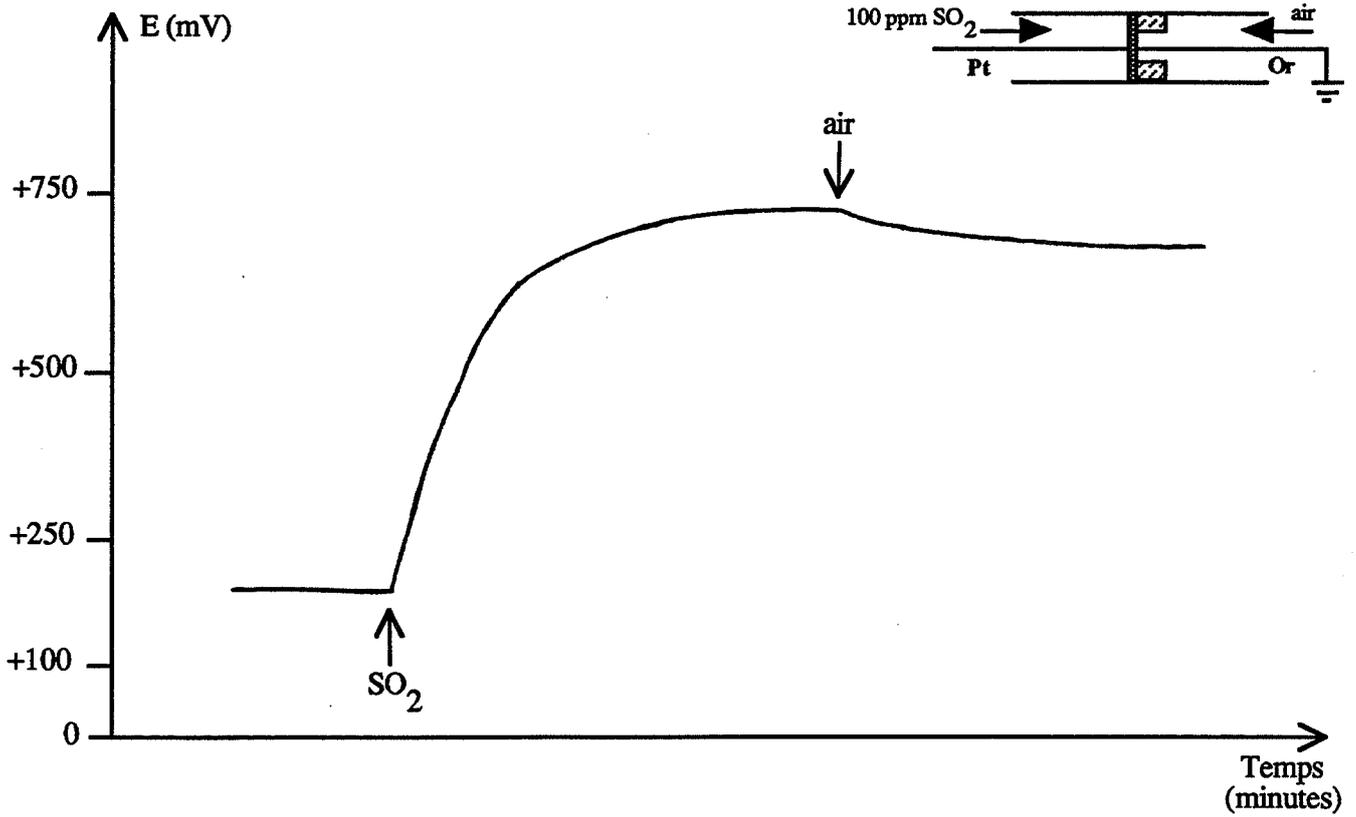
Après avoir mesuré la variation de potentiel de l'électrode située dans le compartiment 1, celui de mesure, l'autre électrode située dans le compartiment 2 étant reliée à la masse de l'enregistreur, l'échantillon est sorti de la cellule et placé à 600°C pendant 1 heure.

Cette dernière opération devrait permettre d'éliminer d'éventuelles molécules de dioxyde de soufre restées adsorbées à la surface de l'échantillon. L'échantillon "propre" est alors repositionné dans la cellule de telle sorte que l'on puisse procéder à la mesure de la variation du potentiel de l'autre électrode.

La figure V.3. indique la valeur du potentiel de l'électrode en or et en platine sous 100 ppm de dioxyde de soufre.

D'une manière générale, la différence de potentiel sous air est, en valeur absolue, relativement élevée 200 mV ; cette valeur avait déjà été observée dans le cas où les deux électrodes étaient sur la même face de la pastille. Le potentiel généralement pris par l'électrode en or sans dioxyde de soufre, V_{AuSO_2} est généralement compris entre +200 et +300 mV, le potentiel de l'électrode de platine V_{PtSO_2} est d'environ +700 mV.

Mesure du potentiel de l'électrode en platine sous 100 ppm de SO₂



Mesure du potentiel de l'électrode en or sous 100 ppm de SO₂

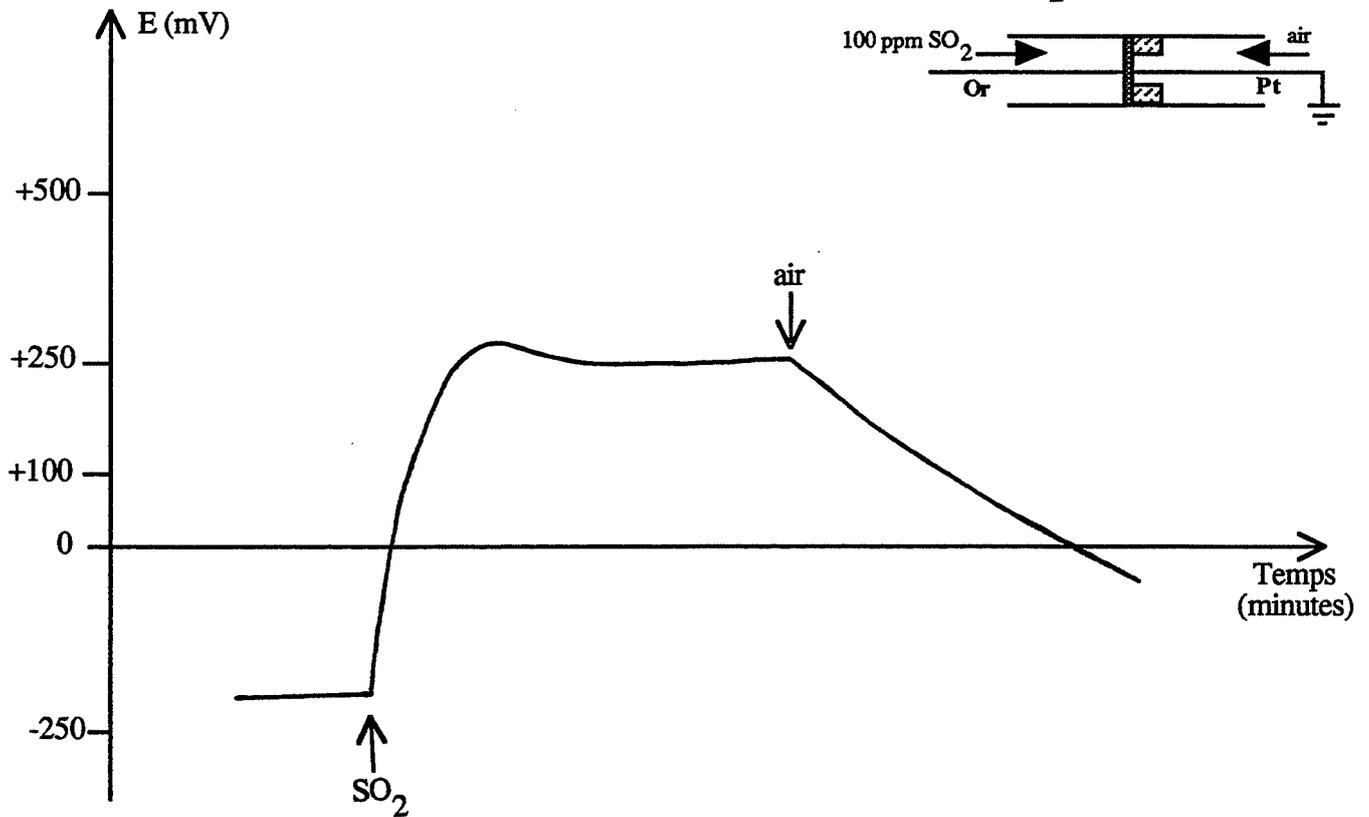


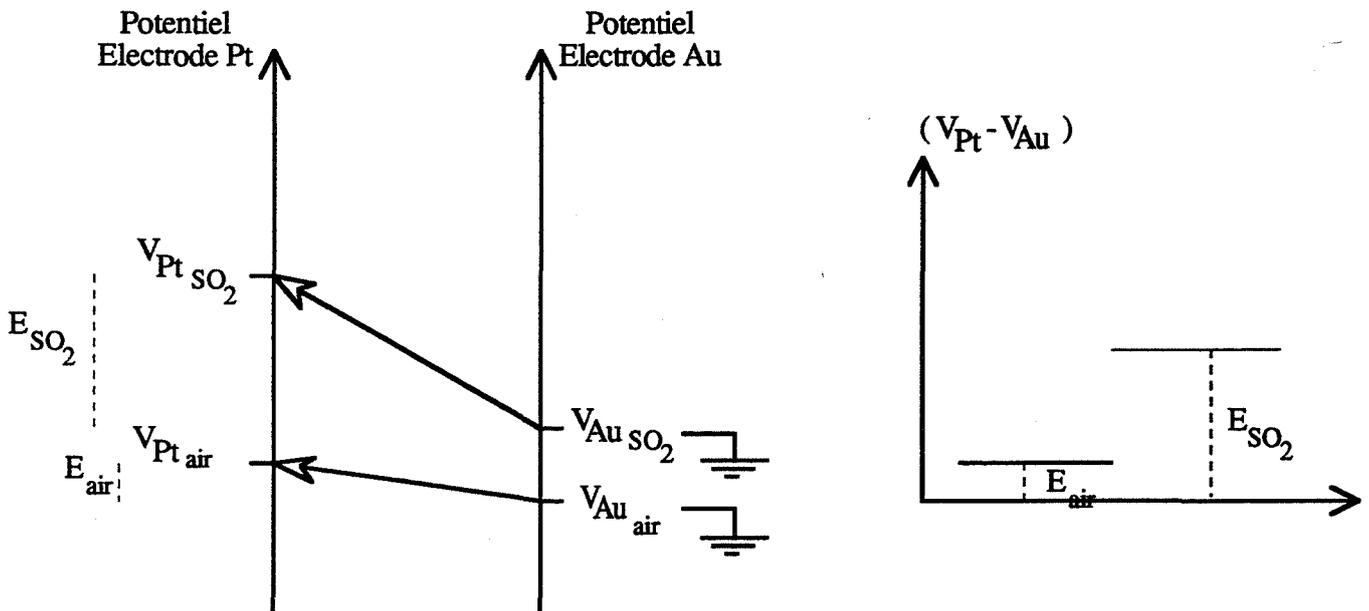
Fig. V-3 : Mesure du potentiel pris par chaque électrode à 250°C sous 100 ppm de dioxyde de soufre.

II.1.2. Confrontation des résultats

Nous allons vérifier si la variation de potentiel enregistrée lorsque les deux électrodes sont simultanément en contact avec le gaz est liée à la différence des potentiels mesurés précédemment sur chaque électrode.

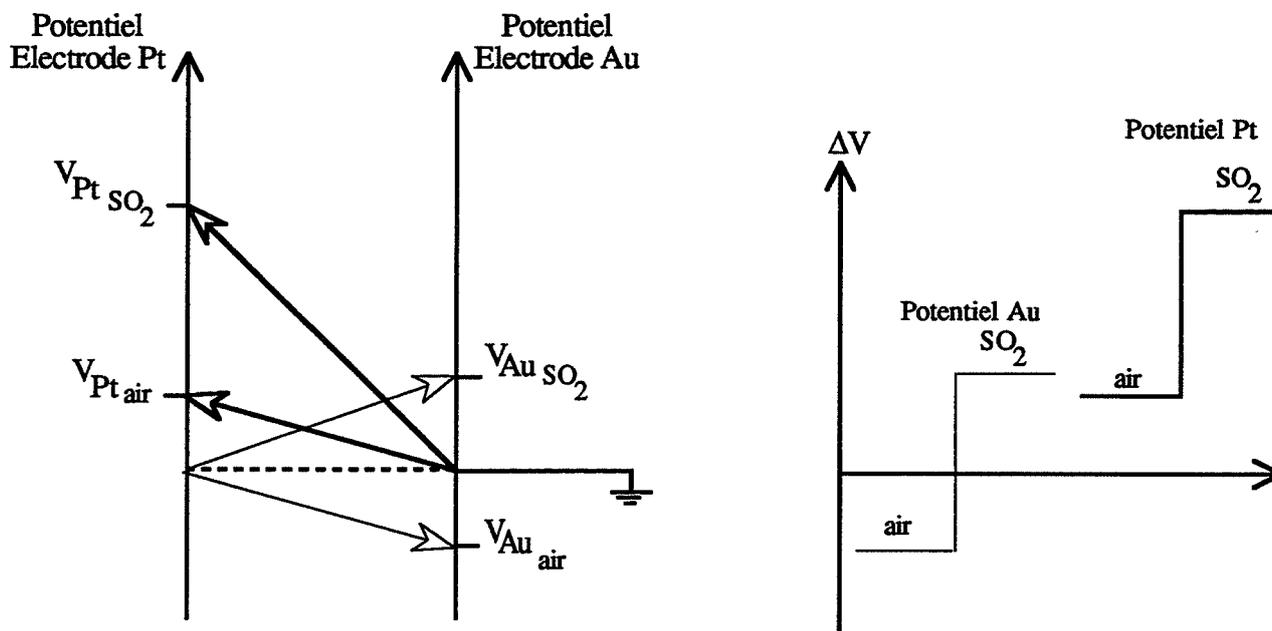
Mesure dans la cellule à un seul compartiment

La mesure réalisée habituellement peut être schématisée de la façon suivante, l'électrode en or étant reliée à la masse de l'enregistreur que l'échantillon soit sous gaz ou sous air :



$E_{gaz} = V_{PtSO_2} - V_{AuSO_2}$ a été évaluée entre +400 et +500 mV dans le cas où les électrodes sont réalisées à partir de pâte d'or et de couches minces déposées sur la même face de la pastille.

Mesure dans la cellule à deux compartiments



La mesure du potentiel pris par chaque électrode a montré que V_{PtSO_2} est d'environ +700 mV et que V_{AuSO_2} est compris entre +200 et +300 mV.

En définitive, nous constatons que la différence algébrique de ces deux potentiels pris séparément correspond à la différence de potentiel enregistrée. D'une manière générale, nous avons montré que le dioxyde de soufre est actif sur l'électrode en or et l'électrode en platine.

II.2. Mécanisme réactionnel

II.2.1. Description du processus réactionnel

Nous avons réfléchi sur un mécanisme réactionnel s'appuyant sur l'oxydation du monoxyde de carbone et du dioxyde de soufre avec l'oxygène de l'air et au contact du métal.

Pour cela, nous avons envisagé le processus réactionnel suivant qui met en jeu des sites s d'adsorption sur le métal et des sites σ d'adsorption sur l'électrolyte. La concentration en réactant (O_2 , CO , SO_2) est constante, le système étant ouvert. La figure V.4. représente un schéma du mécanisme réactionnel proposé.

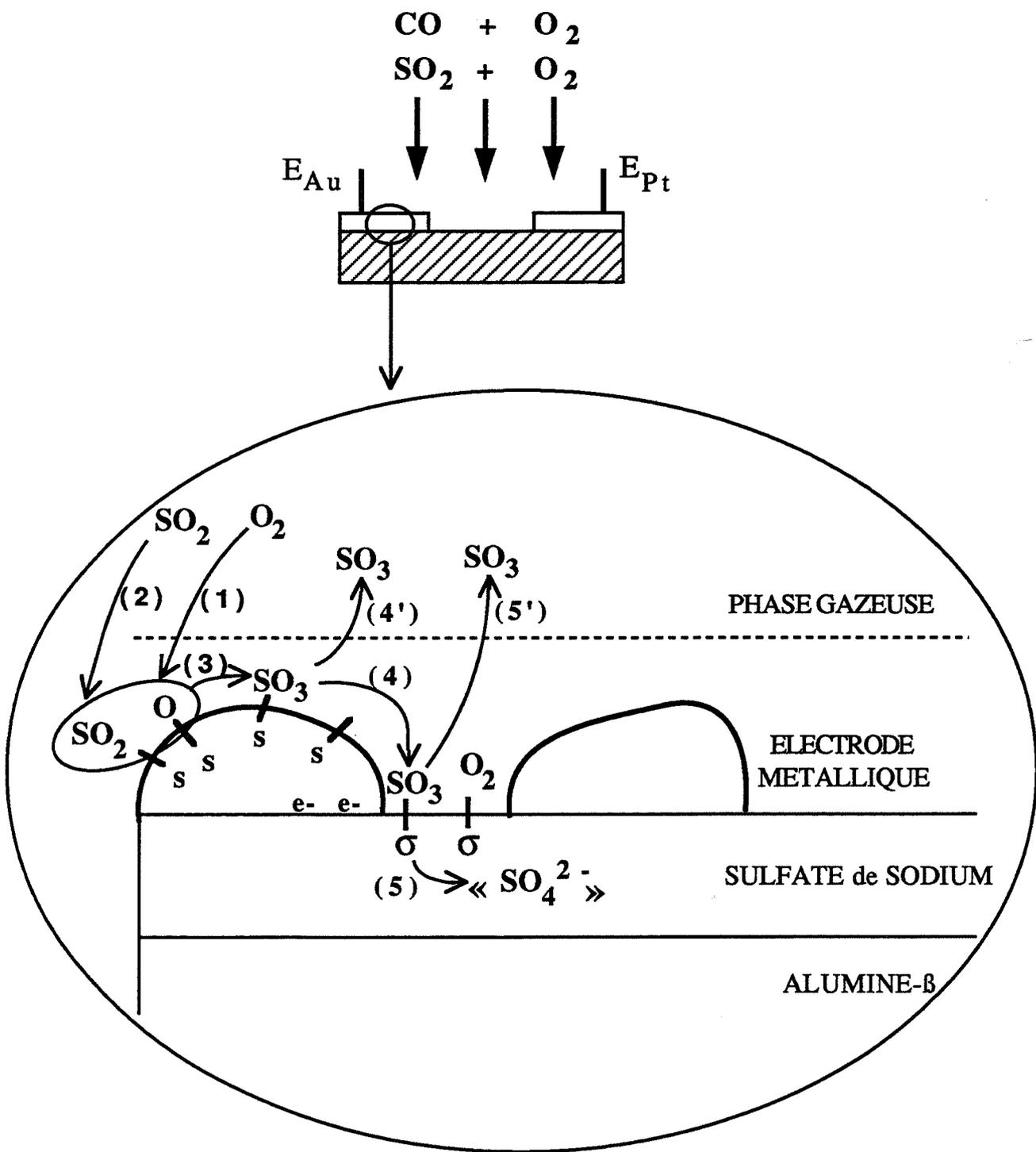
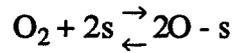
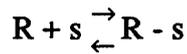


Fig.V-4 : Représentation schématique du processus réactionnel proposé.

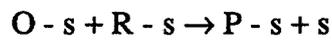
Etape 1 : Adsorption dissociative de l'oxygène gazeux sur un site s du métal



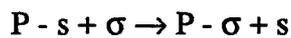
Etape 2 : Adsorption de la molécule CO ou SO₂ (notée R) sur un site s du métal



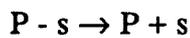
Etape 3 : Réaction d'oxydation à l'état adsorbé. P : produit d'oxydation (CO₂ ou SO₃)



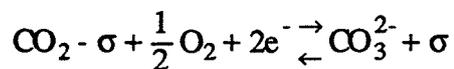
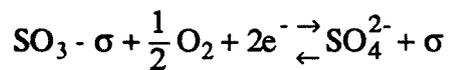
Etape 4 : Migration de "P - s" vers un site de l'électrolyte



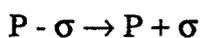
Etape 4' : Désorption du produit d'oxydation adsorbé sur le métal



Etape 5 : Réaction électrochimique impliquant "P - σ"



Etape 5' : Désorption de "P - σ"

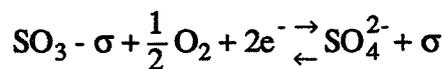


Les étapes (1), (2), (3) et (4') traduisent la formation et l'éventuelle désorption du produit d'oxydation de R avec l'oxygène gazeux.

La réaction (4) fait état d'une possible migration de l'espèce P adsorbée depuis le métal vers l'électrolyte solide.

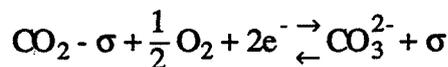
Seule la réaction (5) est une réaction électrochimique qui détermine le potentiel que l'on mesure. La réaction (5') traduit la désorption de l'espèce "P - σ" du sulfate de sodium.

Dans le cas du dioxyde de soufre, on se retrouve alors confronté à une pile classique élaborée à partir de sulfate de sodium et sensible à SO₃. La réaction s'écrit :



L'ion SO₄²⁻ apparaît comme un élément de structure intrinsèque de l'électrolyte solide, ce qui contribue à faire varier l'activité des ions sodium. Cela revient en somme à faire varier l'écart à la stoechiométrie du sulfate de sodium.

En ce qui concerne le monoxyde de carbone, il faut imaginer la formation d'un ion CO₃²⁻ grâce à la réaction :



L'ion CO₃²⁻ apparaît alors comme un élément de structure extrinsèque de l'électrolyte solide. Localisé à la surface, il contribue aux équilibres des différents éléments de structure du sulfate de sodium et par suite à l'activité des ions sodium.

Dans notre cas, il importe d'exprimer la concentration "P - σ" formée au voisinage de chaque électrode en fonction des pressions partielles des réactants et des constantes cinétiques que l'on supposera différentes sur les deux électrodes. Du point de vue catalytique et compte-tenu des résultats obtenus, on supposera que ces constantes cinétiques sont plus grandes sur le platine que sur l'or.

II.2.2. Expression de la variation de la force électromotrice ΔE en fonction des pressions partielles des gaz

II.2.2.1. Hypothèses de travail

Les hypothèses de travail sont les suivantes :

- Quelle que soit la nature du métal, on supposera qu'il n'existe qu'un seul type de sites d'adsorption, et que les réactions d'adsorption sont à l'équilibre.
- Les réactions inverses de (3), (4), (4'), (5') sont peu probables : leurs vitesses seront donc négligées.
- On considérera que le degré de recouvrement de l'espèce "P - σ " sur le sulfate est faible par conséquent la concentration en sites σ sera constante et égale à 1.
- Etant donné qu'il n'y a pas accumulation de l'espèce responsable du signal électrique (cf. Annexe I), la réaction électrochimique (5) sera supposée à l'équilibre.

II.2.2.2. Calculs

Notations :

$\theta_1, \theta_2, \theta_3$: degrés de recouvrement relatifs aux espèces respectives O - s, R - s, P - s.

K_1, K_2 : constantes d'équilibres des équilibres respectifs (1) et (2).

k_3, k_4, k_4', k_5' : constantes cinétiques des réactions respectives (3), (4), (4'), (5').

p_1, p_2 : pressions partielles respectivement de l'oxygène gazeux et du gaz à détecter (CO ou SO₂).

y : concentration de l'espèce "P - σ "

Pt, Au : indices relatifs à l'électrode de platine et à l'électrode d'or.

Expression de "P - σ " :

A l'état stationnaire, quelle que soit l'électrode, les concentrations en espèces "P - σ " et "P - s" sont constantes. Par conséquent :

$$\begin{cases} \frac{d "P - s"}{dt} = V_3 - V_4 - V_4' = 0 \\ \frac{d "P - \sigma"}{dt} = V_4 - V_5' = 0 \end{cases}$$

Ce qui équivaut à :

$$\begin{cases} k_3 \theta_1 \theta_2 - k_4 \theta_3 - k_4' \theta_3 = 0 \\ k_4 \theta_3 - k_5' y = 0 \end{cases}$$

On peut donc exprimer θ_3 et y :

$$\begin{cases} \theta_3 = \frac{k_3 \theta_1 \theta_2}{k_4 + k_4'} & \text{(I)} \\ y = \frac{k_4 \theta_3}{k_5'} & \text{(II)} \end{cases}$$

y s'exprime alors sous la forme :

$$y = \frac{k_4 k_3}{k_5' (k_4 + k_4')} \times \theta_1 \theta_2$$

Expression de ΔE en fonction des degrés de recouvrement :

Si on suppose que le potentiel E à chaque électrode suit une loi de Nernst en fonction de y , alors la variation de différence de potentiel $\Delta E = E_{Pt} - E_{Au}$ prend la forme suivante :

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{Pt} - E_{Au} \\ &= E_0 + \frac{RT}{nF} \ln y_{Pt} - E_0 - \frac{RT}{nF} \ln y_{Au} \end{aligned}$$

E_0 : potentiel standard du couple SO_3/SO_4^{2-} , CO_2/CO_3^{2-}

n : nombre d'électrons (2)

T : température ($600^\circ C = 873^\circ K$)

R : constante des gaz parfaits ($R = 1,98 \text{ cal.degrés}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

F : faraday ($23\,060,9 \text{ cal.V}^{-1}$).

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{y_{Pt}}{y_{Au}} \quad (\text{III})$$

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{k_{4R} k_{3R} k_{5'Au} (k_{4Au} + k_{4'Au}) \theta_{1R} \theta_{2R}}{k_{4Au} k_{3Au} k_{5'R} (k_{4R} + k_{4'R}) \theta_{1Au} \theta_{2Au}} \right)$$

Approximations :

- Etant donné que la réaction 5' concerne uniquement une réaction faisant intervenir le sulfate de sodium, il est peu probable que la constante cinétique $k_{5'}$ soit différente sur l'or et sur le platine : nous considérons donc :

$$k_{5'R} = k_{5'Au}$$

- La réaction (4) concerne la migration de l'espèce "P - s" vers un site σ du sulfate. Or, nous avons montré que dans le cas où deux fils d'or étaient incrustés, l'un seulement étant relié à un fil de platine inclus dans la chaîne électrochimique, les sensibilités au gaz et les temps de réponse n'étaient pas modifiés par rapport au cas où le platine était en contact avec l'alumine. Par conséquent, il semble raisonnable de considérer k_{4Pt} et k_{4Au} du même ordre de grandeur. Alors nous écrivons :

$$k_{4R} = k_{4Au}$$

Etant donné ces approximations, ΔE prend la forme :

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{k_{3R} (k_{4Au} + k_{4'Au})}{k_{3Au} (k_{4R} + k_{4'R})} \times \frac{\theta_{1R} \theta_{2R}}{\theta_{1Au} \theta_{2Au}} \right)$$

ΔE est, à un facteur près (RT/nF), la somme de deux termes :

$$\ln \left(\frac{k_{3R} (k_{4Au} + k_{4'Au})}{k_{3Au} (k_{4R} + k_{4'R})} \right) \quad \text{et} \quad \ln \left(\frac{\theta_{1R} \theta_{2R}}{\theta_{1Au} \theta_{2Au}} \right)$$

Le premier terme ne fait intervenir que des constantes cinétiques de réaction : il reflète principalement les qualités catalytiques des métaux utilisés pour les électrodes (k_{3Pt} et k_{3Au}).

Le second terme ne fait intervenir que des constantes de chimisorption.

Nous allons maintenant développer ce dernier terme.

Expression de ΔE en fonction des pressions partielles des gaz :

L'expression de l'équilibre des étapes d'adsorption (1) et (2) permet d'explicitier θ_1 et θ_2 en fonction des constantes d'équilibre K_1 , K_2 et des pressions partielles p_1 , p_2 et de θ_3 .

$$\left\{ \begin{array}{l} \sqrt{K_1} = \frac{\theta_1}{(1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3)\sqrt{p_1}} \\ K_2 = \frac{\theta_2}{(1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3)p_2} \end{array} \right. \Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} (1 + \sqrt{K_1}\sqrt{p_1})\theta_1 + \sqrt{K_1}\sqrt{p_1}\theta_2 = \sqrt{K_1}\sqrt{p_1}(1 - \theta_3) \\ K_2 p_2 \theta_1 + (1 + K_2 p_2)\theta_2 = K_2 p_2(1 - \theta_3) \end{array} \right.$$

Ceci équivaut à résoudre un système à deux équations, deux inconnues dont les solutions sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} \theta_1 = \frac{\sqrt{K_1}\sqrt{p_1}(1 - \theta_3)}{1 + \sqrt{K_1}\sqrt{p_1} + K_2 p_2} \\ \theta_2 = \frac{K_2 p_2(1 - \theta_3)}{1 + \sqrt{K_1}\sqrt{p_1} + K_2 p_2} \end{array} \right.$$

Dans ces conditions, l'expression (I) de θ_3 établie en début de paragraphe, s'écrit :

$$\theta_3 = \frac{k_3}{k_4 + k_4'} \frac{\sqrt{K_1} K_2 \sqrt{p_1} p_2 (1 - \theta_3)^2}{(1 + \sqrt{K_1}\sqrt{p_1} + K_2 p_2)^2}$$

Dans l'hypothèse où le degré de recouvrement de l'espèce "P - s" est faible, ce qui est cohérent avec le fait qu'il n'y a pas accumulation de cette espèce sur le métal, nous pouvons écrire : $1 - \theta_3 \approx 1$ et $(1 - \theta_3)^2 \approx 1 - 2\theta_3$. L'expression de θ_3 devient :

$$\theta_3 = \frac{k_3 \sqrt{K_1} K_2 \sqrt{p_1} p_2}{(2 k_3 \sqrt{K_1} K_2 \sqrt{p_1} p_2) + (k_4 + k_4') (1 + \sqrt{K_1} \sqrt{p_1} + K_2 p_2)^2}$$

Par conséquent, l'expression (II) de y devient :

$$y = \frac{k_4}{k_5'} \left(\frac{k_3 \sqrt{K_1} K_2 \sqrt{p_1} p_2}{(2 k_3 \sqrt{K_1} K_2 \sqrt{p_1} p_2) + (k_4 + k_4') (1 + \sqrt{K_1} \sqrt{p_1} + K_2 p_2)^2} \right)$$

Afin d'alléger par la suite les expressions, nous allons poser :

$$u = \frac{2 k_{3R}}{(k_{4R} + k_{4'R})} , \quad u' = \frac{2 k_{3Au}}{(k_{4Au} + k_{4'Au})}$$

$$A = \sqrt{K_{1R}} , \quad A' = \sqrt{K_{1Au}}$$

$$B = K_{2Pt} , \quad B' = K_{2Au}$$

Le terme $u = 2k_3 / (k_4 + k_4')$ est principalement le reflet de la valeur de la constante cinétique de la réaction d'oxydation : k_3 .

En effet, nous avons déjà vu que $k_{4Pt} = k_{4Au}$. De plus, au niveau de la désorption de "P - s" du métal, on peut envisager des réactions de désorption identiques : $k_{4'Au} = k_{4'Pt}$.

En tenant compte d'une part des approximations déjà énoncées concernant l'expression (III) de ΔE et d'autre part, du fait que la pression partielle des gaz est identique sur les deux électrodes, et après simplifications, cette dernière prend la forme suivante :

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{u_{AB}}{u'_{A'B'}} \times \left(\frac{u'_{A'B'} \sqrt{p_1} p_2 + (1 + A' \sqrt{p_1} + B' p_2)^2}{u_{AB} \sqrt{p_1} p_2 + (1 + A \sqrt{p_1} + B p_2)^2} \right) \right)$$

Cette fonction est complexe et son étude mathématique est très difficile, aussi, nous avons préféré réaliser une simulation numérique en donnant aux constantes A, B, u, A', B', u' des valeurs fictives dont les rapports $A/A', B/B', u/u'$ peuvent être un ordre de grandeur réel des rapports des constantes thermodynamiques et cinétiques.

II.2.3. Simulation numérique

II.2.3.1. Choix des constantes

Les qualités catalytiques du platine étant supérieures à celles de l'or, nous avons supposé que les constantes thermodynamiques A et B étaient plus grandes que celles sur l'or A' et B'. Le platine est en effet connu pour dissocier plus facilement la molécule d'oxygène, ce qui contribue à accroître sa capacité catalytique. On peut aussi penser qu'il possède une affinité particulière pour les molécules de gaz (CO et SO₂).

Nous rappellerons que la constante cinétique k₃ est également plus grande sur le platine que sur l'or.

Par conséquent, nous respecterons les conditions suivantes sur les constantes :

$$\begin{aligned} A' &\ll A \\ B' &\ll B \\ u' &\ll u \end{aligned}$$

Nous avons choisi de fixer A, A', u et u' et de faire varier les valeurs des constantes B et B' en gardant le rapport B/B' constant :

$$\begin{aligned} - & A' = 1 \quad , \quad A = 1000 \quad , \quad u' = 1 \quad , \quad u = 10 \\ - & \left\{ \begin{array}{l} B' = 10 \\ B = 1000 \end{array} \right. \quad , \quad \left\{ \begin{array}{l} B' = 50 \\ B = 5000 \end{array} \right. \quad , \quad \left\{ \begin{array}{l} B' = 25 \\ B = 2500 \end{array} \right. \end{aligned}$$

II.2.3.2. Expression de ΔE en mV

A 600°C (873°K), en considérant que deux électrons sont concernés par la réaction électrochimique (5), le terme RT/nF vaut :

$$\begin{array}{ccc} \text{(cal.degrés}^{-1}\text{.mol}^{-1}) & & \text{(degrés K)} \\ \downarrow & & \downarrow \\ \frac{1,98 \times 873}{2 \times 23060,9} & \text{soit } 37 \text{ mV} & \\ \uparrow & & \\ \text{(cal.V}^{-1}) & & \end{array}$$

Ainsi ΔE s'exprime en millivolts de la façon suivante :

$$\Delta E = 37 \left(\ln \frac{u AB}{u' A' B'} + \ln \left(\frac{u' A' B' p_2 \sqrt{p_1} + (1 + A' \sqrt{p_1} + B' p_2)^2}{u AB p_2 \sqrt{p_1} + (1 + A \sqrt{p_1} + B p_2)^2} \right) \right)$$

II.2.3.3. Courbes de simulation

Deux types de courbe de simulation sont tracées :

- $\Delta E = f(P_1)$ à P_2 constante.

Le domaine de pression partielle d'oxygène exploré s'étend de 0 à 200 000 ppm (soit 20 %).

La pression partielle de gaz est fixée à 300 ppm (figure V.5a.).

- $\Delta E = f(P_2)$ à P_1 constante.

Le domaine de pression partielle de gaz exploré s'étend de 0 à 1000 ppm.

La pression partielle d'oxygène est fixée à 200 000 ppm (figure V.5b.).

Nous avons également choisi d'indiquer sur ces deux courbes, les valeurs expérimentales obtenues avec le monoxyde de carbone. Les réponses au dioxyde de soufre n'étant plus stables au-dessus de 200 ppm, il nous était difficile de les utiliser dans le cadre de cette simulation.

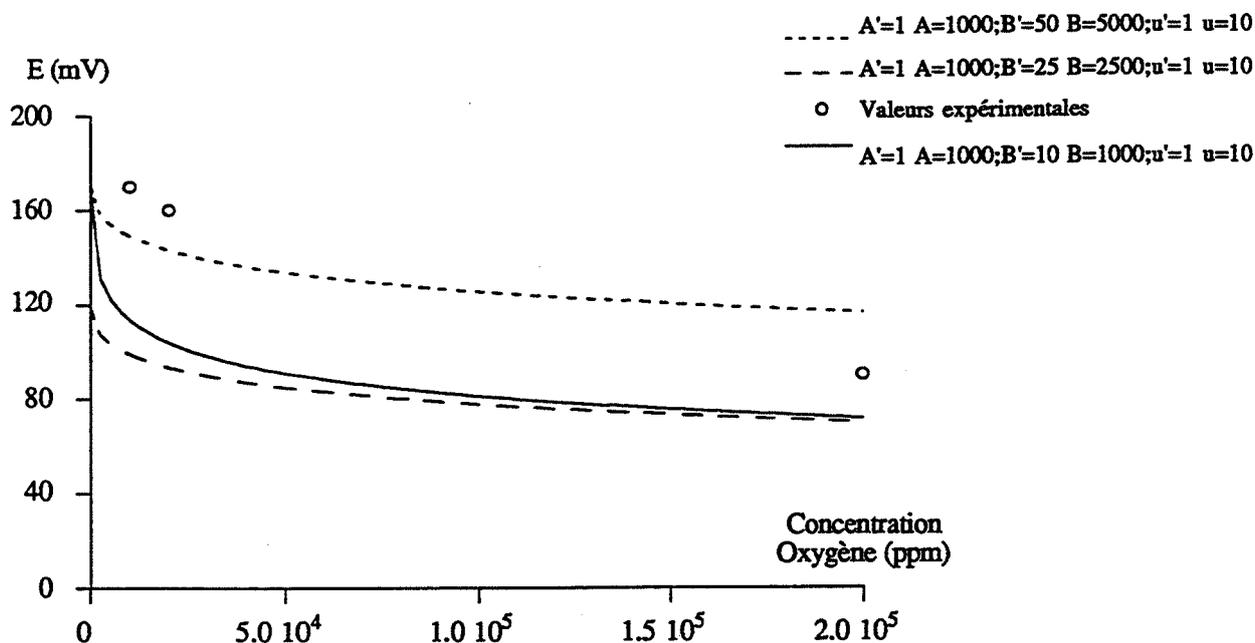


Fig. V-5a : Courbe de simulation ΔE à 600°C en fonction de la pression partielle d'oxygène pour une pression partielle de monoxyde de carbone fixée à 300 ppm.

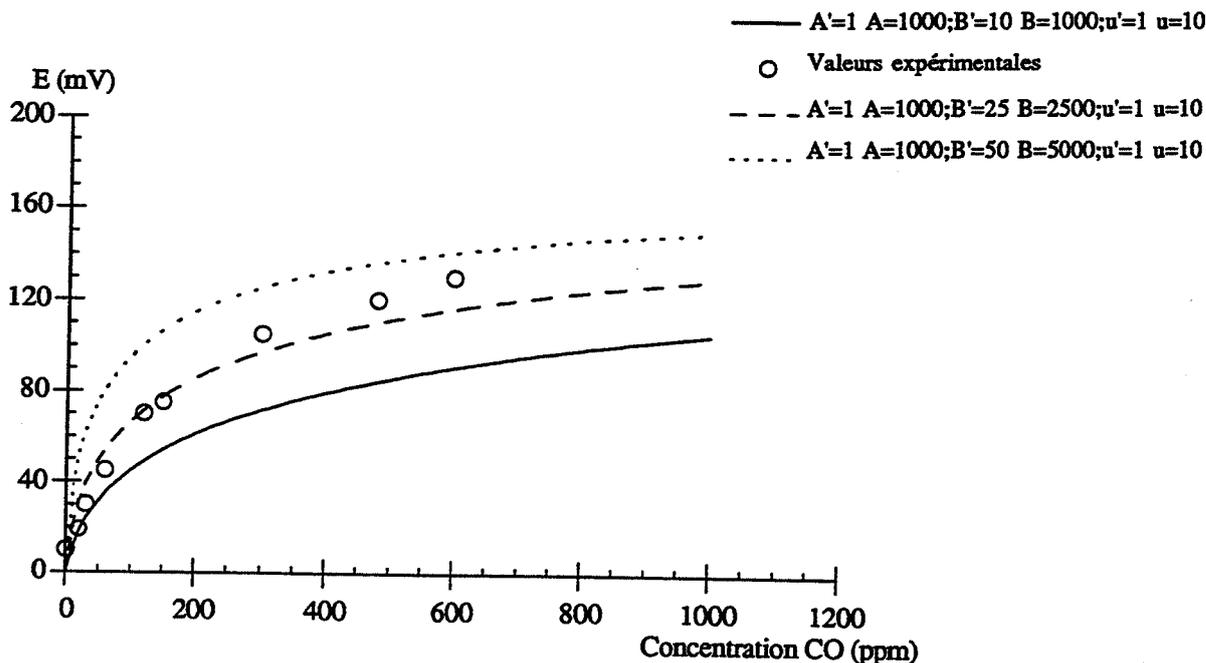


Fig. V-5b : Courbe de simulation ΔE à 600°C en fonction de la pression partielle de monoxyde de carbone pour une pression partielle d'oxygène fixée à 200000 ppm.

Nous constatons que les valeurs choisies pour les constantes traduisent bien le fait qu'expérimentalement, ΔE augmente avec la pression partielle de gaz et diminue avec la pression partielle d'oxygène.

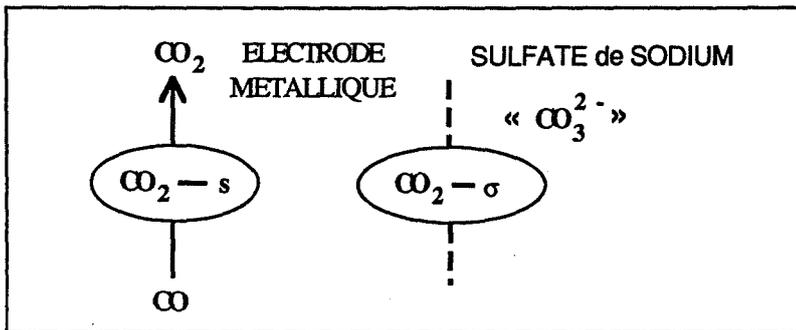
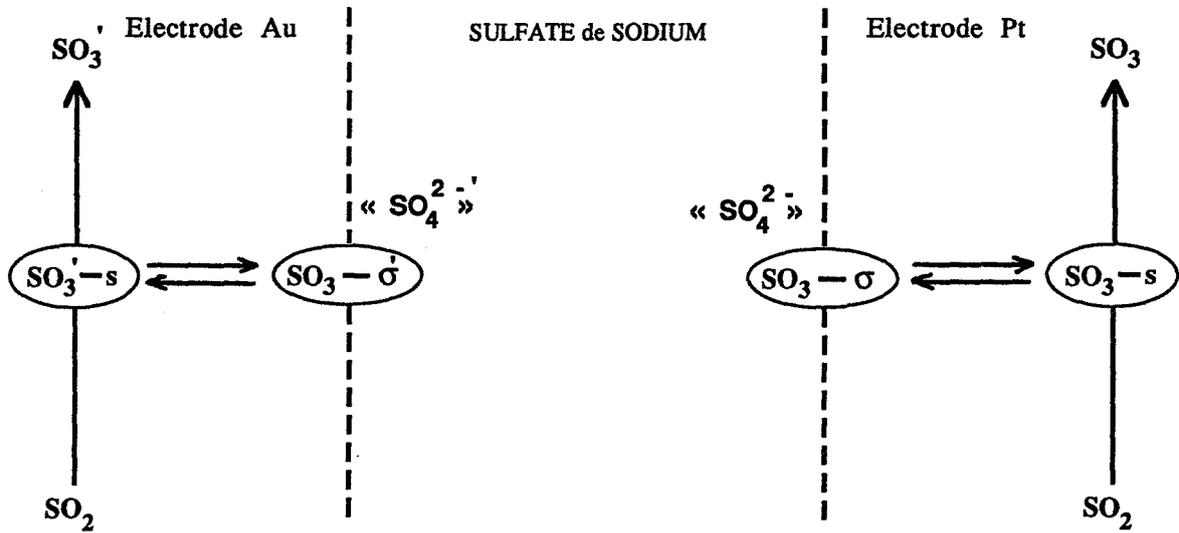
Les courbes $\Delta E = f(P_2)$ encadrent les valeurs expérimentales, et il existe une bonne corrélation entre ces dernières et la courbe de simulation 2. ($B' = 25$, $B = 2500$).

Cependant, en ce qui concerne la simulation en fonction de la pression d'oxygène, le cas $B' = 25$ et $B = 2500$ est moins bien vérifié. Il faut tout de même rester prudent en ce qui concerne les valeurs expérimentales ΔE en fonction de la pression d'oxygène car elles sont obtenues par dilution d'air par de l'azote, ce qui constitue une importante source d'erreurs dans nos conditions expérimentales.

II.2.4. Conclusion

Cette simulation numérique nous a permis de montrer qu'il existait des valeurs de constantes thermodynamiques et cinétiques, non dénuées de sens physique, qui pouvaient reproduire les valeurs expérimentales obtenues au cours de notre étude. Ceci prouve que le modèle cinétique que nous avons construit est tout à fait plausible.

Le schéma ci-dessous résume les grandes lignes de notre modèle.



CONCLUSION

Au cours de ce travail nous avons montré que l'interaction d'un mélange d'alumine-Bêta et d'alumine-Bêta" avec le dioxyde de soufre se traduit par trois phénomènes tout à fait distincts.

Le premier, irréversible, est représentatif d'une réaction de l'alumine- β/β'' . Elle conduit à la formation d'une couche de sulfate de sodium, et elle constitue ainsi un traitement chimique du matériau.

Les deux autres phénomènes se déroulent en présence d'un élément catalytique tel que le platine, et sont parfaitement réversibles. Le plus lent est le reflet de la formation d'un composé que nous avons mis en évidence par des analyses de thermogravimétrie et de thermodésorption, mais que nous n'avons pas pu identifier de façon formelle. Le plus rapide est responsable du signal électrique.

En ce qui concerne l'interaction entre l'alumine- β/β'' et le monoxyde de carbone, seul le phénomène rapide et réversible est observé. Il se déroule uniquement en présence de platine et engendre le signal électrique.

Lors de cette étude, il est apparu très clairement que l'alumine- β/β'' utilisée sans traitement préalable donne des résultats médiocres sur le plan de la stabilité et de la sensibilité au dioxyde de soufre et au monoxyde de carbone.

Le traitement chimique du matériau par le dioxyde de soufre améliore les performances électriques du dispositif. Ainsi la stabilité sous air devient tout à fait remarquable et la sensibilité au monoxyde de carbone, par exemple, est multipliée par deux. Cette amélioration est due à la présence de sulfate de sodium.

Cela est confirmé lors de l'exploitation d'un dispositif élaboré uniquement à partir de sulfate de sodium. Il présente en effet les mêmes qualités de détection que l'alumine- β/β'' traitée. Nous avons cependant montré que la substitution de l'alumine- β/β'' par le sulfate de sodium était impossible en raison des dégradations mécaniques qu'il subissait lors de son utilisation en cycles de température.

Notre dispositif élaboré à partir d'alumine- β/β'' traitée au dioxyde de soufre bénéficie d'une part des qualités de détection du sulfate de sodium et d'autre part de la bonne tenue mécanique de l'alumine- β/β'' . Le sulfate de sodium supporté par l'alumine- β/β'' apparait alors comme l'électrolyte fonctionnel de notre dispositif.

C'est sur cette base que nous avons proposé un mécanisme réactionnel qui tient compte du fait que l'oxydation du dioxyde de soufre ou du monoxyde de carbone peut se réaliser directement au contact de l'or et au contact du platine avec l'oxygène gazeux.

En milieu ouvert l'hypothèse d'un état stationnaire permet d'évaluer des concentrations en espèces intermédiaires différentes sur les deux métaux qui ne se distinguent uniquement que par des pouvoirs catalytiques différents. C'est une de ces espèces intermédiaires qui est concernée lors de la réaction d'oxydo-réduction avec le sulfate de sodium, cette réaction permettant de fixer le potentiel de l'électrode.

Nous avons ainsi montré que la différence de concentration de ces espèces intermédiaires pouvait induire une force électromotrice dont les variations sont compatibles avec les lois de pression observées en fonction de l'oxygène et en fonction du gaz réducteur.

Lors de cette étude nous nous sommes volontairement limités à l'étude de gaz réducteurs, nous avons alors constaté une polarité positive sur l'électrode de platine.

Quelques essais préliminaires ont permis de montrer que des gaz oxydants comme les oxydes d'azote pouvaient être actifs. Pour des températures inférieures à 450°C ils se caractérisent alors par une polarité négative du platine.

Ceci constitue un résultat intéressant à partir duquel on pourrait concevoir des dispositifs multicapteurs capables de détecter sélectivement le monoxyde de carbone et les oxydes d'azote.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) I. Guillemin : "Etude de la réactivité d'alumines de transition (Bêta-Bêta") vis-à-vis du dioxyde de soufre. Application aux capteurs"
Diplôme d'Etudes Approfondies, Saint-Etienne, 1982
- (2) Rekas :
Compte-rendu et résultats expérimentaux, 1983
- (3) D. Parrat : "Etude d'un capteur à base d'alumine-Bêta pour la détection sélective du dioxyde de soufre"
Stage I.U.T., 1984
- (4) B. Robert : "Etude des mécanismes de l'adsorption du dioxyde de soufre sur l'alumine-Bêta en vue de la réalisation d'un capteur de gaz sélectif"
Stage I.U.T., 1988
- (5) G. Colluci : "Sintesi alternative di Bêta-allumina per la preparazione di sensori per gas"
Tesi di Laurea, Politecnico di Torino, 1988
- (6) W.L. Bragg, C. Gottfried, J. West :
Z. Kristallogr., 77 (1931), 255-261
- (7) C.A. Beevers, M.A. Ross : "The crystal structure of Bêta-alumina $\text{NaO}_2 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ "
Z. Kristallogr., 97 (1937), 59-66
- (8) J.T. Kummer, N. Weber :
Proc. Ann. Power Sources Conf., 21, 37 (1967)
- (9) Y.F.Y. Yao, J.T. Kummer : "Ion exchange properties of and rates of ionic diffusion in Bêta-alumina"
J. Inorg. Nucl. Chem., 29 (1967), 2453-2475
- (10) C.R. Peters, M. Bettmann : "Refinement of structure of sodium Bêta-alumina"
Acta Cryst., B27 (1971), 1826-1834
- (11) W.I. Roth, F. Reidinger, S. La Placa in "Superionic conductors" edited by G.D. Mahan and W.L. Roth
(Plenum Press, New-York, 1976)

- (12) J.H. Kennedy :
Solid Electrolytes, Springer, Berlin, (1977), 105-141
- (13) G. Yamaguchi, K. Suzuki :
Bull. Chem. Soc. Japan, 41 (1968), 93-99
- (14) R.C. De Vries, W.L. Roth : "Critical evaluation of the literature data on Bêta-alumina and related phases : I. Phase equilibria and characterization of Bêta-alumina phases"
J. Am. Ceram. Soc., 52, 7 (1969), 364-369
- (15) R. Stevens, J.O.P. Binner : "Review structure, properties and production of Bêta-alumina"
J. Mat. Science, 19 (1984), 695-715
- (16) M. Gauthier, A. Chamberland : "Solid-state detectors for the potentiometric determination of gaseous oxides, I. Measurement in air"
J. Electrochem. Soc., 124, 10 (1977), 1579-1583
- (17) M. Gauthier, A. Chamberland, A. Bélanger, M. Poirier : "Solid-state detectors for the potentiometric determination of gaseous oxides, II. Measurements in oxygen-variable gases in the SO₂, SO₃, O₂, Pt/SO₄²⁻ system"
J. Electrochem. Soc., 124, 10 (1977), 1584-1587
- (18) K.T. Jacobs, D.B. Pao : "A solid-state probe for SO₂/SO₃ based on Na₂SO₄, I. Electrolyte"
J. Electrochem. Soc., 126, 11 (1979), 1842-1847
- (19) T. Maruyama, Y. Saito, Y. Matsumoto, Y. Yano : "Potentiometric sensor for sulfine oxides using Nasicon as a solid electrolyte"
Solid State Ionics, 17 (1985), 281-286
- (20) M. Gauthier, R. Bellemare, A. Bélanger : "Progress in the development of solid-state sulfate detectors for sulfine oxides"
J. Electrochem. Soc., 128, 2 (1981), 371-378
- (21) M. Itoh, E. Sugimoto, Z. Kozuka : "Solid reference electrode of SO₂-sensor using Bêta-alumina solid electrolyte"
Transactions of the Japan Institute of Metals, 25, 7 (1974), 504-510
- (22) M. Itoh, Z. Kozuka : "SO_x (x = 2.3) sensor using Ag⁺-Bêta-alumina solid electrolyte"
J. Electrochem. Soc., 133, 7 (1986), 1512-1517

- (23) Q. Liu, W.L. Worrell : "Development of solid-state electrochemical sensors for high-temperature applications"
Solid State Ionics, 28, 30 (1988), 1668-1672
- (24) G. Hötzel, W. Weppner : "Application of fast ionic conductors in solid-state galvanic cells for gas sensors"
Solid State Ionics, 18, 19 (1986), 1223-1227
- (25) G. Hötzel, W. Weppner : "Potentiometric gas sensors based on fast solid electrolytes"
Proceeding of the 2nd international meeting on chemical sensors, Bordeaux, 1986, 285-288
- (26) T. Maruyama, S. Sasako, Y. Saito : "Potentiometric gas sensor for carbon dioxide using solid electrolytes"
Solid State Ionics, 23 (1987), 107-112
- (27) J. Lui, W. Weppner : "Potentiometric CO₂ gas sensor based on Na-Bêta/Bêta"-alumina solid electrolytes at 450°C"
Eur. J. Solid State Inorg. Chem., t. 28 (1991), 1151-1160
- (28) H. Okamoto, G. Kawamura, T. Kudo : "Interpretation of the electromotive-forces of solid electrolyte concentration cells during carbon monoxide oxidation on platinum"
J. of Catalysis, 82 (1983), 322-331
- (29) H. Okamoto, G. Kawamura, T. Kudo : "Electromotive-forces studies of carbon monoxide oxidation on platinum"
J. of Catalysis, 83 (1983), 332-340
- (30) D.E. Williams, P. Mc Geehin, B.C. Tofield : "Solid electrolyte mixed potential phenomena"
Solid State Chemistry, 1982,
Proceedings of the second european conference, Veldhoven, The Netherlands, 7-9 june 1982
- (31) D.E. Williams
U.K. Patent specification, (1983), 2119933
- (32) J. Fouletier, P. Fabry, M. Kleitz
"Electrochemical semipermeability and the electrode microsystem in solid oxide electrolyte cells"
J. Electrochem. Soc., 123, 2, (1976), 204-213

- (33) E.J.L. Schauler, M. Kleitz
 "Electrocatalysis and inductive effects at the gas, Pt/stabilized zirconia interface"
 J. Electrochem. Soc., 134, 5, (1987), 1045-1050
- (34) M. Kleitz, E. Siebert : "Electrode reactions in potentiometric gas sensor"
 Chemical Sensor Technology, Vol. 2, Kodansha LTD, 1989, p. 151-171
- (35) C.M. Mari, M. Beghi, S. Pizzini, J. Faltenier : "Electrochemical solid-state sensor for SO₂ determination in air"
 Sensors and Actuators, B2 (1990), 51-55
- (36) G. Flor, A. Marini, V. Massarotti : "Reactivity of Bêta-alumina with water"
 Solid State Ionics, 2 (1981), 195-204
- (37) S.N. Heavens : "Surface layers in polycrystalline sodium Bêta-alumina"
 J. Mat. Science, 17 (1982), 965-969
- (38) A.G. Elliot, R.A. Huggins : "Phases in the system NaAlO₂-Al₂O₃"
 J. Am. Ceram. Soc., 58, 11 (1975), 497-500
- (39) P. Pascal : "Nouveau traité de chimie minérale", Tome 6 (1961), 601-603
- (40) B. Dunn : "Effect of air exposure on the resistivity of sodium-Bêta and Bêta"-aluminas"
 J. Am. Ceram. Soc., 64, 3 (1981), 125-128
- (41) A. Marini, G. Flor, V. Massarotti : "Hydration and carbonation of Bêta-alumina powders"
 J. Electrochem. Soc., 132, 6 (1985), 1250-1254
- (42) J.B. Bates, D. Dohy, R.L. Anderson : "Reaction of polycrystalline Na-Bêta"-alumina with CO₂ and H₂O and the formation of hydroxyl groups"
 J. Mat. Science, 20 (1985), 3219-3229
- (43) M. Itoh, Z. Kozuka : "Reaction of Bêta-alumina solid electrolyte with SO_x (2,3) gas"
 Transactions of the Japan Institute of Metals, 26, 1 (1985), 17-25
- (44) M. Itoh, K. Kimura, Z. Kozuka : "Measurement of Na₂O activity in Bêta-alumina by EMF method"
 Transactions of the Japan Institute of Metals, 26, 5 (1985), 353-361
- (45) C.C. Chang : "Infrared studies of SO₂ on Gamma-alumina"
 J. of Catalysis, 53 (1978), 374-385

- (46) H. Saussey, A. Vallet, J.C. Lavalley : "Comparative study of alumina sulfation from H₂S and SO₂ oxidation"
Materials Chemistry and Physics, 9 (1983), 457-466
- (47) R. Lalauze, C. Pijolat, E. Fascetta, L. Montanaro : "Capteur potentiométrique au dioxyde de soufre et au monoxyde de carbone à partir d'une technologie couche épaisse"
Contrat Région Rhône-Alpes, n° A.U.G. 91.32, Rapport Final (Mars 1993)
- (48) N. Yamamoto, S. Tonomura, T. Matsuoka, H. Tsubomura
"A study on a palladium-titanium oxide schottky diode as a detector for gaseous components"
Surface Science, 92, (1980), 400-406
- (49) I. Lundström
"Hydrogen sensitive MOS-structures. Part 1: principles and applications"
Sensors and Actuators, 1, (1983), 403-426
- (50) J.F. Mc Aleer, P.T. Moseley, P. Bourke, J.O.W. Norris, R. Stephan
"Tin dioxide gas sensors: use of the Seebeck effect"
Sensors and Actuators, 8 (1985), 251-257
- (51) J. Besson
"Précis de thermodynamique et cinétique électrochimiques"
Edition Ellipses, (1984)

ANNEXE I

EFFET DE CHARGES DU A LA POLARISABILITE DES MOLECULES

Certaines molécules comme le dioxyde de soufre ou le monoxyde de carbone possèdent un moment dipolaire permanent μ non nul : il est de 1,63 Debye pour la molécule SO_2 et de 0,112 Debye pour la molécule CO . Un simple phénomène d'adsorption de ces molécules sur une électrode métallique peut contribuer à faire varier la charge de cet élément.

Le dispositif est alors considéré comme un condensateur de capacité C où l'électrolyte solide ne joue qu'un rôle de diélectrique.

L'électrode métallique constitue le siège de la réaction, et la constante d'équilibre d'adsorption est différente sur l'or et sur le platine.

Ceci implique donc une différence de charges ΔQ sur les deux électrodes et par suite une différence de potentiel ΔV :

$$\Delta V = \frac{\Delta Q}{C}$$

La différence de charges ΔQ est reliée à la différence de degrés de recouvrement entre l'électrode de platine θ_{Pt} et l'électrode d'or θ_{Au} , et dans l'hypothèse de Langmuir :

$$\Delta Q = \alpha (\theta_{\text{Pt}} - \theta_{\text{Au}}) = \frac{K_{\text{Pt}} P_{\text{G}}}{1 + K_{\text{Pt}} P_{\text{G}}} - \frac{K_{\text{Au}} P_{\text{G}}}{1 + K_{\text{Au}} P_{\text{G}}}$$

avec : P_{G} : pression partielle du gaz (SO_2 ou CO)

K_{Pt} et K_{Au} : constantes d'équilibre d'adsorption, respectivement sur le platine et sur l'or

α : constante de proportionnalité.

Ceci montre que ΔV est une fonction de la pression partielle du gaz, ce qui serait conforme à nos observations.

I. Evaluation des phénomènes à partir de la géométrie des électrodes

ΔV dépend de la valeur de la capacité C du condensateur et par suite de la géométrie des électrodes.

Nous avons volontairement cherché à minimiser la surface de l'électrode métallique en contact avec le gaz et avec le diélectrique. Pour cela, nous avons utilisé des fils d'or et de platine de longueur 15 mm et de diamètre 0,1 mm directement placés dans l'électrolyte solide au moment de la mise en forme.

Les variations de force électromotrice alors enregistrées à 600°C sous 100 ppm de dioxyde de soufre ou 300 ppm de monoxyde de carbone sont d'allure et de sensibilité identiques à celles obtenues à partir de couches minces : la figure A.I.1. indique ces diverses variations. Ce résultat ne permet pas de vérifier les conditions précédentes.

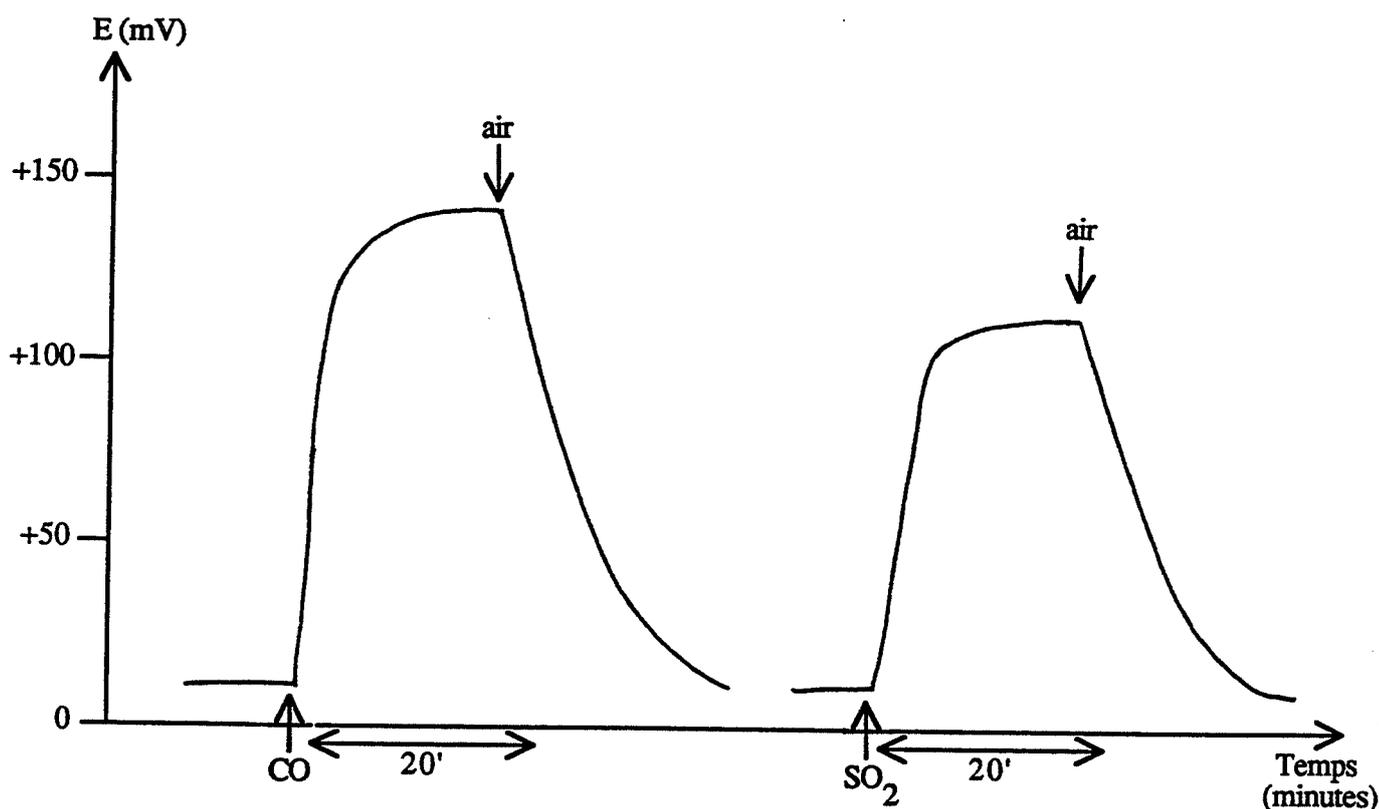


Fig.AI-1: Mesure, à partir d'un fil d'or et d'un fil de platine incrustés dans la pastille, de la variation de force électromotrice à l'action de 100 ppm de dioxyde de soufre et de 300 ppm de monoxyde de carbone à 600°C.

II. Evaluation des phénomènes à partir de la nature du gaz

Compte-tenu des valeurs fort différentes du moment dipolaire pour la molécule de SO₂ et la molécule CO, nous pourrions nous attendre à avoir des sensibilités différentes pour ces deux gaz à la même concentration. En effet, ΔV peut s'exprimer sous la forme :

$$\Delta V = \frac{\mu N}{\epsilon \epsilon_0}$$

N : nombre de molécules adsorbées

ϵ_0 : permittivité du vide

ϵ : permittivité du matériau

On peut également écrire ΔV en fonction du degré de recouvrement θ :

$$\Delta V = c \frac{\mu \theta}{\epsilon \epsilon_0} \quad (c : \text{constante})$$

Expérimentalement, nous trouvons des sensibilités identiques pour des concentrations de dioxyde de soufre et de monoxyde de carbone identiques ($\Delta E = 100$ mV pour 100 ppm de dioxyde de soufre et pour 300 ppm de monoxyde de carbone). L'hypothèse de simple polarisation n'est donc pas vérifiée.

III. Evaluation des phénomènes à partir des quantités fixées

Nous avons cherché à mettre en évidence une différence dans le degré de recouvrement sur l'or et sur le platine. Pour cela, à partir d'une même pastille présentant une couche mince de platine et une couche mince d'or, nous avons préparé trois types d'échantillons chacun représentatif d'une zone particulière de la pastille. Ces échantillons déjà présentés dans le Chapitre IV, paragraphe II.1.2.1., sont désignés de la façon suivante : zone or, zone Bêta, zone platine. A tour de rôle, ils sont placés dans le réacteur de la cellule de mesure et subissent alors une exposition de 30 minutes soit à 300 ppm de monoxyde de carbone, soit à 100 ppm de dioxyde de soufre.

Un bref passage sous air de 3 minutes permet l'évacuation des gaz de la cellule, l'échantillon subit alors une trempe de 600°C à la température ambiante. Cette dernière opération devrait permettre de "geler" les éventuelles espèces gazeuses adsorbées à la surface de l'échantillon et responsables de la variation de force électromotrice. Dans la demi-heure suivante, il est analysé en thermodésorption dans les conditions habituelles.

Nous nous sommes intéressés aux rapports m/e égaux à 28, 32, 44 et 48 représentatifs des espèces gazeuses CO, O₂, CO₂ et SO₂.

Dans un premier temps, il nous est apparu important d'évaluer l'influence sur des échantillons d'alumine-Bêta non traitée et traitée d'un simple séjour dans la cellule de mesure.

III.1. Evaluation des effets de la pollution de la cellule de mesure par le dioxyde de soufre

Le réacteur que constitue la cellule de mesure est également utilisé pour effectuer le traitement au dioxyde de soufre. Bien qu'il soit régulièrement nettoyé en particulier avant chaque série d'expériences, il est fort probable qu'il existe une pollution résiduelle dans l'enceinte de mesure.

Afin de mesurer les éventuelles conséquences de cette pollution, nous avons procédé à une analyse en thermodésorption de différents échantillons dont les histoires respectives sont récapitulées dans le tableau suivant :

	Séjour dans la cellule de mesure
Alumine-Bêta consolidée à 1050°C non traitée	NON
	OUI, 2 h sous air synthétique à 600°C
Alumine-Bêta consolidée à 1050°C traitée	NON

Nous avons reporté sur la figure A.I.2. les spectres de l'élément 48 relatifs à ces divers échantillons. Nous avons également indiqué par une flèche le niveau de cet élément lorsqu'aucun échantillon n'est présent dans le réacteur de la thermodésorption, ceci correspondant en fait au bruit de fond.

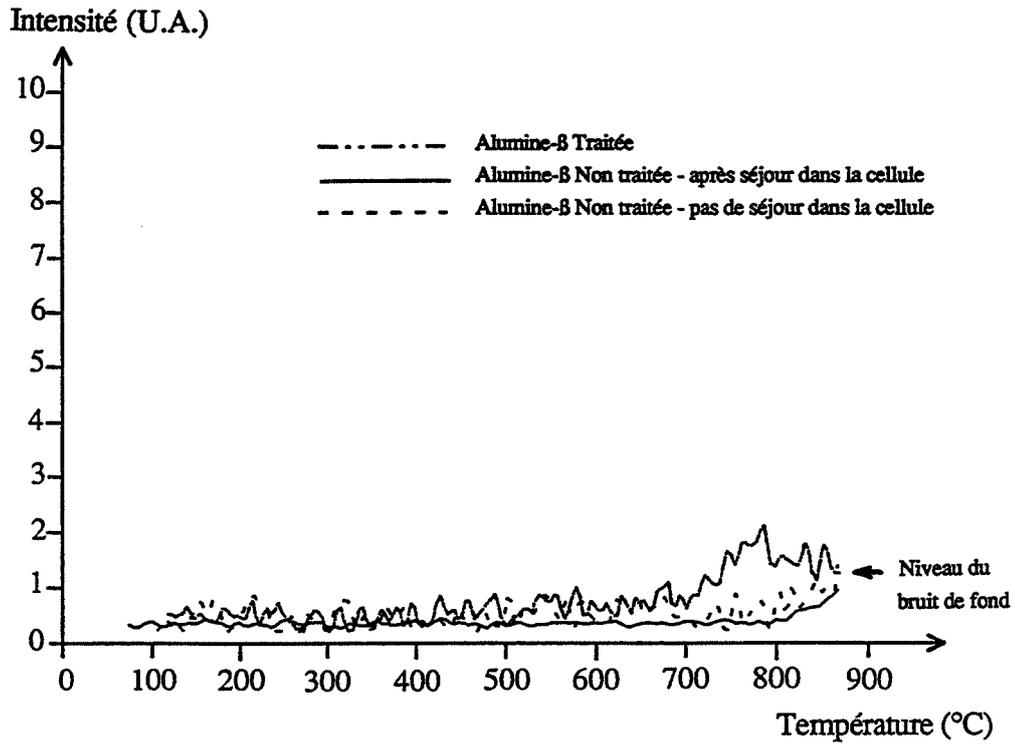


Fig. AI-2 : Pollution de la cellule de mesure par le dioxyde de soufre : suivi et représentation de l'élément $m/e=48$.

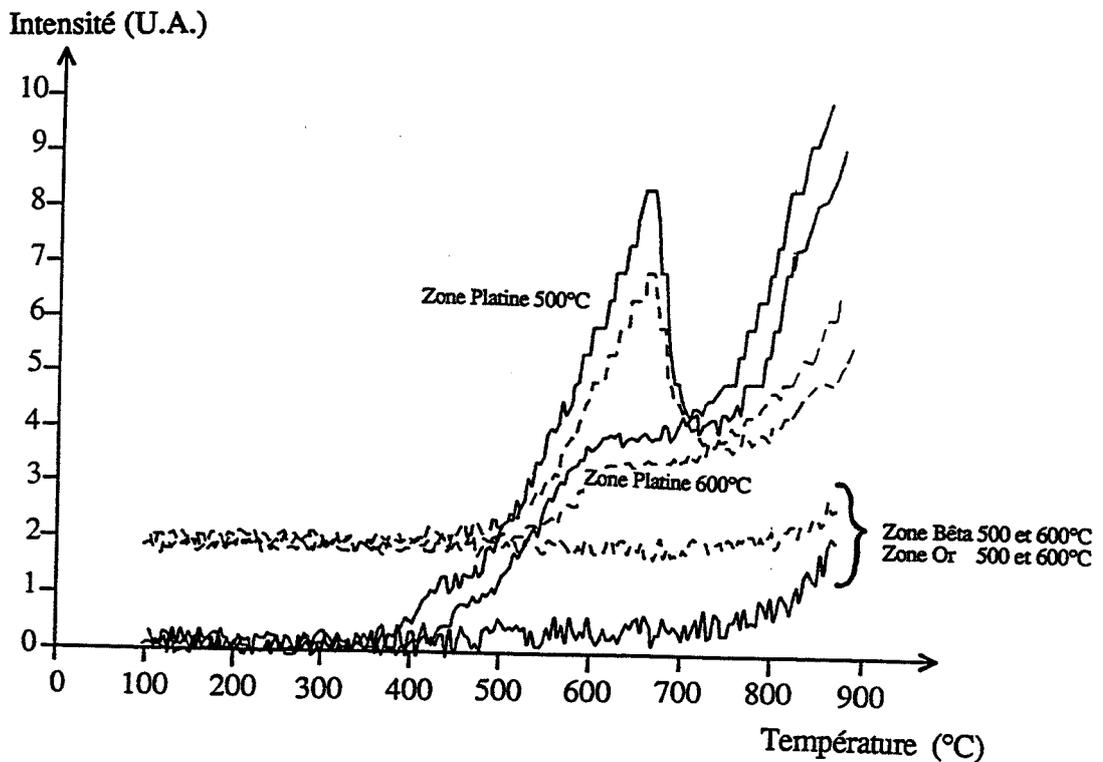


Fig. AI-3 : Analyse en thermodesorption des zones platine, or, bêta après passage de 100 ppm de dioxyde de soufre à 500 et 600°C : suivi et représentation des éléments $m/e=32$ (courbe en pointillés) et $m/e=48$ (courbe en trait plein).

III.2. Etude sous faible concentration de gaz

III.2.1. Analyse après circulation de 100 ppm de dioxyde de soufre

La figure A.I.3. récapitule les spectres des éléments 32 et 48 obtenus pour les trois types d'échantillons, zone or, zone Bêta, zone platine conditionnés à 500 et 600°C sous 100 ppm de dioxyde de soufre.

D'une manière générale, seuls les échantillons comportant une couche mince de platine conduisent à des spectres présentant une bosse voire même un pic, pour l'expérience faite à 500°C, situé autour de 650°C.

Pour les deux autres types d'échantillons, les spectres des éléments suivis sont plats et d'un niveau relativement bas dans le domaine de température étudié.

III.2.2. Analyse après circulation de 300 ppm de monoxyde de carbone

Quel que soit le type d'échantillon, le spectre des éléments 32, 44 et 48 sont identiques à ceux obtenus pour un échantillon simplement traité au dioxyde de soufre. En ce qui concerne le spectre de l'élément 48 relatif au monoxyde de carbone, il est parfaitement plat et son intensité est du même ordre de grandeur que celle du bruit de fond pour le même élément.

Aux vus de ces résultats, il apparaît nettement qu'aucune espèce responsable de la variation du signal électrique enregistrée sous monoxyde de carbone n'est décelable par analyse en thermodésorption. Rappelons qu'en thermogravimétrie, aucune variation de masse n'a été enregistrée à 600°C sous monoxyde de carbone (alumine-Bêta non traitée, alumine-Bêta préalablement traitée au SO₂ avec ou sans platine dans le réacteur).

En ce qui concerne le dioxyde de soufre, nous notons une différence fondamentale entre le spectre d'un échantillon comportant une couche mince d'or et le spectre d'un échantillon comportant une couche mince de platine.

Dans ce dernier cas, l'ébauche du pic enregistré sur la masse 48 est observée à 650°C rappelle le spectre obtenu lors de l'analyse du composé X. Une étude sous plus forte concentration nous est alors apparue intéressante à réaliser.

III.3. Etude sous très forte concentration de dioxyde de soufre

III.3.1. Analyse après circulation de 10000 ppm de dioxyde de soufre

La procédure expérimentale suivie est identique à celle décrite précédemment. La température de la cellule de mesure a été fixée à 600°C, le balayage sous gaz est effectué par 10000 ppm de dioxyde de soufre pendant 30 minutes.

Outre les échantillons déjà présentés, nous avons également étudié le comportement d'échantillons élaborés à partir de sulfate de sodium et dotés sur l'une de leurs faces, d'une couche mince d'or ou de platine. Différentes configurations platine - alumine-Bêta ont aussi été envisagées : en particulier celle où le platine n'est pas en contact avec l'alumine. Les divers échantillons ainsi que leur analyse en thermodésorption sont présentés sur la figure A.I.4.

De ces résultats, il ressort trois points essentiels :

- La différence de comportement entre un échantillon d'alumine-Bêta traitée doté d'une couche mince de platine et un échantillon d'alumine-Bêta traité doté d'une couche mince d'or, est ici confirmée en travaillant à plus forte concentration.
- Aucune espèce adsorbée responsable de la variation du signal électrique sous dioxyde de soufre n'a été décelée dans le cas du sulfate de sodium et ceci quelle que soit la zone analysée. Ce résultat vient renforcer l'idée déjà présentée (Chapitre IV, paragraphe II.1.2.) que la prise de masse réversible enregistrée sur l'alumine-Bêta en présence de platine et sous atmosphère de dioxyde de soufre n'est pas représentative de la variation du signal électrique.
- Nous distinguons deux valeurs de rapport d'intensité des pics obtenus sur les masses 32 et 48 dans le cas où le platine était présent lors de l'exposition au dioxyde de soufre. La plus faible valeur du rapport 32/48 est comprise entre 0,2 et 0,4 et elle est obtenue dans le cas où seule l'alumine-Bêta est analysée, ce qui rappelle la valeur de 0,2 obtenue lors de la décomposition du produit X. La plus forte valeur du rapport 32/48 est voisine de 1, elle est obtenue lorsque l'échantillon analysé est constitué d'une couche mince de platine déposée sur l'alumine-Bêta. Dans ce cas, nous remarquons que l'intensité de l'élément 48 (SO^+) est relativement constante mais que l'intensité de l'élément 32 croît de façon à faire tendre le rapport 32/48 vers 1.

Dans le paragraphe suivant, nous nous proposons d'expliquer une telle différence.

Echantillons analysés	Analyse en thermodésorption			
	m/e=48	m/e=32	Rapport d'intensité des pics 32/48	
Alumine-β traitée				
				0,8 - 1
Sulfate de sodium				
Configuration Pt/S				0,2
				0,4

Fig. AI-4: Analyse en thermodésorption de divers échantillons d'alumine-β et de sulfate de sodium après passage de 10000 ppm de dioxyde de soufre à 600°C pendant 30': suivi et représentation des éléments 32 et 48.

III.3.2. Etude du rapport 32/48

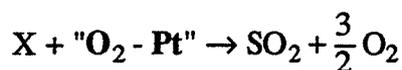
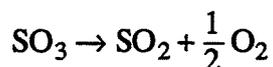
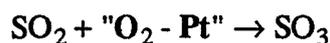
Nous avons cherché à savoir quel pouvait être l'effet de la présence de platine dans le réacteur de la thermodésorption lors de la décomposition du produit X.

L'expérience a consisté à placer à 600°C dans la cellule de mesure, un morceau de pastille d'alumine-Bêta préalablement traitée au dioxyde de soufre et du platine, non en contact l'un avec l'autre. Une exposition de 30 minutes à 10000 ppm de dioxyde de soufre est alors effectuée. Dans les mêmes conditions opératoires que dans les expériences précédents, l'alumine-Bêta est sortie de la cellule.

Un premier échantillon est alors prélevé afin de vérifier la présence du composé X : le rapport 32/48 est égal à 0,2. Une "pelote" de fil de platine, de diamètre 0,1 mm et de masse 20 mg, est placée en même temps qu'un second échantillon d'alumine-Bêta dans le réacteur de la thermodésorption : le rapport 32/48 est alors voisin de 1.

Des expériences similaires ont été également effectuées sur l'installation de thermodésorption QMG 111 ; les rapports 32/48 sont globalement conservés. L'élément m/e = 80 représentatif de la molécule SO₃ n'est pas significative.

Aux vus de ces résultats, nous avons émis l'hypothèse que le dioxyde de soufre qui se dégage lors de la décomposition du produit X vient réagir avec de l'oxygène adsorbé sur le platine pour former temporairement du trioxyde de soufre, ce qui expliquerait l'accroissement du pic relatif à l'oxygène. Nous pouvons écrire :



Dans cette éventualité, le fait d'obtenir deux rapports 32/48 distincts proviendrait "tout simplement" de la procédure expérimentale suivie.

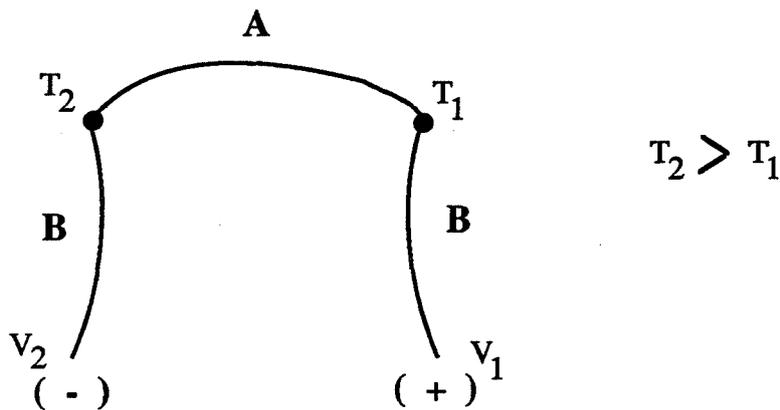
ANNEXE II

EFFET SEEBECK

Chaque réaction aux électrodes peut être à l'origine d'un dégagement thermique dont l'intensité est à relier à la cinétique de chaque processus et par la suite, à la nature des catalyseurs : or et platine dans notre cas. Notre dispositif peut alors être assimilé à deux thermocouples capables de générer une force électromotrice.

I. Rappels sur l'effet Seebeck

Lorsque dans un circuit formé de deux conducteurs différents A et B reliés entre eux par leur extrémité, les points de contact sont portés à des températures différentes T_1 et T_2 , on observe le passage d'un courant. En circuit ouvert, il existe une force électromotrice ($V_1 - V_2$) caractéristique du couple A-B et fonction de T_2 et T_1 .



Cet effet global est connu en thermoélectricité sous le nom d'effet Seebeck. Le champ électrique E s'écrit suivant une seule dimension z :

$$E = \alpha \frac{dT}{dz}$$

Alors la différence de potentiel dV est exprimée par :

$$-dV = \alpha dT$$

soit :

$$\Delta V = -\alpha \Delta T$$

ou encore :

$$(V_2 - V_1) = -\alpha (T_2 - T_1).$$

α : coefficient de Seebeck (mV/K) fonction de la nature du matériau et de la température

V : potentiel électrique

T : température.

Dans notre cas, cette élévation de température, localisée au voisinage de l'électrode métallique, est due à la chaleur de réaction Q qui s'exprime par :

$$Q = n \Delta H$$

ΔH : enthalpie molaire de la réaction envisagée

n : nombre de moles qui ont réagi.

Le flux thermique associé à cette réaction s'exprime par :

$$\frac{dQ}{dt} = \Delta H \frac{dn}{dt} \quad (1)$$

dn/dt représente la vitesse de réaction.

Une partie Q_1 de ce dégagement de chaleur Q sert à élever de ΔT , la température du matériau à l'endroit de la réaction :

$$Q_1 = m C \Delta T$$

m : masse (g)

C : capacité calorifique du matériau ($J.K^{-1}.g^{-1}$).

Une autre partie Q_2 , entraîne l'apparition d'une force électromotrice ΔV proportionnelle à ΔT entre l'endroit de la réaction et un endroit quelconque du matériau : $\Delta V = -\alpha \Delta T$. Le flux thermique associé dQ_2/dt est de la forme $\alpha' \Delta T$ (α' : constante). Nous ne tiendrons pas compte de la part due au rayonnement et à la conduction thermique.

Ainsi, le flux thermique total s'exprime par :

$$\frac{dQ}{dt} = m C d \frac{(\Delta T)}{dt} + \alpha' \Delta T$$

A l'état stationnaire :

$$\frac{d \Delta T}{dt} = 0$$

alors :

$$\frac{dQ}{dt} = \alpha' \Delta T \quad (2)$$

or :

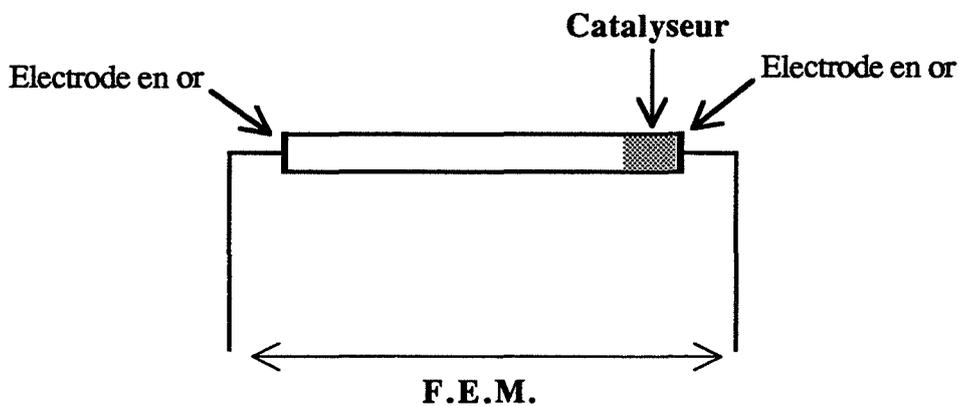
$$\frac{dQ}{dt} = \Delta H \frac{dn}{dt} \quad (\text{d'après la relation 1})$$

c'est-à-dire :

$$\frac{dn}{dt} = - \frac{\alpha'}{\alpha \Delta H} \Delta V$$

ΔV mesurée entre deux points du matériau dont l'écart de température est ΔT , est ainsi le reflet d'une vitesse de réaction.

Le capteur décrit dans la littérature est composé d'un semi-conducteur aux bornes duquel sont placées deux électrodes en or. Un catalyseur dispersé au voisinage d'une des deux électrodes assure en cet endroit, une réaction privilégiée entre le solide et le gaz (50). Le schéma suivant illustre nos propos :



Le tableau suivant indique la valeur de coefficient Seebeck pour quelques semi-conducteurs connus :

Matériau	Coefficient Seebeck (mV/K)	Température
SnO ₂	0,93	20°C
MnO	1,7	120°C
V ₂ O ₅	1,32	20°C

Bien que la mesure de ce coefficient soit simple dans son principe, elle est cependant délicate à mettre en oeuvre. Du fait que la valeur de ce coefficient dépend de la température, la différence de température $|\Delta T|$ créée entre les deux extrémités du matériau lors de la mesure ne doit pas excéder 10°C, ce qui nécessite d'utiliser des thermocouples parfaitement calibrés.

Nous avons tout d'abord évalué la valeur du coefficient de Seebeck dans la zone de température correspondant à celle de fonctionnement du capteur. Puis, nous avons mesuré les écarts de température entre les deux électrodes or et platine lors du passage du gaz.

II. Evaluation du coefficient de Seebeck à 500°C de l'alumine-Bêta traitée

Le dispositif expérimental est représenté sur la figure A.II.1. Il est constitué d'un échantillon d'alumine-Bêta traitée qui repose par ses deux extrémités sur deux supports chauffants indépendants. Les extrémités de l'échantillon sont collées au moyen d'une pâte diélectrique. Sur la face supérieure de l'alumine-Bêta, sont déposées deux électrodes sous forme de couches minces d'or. Sur chacune de ces deux électrodes, un thermocouple chromel-alumel est collé au moyen de la même pâte diélectrique que précédemment. Les deux thermocouples sont connectés de façon à pouvoir mesurer la différence de température entre les deux électrodes. Les prises de contact se font par pression au moyen du porte-échantillon habituel placé dans l'air de la pièce.

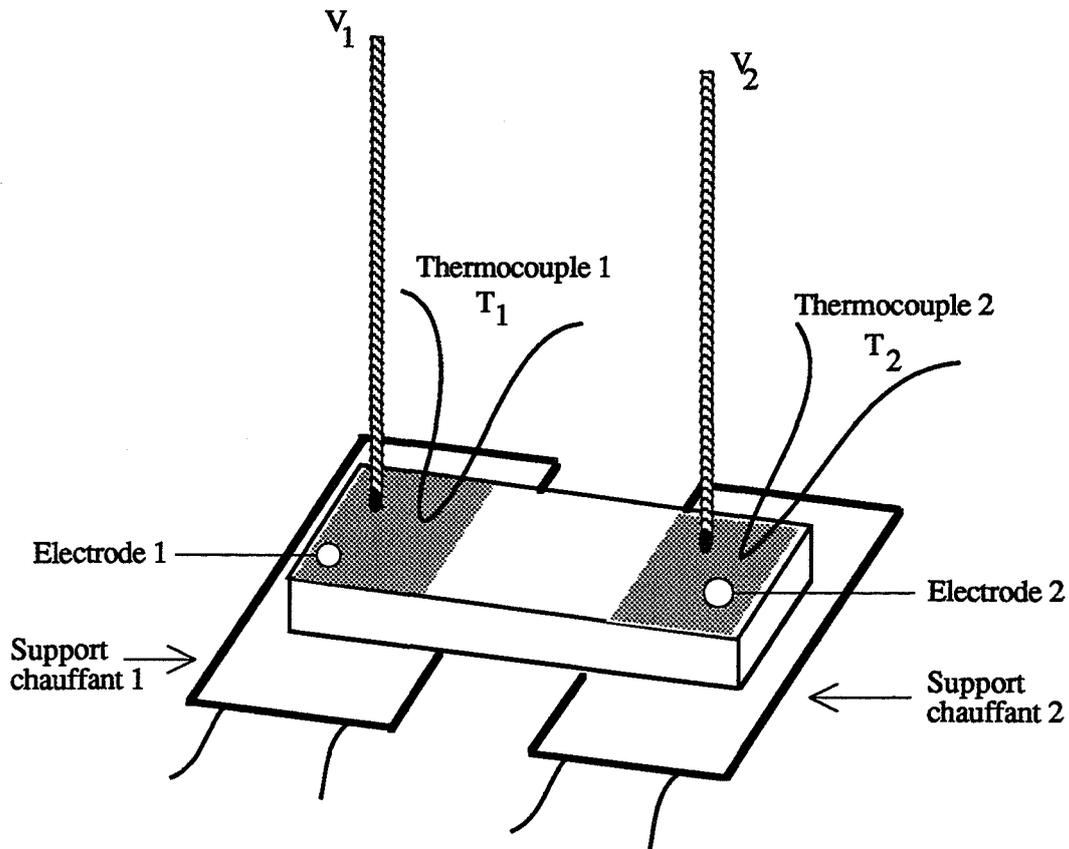


Fig. AII-1: Schéma du dispositif expérimental élaboré pour évaluer le coefficient Seebeck de l'alumine- β à 500°C.

Compte-tenu de la complexité du montage, nous avons choisi de placer l'ensemble dans l'air de la pièce.

Un enregistreur deux voies permet de suivre simultanément la variation de différence de potentiel $V_1 - V_2$ et la variation d'écart de température $\tau_1 - \tau_2$ entre les points 1 et 2 de l'échantillon portés respectivement aux températures T_1 et T_2 . Chacune des résistances sérigraphiées est directement reliée à une source de tension continue 0-20 V. Une tension de 18 V permet d'obtenir une température uniforme de l'échantillon de 460°C. Une variation de la tension d'alimentation d'une sérigraphie par rapport à l'autre entraîne l'apparition d'un gradient de température entre les deux extrémités : celui-ci, une fois l'équilibre thermique atteint, reste constant. Nous avons choisi les températures de 430°C et 480°C.

La figure A.II.2. montre les signaux enregistrés ; nous y avons également indiqué les températures T_1 et T_2 mesurées lors de l'expérience.

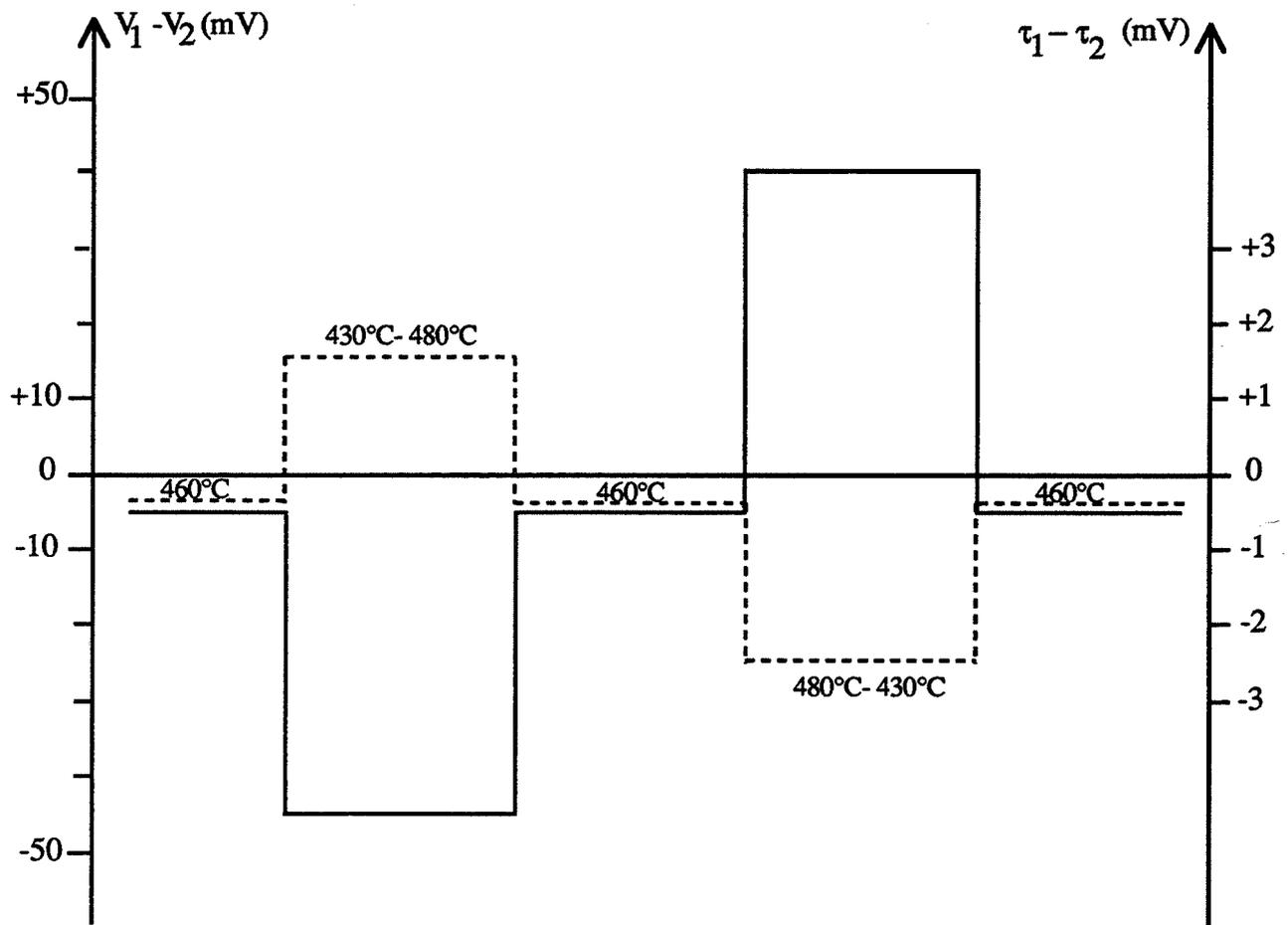


Fig. AII-2: Mesure de la variation de température (courbe en pointillés) et de la variation de force électromotrice (courbe en trait plein) entre le point 1 et le point 2 lors de la création d'un gradient de température entre ces deux points.

La variation d'écart de température, qu'elle soit donnée directement par les thermocouples, $T_1 - T_2$, ou obtenue par conversion de la variation de différence de potentiel, $\tau_1 - \tau_2$, est d'environ 50°C , alors que la variation de $V_1 - V_2$ est estimée à 40 mV .

Le coefficient de Seebeck est dans ces conditions, évalué à $1\text{ mV}/^\circ\text{K}$ à une température comprise entre 430°C et 480°C .

Un certain nombre de remarques peuvent être faites concernant cette expérience. Tout d'abord, il est important de souligner que la mesure du coefficient Seebeck est ici peu rigoureuse : en effet, l'écart de température ne doit pas excéder 10°C , or dans notre cas, il est de 50°C . Ensuite, la précision des thermocouples utilisés ne permet pas de mesurer des écarts de température très faibles : pour un chauffage "uniforme" à 460°C , $\tau_1 - \tau_2$ est de $0,4\text{ mV}$, ce qui correspond déjà à un écart de température de 10°C .

Il apparait que le point le plus chaud est au potentiel le plus bas ; $\Delta V = V_1 - V_2$ est toujours de signe opposé à $\Delta\tau = \tau_1 - \tau_2$.

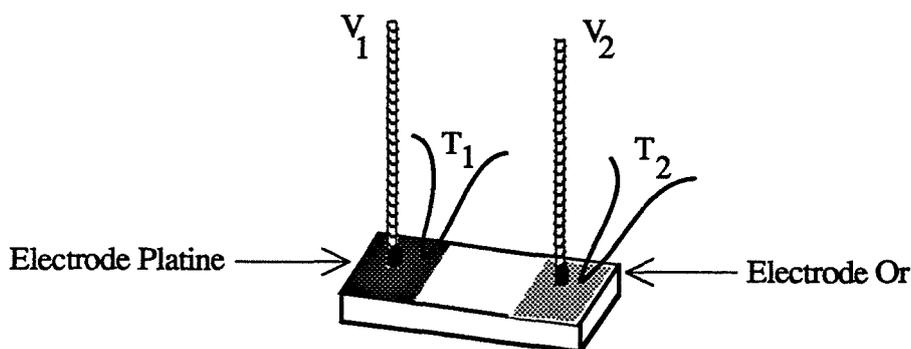
Nous pouvons enfin remarquer que dans l'hypothèse où il y aurait une oxydation préférentielle des gaz sur l'électrode de platine (celui-ci étant catalyseur), celle-ci devrait être au potentiel le plus bas puisque sa température serait plus élevée du fait de l'oxydation. Or expérimentalement, nous constatons que l'électrode de platine est à un potentiel plus élevé que l'électrode d'or.

III. Mesures sous circulation gazeuse

Après avoir évalué la grandeur du coefficient Seebeck de l'alumine-Bêta traitée au dioxyde de soufre à 460°C environ, notre objectif est de mesurer un éventuel écart de température entre les deux électrodes, constituées l'une d'or et l'autre de platine, lors du passage du gaz.

L'opération consiste ici à coller un thermocouple chromel-alumel sur chaque électrode de la pastille, de disposer cette dernière sur le porte échantillon habituel et de placer l'ensemble dans la cellule de mesure chauffée.

De la même façon que dans l'expérience précédente, nous suivons la variation de différence de potentiel $V_1 - V_2$, et la variation d'écart de température $\tau_1 - \tau_2$ entre le point 1 constitué par l'électrode de platine et le point 2 constitué par l'électrode d'or. Le schéma suivant illustre nos propos :



Nous avons choisi d'effectuer ces mesures à 500°C au lieu de 460°C en raison d'une meilleure réversibilité des réponses électriques à 500°C qu'à 460°C.

Le flux gazeux est composé soit d'air pur synthétique, soit de 300 ppm de monoxyde de carbone ou de 100 ppm de dioxyde de soufre mélangé à de l'air synthétique, les expositions au gaz sont d'une vingtaine de minutes. Les résultats obtenus sont montrés sur la figure A.II.3.

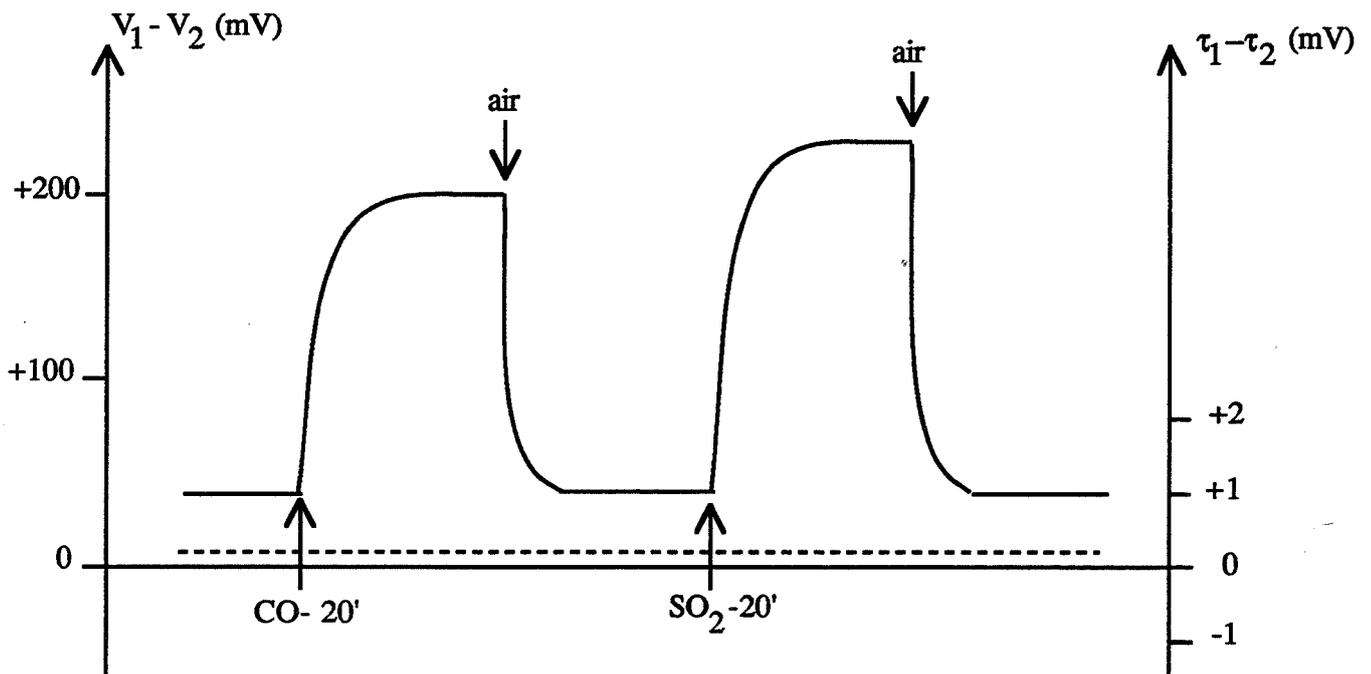


Fig.AII-3 : Mesure de la variation de température (courbe en pointillés) et mesure de la variation de force électromotrice (courbe en trait plein) entre le point 1 et le point 2 lors du passage gazeux contenant soit 300 ppm de monoxyde de carbone soit 100 ppm de dioxyde de soufre à 500°C.

Alors que d'importantes variations de $(V_1 - V_2)$, de l'ordre de 150 mV sont enregistrées lors du balayage sous gaz, que ce soit du monoxyde de carbone ou du dioxyde de soufre, aucun écart de température n'est relevé. Compte-tenu de la valeur approximative du coefficient de Seebeck à cette température, une variation de potentiel de 150 mV devrait correspondre à un écart de température de 150°C : ce qui n'est absolument pas le cas dans notre expérience.

Il apparait donc que l'effet Seebeck n'est pas la cause principale de la variation de différence de potentiel enregistrée aux bornes de la structure or/alumine-Bêta traitée/platine lors de son exposition à un mélange d'air et de monoxyde de carbone ou de dioxyde de soufre.

ANNEXE III

MESURE DU POTENTIEL PRIS PAR CHACUNE DES DEUX ELECTRODES

I. Description et test de la cellule

La figure A.III.1. représente le schéma de la cellule utilisée.

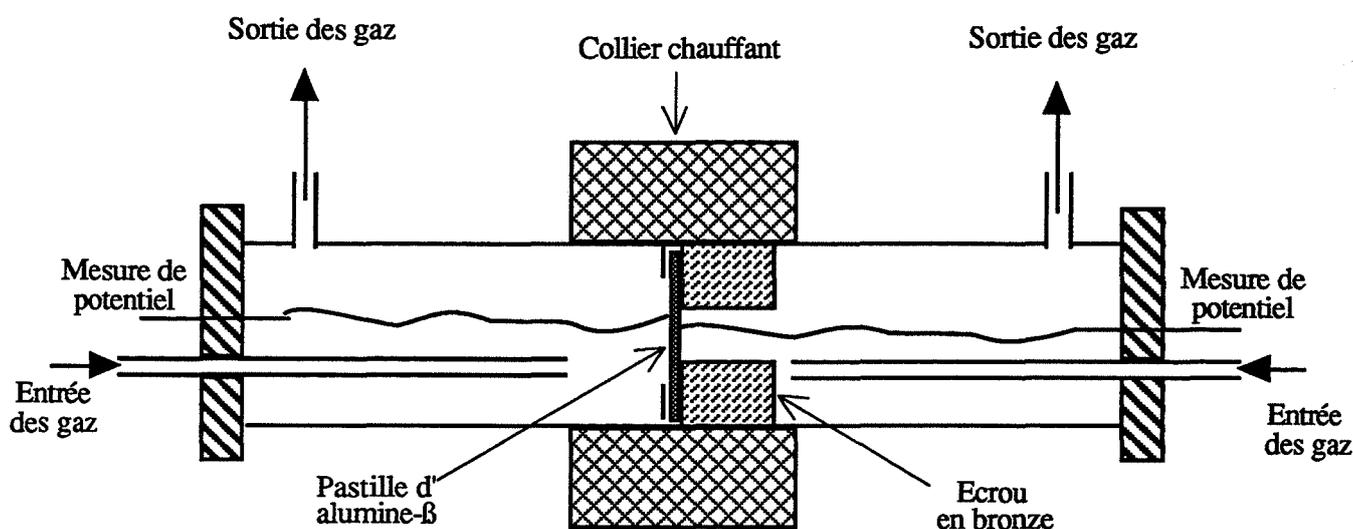


Fig.AIII-1: Schéma de la cellule à deux compartiments.

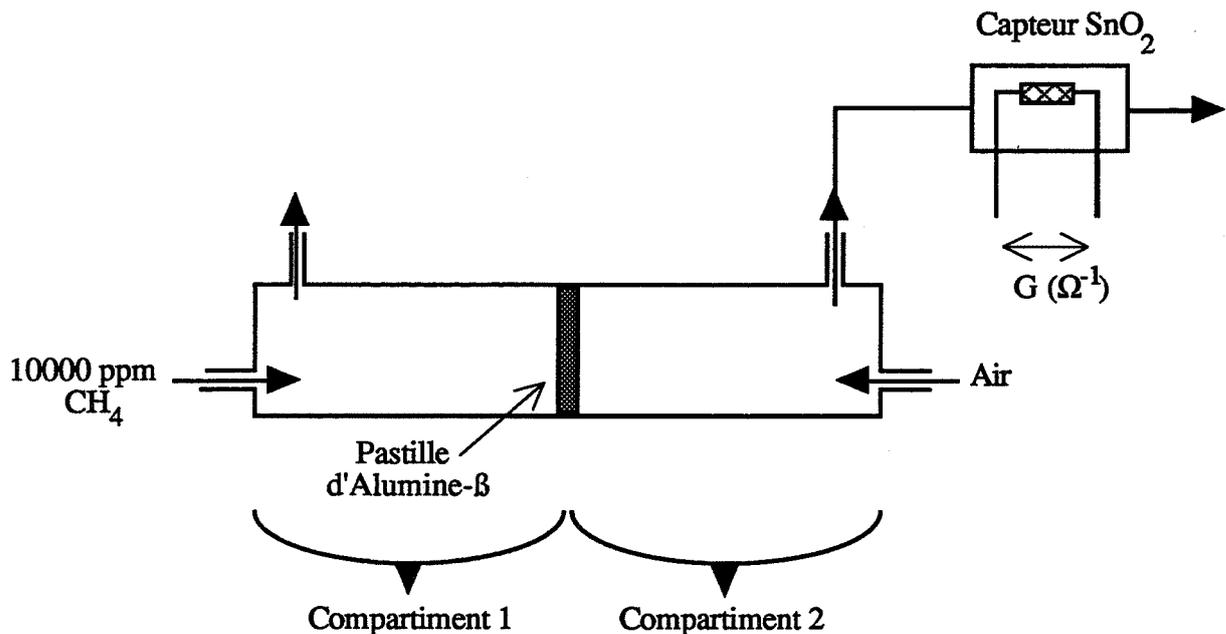
La cellule est constituée de deux chambres séparées par une pastille d'alumine-Bêta de diamètre 20 mm et d'épaisseur 1 mm.

Cette dernière est serrée contre un joint annulaire de téflon d'épaisseur 0,1 mm par un écrou en bronze vissé dans le corps massif de la cellule. L'utilisation du joint en téflon permet de résoudre le problème de l'étanchéité entre les deux compartiments, mais son emploi limite la température de fonctionnement à 270°C car au-delà il n'est plus chimiquement stable. La température de l'échantillon est mesurée au moyen d'un thermocouple chromel-alumel glissé dans un orifice circulaire aboutissant près de l'échantillon. Le chauffage de l'ensemble est assuré par un collier chauffant, dont la puissance permet d'atteindre des températures voisines de 300°C.

Chaque extrémité de la cellule est fermée par un bouchon assurant la traversée électrique et l'arrivée des gaz qu'un tuyau en inox amènent au niveau de l'échantillon.

Afin d'évaluer la "qualité" d'étanchéité entre les deux chambres séparées par la pastille d'alumine-Bêta, nous avons fait circuler pendant 30 minutes dans le compartiment de gauche (sans écrou) 10000 ppm de méthane dans de l'air synthétique, tandis qu'en sortie du compartiment de droite, nous suivions des éventuelles fuites de méthane grâce à un capteur SnO₂ particulièrement sensible à ce gaz préalablement étalonné.

Le schéma suivant illustre nos propos :



Après 30 minutes de balayage par le méthane, le capteur indique une conductance de $2 \cdot 10^{-4}$, ce qui correspond à une concentration de 100 ppm de méthane, soit à une dilution de 1 %.

Ceci signifie que dans le cas où les gaz sont à des concentrations relativement faibles, une centaine de ppm, les fuites entre les deux compartiments ne seront que de l'ordre de quelques ppm, ce qui est la limite de détection de notre dispositif.

II. Influence de la nature des contacts électriques

Etant donnée que la température de fonctionnement est limitée à 270°C du fait de la présence de téflon, nous avons choisi de travailler à une température légèrement plus faible : 250°C.

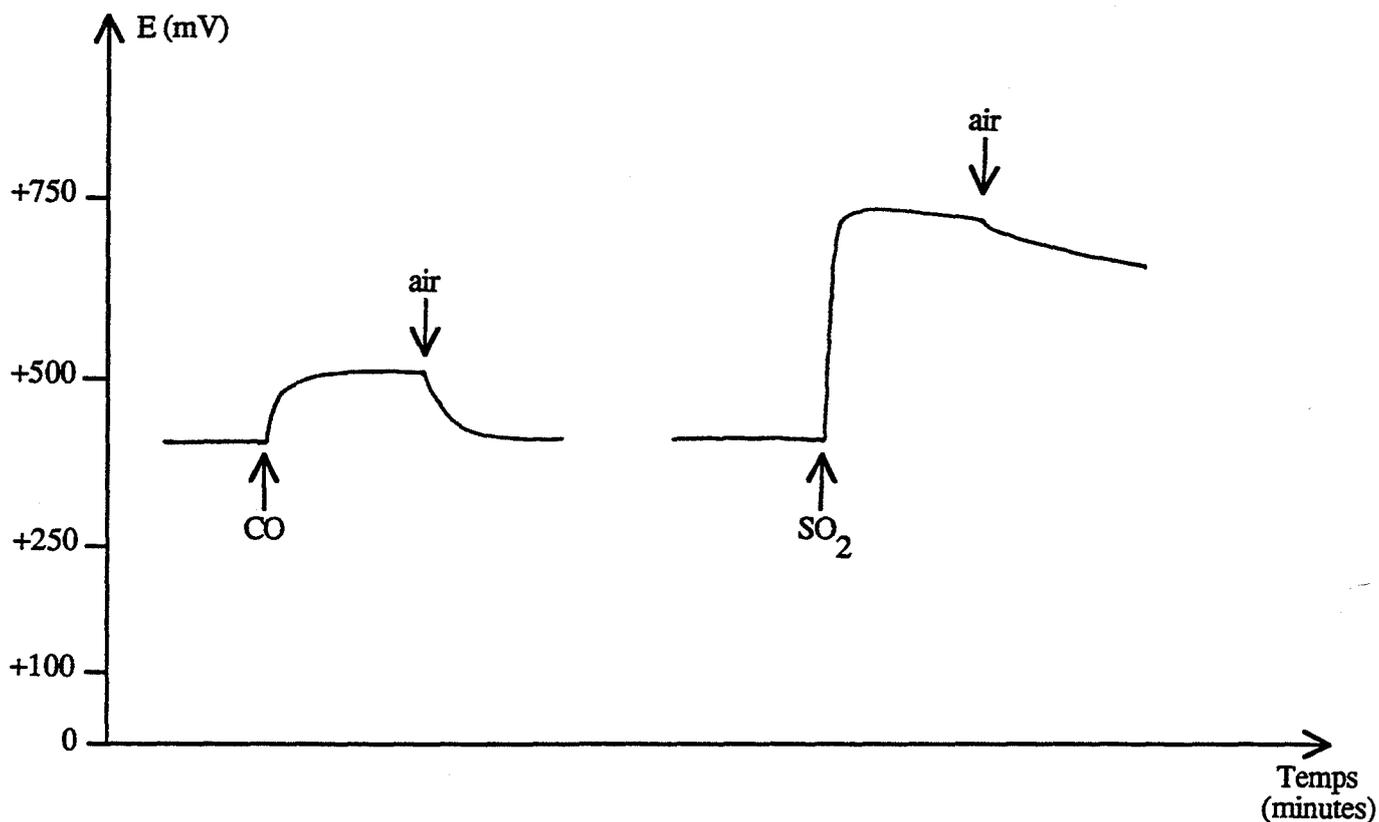


Fig.AIII-2 : Mesure de variation de force électromotrice à 250°C sur une structure Couche minceAu/ Alumine-β/Couche mince Pt placée dans la cellule de mesure habituelle.

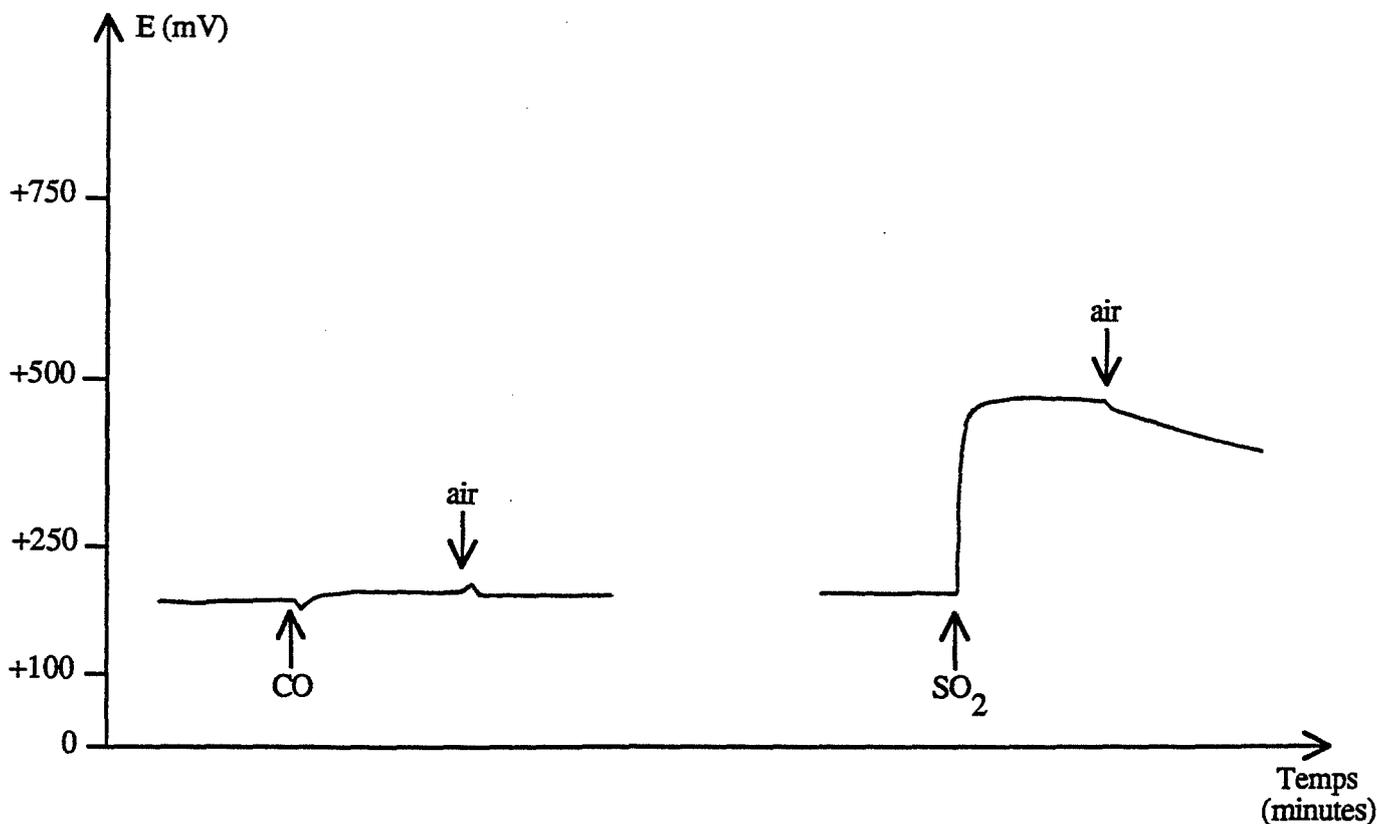
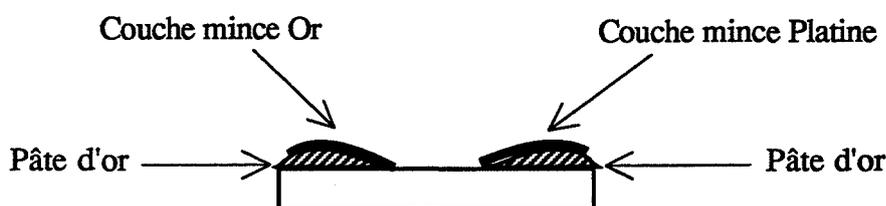


Fig.AIII-3 : Mesure de variation de force électromotrice à 250°C sur une structure Couche minceAu - Pâte d'or/Alumine-β/Pâte d'or-Couche mince Pt placée dans la cellule de mesure habituelle.

Dans un premier temps, nous avons évalué la réponse de la structure couche mince d'or/alumine-Bêta traitée/couche mince de platine à 250°C sous 300 ppm de monoxyde de carbone et 100 ppm de dioxyde de soufre. Nous avons donc placé dans notre cellule habituelle une pastille d'alumine dont les deux électrodes étaient disposées sur la même face. La figure A.III.2. indique les réponses enregistrées. La réponse au monoxyde de carbone est stable et parfaitement réversible ; en ce qui concerne le dioxyde de soufre, la variation de la force électromotrice est très importante $\Delta E \approx +300$ mV, mais le retour sous air à 250°C est extrêmement lent (plus de 72 heures).

Etant donnée la configuration du dispositif expérimental, nous avons utilisé des contacts électriques élaborés à partir de pâte d'or et de couche mince. Cette structure est schématisée de la façon suivante :



Les réponses de cette structure aux divers gaz sont enregistrées dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment, la figure A.III.3. les indique. Nous constatons que l'effet du monoxyde de carbone est relativement faible. Quant au dioxyde de soufre, la variation de force électromotrice est importante, le retour sous air est comme précédemment, très lent.

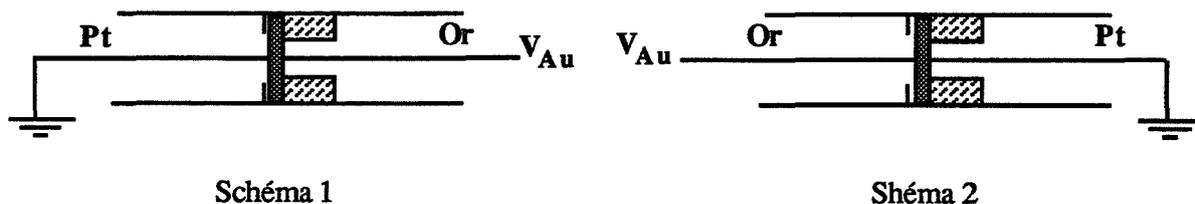
A la vue des différents tests, le dispositif expérimental ainsi adapté paraît tout à fait opérationnel. Il va nous permettre de suivre les variations de potentiel sur chacune des deux électrodes sous dioxyde de soufre.

III. Mesure du potentiel de l'électrode d'or et du potentiel de l'électrode de platine : non symétrie des deux compartiments

Les mesures de potentiel sont effectuées sous circulation gazeuse à 250°C : tandis qu'un compartiment est balayé par 100 ppm de dioxyde de soufre, l'autre est simplement balayé par de l'air synthétique sec.

Nous avons, en effet, constaté que la variation du potentiel de l'électrode en or sous l'effet du dioxyde de soufre semblait dépendre de la position de l'électrode dans la cellule.

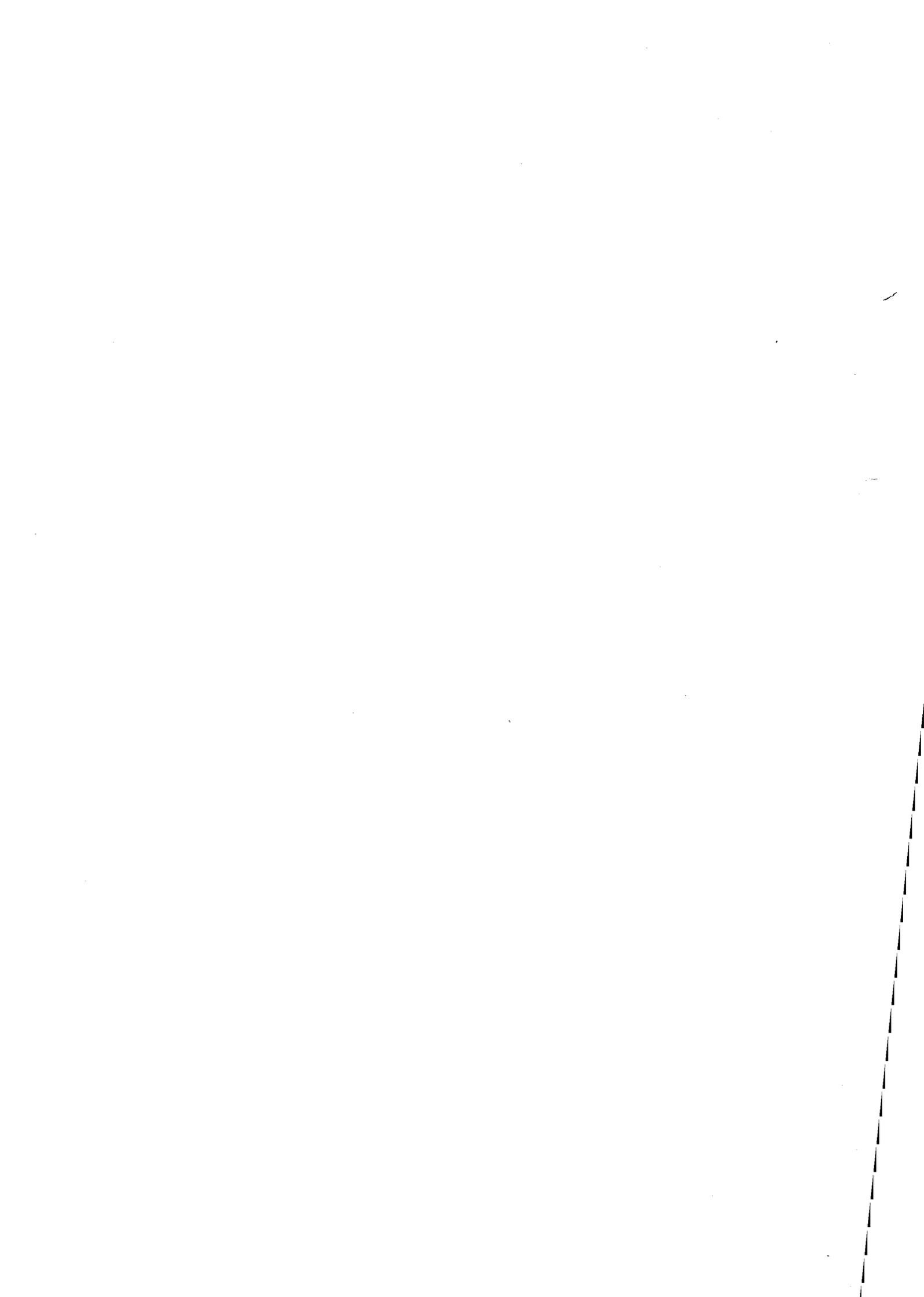
Les deux schémas suivants présentent les deux situations rencontrées :



Dans le cas de figure décrit par le schéma 1, l'électrode en or se situant dans le compartiment de droite (contenant l'écrou), la variation de potentiel de l'électrode est nulle même après 30 minutes d'exposition au gaz. Dans le cas de figure décrit par le schéma 2, l'électrode en or se situant dans le compartiment de gauche (ne contenant pas l'écrou), la variation de potentiel de l'électrode sous l'effet du dioxyde de soufre est immédiate et importante.

En ce qui concerne l'électrode en platine, le changement de compartiment n'entraîne pas une telle différence dans le comportement électrique.

Nous avons émis l'hypothèse qu'à 250°C, il apparaissait dans la zone intérieure de l'écrou, des mouvements de convection qui pouvaient perturber l'arrivée des gaz au niveau de l'électrode et ainsi créer une différence notable entre les deux compartiments. Nous avons donc décidé de ne tenir compte que de la variation du potentiel de l'électrode située dans le compartiment de gauche.



Nom : Eliette FASCETTA

**Titre : ETUDE D'UN CAPTEUR POTENTIOMETRIQUE ELABORE A
PARTIR D'ALUMINE-BETA.
INTERPRETATION DES PHENOMENES ELECTROCHIMIQUES
OBSERVES EN PRESENCE DE DIOXYDE DE SOUFRE ET DE
MONOOXYDE DE CARBONE.**

Spécialité : Génie des Procédés

**Mots clés : Alumine-Bêta/Bêta"
Electrolyte solide
Mesure de force électromotrice
Capteur électrochimique
Dioxyde de soufre
Monooxyde de carbone**

Résumé :

Ce travail concerne l'étude d'un dispositif original pour la détection de gaz tels que le dioxyde de soufre et le monooxyde de carbone. Il s'agit d'un capteur électrochimique développé à partir d'un électrolyte solide, l'alumine-Bêta, sur lequel sont déposées par pulvérisation cathodique deux électrodes métalliques de propriétés catalytiques différentes : l'une est en or, l'autre est en platine. La force électromotrice mesurée entre les deux électrodes est représentative de la concentration en gaz réducteurs présents dans l'atmosphère.

Les performances électriques obtenues sont très nettement améliorées par un prétraitement gazeux au dioxyde de soufre qui assure la formation d'une couche épaisse de sulfate de sodium à la surface de l'alumine-Bêta. La stabilité sous air devient tout à fait remarquable et la sensibilité au monooxyde de carbone, par exemple, est multipliée par deux.

L'origine des phénomènes électriques obtenus sur un tel dispositif ne comportant qu'un seul compartiment gazeux est proposée sur la base d'un mécanisme cinétique différent au niveau des deux catalyseurs métalliques. Ce modèle permet d'interpréter les influences de la pression du gaz réducteur et de la pression d'oxygène sur les variations de la force électromotrice enregistrée.