



HAL
open science

Influence du prétraitement thermique sur les propriétés électriques du dioxyde d'étain polycristallin. Application à la détection du méthane.

Sylvie Vincent

► To cite this version:

Sylvie Vincent. Influence du prétraitement thermique sur les propriétés électriques du dioxyde d'étain polycristallin. Application à la détection du méthane.. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1992. Français. NNT : 1992INPG4202 . tel-00844425

HAL Id: tel-00844425

<https://theses.hal.science/tel-00844425v1>

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 70 CD

THESE

Présentée par

Sylvie VINCENT

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)

**INFLUENCE DU PRETRAITEMENT THERMIQUE SUR LES
PROPRIETES ELECTRIQUES DU DIOXYDE D'ETAIN
POLYCRISTALLIN.**

APPLICATION A LA DETECTION DU METHANE

Soutenue à Saint-Etienne le 3 février 1992

COMPOSITION du JURY

Monsieur

J. DEMAISON

Président

Messieurs

**A. GALERIE
A. LUCAT**

Rapporteurs

**Mademoiselle
Messieurs**

**M. LOESCH
R. LALAUZE
C. PIJOLAT
M. SOUSTELLE**

Examineurs

Thèse préparée au Département de Chimie-Physique des Processus Industriels

THESE

Présentée par

Sylvie VINCENT

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 PROCEDES)

**INFLUENCE DU PRETRAITEMENT THERMIQUE SUR LES
PROPRIETES ELECTRIQUES DU DIOXYDE D'ETAIN
POLYCRISTALLIN.
APPLICATION A LA DETECTION DU METHANE**

Soutenue à Saint-Etienne le 3 février 1992

COMPOSITION du JURY

Monsieur	J. DEMAISON	Président
Messieurs	A. GALERIE A. LUCAT	Rapporteurs
Mademoiselle Messieurs	M. LOESCH R. LALAUZE C. PIJOLAT M. SOUSTELLE	Examineurs

Thèse préparée au Département de Chimie-Physique des Processus Industriels



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

M.	TOUCHARD	Bernard	Physique Industrielle
----	----------	---------	-----------------------

DIRECTEURS DE RECHERCHE

MM.	LESBATS	Pierre	Matériaux
	THEVENOT	François	Génie des Matériaux

MAITRES DE RECHERCHE

MM.	COURNIL	Michel	Chimie
	DRIVER	Julian	Matériaux
	GIRARDOT	Jean-Jacques	Informatique
	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
	DECHOMETTS	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)
	GRAILLOT	Didier	Ingénieur RHEA
	MAGNIN	Thierry	Matériaux (Univ Lille)
	VERGNAUD	Jean-Marie	Génie des procédés (Univ St Etienne)

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE GRENOBLE

46 avenue F. Viallet - 38031 GRENOBLE Cedex -

Tél : 76.57.45.00

ANNEE UNIVERSITAIRE 1990

Président de l'Institut
Monsieur Georges LESPINARD

PROFESSEURS DES UNIVERSITES

ENSERG	BARIBAUD	Michel	ENSPG	JOST	Rémy
ENSIEG	BARRAUD	Alain	ENSPG	JOUBERT	Jean-Claude
ENSPG	BAUDELET	Bernard	ENSIEG	JOURDAIN	Geneviève
INPG	BEAUFILS	Jean-Pierre	ENSIEG	LACOUME	Jean-Louis
ENSERG	BLIMAN	Samuel	ENSIEG	LADET	Pierre
ENSHMG	BOIS	Philippe	ENSHMG	LESIEUR	Marcel
ENSEEG	BONNETAIN	Lucien	ENSHMG	LESPINARD	Georges
ENSPG	BONNET	Guy	ENSPG	LONGUEQUEUE	Jean-Pierre
ENSIEG	BRISSONNEAU	Pierre	ENSHMG	LORET	Benjamin
IUFA	BRUNET	Yves	ENSEEG	LOUCHET	François
ENSHMG	CAILLERIE	Denis	ENSEEG	LUCAZEAU	Guy
ENSPG	CAVAIGNAC	Jean-François	ENSIEG	MASSE	Philippe
ENSPG	CHARTIER	Germain	ENSIEG	MASSELOT	Christian
ENSERG	CHENEVIER	Pierre	ENSIMAG	MAZARE	Guy
UFR PGP	CHERADAME	Hervé	ENSIMAG	MOHR	Roger
ENSIEG	CHERUY	Arlette	ENSHMG	MOREAU	René
ENSERG	CHOVET	Alain	ENSIEG	MORET	Roger
ENSERG	COHEN	Joseph	ENSIMAG	MOSSIERE	Jacques
ENSEEG	COLINET	Catherine	ENSHMG	OBLED	Charles
ENSIEG	CORNUT	Bruno	ENSEEG	OZIL	Patrick
ENSIEG	COULOMB	Jean-Louis	ENSEEG	PAULEAU	Yves
ENSERG	COUMES	André	ENSIEG	PERRET	Robert
ENSIMAG	CROWLEY	James	ENSHMG	PIAU	Jean-Michel
ENSHMG	DARVE	Félix	ENSERG	PIC	Etienne
ENSIMAG	DELLA DORA	Jean-François	ENSIMAG	PLATEAU	Brigitte
ENSERG	DEPEY	Maurice	ENSERG	POUPOT	Christian
ENSPG	DEPORTES	Jacques	ENSEEG	RAMEAU	Jean-Jacques
ENSEEG	DEROO	Daniel	ENSPG	REINISCH	Raymond
ENSEEG	DESRE	Pierre	UFR PGP	RENAUD	Maurice
ENSERG	DOLMAZON	Jean-Marc	UFR PGP	ROBERT	André
ENSEEG	DURAND	Francis	ENSIMAG	ROBERT	François
ENSPG	DURAND	Jean-Louis	ENSIEG	SABONNADIERE	Jean-Claude
ENSHMG	FAUTRELLE	Yves	ENSIMAG	SAUCIER	Gabriele
ENSIEG	FOGGIA	Albert	ENSPG	SCHLENKER	Claire
ENSIMAG	FONLUPT	Jean	ENSPG	SCHLENKER	Michel
ENSIEG	FOULARD	Claude	ENSERG	SERMET	Pierre
UFR PGP	GANDINI	Alessandro	UFR PGP	SILVY	Jacques
ENSPG	GAUBERT	Claude	ENSHMG	SIRIEYS	Pierre
ENSERG	GENTIL	Pierre	ENSEEG	SOHM	Jean-Claude
ENSIEG	GENTIL	Sylviane	ENSIMAG	SOLER	Jean-Louis
IUFA	GREVEN	Hélène	ENSEEG	SOUQUET	Jean-louis
ENSIEG	GUEGUEN	Claude	ENSHMG	TROMPETTE	Philippe
ENSERG	GUERIN	Bernard	ENSPG	VINCENT	Henri
ENSEEG	GUYO T	Pierre	ENSERG	ZADWORN Y	François
ENSIEG	IVANES	Marcel			
ENSIEG	JAUSSAUD	Pierre			

.../...

SITUATION PARTICULIERE

PROFESSEURS D'UNIVERSITE

DETACHEMENT

ENSIMAG	LATOMBE	J.Claude	Détachement.....	21/10/1989
ENSHMG	PIERRARD	J.Marie	Détachement.....	30/04/1989
ENSIMAG	VEILLON	Gérard	Détachement.....	30/09/1990
ENSIMAG	VERJUS	J.Pierre	Détachement.....	30/09/1989
ENSPG	BLOCH	Daniel	Récteur à c/.....	21/12/1988

SURNOMBRE

INPG	CHIAVERINA	Jean		30/09/1989
ENSHMG	BOUVARD	Maurice..		30/09/1991
ENSEEG	PARIAUD	J.Charles		30/09/1991

PERSONNES AYANT OBTENU LE DIPLOME
d'habilitation à diriger des recherches

BECKER	M.	DANES	F.	GHIBAUDO	G.	MULLER	J.
BINDER	Z.	DEROO	D.	HAMAR	S.	NGUYEN TRONG	B.
CHASSERY	J.M.	DIARD	J.P.	HAMAR	R.	NIEZ	J.J.
CHOLLET	J.P.	DION	J.M.	LACHENAL	D.	PASTUREL	A.
COEY	J.	DUGARD	L.	LADET	P.	PLA	F.
COLINET	C.	DURAND	M.	LATOMBE	C.	ROGNON	J.P.
COMMAULT	C.	DURAND	R.	LE HUY	H.	ROUGER	J.
CORNUEJOLS	G.	GALERIE	A.	LE GORREC	B.	TCHUENTE	M.
COULOMB	J.L.	GAUTHIER	J.P.	MADAR	R.	VINCENT	H.
COURNIL	M.	GENIL	S.	MEUNIER	G.	YAVARI	A.R.
DALARD	F.						

CHERCHEURS DU C.N.R.S.

DIRECTEURS DE RECHERCHE CLASSE 0

LANDAU	Ioan
NAYROLLES	Bernard

DIRECTEURS DE RECHERCHE 1ère CLASSE

ANSARA	Ibrahim	KRAKOWIAK	Sacha
CARRE	René	LEPROVOST	Christian
FRUCHARD	Robert	VACHAUD	Georges
HOPFINGER	Emile	VERJUS	Jean-Pierre
JORRAND	Philippe		

DIRECTEURS DE RECHERCHE 2ème CLASSE

ALEMANY	Antoine	JOURD	Jean-Charles
ALLIBERT	Colette	KAMARINOS	Georges
ALLIBERT	Michel	KLEITZ	Michel
ARMAND	Michel	KOFMAN	Walter
AUDIER	Marc	LEJEUNE	Gérard
BERNARD	Claude	MADAR	Roland
BINDER	Gilbert	MERMET	Jean
BONNET	Roland	MICHEL	Jean-Marie
BORNARD	Guy	MEUNIER	Jacques
CAILLER	Marcel	PEUZIN	Jean-Claude
CALMET	Jacques	PIAU	Monique
CHATILLON	Christian	RENOUARD	Dominique
CLERMONT	Jean-Robert	SENATEUR	Jean-Pierre
COURTOIS	Bernard	SIFAKIS	Joseph
DAVID	René	SIMON	Jean-Paul
DION	Jean-Michel	SUERY	Michel
DRIOLE	Jean	TEODOSIU	Christian
DURAND	Robert	VAUCLIN	Michel
ESCUДИER	Pierre	VENNEREAU	Pierre
EUSTATHOPOULOS	Nicolas	WACK	Bernard
GARNIER	Marcel	YONNET	Jean-Paul
GUELIN	Pierre		

.../...

PERSONNALITES AGREEES A TITRE PERMANENT A DIRIGER DES TRAVAUX DE RECHERCHE
(DECISION DU CONSEIL SCIENTIFIQUE)

<u>ENSEEG</u>	HAMMOU MARTIN-GARIN SARRAZIN SIMON	Abdelkader Régina Pierre Jean-Paul
<u>ENSERG</u>	BOREL	Joseph
<u>ENSIEG</u>	DESCHIZEAUX GLANGEAUD PÉRARD REINISCH	Pierre François Jacques Raymond
<u>ENSHMG</u>	ROWE	Alain
<u>ENSIMAG</u>	COURTIN	Jacques
<u>C.E.N.G</u>	CADET COEURE DELHAYE DUPUY JOUVE NICOLAU NIFENECKER PERROUD PEUZIN TAIEB VINCENDON	Jean Philippe Jean-Marc Michel Hubert Yvan Hervé Paul Jean-Claude Maurice Marc

Laboratoire extérieurs :

<u>C.N.E.T.</u>	DEVINE GERBER MERCKEL PAULEAU	Rodericq Roland Gérard Yves
-----------------	--	--------------------------------------

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

Je remercie toutes les personnes qui m'ont aidé dans ce travail, ainsi que les membres du jury, qui ont bien voulu accepter de l'examiner et de le juger.

SOMMAIRE

Introduction	1
Chapitre 1 : Généralités à propos de la détection du méthane et sur un dispositif à semi-conducteurs	3
I. La détection du méthane	3
I.1. Généralités	3
I.2. Les moyens de détection	4
<i>I.2.1. Les capteurs catalytiques</i>	4
<i>I.2.2. Les détecteurs à semi-conducteur</i>	5
II. La conduction électrique dans les capteurs de type semi-conducteurs	5
II.1. Description des phénomènes physico-chimiques	5
II.2. Les effets aux joints de grains	9
<i>II.2.1. Effets de jonction</i>	9
<i>II.2.2. Effets de zone de charge d'espace dus aux états de surface</i>	10
<i>II.2.3. Evaluation de la longueur L de la zone de charge d'espace</i>	11
II.3. Effets régulateurs de la zone de charge d'espace sur les propriétés électriques d'un oxyde semi-conducteur	13
<i>II.3.1. Elaboration du matériau : influence des dopants</i>	14
<i>II.3.2. Conditions de mise en forme</i>	16
Chapitre 2 : Les méthodes expérimentales	19
I. La mesure de la conductance électrique	19
I.1. La cellule (Figure II.1)	20
I.2. Le banc de mesure (Figure II.5.)	20
I.3. Les capteurs	24
II. La mesure de la surface spécifique par la méthode B.E.T.	24
II.1. Principe	24

II.2. Méthode expérimentale	25
III. La porosimétrie à mercure	27
III.1. Principe	27
III.2. Procédure expérimentale et analyse des résultats	29
IV. La thermodésorption ou T.P.D. (Temperature Programmed Desorption)	31
IV.1. Principe	31
IV.2. Appareillage et mode opératoire	31
V. La thermogravimétrie	33
V.1. Appareillage	31
V.2. Mode opératoire	35
VI. La microcalorimétrie	35
VI.1. Principe	35
VI.2. Etalonnage	36
VI.3. Appareillage et mode opératoire	39
Chapitre 3 :	
Caractérisations morphologique et électrique du matériau	41
I. Généralités	41
II. Evaluation des propriétés morphologiques et chimiques de quelques produits commerciaux	45
II.1. Tests d'évaluation des propriétés morphologiques	45
II.2. Tests d'évaluation des propriétés chimiques	46
II.3. Tests d'évaluation des propriétés électriques	46
III. Influence des paramètres de frittage de la poudre sur ses propriétés morphologiques et électriques du matériau	50
III.1. Etude bibliographique	50
III.2. Préparation des échantillons	54
III.3. Résultats expérimentaux	55
III.3.1. Spectres RX	55

III.3.2. <i>Observations au microscope électronique à balayage</i>	55
III.3.3. <i>Mesure de la surface spécifique</i>	59
III.3.4. <i>Porosimétrie à mercure</i>	59
III.4. Etude de l'influence de l'atmosphère de recuit sur la porosité	61
III.5. Mesure de la conductivité électrique sous air synthétique sec	65
III.6. Influence de la nature de l'atmosphère de recuit sur la conductance électrique	68
Chapitre 4 :	
Performances électriques du dioxyde d'étain à l'action du méthane	71
I. Etude de la stabilité	71
II. Influence de la température de recuit sur la sensibilité du SnO ₂ à l'action du méthane	78
III. Influence de la concentration en méthane	81
IV. Sensibilité de nos matériaux à l'action de divers gaz	81
IV.1. L'alcool	84
IV.2. Le monoxyde de carbone	84
V. Evaluation des capteurs	85
Chapitre 5 :	
Etude des états de surface du dioxyde d'étain	93
I. Quelques rappels bibliographiques	93
II. Etude des spectres de thermodésorption du dioxyde d'étain après recuit	96
II.1. Rôle de la taille des grains	96
II.2. Rôle de l'oxygène gazeux pendant le recuit	99
II.2.1. <i>Recuits sous vide dynamique</i>	99
II.2.2. <i>Recuits sous oxygène sec (Figures V.10a. et V.10b.)</i>	102
II.2.3. <i>Recuits sous argon sec (Figures V.11a. et V.11b.)</i>	102
II.3. Rôle de la vapeur d'eau adsorbée sur le spectre d'oxygène	102

II.3.1. <i>Traitement à 25°C (Figures V.12a. et V.12b.)</i>	105
II.3.2. <i>Traitement à 150°C (Figures V.14a. et V.14b.)</i>	105
II.3.3. <i>Traitement à 400°C (Figures V.15a. et V.15b.)</i>	110
II.4. Effet du vieillissement sous air	110
Chapitre 6 :	
Etude des interactions entre le méthane et le dioxyde d'étain	113
Partie A : Mécanismes réactionnels	113
I. Etude chromatographique	113
I.1. Oxydation du méthane dans l'air	114
I.2. Oxydation du méthane dans l'air en présence de dioxyde d'étain	114
II. Etude thermogravimétrique et calorimétrique des interactions du méthane avec le dioxyde d'étain	117
III. Comportement électrique en isotherme	120
IV. Modélisation	121
Conclusion	129
Références bibliographiques	131
Annexe	135

Introduction

Depuis plusieurs années, le laboratoire de Chimie-Physique de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne s'intéresse aux systèmes gaz-solide. Une partie de ces études est plus particulièrement axée sur le comportement de certains oxydes métalliques afin de développer des éléments sensibles à la présence de gaz donnés. En effet, il est apparu que la conductance électrique de certains de ces matériaux semi-conducteurs est dépendante de la concentration et de la nature de l'atmosphère gazeuse environnante.

Le semi-conducteur le plus utilisé au laboratoire est du dioxyde d'étain, soit sous forme de poudre qui est frittée, soit sous forme de couches minces obtenues par diverses méthodes. Les processus mis en jeu entre le gaz et le solide se traduisent par une variation de la conductance électrique du matériau, en fonction de la nature du gaz et autres paramètres. Au cours de diverses expérimentations, il a été mis en évidence la possibilité d'intervenir sur ces variations, en particulier, soit en jouant sur la mise en forme du matériau (poudre cristalline frittée ou couches minces), soit sur un traitement préalable, gazeux ou thermique, de ce matériau. Cependant, de nombreuses questions se posent encore sur les différents processus qui interviennent et sur les synergies qui existent entre eux en fonction de la température : joints de grains, interfaces matériau/électrodes de mesure, nature de ces électrodes, réactivité du matériau vis-à-vis du gaz.

Afin d'étudier l'influence de certains de ces processus, il convenait de fixer quelques paramètres d'étude et en premier lieu le choix du matériau et du gaz d'étude. Pour le matériau il a été décidé de travailler à partir de la poudre de dioxyde d'étain frittée. Quant au gaz, notre choix s'est porté sur le méthane dans le cadre d'une collaboration avec "Gaz de France". Cette entreprise s'intéresse en effet aux détecteurs de gaz semi-conducteurs d'une part pour le contrôle de son réseau de distribution (le seuil d'explosimétrie étant de 3 % de méthane dans l'air) et d'autre part pour la gestion des habitats, les seuils de détection en méthane et monoxyde de carbone étant beaucoup plus faible dans ce cas-là.

Nous montrerons dans un premier chapitre comment l'état des connaissances actuelles en matière de conductivité électrique dans les solides polycristallins nous a conduit à nous intéresser plus particulièrement à l'influence de la taille des grains du matériau sur les performances de tels dispositifs, en particulier sur la stabilité.

Dans le second chapitre, nous décrirons les différentes techniques expérimentales utilisées pour mener à bien cette étude. Nous présenterons en particulier le système de mesure électrique développé permettant des mesures fiables à haute température (700°C) et ceci sur différents gaz.

Nous verrons dans le troisième chapitre comment les conditions de recuit peuvent influencer la morphologie du matériau et l'incidence de telles modifications sur les propriétés électriques. Une partie importante de ce chapitre sera consacrée à l'étude de la stabilité dans le

temps du matériau, en essayant de corrélérer les évolutions électriques et texturales du dioxyde d'étain.

L'étude des performances électriques à l'action du méthane est reportée dans un chapitre à part. Dans ce cadre, les influences de différents paramètres sont étudiés, en particulier la présence ou non de vapeur d'eau ainsi que les variations de sensibilité avec la température de travail.

Les deux derniers chapitres sont consacrés à la compréhension des phénomènes physico-chimiques mis en jeu. Une partie porte sur l'étude par thermodésorption des états de surface du dioxyde d'étain en particulier les groupements hydroxyle et l'oxygène adsorbés. Des essais de contrôle de ces espèces à l'aide de différents recuits sont reportés.

Dans la dernière partie nous présentons un essai d'interprétation de l'interaction entre le méthane et le dioxyde d'étain. Un modèle est proposé ; il tient compte de l'ensemble des résultats expérimentaux et constitue une base pour interpréter les variations de conductivité observées en présence de méthane, en particulier les contributions respectives liées à l'adsorption ou à la décomposition du méthane.

Chapitre 1 :

Généralités à propos de la détection du méthane et sur un dispositif à semi-conducteurs

I. La détection du méthane

I.1. Généralités

Actuellement deux secteurs industriels principalement s'intéressent à la détection "grand public" du méthane. Il s'agit de l'industrie minière et des sociétés gazières, particulièrement au niveau de la distribution. Cet intérêt pour la détection du méthane est lié au danger d'explosion que ce gaz peut présenter dans certaines conditions. Par exemple, à température ambiante et sous pression atmosphérique, la limite inférieure d'explosimétrie (LIE) est de 5 % et la limite supérieure d'explosimétrie (LSE) de 15 % dans l'air. Cette fourchette varie avec les conditions de pression et de température.

Le secteur minier a été l'un des premiers à s'intéresser à la détection du méthane. En effet, de fortes teneurs sont susceptibles d'être rencontrées lors de l'exploitation de minerai tel que le charbon et peuvent entraîner des accidents très graves tels que des coups de grisou ou des incendies. L'entreprise minière a donc participé à l'élaboration et au développement de capteurs à méthane, principalement ceux à combustion catalytique. Ce secteur industriel s'intéresse par ailleurs, à la détection du mono-oxyde de carbone et cela en vue d'intervenir le plus rapidement possible contre les incendies souterrains.

Les entreprises telles que Gaz de France qui exploitent et distribuent le gaz naturel sont aussi de plus en plus intéressées par le développement de détecteurs à méthane destinés à une utilisation grand public.

En effet, le méthane est le composant essentiel du gaz naturel, sa teneur exacte varie avec sa provenance, entre 80 à 95 % molaires. Les principaux autres gaz présents exprimés en pourcentage molaire sont l'éthane de 1 à 10 %, l'azote de 1 à 10 %, le dioxyde de carbone de 0 à 1 %, le pentane de 0 à 2 %. Les autres constituants sont des hydrocarbures qui vont du butane au décane, dont la teneur globale est inférieure à 0,5 %. Des traces de benzène, de toluène et d'hélium sont parfois présentes.

Gaz de France est particulièrement intéressé par la détection de faible teneur de méthane (soit 20 % de la LIE ou 10 000 ppm) afin de signaler les fuites en milieu domestique et améliorer la sécurité de ses clients.

Le Japon est le premier pays à avoir établi un marché de masse pour les détecteurs de méthane. Cette action relève d'une réglementation très stricte en matière de sécurité dans les locaux à usage domestique.

Plus de 10 millions de capteurs ont déjà été vendus en une quinzaine d'années dont 90 % de capteurs semi-conducteur à base de dioxyde d'étain. Actuellement plus d'un demi-million de tels capteurs sont vendus chaque année.

Parallèlement, des détecteurs de mono-oxyde de carbone sont développés par les compagnies gazières et les services publics Japonais et cela afin de prévenir les empoisonnements dus à une combustion incomplète en milieu mal ventilé.

Jusqu'à présent la plupart des dispositifs utilisés en milieu minier ou par les sociétés gazières exploitent des capteurs de type catalytique.

I.2. Les moyens de détection

I.2.1. Les capteurs catalytiques

Ces capteurs sont principalement utilisés pour les gaz dont la combustion en présence d'oxygène est améliorée par la présence d'un catalyseur. Les premiers de ces capteurs ont été mis au point par l'industrie charbonnière pour la détection du méthane. On en trouve de deux types.

- Les capteurs à filament

Le CERCHAR a mis au point un filament qui permet un fonctionnement dans des ambiances de méthane allant jusqu'à 40 % de la limite inférieure d'explosivité. Ce capteur est constitué d'un filament de platine de 80 microns de diamètre, qui catalyse la combustion du méthane et dont la variation de résistance est liée à la chaleur dégagée par la réaction, donc à la concentration en méthane.

Ces capteurs sont utilisés en discontinu pour des mesures périodiques.

- Les "pellistors"

Ces capteurs, d'origine anglaise, sont proches des filaments. Un "pellistor" est constitué d'un fil chauffant enrobé d'alumine dopée qui sert de catalyseur. Cette dissociation du

filament et du catalyseur permet d'abaisser la température de combustion et d'utiliser le détecteur en continu. Cependant, la précision de mesure d'un tel appareil est à améliorer.

Pour palier ces inconvénients, se sont développées d'autres voies de recherches. Les plus importantes visent à utiliser comme élément sensible des oxydes métalliques qui présentent des propriétés semi-conductrices.

1.2.2. Les détecteurs à semi-conducteur

Ces détecteurs de gaz sont basés sur les variations de la conductance électrique G (Ω^{-1}) du matériau en fonction de la concentration de gaz adsorbé. Le premier brevet relatif à ces dispositifs a été déposé en 1962 par Seiyama et Taguchi (1) et les premiers capteurs ont été commercialisés en 1968 par la société Japonaise Figaro Engineering. Le dioxyde d'étain SnO_{2-x} qui présente des propriétés semi-conductrices de type n est le matériau le plus utilisé et le plus étudié pour ce type d'application. Les très nombreuses recherches qui concernent ce matériau visent à augmenter la stabilité et la sélectivité de ces dispositifs.

L'intérêt de ces structures réside dans la sensibilité qui est de l'ordre de quelques ppm, dans la parfaite réversibilité des phénomènes au-delà de 300°C et dans la simplicité de la mesure.

Ces capteurs présentent toutefois certains inconvénients liés d'une part à un manque de reproductibilité d'un élément à l'autre, et d'autre part à une instabilité du signal. Par ailleurs, la complexité de certaines informations recueillies en fonction de la température laisse supposer que les mécanismes réactionnels mis en jeu ne se limitent pas à un simple phénomène de chimisorption. Les travaux réalisés dans le Département de l'Ecole des Mines permettent toutefois de dégager aujourd'hui un certain nombre d'idées directrices concernant le bon fonctionnement et les performances de ces dispositifs.

II. La conduction électrique dans les capteurs de type semi-conducteurs

II.1. Description des phénomènes physico-chimiques

Il est aujourd'hui couramment admis que les espèces gazeuses adsorbées à la surface d'un oxyde métallique peuvent affecter ses propriétés électriques par différents processus physiques ou physico-chimiques.

Dans plusieurs articles de synthèse, S.R. Morisson (2, 3) et G. Heiland (4) font état de différents mécanismes réactionnels susceptibles de se produire au cours de ces interactions

de nature hétérogène. Ces mécanismes dépendent pour la plupart des caractéristiques de l'élément sensible considéré et de la phase gazeuse environnante. Ils prennent en compte le fait que ces matériaux sont le plus souvent utilisés sous forme polycristalline et que les joints de grain à l'origine de fortes barrières de potentiel, peuvent avoir à jouer un rôle prépondérant sur les phénomènes de conductivité (3, 5, 6).

Dans le même ordre d'idée, il paraît tout aussi important de considérer la nature et la qualité des prises de contacts électriques sur l'élément sensible. C'est un problème technologique important qu'il importe de résoudre sous l'angle des propriétés électriques et mécaniques. Le caractère non homogène de ces jonctions métal-oxyde peut là encore induire des barrières de potentiel dont les effets sont comparables avec ceux précédemment évoqués à propos de joints de grain.

On peut enfin noter que les matériaux utilisés pour les prises de contact, comme l'or et le platine, de même que l'élément sensible possèdent souvent des propriétés catalytiques importantes vis-à-vis de la décomposition ou de l'oxydation de certaines espèces gazeuses.

Dès lors le capteur de gaz à semi-conducteur apparaît comme une structure particulièrement complexe sur le plan de sa réactivité vis-à-vis des espèces gazeuses, et sur le plan de sa modélisation en terme de dispositif électrique (cf. Figure I.1). Cette réactivité peut se limiter à un simple phénomène d'adsorption ou bien dégénérer en une véritable réaction chimique totalement irréversible.

En ce qui concerne le dispositif électrique, l'élément sensible peut être considéré comme une succession d'éléments résistifs qui traduisent le comportement intrinsèque de chaque grains. Ces éléments sont séparés entre eux par des éléments capacitifs-résistifs représentatifs des phénomènes interfaciaux. Selon l'importance relative de la valeur de ces résistances ou de ces capacités, le courant qui traverse une telle structure pourra ainsi être contrôlée par des effets chimiques ou physico-chimiques différents qui apparaîtront comme des étapes limitantes.

Par ailleurs, la plupart des processus qui viennent d'être évoqués sont dépendants de la température. Certains d'entre eux comme le franchissement des barrières de potentiel aux interfaces sont activés par la température. D'autres, au contraire, peuvent être désactivés. Les travaux de C.G. Fonstad et M.H. Ridker (7) font état par exemple d'une très importante diminution de la conductivité électrique d'un monocristal de dioxyde d'étain dopé à l'antimoine ou à l'hydrogène lorsque la température augmente. Un tel phénomène est dû à une importante décroissance de la mobilité des porteurs.

Tout cela implique donc qu'une simple variation de la température peut modifier la nature même des processus physico-chimiques qui contrôlent la concentration ou le transfert des porteurs de charge à travers le dispositif. Dans de telles conditions, les courbes de conductance électrique G (Ω^{-1}) en fonction de la température T peuvent avoir des allures relativement complexes. Cela est particulièrement vrai chaque fois que l'on associe deux processus qui évoluent en sens inverse avec la température : le franchissement d'une barrière de potentiel et l'adsorption d'un gaz par exemple.

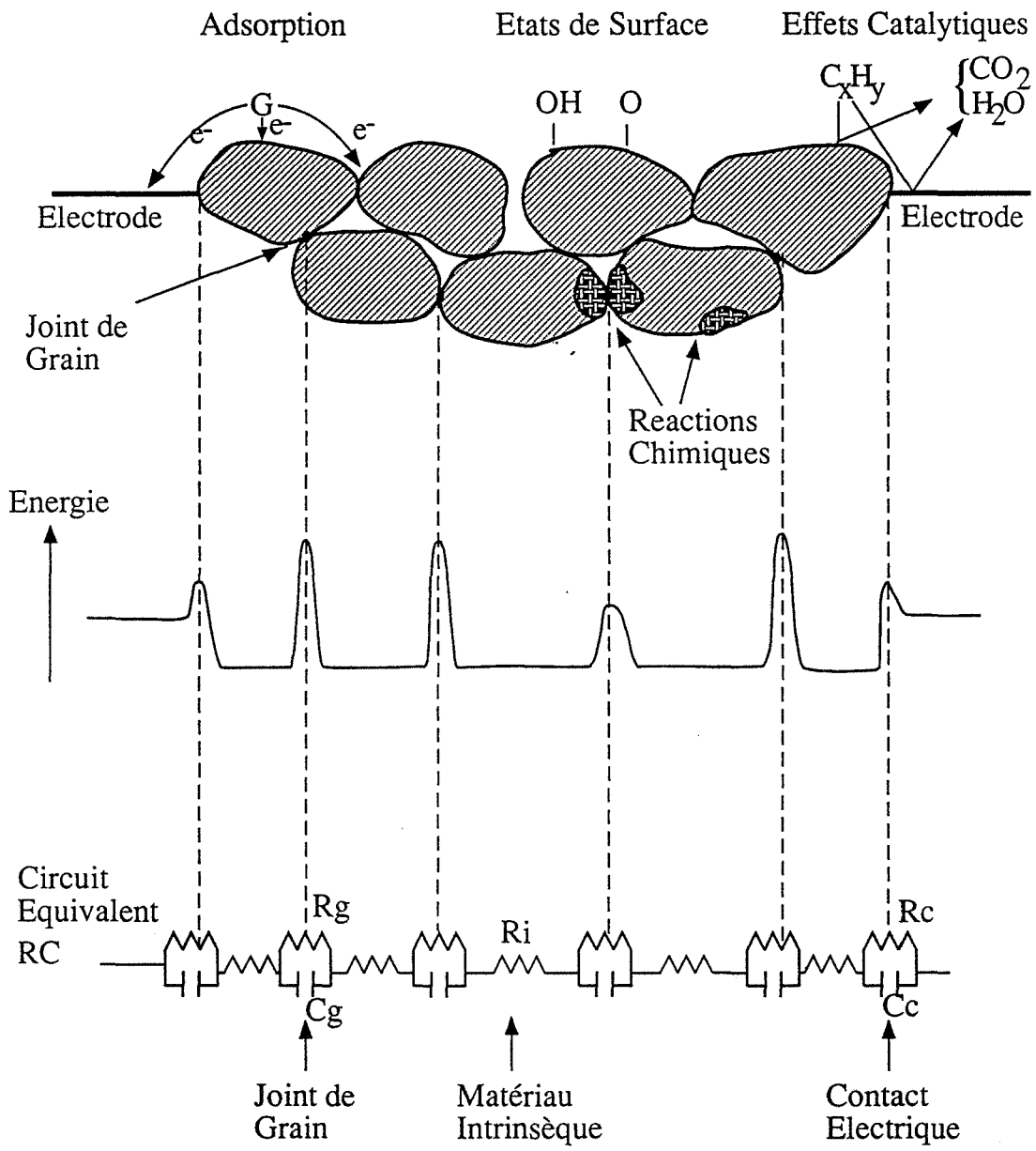


Figure I.1. : Modélisation des phénomènes mis en jeu entre un solide polycristallin et un gaz.

Des courbes de conductance présentant un maximum avec la température ont été observées par de nombreux auteurs. On peut parfois les attribuer à juste titre à la désorption d'espèces gazeuses. Mais ce n'est pas forcément toujours le cas. D'autres exemples peuvent être imaginés sur la simple hypothèse de deux processus d'origine purement physique. Cela est particulièrement bien illustré sur la figure I.2 où nous avons reporté la conductance électrique d'un dispositif composé de deux éléments résistifs R_1 et R_2 . Nous avons supposé que la résistance R_1 était activée thermiquement selon une loi du type $G_1 = 1/R_1 = AT^2 \exp[-E_1/(RT)]$ et que la résistance R_2 s'exprime par une loi du type $G_2 = 1/R_2 = B/T$ représentative de l'évolution de la mobilité des porteurs en fonction de la température.

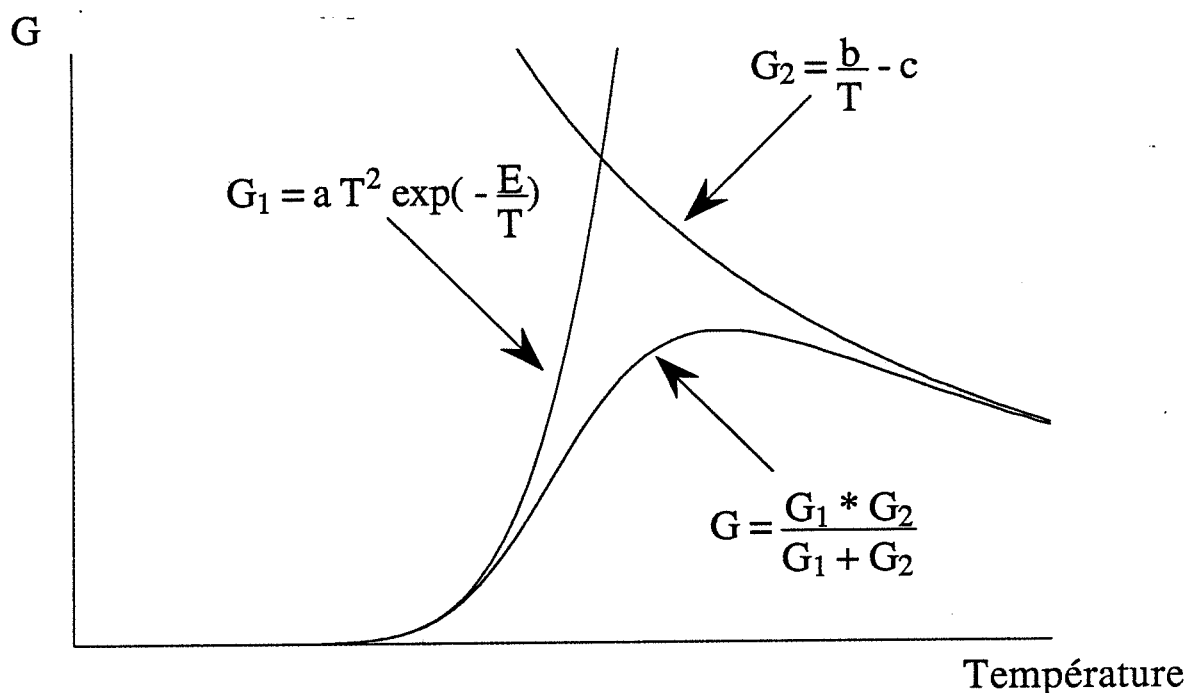


Figure I.2. : Conductance électrique d'un dispositif de deux résistances R_1 et R_2 en série.

La conductance G du dispositif présente alors un maximum en fonction de la température.

On conçoit alors aisément que l'existence et que la position de ce maximum, en fonction de la température, puissent être liées d'une part aux propriétés intrinsèques du matériau de la structure considérée et d'autre part à la nature des réactions qui se déroulent en surface.

Un tel phénomène a été observé dans le laboratoire sur du dioxyde d'étain préalablement traité par du dioxyde de soufre gazeux et sur des structures qui présentent une forte barrière de potentiel aux interfaces métal-oxyde (8). On obtient alors un maximum sur la courbe $G = f(T)$ et sa position en température dépend de la nature du gaz étudié. Ces effets sont

particulièrement bien observés avec le benzène à 400°C et avec H₂S à 100°C. C'est là un résultat particulièrement intéressant sur le plan de la détection sélective.

Un tel phénomène était toutefois difficilement prévisible et de façon générale, il ne relève pas forcément d'une seule combinaison possible au niveau des processus limitants mis en jeu.

Le rôle des barrières de potentiel aux joints de grains a déjà été évoqué et il peut apparaître comme un facteur déterminant sur ce type de phénomène où sur les performances électriques en général. Nous allons en préciser les origines physiques ou physico-chimiques.

II.2. Les effets aux joints de grains

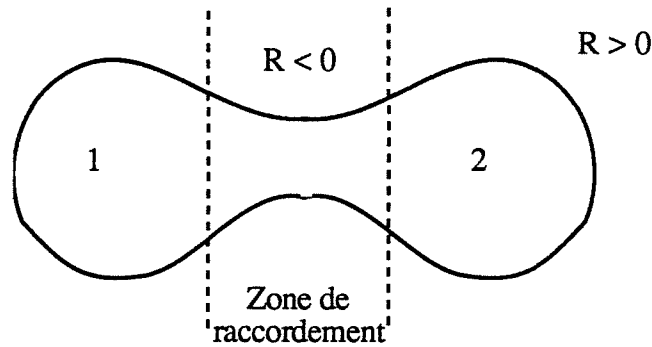
Sur un plan morphologique, chaque joint de grains peut être caractérisé par la jonction qui existe entre deux grains adjacents et par une section de passage relativement faible au niveau du col.

II.2.1. Effets de jonction

De façon générale, la jonction entre deux grains identiques conduit à la formation d'une barrière de potentiel dont les effets sont parfaitement symétriques de part et d'autre de l'interface. L'origine d'une telle barrière ne semble pas pour l'instant parfaitement établie. L'évolution des propriétés physico-chimiques qui existe entre la surface et le volume du matériau pourront être partiellement responsables de cette situation.

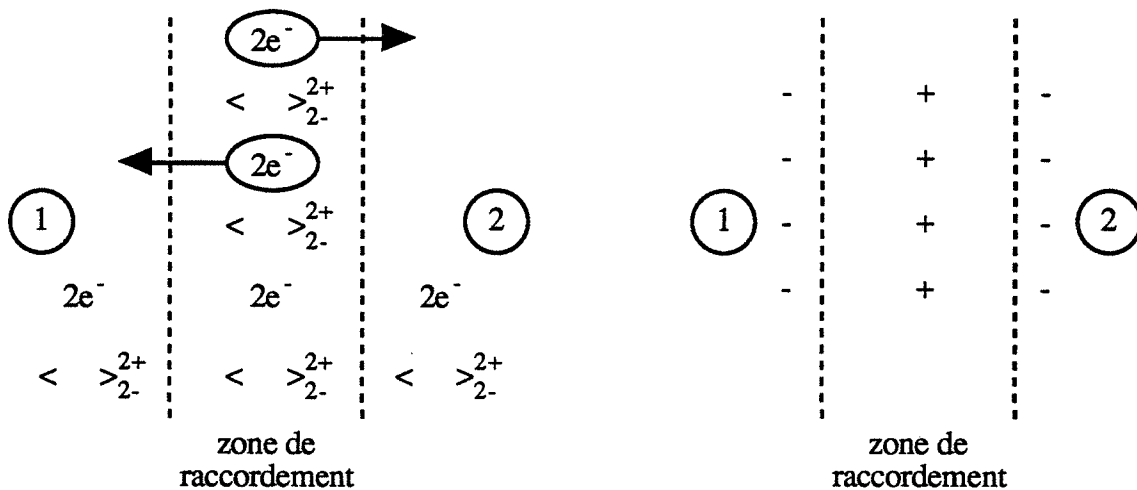
Certains auteurs font état d'une plus grande concentration en défauts ponctuels ou en défauts étendus (9) dans la zone de raccordement, ces états favorisent ainsi des distributions électroniques différentes dans le grain et dans la zone de raccordement.

Dans le cas d'un matériau comme le dioxyde d'étain qui présente un écart à la stoechiométrie par lacunes d'oxygène, on peut aussi évoquer l'influence du rayon de courbure des surfaces considérées sur les équilibres thermodynamiques. Ces équilibres permettent en effet de prévoir une plus importante concentration des lacunes d'oxygène dans la zone de raccordement à rayon de courbure négatif que sur les grains à rayon de courbure positif (10 - 11).



Il existe alors un gradient de concentrations en lacunes ionisées et en électrons entre le grain et le col.

Si la température est suffisamment basse, les lacunes d'oxygène ne pourront pas migrer et seuls, les électrons se déplaceront créant ainsi une zone de charge d'espace chargée positivement dans la zone de raccordement.

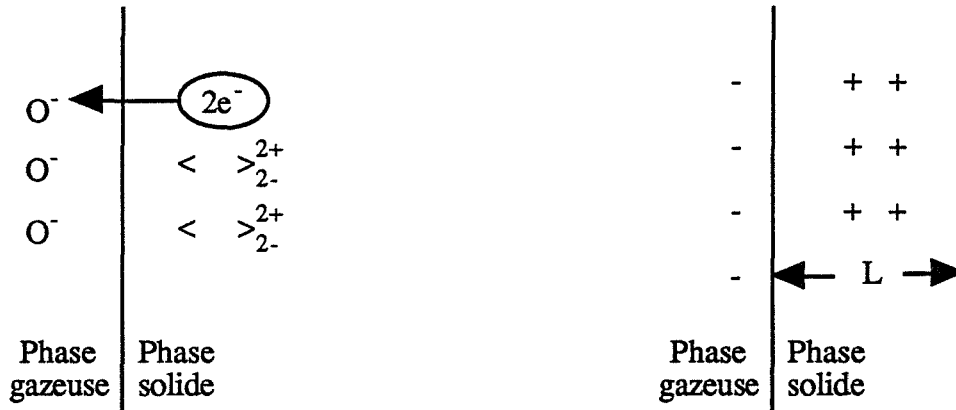


La zone concernée par un tel processus est caractérisée par une hauteur de barrière de potentiel qui s'oppose au transport des électrons entre les grains. Dans ces conditions, la conductivité électrique intergranulaire du matériau sera un phénomène activé.

II.2.2. Effets de zone de charge d'espace dus aux états de surface

D'autres barrières de potentiel entre la surface et le volume du matériau peuvent être initiées par les états de surface. En effet, la surface d'un échantillon constitue une jonction hétérogène entre le matériau et la phase gazeuse environnante. La discontinuité du réseau cristallin, la présence d'espèces gazeuses adsorbées comme l'oxygène ou les groupements hydroxyle sont représentatifs d'états de surface aptes à céder ou à capter des électrons du matériau.

Dans le cas du dioxyde d'étain, S.C. Chang (12) décrit la surface de ce matériau comme occupée par des espèces oxygénées de type O^- . Ces espèces chargées se créent à partir des électrons libres du matériau, favorisant ainsi une zone de charge d'espace positive dans l'oxyde.



Cette zone constitue un diélectrique parfait qui s'étend depuis la surface jusqu'à une profondeur L dont la valeur va dépendre des propriétés physico-chimiques de l'oxyde et du degré de recouvrement en espèces oxygénées.

II.2.3. Evaluation de la longueur L de la zone de charge d'espace

Dans l'hypothèse où la concentration des espèces chargées comme les lacunes d'oxygène reste constante dans toute la zone de charge concernée par le phénomène, la longueur L peut s'exprimer simplement à partir de la condition d'électroneutralité qui existe entre les espèces adsorbées et les lacunes d'oxygène.

Si N_a désigne la concentration superficielle en atome/cm² des ions adsorbés O^- et si N_L désigne la concentration des lacunes doublement ionisées d'oxygène en lacunes/cm³, il vient en effet, que :

$$N_a = 2N_L \cdot L$$

Soit :

$$L = \frac{N_a}{2N_L}$$

Cette grandeur dépend naturellement de l'état extérieur du système.

On préfère parfois introduire une longueur L_D ou longueur de Debye uniquement caractéristique des propriétés intrinsèques du matériau :

Pour exprimer L_D , il est nécessaire d'expliciter L en fonction de la hauteur des barrières de potentiel créées à l'interface solide-gaz.

Pour cela, on exprime la condition de Poisson :

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial x} = \frac{\rho(x)}{\epsilon}$$

qui relie le potentiel V ou le champ électrique \mathfrak{E} à la densité de charge $\rho(x) = 2 e N_L$ dans le matériau.

Dans l'hypothèse où $\rho(x)$ reste constant dans la zone de charge d'espace, l'équation précédente s'intègre simplement pour \mathfrak{E} , et le calcul de \mathfrak{E} permet d'obtenir pour V la relation :

$$V = \frac{e N_L L^2}{\epsilon}$$

connue sous le nom de barrière de Schottky, L s'exprime alors par :

$$L = \left(\frac{\epsilon V}{e N_L} \right)^{1/2}$$

soit :

$$L = \left(\frac{\epsilon k T}{e^2 N_L} \right)^{1/2} \left(\frac{eV}{kT} \right)^{1/2} = L_D \left(\frac{eV}{kT} \right)^{1/2}$$

avec :

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

Comme eV/kT est sans dimension $(\epsilon k T / e^2 N_L)^{1/2}$ s'identifie à une longueur caractéristique du matériau, il s'agit de la longueur de Debye.

Qu'il s'agisse de L ou de L_D , on retiendra que ces longueurs sont inversement proportionnelles à la concentration des lacunes en oxygène ou plus exactement à la racine carrée de cette concentration.

II.3. Effets régulateurs de la zone de charge d'espace sur les propriétés électriques d'un oxyde semi-conducteur

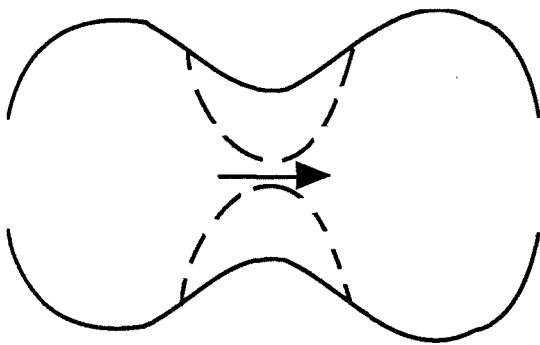
De façon générale et telle que nous venons de la décrire, la zone de charge d'espace apparaît comme une région exempte de porteurs libres. Cette zone est assimilable à un diélectrique parfait et elle ne participe pas à la conduction électrique du matériau. Son importance est relative et elle va dépendre du rapport qui existe entre les dimensions du matériau concerné et de la largeur L de la zone déplétée.

Dans l'hypothèse d'un matériau de forme cylindrique de rayon r par exemple, la conductivité électrique du matériau sera pratiquement nulle pour la condition $L \geq r$.

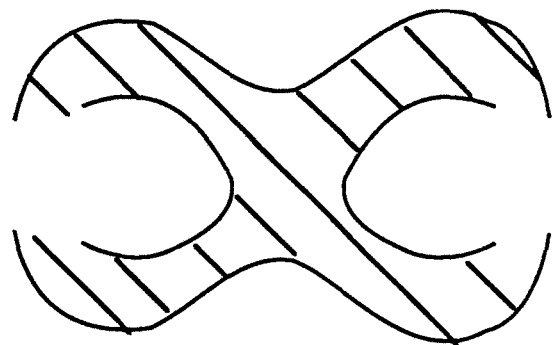
La condition $L = r$ est une situation particulièrement intéressante si l'on se place sous l'angle de la sensibilité à l'action des gaz.

En effet et dans l'hypothèse où le gaz à détecter consomme les espèces oxygénées adsorbées en surface, il y aura diminution de la valeur de L et le matériau deviendra conducteur. On passera ainsi brutalement d'un état "bloquant" ($L = r$) à un état "passant" ($L < r$).

Dans le cas du dioxyde d'étain, L est de l'ordre de 3 nm (6). La condition $L = r$ ne pourra donc s'appliquer que pour des grains de très petites tailles ou pour les zones de raccordement entre grains où viennent par ailleurs s'ajouter les effets de jonctions.



Effet de jonction
Etat "passant"



Effet de jonction + effet de surface
Etat "bloquant"

Enfin, si ces zones de raccordement entre grains sont particulièrement sensibles du point de vue électrique, elles le sont aussi du point de vue physico-chimique car elles concernent de plus grandes concentrations en défauts aptes à chimisorber les espèces gazeuses.

On conçoit donc que les performances d'un capteur à tel ou tel gaz soient largement dépendantes des propriétés physiques ou physico-chimiques des joints de grains.

Ces propriétés sont certainement liées d'une part aux conditions d'élaboration du matériau et d'autre part aux conditions de mise en forme.

II.3.1. Elaboration du matériau : influence des dopants

Nous avons vu que la valeur de L_D était fonction de la charge présente dans la zone de charge d'espace. Pour du dioxyde d'étain pur en équilibre avec l'oxygène gazeux, cette charge s'identifie à des charges positives représentées par des lacunes d'oxygène doublement ionisées : $\rho = 2e N_L$.

En fait, la valeur de cette charge peut être modifiée par l'adjonction de dopants au moment de l'élaboration du matériau.

Si on se limite pour ces dopants à des éléments cationiques en substitution de Sn^{4+} , deux cas peuvent se présenter.

a) L'élément cationique de substitution à une valence supérieure à + 4 :

Soit y la valence de cet élément de concentration N_D et soit $n = y - 4$. Cet élément contribue à augmenter la charge positive globale. Cela peut se vérifier en tenant compte de la condition d'électroneutralité :

$$[e^*] = 2N_L^* + n N_D$$

et de l'équilibre de la double ionisation des lacunes :

$$K = [e^*]^2 N_L^* = [e]^2 [N_L]$$

$[e^*]$ et N_L^* représentent ces nouvelles concentrations en électrons et en lacunes ionisées en présence de dopants.

La résolution de ce système conduit à une équation du troisième degré :

$$[e^*] = \frac{2K}{[e^*]^2} + n N_D$$

Soit :

$$[e^*]^3 - n N_D [e^*]^2 - 2K = 0$$

Il est alors intéressant de connaître la variation de la charge globale $[e^*]$ avec N_D .

Pour cela, il suffit d'expliciter :

$$\frac{d N_D}{d [e^*]} = \frac{1}{n} + \frac{4K}{n [e^*]^3}$$

On constate que cette expression est toujours positive et que $[e^*]$ croît avec N . Donc $[e^*] > [e]$. Dans ce cas :

$$L_D^* = \left[\frac{2 \epsilon k T}{e^2 (2N_L^* + n N_D)} \right]^{1/2}$$

avec :

$$2N_L^* + n N_D > 2N_L$$

et $L_D^* < L_D$.

La longueur de Debye diminue donc par adjonction de cations dont la valence est supérieure à +4.

b) L'élément cationique de substitution à une valence inférieure à +4 :

Soit z la valence de cet élément de concentration N_A et soit $n = 4 - z$. La condition d'électroneutralité s'écrit ici :

$$[e^*] = 2N_L^* - n N_A$$

avec :

$$K = [e^*]^2 [N_L^*]$$

Soit :

$$[e^*]^3 = 2K - n N_A [e^*]^2$$

Dans ces conditions :

$$\frac{d[N_A]}{d[e^*]} = -\frac{4K}{ne^3} - \frac{1}{n}$$

Cette relation toujours négative implique que la charge globale $[e^*]$ diminue lorsque N_A augmente.

Dans ce cas :

$$L_D^* = \left[\frac{2 \epsilon k T}{e^2 (2N_L^* - n N_A)} \right]^{1/2}$$

Comme :

$$2N_L^* - n N_A < 2N_L$$

on voit que :

$$L_D^* > L_D$$

La longueur de Debye augmente donc par adjonction de cation dont la valence est inférieure à +4.

II.3.2. Conditions de mise en forme

Dans le cas d'une poudre, il s'agit plus exactement des paramètres qui conditionnent la mise en forme du matériau et cela concerne pour l'essentiel la granulométrie de la poudre de départ, la température de frittage et la durée du traitement thermique. Ce sont là, en effet, les trois paramètres principaux qui peuvent influencer la nature et la qualité des contacts entre grains.

De façon plus générale, ces conditions de mise en forme peuvent aussi relever des conditions d'élaboration du matériau. L'obtention d'un matériau sous forme de couches minces par exemple conditionne plus ou moins la granulométrie et l'environnement de chaque grain.

Dans ce travail, nous nous limiterons volontairement à des poudres frittées et nous nous attacherons à évaluer l'influence des paramètres de recuit sur des pastilles de dioxyde d'étain pressées mécaniquement.

Chapitre 2 :

Les méthodes expérimentales

Pour effectuer cette recherche, nous avons été amenés à développer d'une part un banc pour les mesures électriques et à exploiter d'autre part un certain nombre de techniques expérimentales aptes à nous fournir des informations sur les propriétés morphologiques et sur les états chimiques de surface de nos échantillons. Dans ce chapitre nous nous proposons de décrire ou de présenter l'ensemble de ces dispositifs.

I. La mesure de la conductance électrique

Pour les mesures de conductance électrique sur nos échantillons en présence de méthane, il était indispensable de satisfaire les points suivants :

- Possibilité de travailler à température relativement élevée.

Nous savons en effet que les courbes de conductance électrique en fonction de la température peuvent présenter un maximum dont la position en température est le plus souvent caractéristique du gaz étudié. Or, en présence de méthane et jusqu'à 500°C, ce phénomène n'a jamais été observé. Ce résultat pouvait relever du fait que le méthane est un gaz particulièrement stable. Il apparaissait donc intéressant d'augmenter la température de travail.

- Possibilité de travailler avec des contacts électriques réputés ohmiques.

De part leur qualité, les contacts électriques peuvent être à l'origine d'une barrière de potentiel plus ou moins importante entre le métal et l'oxyde. Une telle jonction peut masquer les autres phénomènes étudiés (en particulier) aux joints de grains et il importe de bien minimiser cette jonction. Pour cela, il est nécessaire de réaliser des évaporations d'or sur le matériau et d'assurer la prise de contact par pression mécanique.

- Possibilité de travailler dans une enceinte parfaitement étanche, cela pour avoir le meilleur contrôle de la phase gazeuse à l'intérieur, en particulier vis-à-vis de la pression partielle de vapeur d'eau présente.

Sur la base de ces remarques, nous avons construit un dispositif de mesure qui comprend une cellule et un banc.

I.1. La cellule (Figure II.1.)

La cellule de mesure est constituée par une enceinte de quartz de forme tubulaire de diamètre 34 mm et d'un volume égal à 160 cm³. Fermé à une extrémité ce tube est démontable. Il est fixé à son support par l'intermédiaire de brides en inox situées à l'extérieur de la zone chauffante. L'étanchéité est assurée par un joint torique haute température. Le porte échantillon situé dans le tube est solidaire du support, lequel supporte par ailleurs le système de circulation gazeuse, celui des mesures thermiques et celui des mesures électriques. Un thermocouple de contrôle de la température de la pastille est placé sous le porte échantillon (Figure II.2.). A l'intérieur de l'enceinte un tube amène le gaz au niveau même de l'échantillon.

Les prises de contacts électriques sont assurées par des tiges d'acier ressort dont une extrémité est recouverte par un sabot de platine. Un fil de platine de 0,1 µm de diamètre microsoudé sur ce sabot assure la liaison avec le dispositif de mesure (Figure II.3.). Ces tiges protégées par des baguettes d'alumine viennent s'appuyer par simple pression sur deux couches minces d'or évaporées sur les échantillons. Ces couches minces ont une épaisseur d'environ 3000 Å (Figure II.4.).

Tout ce système de mesure est monté sur un axe de rotation horizontal et un système de contre-poids assure une pression mécanique ajustable au niveau des contacts.

Le chauffage de l'échantillon est assuré par un four tubulaire horizontal et extérieur à l'enceinte de mesure. Un système de rails permet de faire coulisser aisément le four autour de la cellule de mesure, le porte échantillon se trouvant placé dans la zone homogène du four.

Ainsi conçu cet appareillage permet d'effectuer des mesures de conductance électrique à température relativement élevée (700°C voire 800°C) sous atmosphère gazeuse pouvant être toxique ou corrosive.

I.2. Le banc de mesure (Figure II.5.)

La figure II.5. présente l'ensemble du banc de test conçu au laboratoire.

Les gaz généralement utilisés (air synthétique, méthane, monoxyde de carbone) sont conditionnés en bouteille. En ce qui concerne le méthane la limite inférieure d'explosivité (LIE) étant de 5 % à température ambiante, nous avons limité notre étude à des concentrations de 3 %.

A la sortie de ces bouteilles, une série de rotamètres manuels permet de réguler le débit de gaz que nous avons fixé à 3 l/h en général. Il est aussi possible d'effectuer des dilutions pour travailler à différentes concentrations et cela de quelques dizaines de ppm à 3 %.

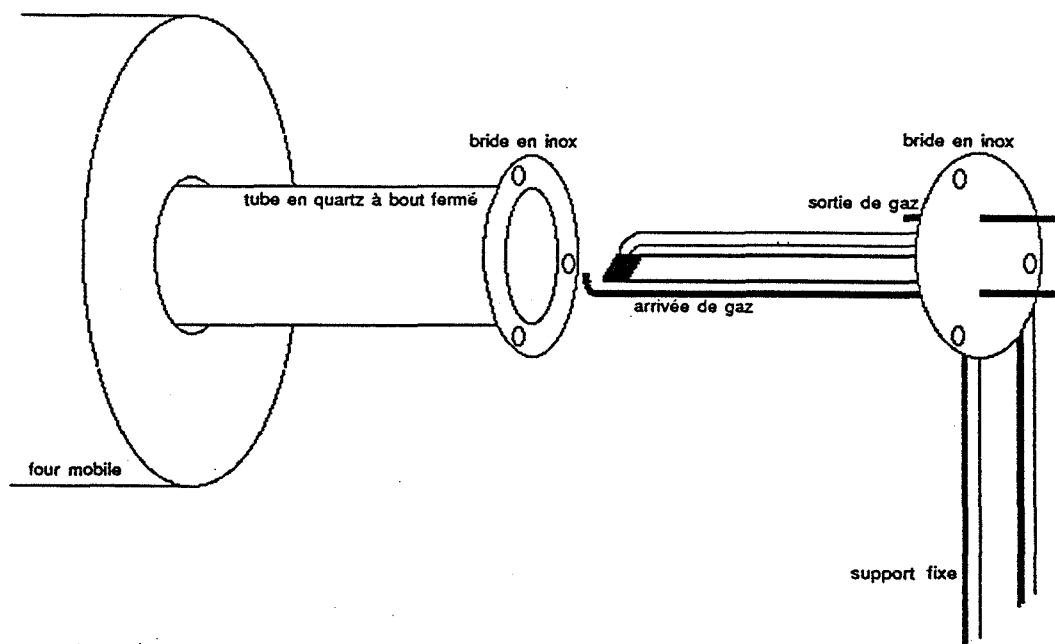


Figure II.1. : Schéma de la cellule de mesure.

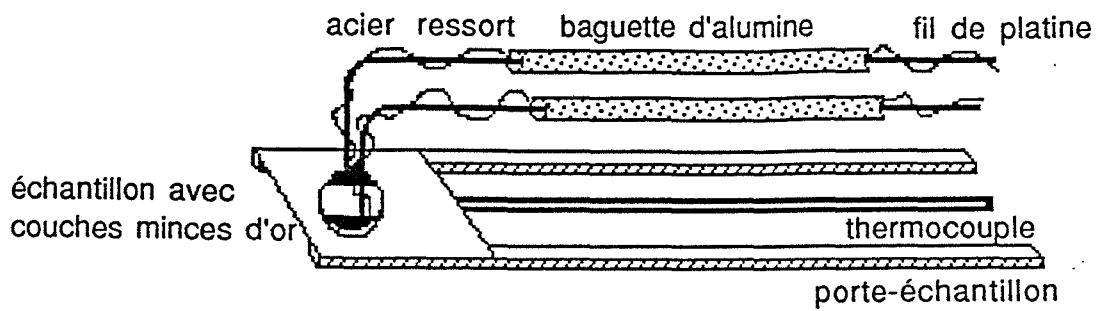


Figure II.2. : Mesure de la conductance électrique d'une pastille.

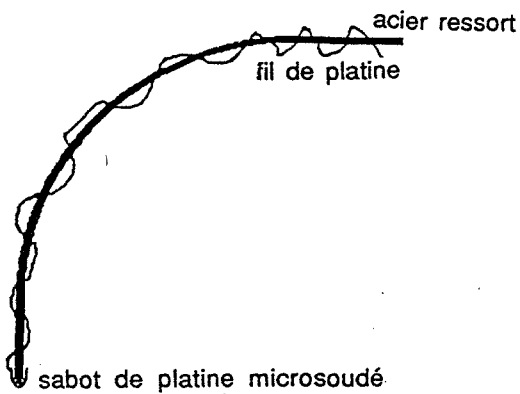
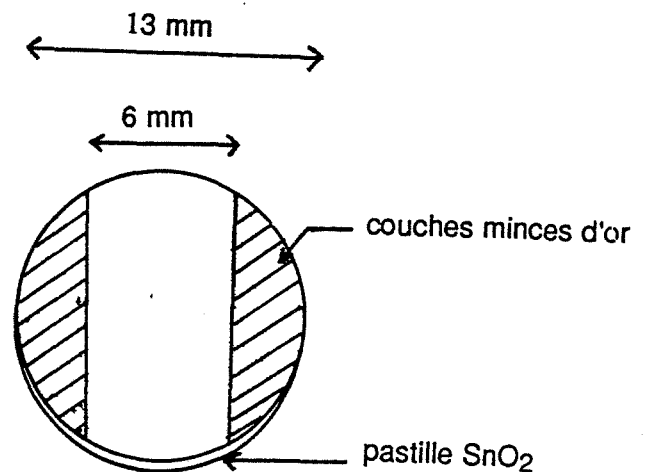


Figure II.3. : Schéma de l'extrémité d'une pointe de mesure.

Figure II.4. : Echantillon de dioxyde d'étain étudié.



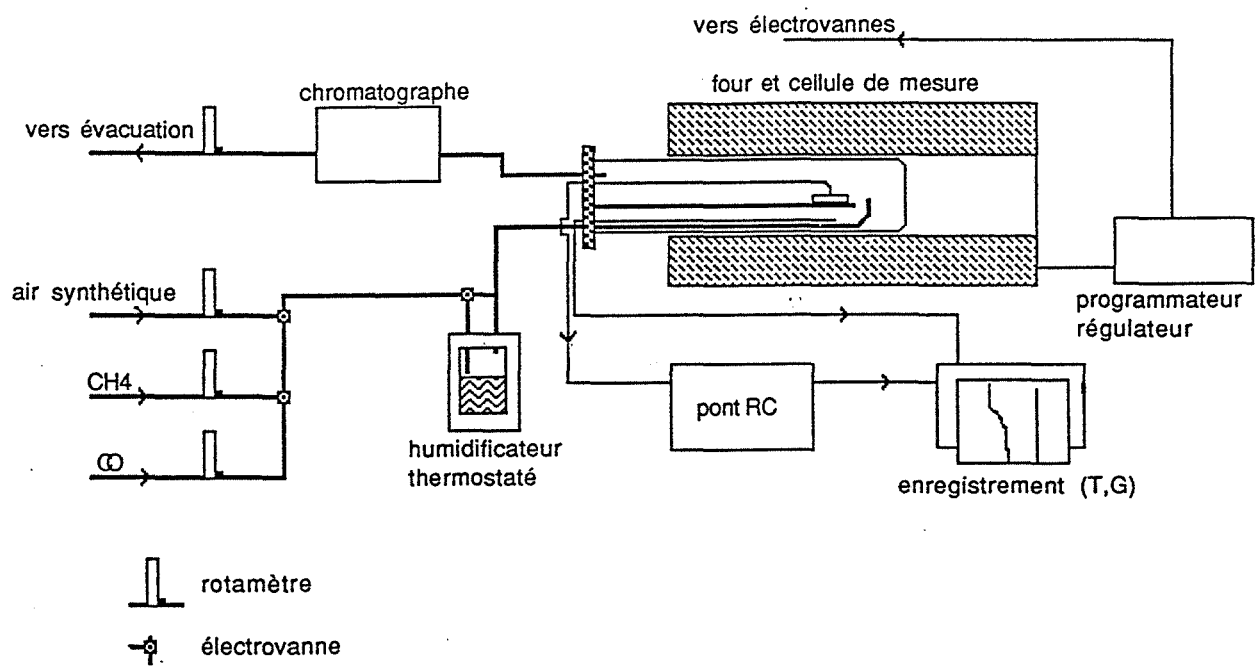


Figure II.5. : Schéma général du système de mesure de la conductance électrique de pastilles.

Avant de traverser la cellule de mesure, le taux d'humidité du gaz vecteur est fixé au moyen d'un saturateur d'eau dont la pression partielle est elle-même fixée par la température d'un bain thermostaté.

A la sortie de la cellule, une partie des gaz peut être analysée par chromatographie en phase gazeuse. Nous avons plus particulièrement suivi le méthane et le dioxyde de carbone.

Un programmeur permet de contrôler à la fois la température du four et l'ouverture des électrovannes du circuit gazeux pour les créneaux air-gaz. La mesure de la conductance électrique est enregistrée de manière continue au moyen d'un pont Wayne Kerr travaillant en fréquence à 1732 Hz. La température dans la cellule et la conductance électrique mesurée sont enregistrées simultanément.

Il est aussi possible de travailler en descente de température mais la forte inertie du four est mieux adaptée à des mesures réalisées dans des conditions isothermes.

I.3. Les capteurs

La technique de mesure présentée précédemment n'est utilisable qu'en laboratoire. Pour se rapprocher des conditions de mesure sur site des structures miniaturisées et à chauffage intégré ont dû être conçues.

L'élément sensible est un barreau de dioxyde d'étain découpé dans une pastille. Ce barreau est collé au moyen d'une pâte diélectrique sur un support d'alumine qui intègre le système de chauffage. La plus importante différence par rapport aux mesures réalisées sur les pastilles provient de la nature et de la qualité des contacts électriques. Nous utilisons en effet de la pâte d'or à la place des couches minces d'or en ce qui concerne les électrodes. Quelques résultats obtenus avec ces structures seront présentés dans un chapitre ultérieur.

II. La mesure de la surface spécifique par la méthode BET

II.1. Principe

Cette méthode pouvait apparaître comme une méthode de choix pour caractériser l'évolution de nos échantillons en fonction de leur traitement thermique.

La surface spécifique S définit en effet la surface totale, par unité de masse du produit, qui est accessible aux atomes et aux molécules de gaz.

En général, la mesure d'une telle surface est basée sur la détermination du volume gazeux nécessaire pour former une monocouche de gaz adsorbée à la surface d'un échantillon de masse connue.

Le procédé utilisé est celui de l'adsorption successive en multicouche de gaz à très basse température. D'après la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (théorie BET) l'équation représentative de l'isotherme d'adsorption s'écrit :

$$y = \frac{\frac{P}{P_0}}{V \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{V_m} \frac{P}{P_0}$$

avec : V : volume adsorbé à la pression P
 P₀ : pression saturante du gaz à la température de travail
 V_m : volume de la monocouche
 C : constante caractéristique du système solide-gaz.

La validité de cette équation est limitée aux pressions relatives P/P₀ comprises entre 0,05 et 0,35 qui correspondent respectivement à la formation de la première couche d'adsorption et à la formation plus ou moins partielle des couches suivantes. Dans ce domaine de pression, il est possible de déterminer C et V_m. En portant y = f (P/P₀), la surface spécifique S est calculée à partir de V_m et selon la relation suivante :

$$S = \sigma \frac{V_m N}{V_M}$$

avec : σ : surface d'une molécule adsorbée
 N : nombre d'Avogadro
 V_M : volume molaire du gaz.

II.2. Méthode expérimentale

Nous avons utilisé un appareil "Sorptomatic series 1800 de Carlo Erba Strumentazione" piloté par ordinateur (cf. Figure II.6.).

Avant d'effectuer une série de mesure, il est nécessaire de réaliser un "blanc" afin d'évaluer la contribution des espèces gazeuses résiduelles adsorbées-sur l'appareillage.

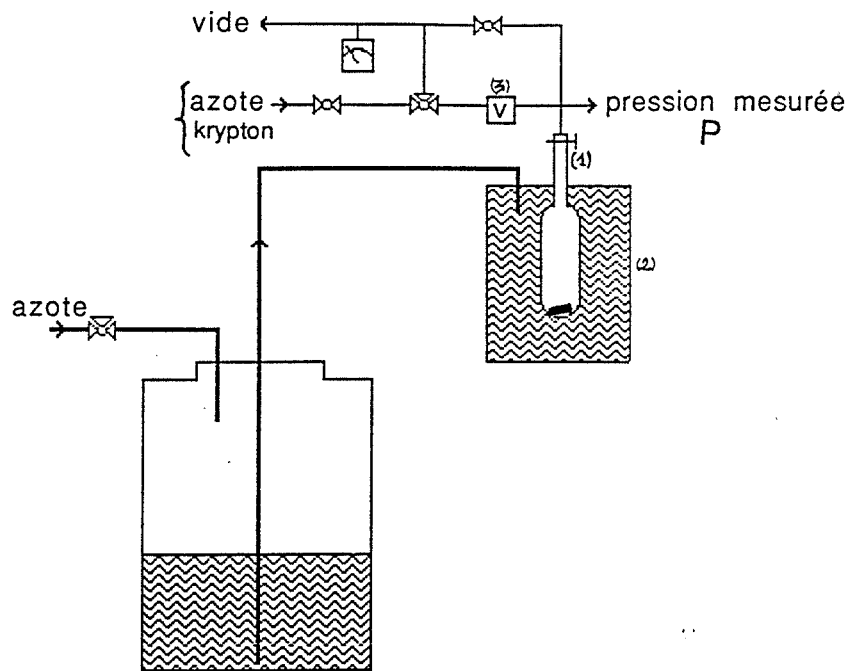


Figure II.6. : Schéma de la mesure de la surface spécifique au moyen du Sorptomatic séries 1800.

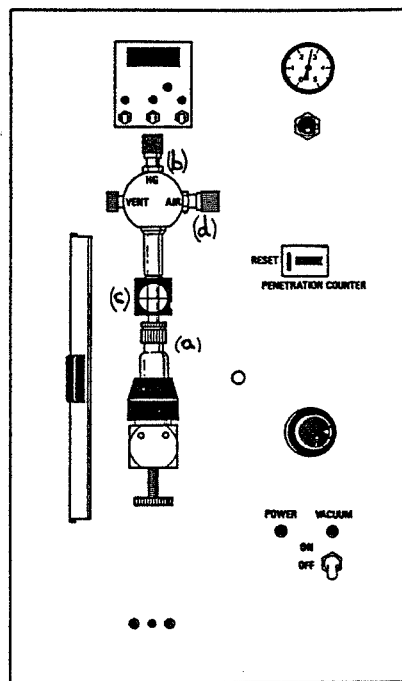


Figure II.7. : Mesure des macropores ($7,5 \mu\text{m} < \bar{r} < 50 \mu\text{m}$) avec le porosimètre à mercure Macropore Unit 120.

Les pastilles de dioxyde d'étain sont préalablement dégazées sous vide dynamique à 150°C pendant 2 heures. La burette (1) est ensuite placée dans un bain d'azote liquide (2) qui maintient la température à 77 K pendant la durée de l'expérience. Une douzaine d'introductions de volumes égaux d'azote gazeux ont lieu (3). Entre chacune d'entre elles la pression d'équilibre P est enregistrée par l'ordinateur.

L'isotherme d'adsorption peut alors être tracée et la surface spécifique S déterminée.

Lorsque la surface spécifique S est faible ($< 10 \text{ m}^2/\text{g}$), l'utilisation du krypton au lieu de l'azote gazeux est conseillée. En effet, la pression saturante du krypton à la température de travail de 77 K est plus faible que celle de l'azote (2 mm Hg au lieu de la pression atmosphérique à cette température de travail) ce qui permet de travailler à de faibles pressions tout en restant dans le domaine de validité de l'équation BET ($0,05 < P/P_0 < 0,35$).

Malgré les très nombreuses précautions prises en ce qui concerne l'évaluation des espèces résiduelles entre chaque expérience et comme nous aurons l'occasion de l'évoquer au cours de la présentation de nos résultats, cette méthode s'est avérée peu sensible à l'évolution morphologique de nos produits.

C'est pourquoi, il nous est apparu opportun de compléter ces expériences par des mesures de porosité.

III. La porosimétrie à mercure

III.1. Principe

Nous rappelons d'abord qu'il existe deux types de porosité : une porosité ouverte accessible aux molécules gazeuses et une porosité fermée ; la porosité totale étant la somme de ces deux porosités.

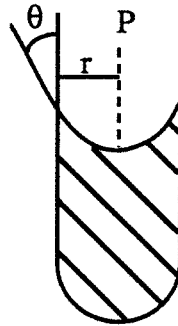
La méthode décrite ici ne permet que la détermination de la porosité ouverte.

Le terme porosité désigne le rapport noté ϵ du volume poreux V_p divisé par le volume total qui est la somme du volume poreux V_p et du volume de matière V_m .

$$\epsilon = \frac{V_p}{V_p + V_m}$$

Au cours de cette étude, nous nous sommes plus particulièrement intéressé à la détermination du rayon des pores et à leur distribution.

Tout liquide non mouillant peut pénétrer dans les pores d'un corps poreux sous l'effet d'une pression P sur ce liquide. La pression est d'autant plus forte que le rayon de pore r est petit, elle obéit à l'équation de Washburn et Jurin :



$$P = \frac{-2 \gamma \cos \theta}{r}$$

avec : γ : tension superficielle du liquide
 θ : angle de mouillage du liquide avec le matériau.

Cette équation permet de calculer r , connaissant γ et θ pour le système liquide/solide testé.

En général, le liquide non mouillant le plus utilisé est le mercure. Sa tension superficielle varie entre $420 \cdot 10^{-5}$ et $500 \cdot 10^{-5} \text{ N.cm}^{-1}$, la valeur moyenne adoptée est $480 \cdot 10^{-5} \text{ N.cm}^{-1}$. Cette valeur dépend légèrement de la température ($-0,04 \%$ par degré), et surtout de la propreté du mercure.

L'angle de mouillage du mercure dépend du matériau mais également de sa propreté et de son état de dégazage avant mesure. Cet angle est proche de 140° dans le cas des oxydes, pour le dioxyde d'étain, la valeur tabulée est de $141,3^\circ$. Pour connaître la répartition des pores, c'est-à-dire pour obtenir la courbe du volume des pores en fonction du rayon des pores $V_p = f(r)$, il suffit de mesurer la quantité de mercure disparue, en raison de la pénétration dans les pores, en fonction de la pression $\Delta V = f(P)$.

III.2. Procédure expérimentale et analyse des résultats

L'appareil utilisé est en fait un ensemble de deux appareils. Le premier, le Macropore Unit 120 de Carlo Erba Strumentazione (Figure II.7.) permet de mesurer des pores de rayons compris entre 50 μm et 7,5 μm , le second, le Porosimeter 2000 de Carlo Erba Strumentazione entre 7,5 μm et 37 \AA .

Ces deux appareils sont reliés à un ordinateur qui effectue l'enregistrement et le traitement des données.

Nous avons suivi la procédure expérimentale suivante.

La pastille de dioxyde d'étain à analyser est introduite dans la burette (a) qui est positionnée dans le Macropore Unit 120. Un vide primaire dynamique est établi, le mercure (b) est introduit sous vide jusqu'à mi-hauteur du capillaire (c). La pompe primaire est alors arrêtée et la pression est augmentée petit à petit par introduction d'air (d). Le volume de mercure qui pénètre à l'intérieur des pores est mesuré par lecture de la variation du niveau de mercure dans le capillaire. Lorsque la pression atmosphérique est atteinte, la burette est alors positionnée dans le Porosimeter 2000 dans un bain d'huile. L'appareil est verrouillé et la pression peut être augmentée jusqu'à 2000 bars (200 MPa). Le volume qui pénètre alors dans les pores est mesuré par variation de capacité d'un condensateur.

L'ordinateur enregistre alors la courbe $\Delta V = f(P)$ lorsque la pression augmente mais aussi lorsqu'elle redescend jusqu'à la pression atmosphérique et que les pores se vident. Il est en effet possible d'observer un phénomène d'hystérésis caractéristique de la porosité (cf. Figure II.8.). L'ordinateur trace alors la courbe $V_p = f(r)$ (cf. Figure II.9.) et nous obtenons le rayon moyen des pores, le volume total poreux et la distribution des pores.

La courbe de pénétration du mercure dans les pores est suffisante pour obtenir la distribution de taille des pores. Plus la pente est douce, plus cette distribution est étalée. Le retard de l'extrusion du mercure peut être expliqué par la forme des pores non cylindriques et aussi par l'angle de mouillage.

Les principaux avantages de cette méthode sont la rapidité de la mesure (moins d'1 heure), la simplicité d'utilisation et de préparation, une gamme étendue de mesures fiables. Elle s'est avérée particulièrement performante dans notre cas. L'inconvénient majeur est la destruction de l'échantillon.

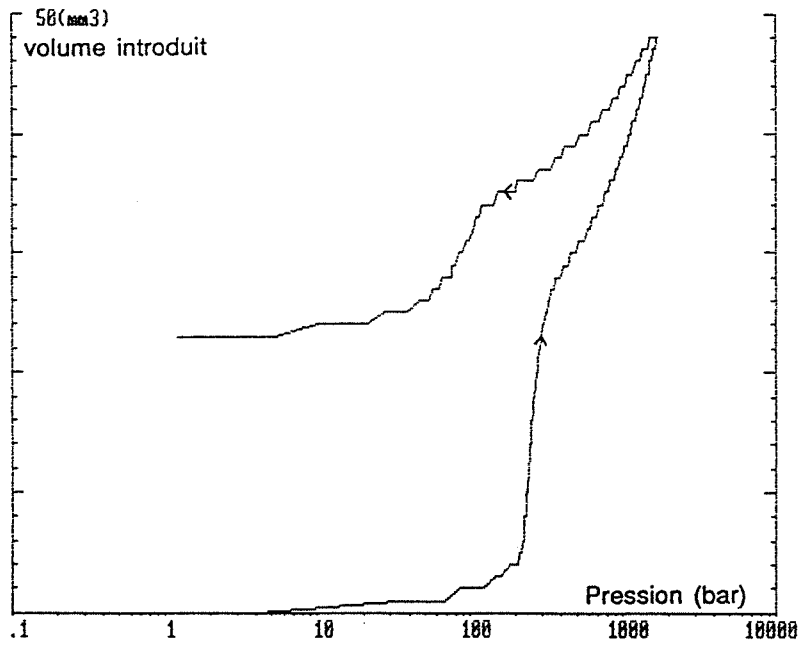


Figure II.8. : Mesure de la répartition des pores. Courbe $\Delta V = f(P)$ avec hystérésis.

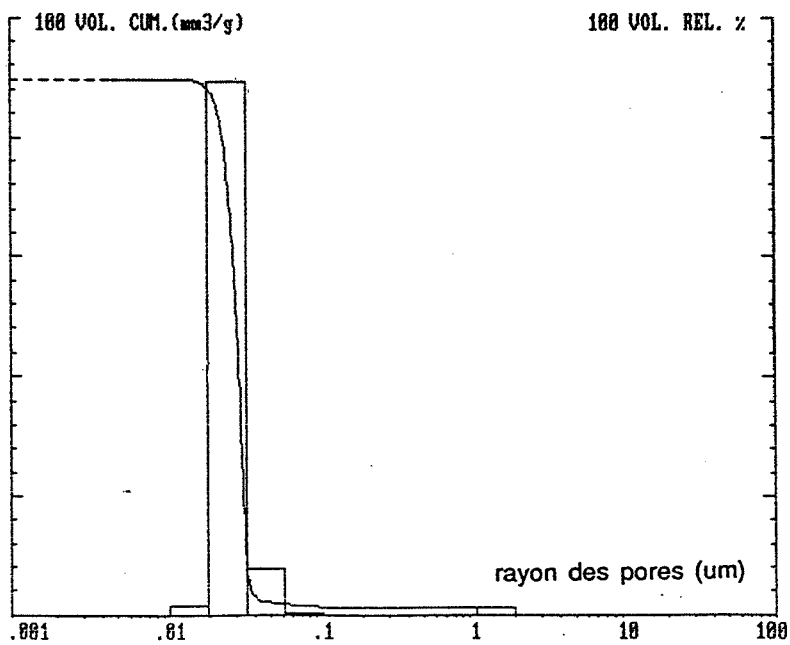


Figure II.9. : Répartition des pores.
Volume poreux total.

IV. La thermodésorption ou TPD (Temperature Programmed Desorption)

IV.1. Principe

La thermodésorption est une technique expérimentale bien adaptée à l'étude des gaz chimisorbés sur un solide.

En effet, les espèces adsorbées à la surface d'un solide sont caractérisées par leur nature chimique et par leur énergie de liaison avec le solide. En chauffant, l'énergie E_d nécessaire à la rupture de cette liaison est fournie sous forme thermique et les espèces alors désorbées sont analysées de façon continue au moyen d'un spectromètre de masse.

La désorption peut être considérée comme un acte élémentaire auquel on peut appliquer la théorie du complexe activé d'Eyring. Le calcul permet alors d'exprimer la vitesse de désorption d'une espèce en fonction de la température T sous la forme suivante :

$$V_D = K_D e^{-E_d/RT} [X]^n$$

K_D : est appelé facteur de fréquence

E_d : est l'énergie d'activation de désorption

$[X]$: est la concentration en particules adsorbées et n l'ordre de la réaction

R : est la constante de gaz parfaits.

Au cours d'une montée linéaire en température, les deux termes $e^{-E_d/RT}$ et $[X]^n$ varient en sens inverse ; la vitesse de désorption 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 ainsi le spectre de thermodésorption d'une espèce donnée (Figure II.10.).

La présence des trois pics de la figure traduit ainsi généralement l'existence de trois sites d'adsorption ou de trois mécanismes de désorption différents pour la même espèce.

IV.2. Appareillage et mode opératoire

Le dispositif schématisé par la figure II.11. est constitué d'une part d'un bloc de pompage (pompe à palettes et pompe turbomoléculaire) permettant la mise sous vide du réacteur et d'autre part, d'un spectromètre de masse quadripolaire logé dans une enceinte ultra vide où le pompage est assuré par un deuxième groupe de vide identique au premier.

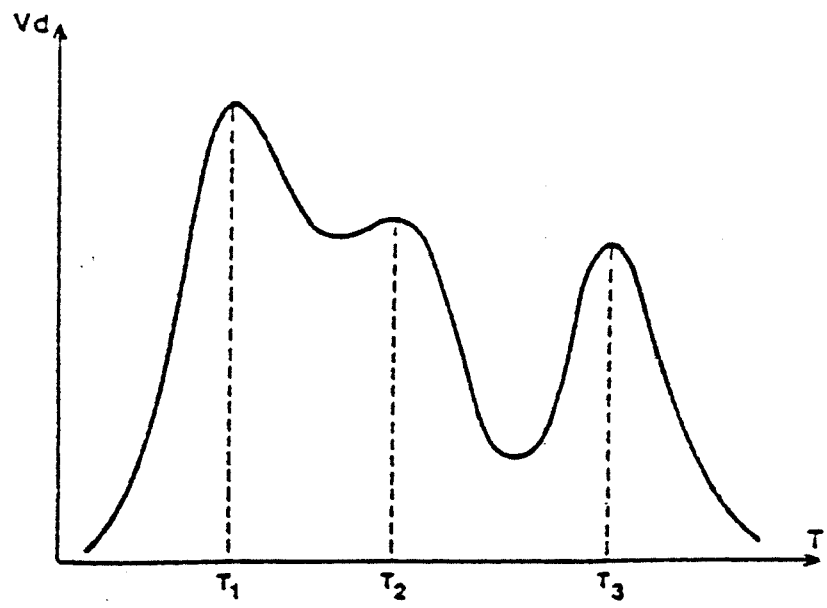


Figure II.10. : Exemple de spectre TPD.

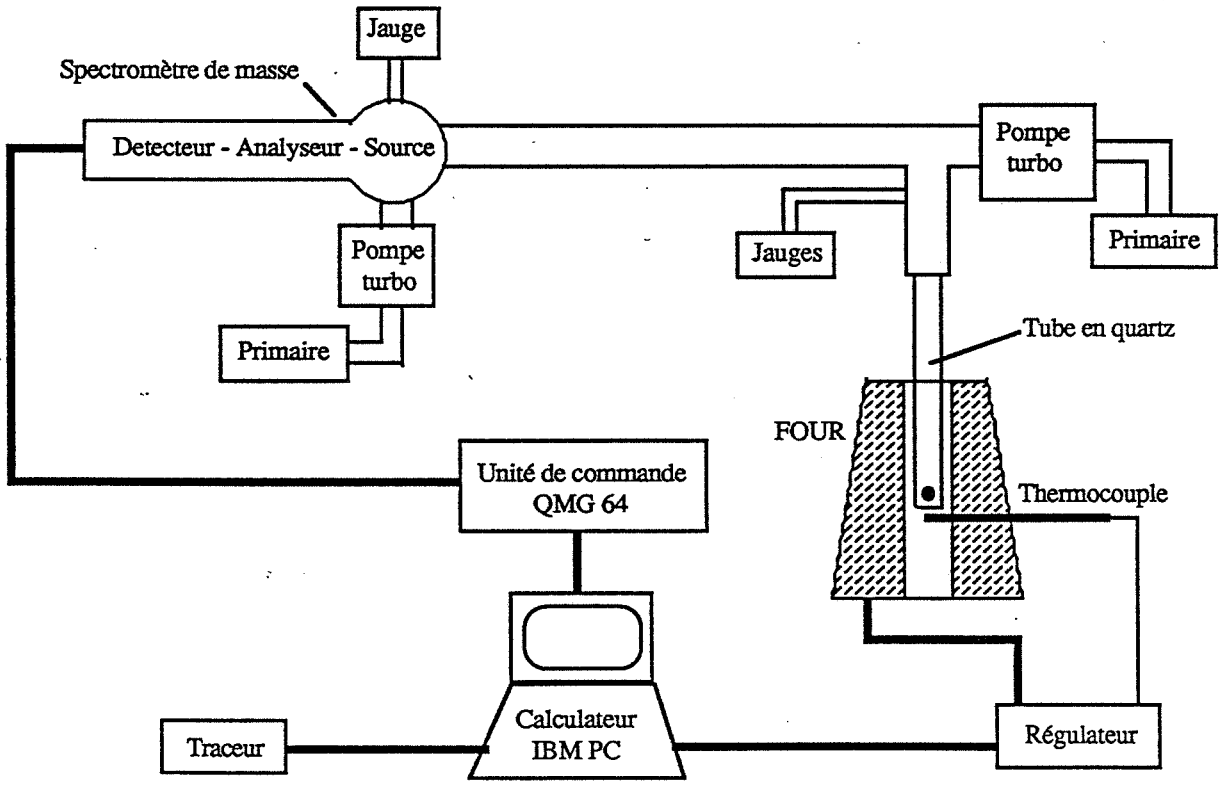


Figure II.11. : Schéma de l'installation de thermodésorption.

Un four vertical amovible commandé par un programmeur régulateur de température permet de chauffer l'échantillon jusqu'à 900°C avec une vitesse de montée de 20°C/min.

L'échantillon analysé est un morceau de pastille de dioxyde d'étain polycristallin de masse 50 mg. Cet échantillon est placé dans le réacteur qui est porté sous vide dynamique jusqu'à 10^{-6} mbar, puis isolé du groupe de pompage et mis en communication avec l'enceinte du spectromètre de masse. La montée en température du four est alors lancée et l'analyse des produits adsorbés à la surface de la pastille est effectuée grâce au spectromètre de masse.

Cette technique particulièrement sensible nous a permis de suivre en particulier l'évolution des espèces oxygène et hydroxyle à la surface du matériau. Pour mieux connaître les interactions entre le gaz et nos échantillons nous avons utilisé la thermogravimétrie et la microcalorimétrie.

V. La thermogravimétrie

Cette technique fournit directement des informations sur les phénomènes d'adsorption et de désorption tant au point de vue quantitatif que cinétique.

V.1. Appareillage

La balance utilisée est une microbalance Setaram MTB 10-8 électronique à fléau dont la portée est de 10 g et la sensibilité maximale de 1 µg (Figure II.12.). Nous avons réalisé nos expériences sous circulation gazeuse.

Le dispositif comprend un four contrôlé et régulé par un programmeur de température permettant de faire subir au système une évolution en température avec des vitesses pouvant varier de 0,5 à 40°C/min. Deux tubes sont montés en différentiel, un sert de référence avec une nacelle de quartz vide, dans l'autre la pastille à tester est suspendue. Le gaz arrive par le bas des tubes et est évacué par le haut. Deux rotamètres manuels permettent de réguler le débit à 3 l/h environ à la sortie des bouteilles et d'effectuer si nécessaire des dilutions. Le taux d'humidité du gaz peut être fixé au moyen d'un saturateur d'eau dont la pression partielle est elle-même fixée par un bain thermostaté.

Nous avons utilisé cette technique pour étudier les interactions entre le méthane et nos échantillons.

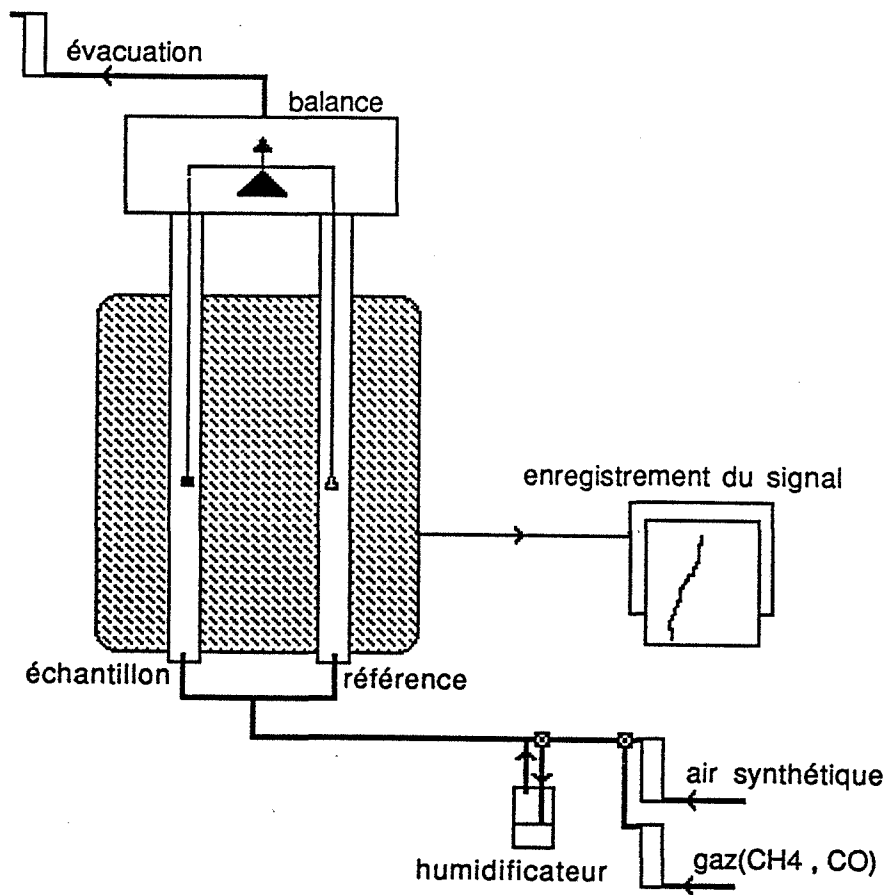


Figure II.12. : Schéma de l'installation de thermogravimétrie utilisée en circulation gazeuse.

V.2. Mode opératoire

Après avoir suspendu l'échantillon dans l'enceinte de mesure, le circuit gazeux est balayé par un flux d'air synthétique. Le four est monté rapidement à la température du palier isotherme choisi (300, 400, 500 ou 600°C). Une perte de masse attribuée au départ de groupements hydroxyle de la surface du dioxyde d'étain est enregistrée pendant la montée en température sous air. Lorsque la variation de masse est stabilisée, l'air synthétique est remplacé par un mélange de méthane dans l'air. Une prise de masse est alors enregistrée en fonction du temps.

VI. La microcalorimétrie

Sensible à tout dégagement thermique, cette technique prend en compte l'ensemble des phénomènes mis en jeu (adsorption, réaction, diffusion, ...). Dans le cas du méthane, les résultats sont évidemment représentatifs de la réaction d'oxydation qui est fortement exothermique par rapport aux phénomènes d'adsorption.

VI.1. Principe

Le calorimètre Tian-Calvet permet de connaître la puissance calorifique dissipée à chaque instant pendant une réaction. La mesure de la quantité de chaleur dégagée est effectuée grâce à une pile thermoélectrique. La grandeur mesurée est un flux de chaleur, c'est-à-dire une vitesse.

Cette pile est constituée de thermocouples montés en série dont l'une des soudures est au contact de l'enceinte interne où se déroule la réaction et l'autre soudure au contact d'un bloc de référence appelé enceinte externe.

Lorsqu'une réaction produit un dégagement de chaleur W , une partie W_1 de cette énergie sert à élever de $\Delta\theta$ la température de l'enceinte interne, soit :

$$W_1 = \mu \frac{d(\Delta\theta)}{dt}$$

où μ désigne la capacité calorifique de l'enceinte interne.

L'écart de température existant entre les deux enceintes entraîne l'apparition d'une force électromotrice proportionnelle à $\Delta\theta$; c'est l'effet Seebeck. De ce fait, la thermopile est parcourue par un courant provoquant un échange thermique entre les deux enceintes ; c'est l'effet Peltier. Le flux thermique ainsi transporté par les thermocouples est de la forme $W_2 = \alpha\Delta\theta$. D'où l'équation de Tian :

$$W = W_1 + W_2 = \mu \frac{d\Delta\theta}{dt} + \alpha\Delta\theta$$

Si la réaction étudiée est suffisamment lente, $\mu ((d\Delta\theta)/dt)$ est négligeable devant $\alpha\Delta\theta$ et le flux mesuré à partir de la force électromotrice des thermopiles est représentatif de l'énergie W .

VI.2. Etalonnage

Lorsqu'une réaction se produit avec une puissance thermique W dans l'une des deux cellules, le signal D délivré par la pile du microcalorimètre est relié à W par l'équation de Tian qui peut alors se mettre sous la forme suivante :

$$W = \frac{\alpha}{g} D + \frac{\mu}{g} \frac{dD}{dt}$$

$$g = D/\Delta\theta$$

$$W = \frac{\alpha}{g} \left(D + \tau \frac{dD}{dt} \right)$$

$$\tau = \mu/\alpha = \text{constante de temps.}$$

L'étalonnage du calorimètre consiste à déterminer les constantes α/g et τ de l'appareillage.

Pour évaluer le terme α/g , il suffit de produire une puissance constante dans la cellule de mesure. En régime quasi-stationnaire, c'est-à-dire pour $dD/dt = 0$, l'équation de Tian devient :

$$W = \frac{\alpha}{g} D = UI$$

Le calcul de p/g est alors immédiat si on connaît U , I et D .

Nous avons donc dissipé une puissance P par effet Joule dans la cellule de mesure. Nous avons utilisé comme résistance électrique une sérigraphie, le signal électrique étant conduit par des tiges d'acier inox. La figure II.13. représente le type de courbes enregistrées à partir desquelles la constante de temps τ peut être calculée.

Après annulation de la tension U , l'équation de Tian devient :

$$\frac{\alpha}{g} \left(D + \tau \frac{dD}{dt} \right) = 0$$

d'où $D = D_m \exp (-t/\tau)$.

La mesure du temps $t^{1/2}$ nécessaire pour que le signal revienne de la valeur D_m à la valeur $D_m/2$ permet de déduire τ .

$$\tau = \frac{t^{1/2}}{\ln 2}$$

Les résultats que nous avons obtenus sont les suivants.

A 400°C : $\tau = 129$ s.

U en V	I en mA	W en mW	D en mV	α/g en mW/V
0,25	7,23	1,80	40,00	45,00
0,50	14,30	7,15	156,00	45,80
0,75	21,62	16,21	362,00	44,80
1,00	28,86	28,86	652,00	44,20
1,50	43,27	64,90	1460,00	44,40
1,99	57,47	114,36	2580,00	44,30
2,50	71,56	187,90	4040,00	44,30

A 300°C : $\tau = 142$ s.

U en V	I en mA	W en mW	D en mV	α/g en mW/V
0,25	7,85	1,96	44,00	44,50
0,50	15,66	7,83	177,00	44,20
1,00	30,65	30,65	668,00	45,90
1,50	45,60	68,40	1410,00	48,50
2,00	57,60	115,20	2280,00	50,50

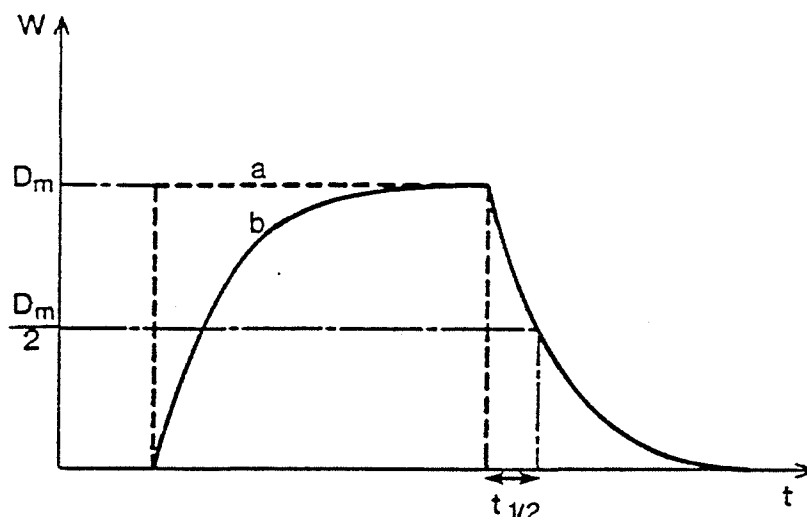
VI.3. Appareillage et mode opératoire

L'appareil utilisé est un microcalorimètre Sétaram haute température de type Tian-Calvet qui permet de travailler de la température ambiante à 800°C (Figure II.14.). Les expériences ont été réalisées sous circulation gazeuse. A l'intérieur du bloc calorimétrique thermostaté se trouvent deux cellules identiques montées en différentiel afin de s'affranchir des variations éventuelles de température extérieure.

Deux tubes en quartz de volume utile environ 15 cm³ plongent dans les deux cellules. L'un constitue l'enceinte dans laquelle se produit la réaction, l'autre, l'enceinte de référence. L'échantillon à tester est placé au fond de l'enceinte de mesure tandis que l'enceinte de référence reste vide. Un tube de quartz amène le gaz au fond de chaque enceinte qui est maintenue sous circulation gazeuse.

Le taux d'humidité du gaz peut être contrôlé au moyen d'un saturateur d'eau dont la pression est elle-même fixée par un bain thermostaté. Deux rotamètres manuels permettent de réguler le débit à 3 l/h environ à la sortie des bouteilles et d'effectuer si nécessaire des dilutions.

Le calorimètre est maintenu à température isotherme (300, 400, 500 et 600°C). Après avoir introduit l'échantillon dans l'enceinte de mesure, le circuit gazeux est balayé par un flux d'air synthétique pendant une nuit. En effet, la perturbation thermique introduite par le changement d'échantillon est importante et plusieurs heures sont nécessaires avant que le signal de base soit à nouveau stable. Ensuite, l'air synthétique est remplacé par un mélange de méthane dans l'air. Les réactions entre le méthane et le dioxyde d'étain provoquent un flux de chaleur qui est enregistré en fonction du temps.



a - W fournie par effet Joule
 b - signal enregistré

Figure II.13. : Signal enregistré lors de l'étalonnage du microcalorimètre.

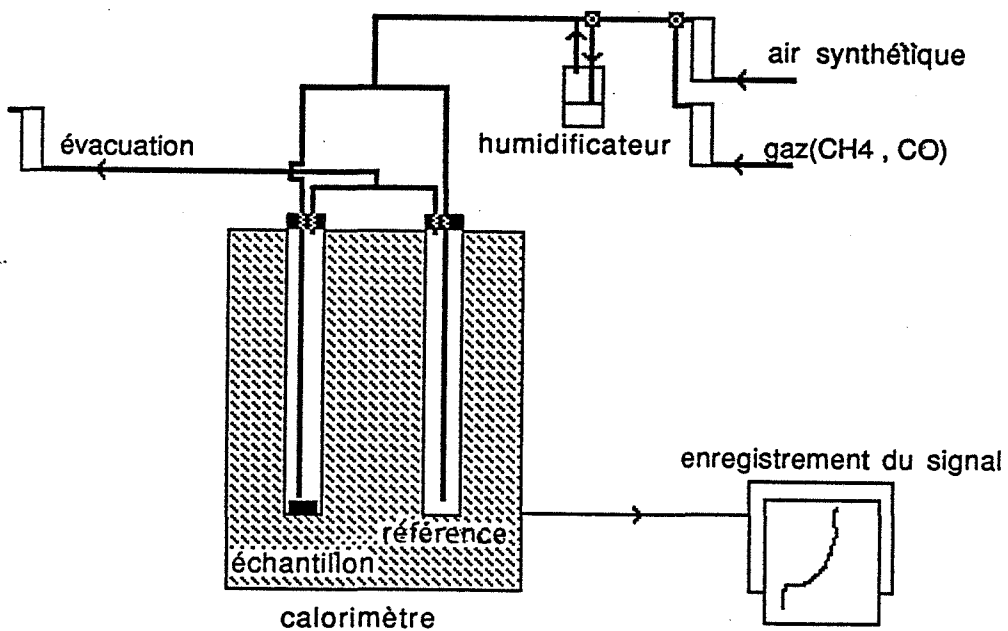


Figure II.14. : Schéma de l'installation de calorimétrie utilisée en circulation gazeuse.

Chapitre 3 :

Caractérisations morphologique et électrique du matériau

I. Généralités

Nous avons déjà eu l'occasion d'évoquer dans le premier chapitre le rôle des joints de grains, sur la réponse des capteurs. La nature et la qualité de ces joints dépendent évidemment de la morphologie du matériau de départ et des conditions de mise en forme de la poudre.

De façon générale, les auteurs (13, 14, 18, 19, 21, 22) s'accordent pour penser que les matériaux constitués de cristallites de très petites dimensions seront les plus sensibles à l'action des gaz. Cela résulte des considérations faites à propos de l'influence de la largeur de la zone de déplétion sur les propriétés électriques du matériau.

Cette condition sera réalisée si on est capable d'obtenir d'une part une poudre très fine et d'éviter d'autre part le grossissement de ses grains au cours de la consolidation de l'élément sensible.

Cela a conduit de nombreux auteurs (13 - 22) à élaborer par eux-mêmes leur produit de départ. Il ressort de notre étude bibliographique deux grands types de procédés à savoir l'utilisation du chlorure stannique, SnCl_4 , et l'utilisation de l'étain métallique.

Dans le premier procédé, on hydrolyse à froid du chlorure stannique, SnCl_4 , par une solution aqueuse d'ammoniaque NH_4OH . L'oxyde hydraté ainsi obtenu subit plusieurs cycles de lavage et de séchage à 100°C puis il est calciné dans des conditions variables de température et de durée. Yamazoe (1) préconise un traitement à 700°C , Murakami et Ihokuera (14, 15) à 600°C .

La diversité des conditions de recuit permet de modifier les caractéristiques morphologiques, en particulier la granulométrie.

Les tailles de grains obtenues sont de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. On peut remarquer que la taille de ces grains est relativement proche de la longueur de Debye évaluée à quelques nanomètres pour le dioxyde d'étain.

Le deuxième procédé d'élaboration concerne une attaque à chaud ($80 - 100^\circ\text{C}$) de l'étain métallique de pureté 99,99 % par de l'acide nitrique HNO_3 . Le précipité obtenu est lavé plusieurs fois, séché à 100°C puis calciné sous air à des températures supérieures à 500°C et pour des durées variables.

Ceci a été le premier procédé utilisé par Yamazoe (16). Ce travail ne fait aucune référence à la taille des particules ainsi obtenues.

En fait, l'utilisation de ces matériaux de très petites dimensions pose un problème au moment de leur mise en forme. Cette procédure qui peut être réalisée par compression à froid de la poudre de départ ou à partir d'une barbotine comporte toujours un traitement thermique qui assure la tenue mécanique du matériau.

Pour des températures de traitement inférieures à 500°C, il est encore possible d'éviter un grossissement des grains et de conserver ainsi les caractéristiques de départ. C'est ainsi que Yamazoe (13) a pu étudier les valeurs de résistance électrique sur des échantillons où la taille des cristallites est de quelques dizaines de nanomètres. Les résultats les plus significatifs sont reportés sur les figures III.1. et III.2.

On notera une augmentation de la résistance électrique lorsque la taille des particules augmente au-delà de 10 nm ainsi qu'une sensibilité particulièrement importante à l'action du monoxyde de carbone ou de l'hydrogène pour des tailles de grains de l'ordre de 5 nm. En fait, les auteurs ne précisent pas les conditions opératoires. Il serait en effet important de savoir si ces expériences sont réalisées à masse d'échantillon constante ou à surface spécifique constante. Ce point sera repris à notre propre compte dans le chapitre 4 relatif aux performances électriques.

En fait, compte-tenu des températures de frittage qui sont de l'ordre de 400°C, ces produits sont d'une très grande fragilité sur le plan mécanique et ils ne peuvent pas être utilisés pour des applications du type capteur.

Pour remédier à cet inconvénient, de nombreux auteurs (13, 17, 18, 19, 21, 22) ont cherché à limiter le grossissement des grains au cours du traitement thermique par l'utilisation d'ajouts d'oxydes métalliques étrangers. En particulier Yamazoe (13) montre qu'il est possible de contrôler des tailles de grains comprises entre 5 et 30 nm lorsqu'on recuit le matériau à 700°C. Duvigneaud et Reinhard (18) montrent que les oxydes de cuivre et de zinc ont un effet promoteur sur le frittage du dioxyde d'étain.

Le but recherché étant d'obtenir des tailles de grains comparables à la longueur de Debye, une autre procédure consiste à favoriser l'augmentation de la longueur de Debye lorsqu'on est confronté à des matériaux dont la taille des grains est supérieure à 100 nm. Si l'on considère que la longueur de Debye est inversement proportionnelle à la concentration des lacunes à caractère donneur, on pourra favoriser une augmentation de L_D en introduisant dans le matériau des cations étrangers dont la valence sera inférieure à 4.

Ces impuretés de type accepteur d'électrons par rapport à Sn^{4+} contribuent à diminuer la concentration des donneurs.

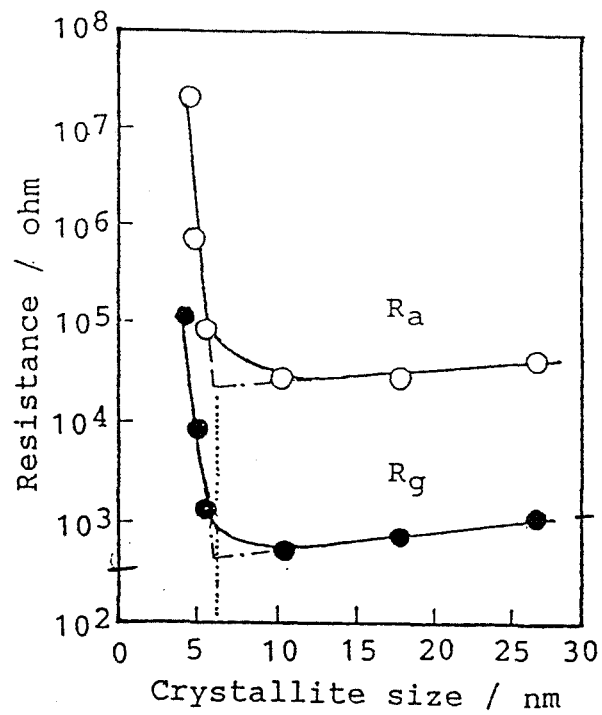


Figure III.1. : D'après Yamazoe (13).

Influence de la taille des cristallites sur la résistance électrique mesurée à 300°C du matériau recuit à 400°C sous air sec (R_a) et sous 800 ppm H_2 (R_g).

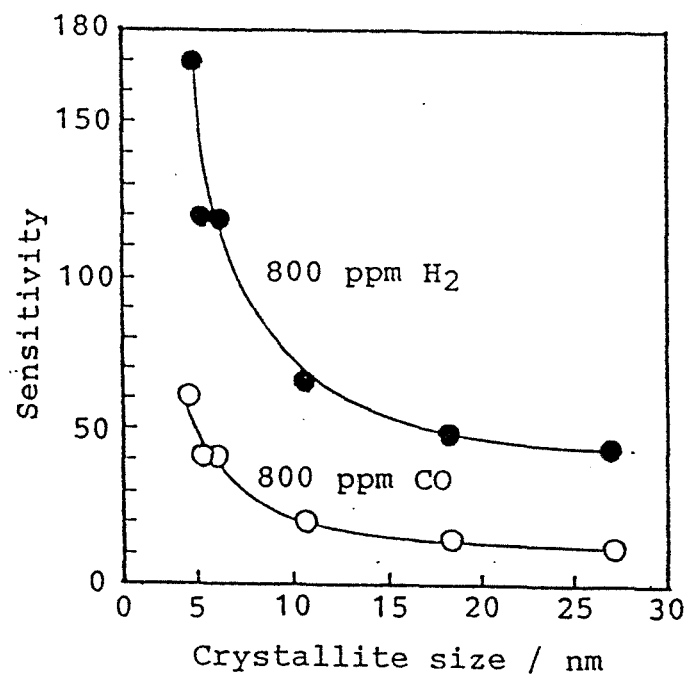


Figure III.2. : D'après Yamazoe (13).

Influence de la taille des cristallites sur la sensibilité au gaz à 300°C du matériau recuit à 400°C.

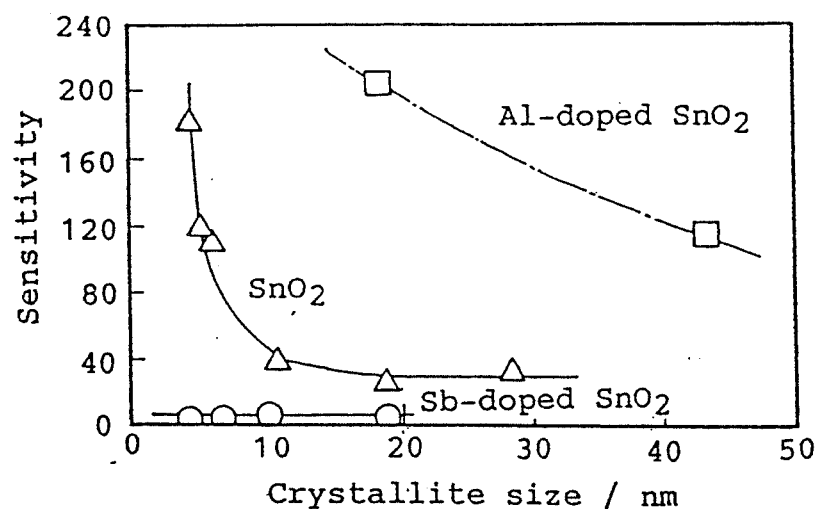


Figure III.3. : D'après Yamazoe (13).
Sensibilité mesurée à 300°C sous 800 ppm H₂ de SnO₂ dopé ou non corrélée à la taille des cristallites de SnO₂.

Provenance	Surface spécifique B.E.T. (m ² /g)
Prolabo lot 1	7
Prolabo lot 2	8
Minemet P	5
Merck	6

Figure III.4. : D'après Yamazoe (13).
Surface spécifique mesurée par méthode B.E.T. pour différentes poudres commerciales.

C'est ainsi que Yamazoe (13) enregistre une augmentation ou une diminution de la sensibilité lorsque le dioxyde d'étain est dopé par de l'aluminium (Al^{3+}) ou par de l'antimoine (Sb^{5+}) (cf. Figure III.3.).

Dans l'hypothèse où ces ajouts d'oxydes métalliques apparaissent comme indispensables pour obtenir des matériaux performants à l'action des gaz, on conçoit que les procédés qui mettent en jeu des gels d'acide stannique soient les plus simples à mettre en oeuvre pour réaliser des dopages homogènes. Dans ce cas, la préparation du dioxyde d'étain en laboratoire paraît alors inévitable.

Ainsi, il ressort de cette étude bibliographique que seuls les récents travaux de Yamazoe, par ailleurs limités à des températures de frittage de $400^{\circ}C$, prennent en compte l'influence de la dimension des grains du dioxyde d'étain non dopé sur ses propriétés électriques.

Devant cet état de fait, il nous a paru intéressant d'entreprendre un travail de recherche concernant les influences de la température et du temps de frittage sur les propriétés morphologiques d'une poudre de dioxyde d'étain préalablement comprimée à froid. Le fait d'avoir choisi un matériau volontairement non dopé, c'est-à-dire exempt de tout traitement chimique antérieur, nous a permis d'utiliser directement des poudres du commerce.

II. Evaluation des propriétés morphologiques et chimiques de quelques produits commerciaux

Plusieurs sociétés françaises et étrangères commercialisent du dioxyde d'étain réputé pur à 99 %. En ce qui nous concerne, nous avons choisi les sociétés Prolabo, Minemet Ossidi, Merck et Goldschmidt. Cette dernière société propose à son catalogue quatre produits différents. Nous avons choisi de travailler avec les produits référencés RL et VL.

Dans le cas des produits Prolabo, une restructuration de leur procédé de fabrication pendant notre période d'étude nous a permis de distinguer 2 lots, le lot n° 1 antérieur à la modification et le lot n° 2 postérieur à cette modification.

II.1. Tests d'évaluation des propriétés morphologiques

Ce travail s'est limité à une évaluation de la surface spécifique par la méthode BET. Les valeurs sont reportées dans la figure III.4. On remarquera une parfaite similitude entre les différents produits. Ces valeurs relativement faibles nous ont imposé une procédure expérimentale très stricte pour s'assurer de la validité et de la reproductibilité des résultats : blanc sous hélium, utilisation du krypton comme gaz d'adsorption.

Quelques observations au microscope électronique à balayage complètent cette étude. De façon générale et quelle que soit son origine, la poudre a tendance à former des agglomérats qui ne permettent pas toujours d'apprécier la taille des grains. On peut toutefois signaler une certaine inhomogénéité avec des tailles de grains qui peuvent varier entre 100 nm et quelques centaines de nm (cf. Figure III.5.).

II.2. Tests d'évaluation des propriétés chimiques

D'autres études (23) effectuées au laboratoire concernent la détection des impuretés présentes dans les poudres commerciales à notre disposition. Le tableau III.6. récapitule les différents groupes d'anions détectés. Les chlorures relevés sont imputables à l'eau de dilution utilisée au cours du dosage. On notera de faibles traces de nitrates, phosphates et sulfates dans nos produits.

Les résultats obtenus par rayons X avec les différents produits sont tous identiques et toutes les raies présentes dans le spectre s'identifient à celles relatives au dioxyde d'étain SnO₂ (cf. Figure III.7.). Une telle indexation permet d'exclure la présence de toute autre phase différente de celle de SnO₂.

II.3. Tests d'évaluation des propriétés électriques

Les résultats électriques concernent la mesure de la conductance électrique du matériau dans des conditions de parfaite reproductibilité en ce qui concerne la géométrie des électrodes.

Ces résultats sont relevés à 400°C sous circulation d'air sec (3 l/h). Là encore et compte-tenu de la précision des mesures, tous les échantillons apparaissent comme identiques et ont une conductance électrique qui varie entre 1 et $3 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$ (cf. Figure III.8.).

Ces résultats ne faisant pas apparaître de différences notables sur les propriétés étudiées, nous avons choisi pour la suite de ce travail la poudre Prolabo (lot n° 1 et lot n° 2 indifféremment).

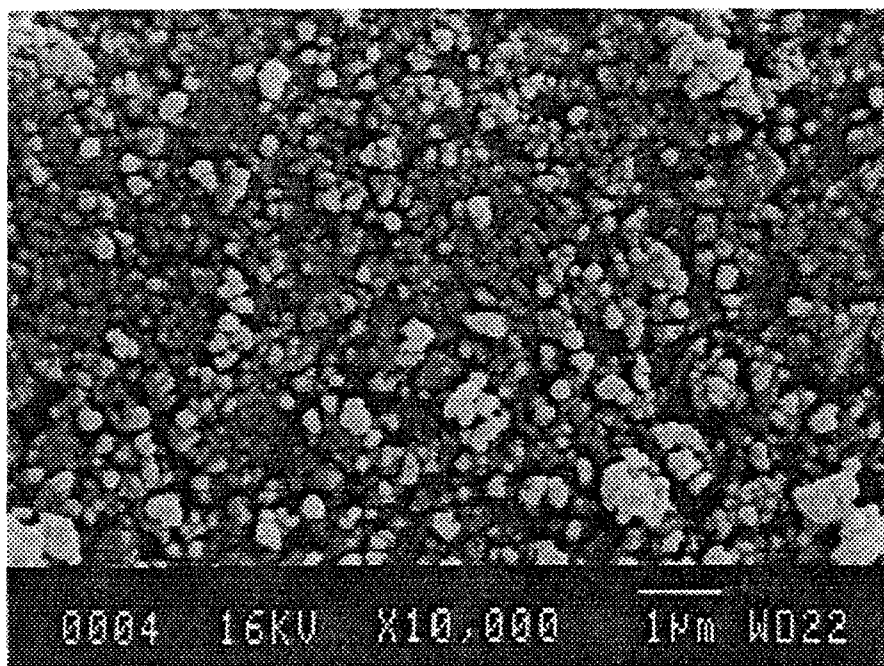


Figure III.5. : Poudre Prolabo lot 2.

Provenance	Cl ⁻ 10 ⁻² mg/g	NO ₂ ⁻ 10 ⁻³ mg/g	NO ₃ ⁻ 10 ⁻³ mg/g	HPO ₄ ⁻ 10 ⁻³ mg/g	SO ₄ ⁻ 10 ⁻² mg/g
Prolabo lot 1	1,36	0	7,10	1,30	6,70
Prolabo lot 2	3,96	0,26	9,24	0	90,4
Minemet P	1,46	1,83	9,44	9,75	1,93
Merck	7,06	1,23	7,67	44,7	4,93
Goldschmidt RL	2,20	1,21	13,9	74,4	15,9
Goldschmidt VL	1,91	1,51	54,2	125	12,1
Blanc	3,98	0	2,11	3,28	0,9

Figure III.6. : Impuretés anioniques détectées par chromatographie ionique pour différentes poudres commerciales.

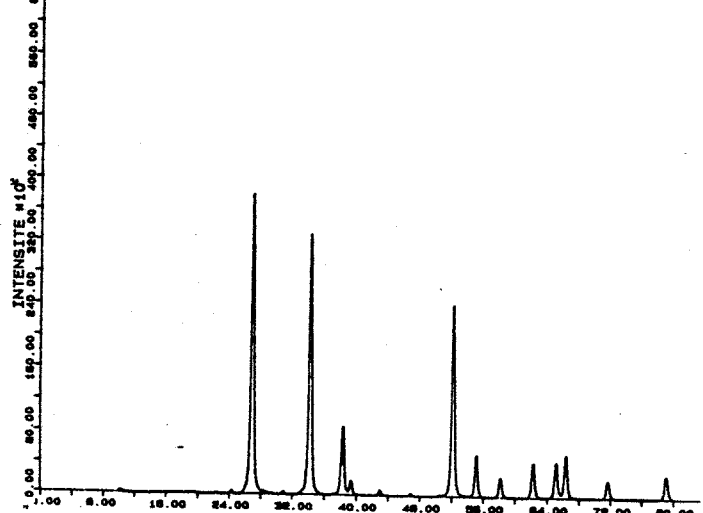
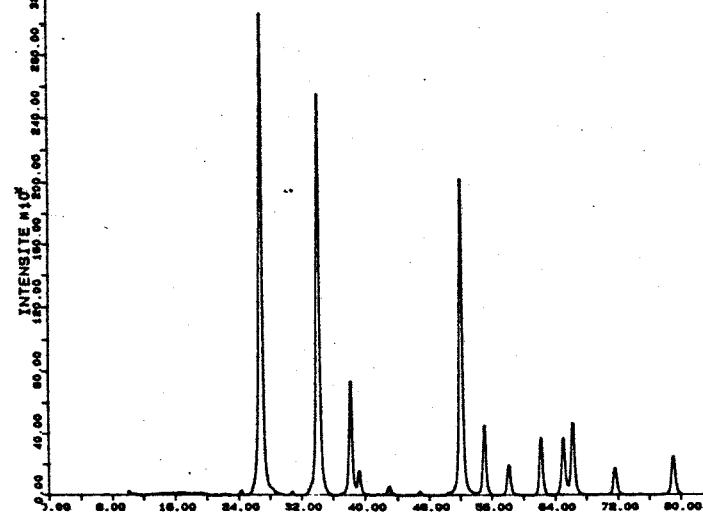
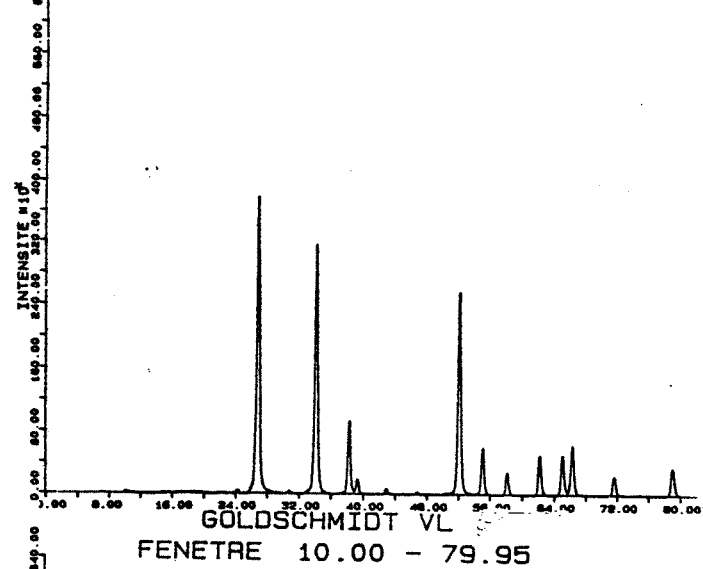
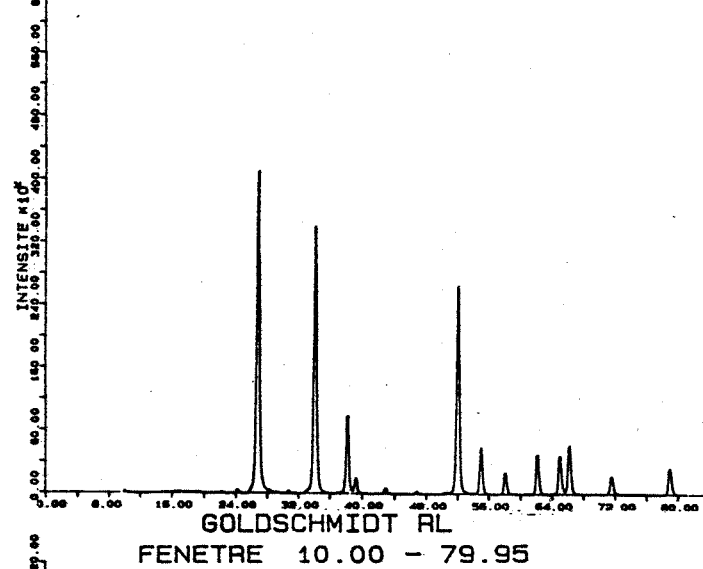
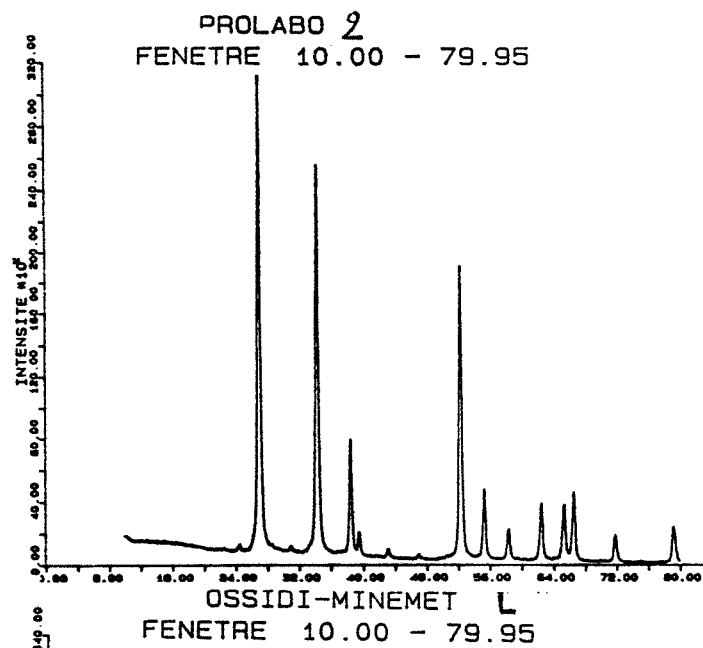
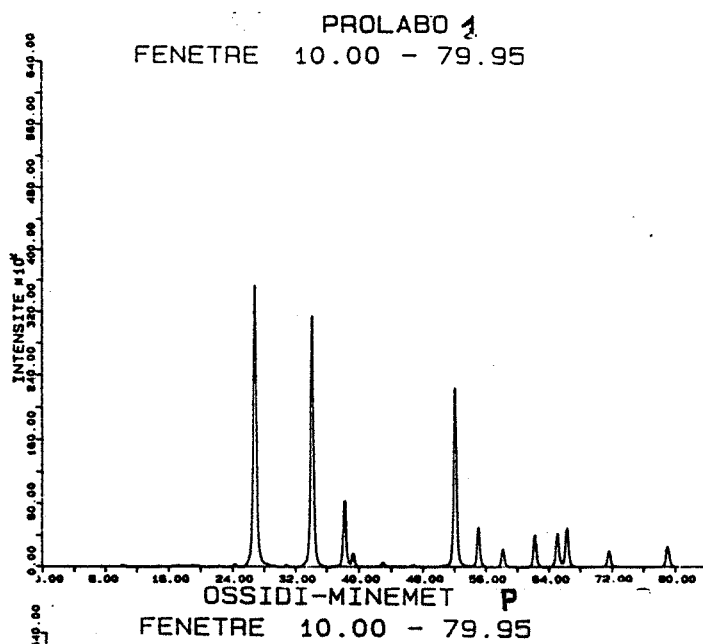
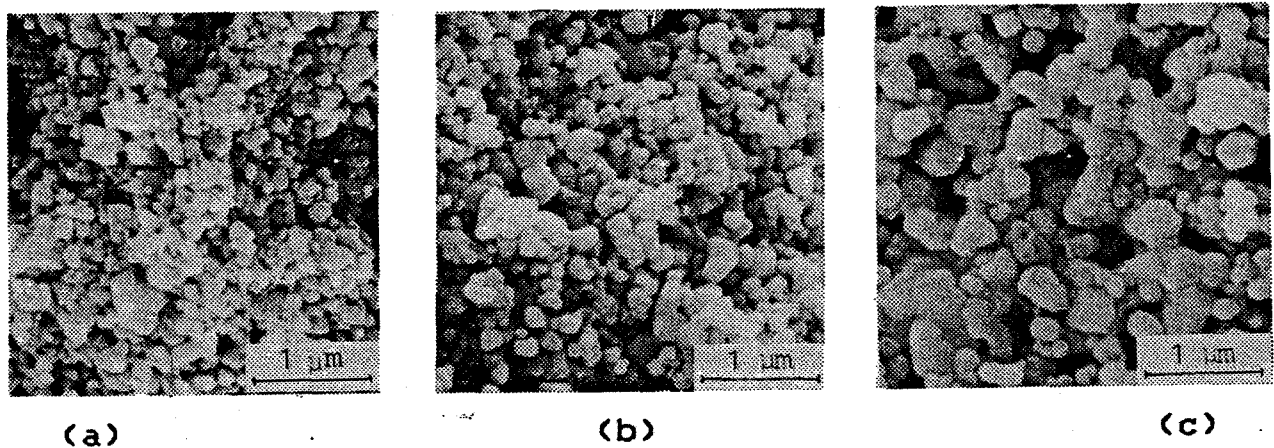


Figure III.7. : Spectres RX obtenus pour différentes poudres commerciales.

Provenance	Conductivité air synthétique sec à 400°C ($10^{-5} \cdot \Omega^{-1}$)
Prolabo lot 1	13
Prolabo lot 2	11
Minemet P	18
Merck	12
Goldschmidt RL	28
Goldschmidt VL	8,5

Figure III.8. : Conductivité électrique mesurée à 400°C sous air synthétique sec pour différentes poudres commerciales.



**Figure III.9. : D'après Torvela (21).
Microstructure d'une surface de fracture de SnO₂ recuit 10 min à 700°C (a), 1100°C (b) ou 1300°C (c).**

III. Influence des paramètres de frittage de la poudre sur ses propriétés morphologiques et électriques du matériau

III.1. Etude bibliographique

Un certain nombre d'études (13, 20, 21, 22) font état d'une évolution de la microstructure du dioxyde d'étain après frittage. Mais il s'avère le plus souvent difficile de pouvoir comparer ces résultats entre eux. En effet, les poudres de départ ont souvent des origines très variées et les méthodes de mises en oeuvre du frittage ne sont pas forcément identiques : le pressage peut être isostatique ou unidirectionnel, il peut mettre en jeu des liants tel que le "tetraéthyl silicate" (Murakami (14)) ou le polyvinylalcool (Torvela (21)). Cependant certaines tendances peuvent être dégagées. La majorité des auteurs observent un grossissement des grains lorsque la température de frittage augmente. S.J. Park et ses collaborateurs (20) ont effectué un frittage au moyen d'une presse isostatique à chaud. Le dioxyde d'étain provient de la décomposition thermique de l'oxalate d'étain et la taille des grains se situe entre 0,04 et 0,08 μm . Ils travaillent sous une pression de 150 MPa à 1400°C. Les résultats obtenus pour des durées de frittage de 3 heures et de 12 heures sont reportés dans le tableau suivant.

t (h)	3	12
densité (g/cm^3)	6,72	6,82
taux de densification (%)	96,1	97,4
taille des grains (μm)	1 - 2	2 - 4

Le taux de densification est calculé à partir d'une densité théorique égale à $6,995 \text{ g}/\text{cm}^3$. On notera que ce taux de densification a une valeur remarquable et que la taille des grains peut être multipliée par un facteur 50. Des observations au microscope électronique à transmission montrent une porosité intergranulaire.

Malgré tout l'intérêt de ces résultats obtenus par compression à chaud, aucune information concernant les propriétés électriques de ces matériaux n'a été publiée à ce jour.

D'autres auteurs ont utilisé un pressage monoaxial à froid suivi d'un recuit.

Torvela et ses collaborateurs (21) contrôlent les rampes de montée et de descente en température de ses recuits, soit $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Pour une durée de palier en isotherme de 1 heure, ils observent les résultats suivants.

température de frittage (°C)	600	1300
surface spécifique (m ² /g)	24,5	1
taille des pores (µm)	0,03	0,7

Une chute de la surface spécifique est notée alors que simultanément la taille des pores augmente fortement. Là encore, aucun résultat électrique n'est mentionné.

D'autres études (22) ont été effectuées sur le même matériau dopé pour des températures de palier comprises entre 500 et 1300°C et pendant 10 min.

Aucun retrait et aucune variation du volume total poreux d'environ 120 mm³/g ne sont enregistrées en fonction du recuit alors que la taille des pores augmente et que la surface spécifique chute à partir d'une température de recuit de 800°C.

température (°C)	500	700	800	900	1000	1100	1300
taille des pores (µm)	0,065	0,065	0,070	0,076	0,083	0,095	0,25
surface spécifique (m ² /g)	8,9	8,9	8,3	7,6	7,0	6,1	2,5

La taille des particules (cf. Figure III.9.) observées au microscopes électronique à balayage apparaît stable jusqu'à 1000°C (moyenne = 0,15 µm), elle commence à croître à 1100°C et elle augmente nettement à 1300°C (moyenne = 0,33 µm).

Par ailleurs, cette publication fait état d'un certain nombre d'expériences concernant l'étude du comportement ohmique de ces matériaux. Les courbes $I = f(U)$ (courant - tension) montrent que l'on se rapproche d'un comportement ohmique lorsque la température de frittage atteint 1300°C. Cela peut signifier une parfaite conduction électrique au niveau des joints de grains, ce qui n'implique pas forcément une augmentation de la sensibilité du matériau à l'action des gaz. Cette publication ne mentionne aucun résultat de ce type.

Murakami et ses collaborateurs (14) se sont plus intéressés aux conséquences de la température de recuit sur les performances électriques de l'élément sensible. Le dioxyde d'étain est préparé selon la procédure de la figure III.10. qui comporte une étape de dopage. La température de calcination finale qui dure 3 minutes varie entre 500 et 1000°C. Aucun test morphologique n'est présenté au cours de ce travail. Les tests électriques sont réalisés sous air humide (65 % à 20°C) auquel sont mélangés différents gaz tels que du méthane, du monoxyde de carbone, de l'alcool, ... La sensibilité γ est définie comme le rapport de la résistance sous air sur la résistance sous gaz. La mesure de la résistivité est effectuée selon le principe de la figure III.11., le capteur étant maintenu à 400°C. La figure III.12. présente l'évolution de la résistance sous air en fonction de la température de frittage : plus la température de frittage augmente, plus la résistance diminue. Lorsque la température de recuit est multipliée par deux, la résistance est divisée par cinq.

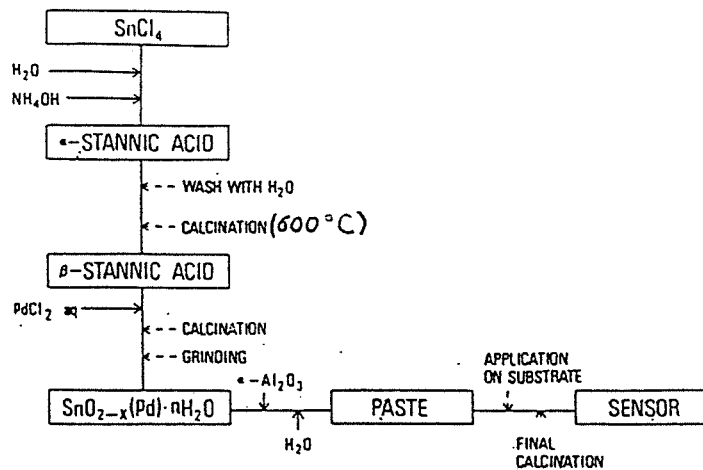


Figure III.10. : D'après Murakami (14).
Schéma de préparation de la poudre de SnO_2 et de l'élément sensible utilisés pour la détection de gaz.

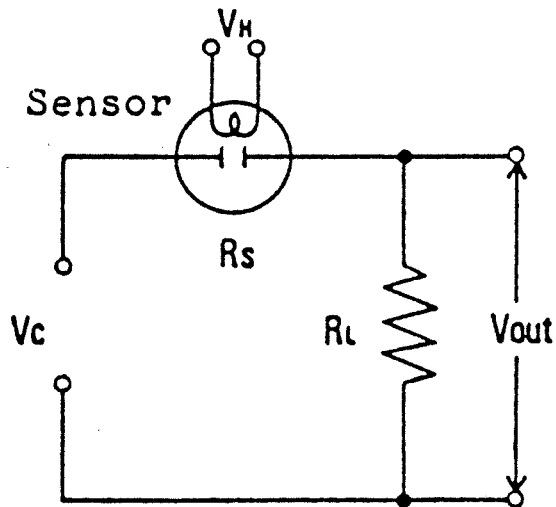


Figure III.11. : D'après Murakami (14).
Circuit électrique utilisé pour la mesure de la résistance électrique du capteur de gaz.

Mesure de V_{out} .

$V_c = 20 \text{ V}$; $V_H = 5,0 \text{ V}$, $R_L = 10 \ \Omega$.

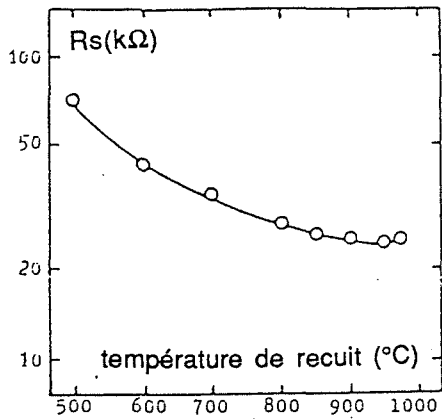


Figure III.12. : D'après Murakami (14). Influence de la température de recuit du SnO₂ sur la résistance électrique mesurée sous air à 400°C.

Figure III.13. : D'après Murakami (14). Influence de la température de recuit sur la sensibilité γ à différents gaz mesurée à 400°C.
 γ : rapport de la résistance R_s sous air sur la résistance R_g sous gaz.

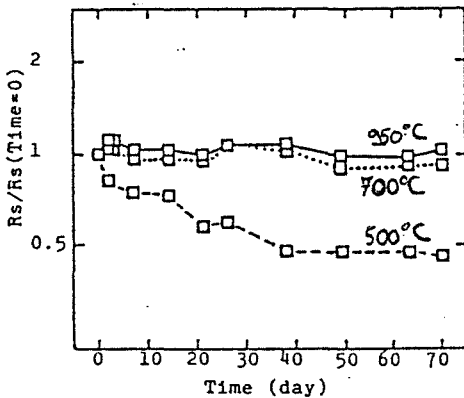
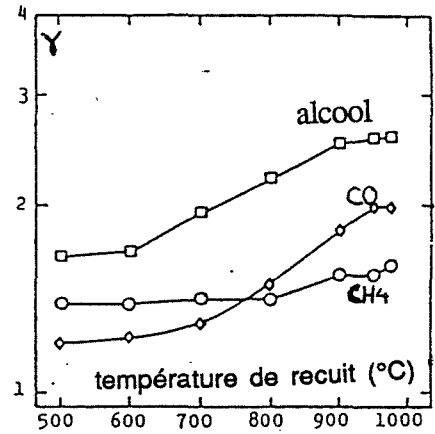


Figure III.14. : D'après Murakami (14). Influence de la température de recuit sur la stabilité de la réponse à 100 ppm d'alcool mesurée à 400°C.

Ces résultats sont en accord avec ceux de Yamazoe (13) si l'on admet que la taille des particules est inférieure à 10 nm (cf. Figure III.1.). L'absence d'information à ce niveau ne nous permet pas de conclure. L'action du frittage sur la sensibilité varie en fonction du gaz testé. La figure III.13. met en évidence une augmentation de la sensibilité lorsque la température de frittage passe de 500°C à 1000°C, cependant cette évolution importante dans le cas du monoxyde de carbone et de l'alcool est beaucoup plus faible dans le cas du méthane.

Le frittage est surtout intéressant en ce qui concerne la stabilité de la réponse sur de longues périodes. Comme le montre la figure III.14. sous 100 ppm d'éthanol, pour un frittage à 500°C la réponse diminue de moitié en une quarantaine de jours et semble se stabiliser ensuite, alors que pour des frittages à 700 et 950°C aucune évolution notable n'est notée sur deux mois.

Une amélioration des performances électriques des capteurs paraît donc possible par le biais des conditions de recuit mais peut être aussi par l'utilisation d'ajouts comme c'est le cas ici. On notera que peu d'auteurs semblent s'intéresser à la nature de l'atmosphère de frittage.

III.2. Préparation des échantillons

Nous avons choisi une mise en forme des pastilles de dioxyde d'étain par pressage monoaxial. Le diamètre de ces pastilles est de 13 mm. Après quelques essais préliminaires, nous nous sommes fixés comme conditions opératoires une prise d'essai de 800 mg de dioxyde d'étain Prolabo comprimé sous 150 MPa et cela pendant 30 secondes.

Le taux de densification a été évalué par une simple mesure du volume de la pastille ainsi obtenue et de sa masse : la référence étant toujours une densité théorique prise égale à 6,995 g/cm³.

Ce taux de densification est faible, il est de l'ordre de 60 % et il ne varie pas de façon significative quelques soient les conditions de recuit.

En ce qui concerne les conditions de recuit exploitées au cours de cette étude, elles sont explicitées dans le tableau suivant.

rampe de température (°C/min)	1 - 20
température de palier isotherme (°C)	400 - 600 - 800 - 1000 - 1100 - 1200 - 1300 - 1400
durée de palier isotherme (min)	10 - 30 - 60 - 900 - plusieurs jours
hydrométrie (% HR à 20°C)	sec → < 5 humide → 60 à 80
atmosphère	air ambiant - air synthétique 0,1 % ou 1 % CH ₄ - 600 ppm CO - 1 % CO ₂

III.3. Résultats expérimentaux

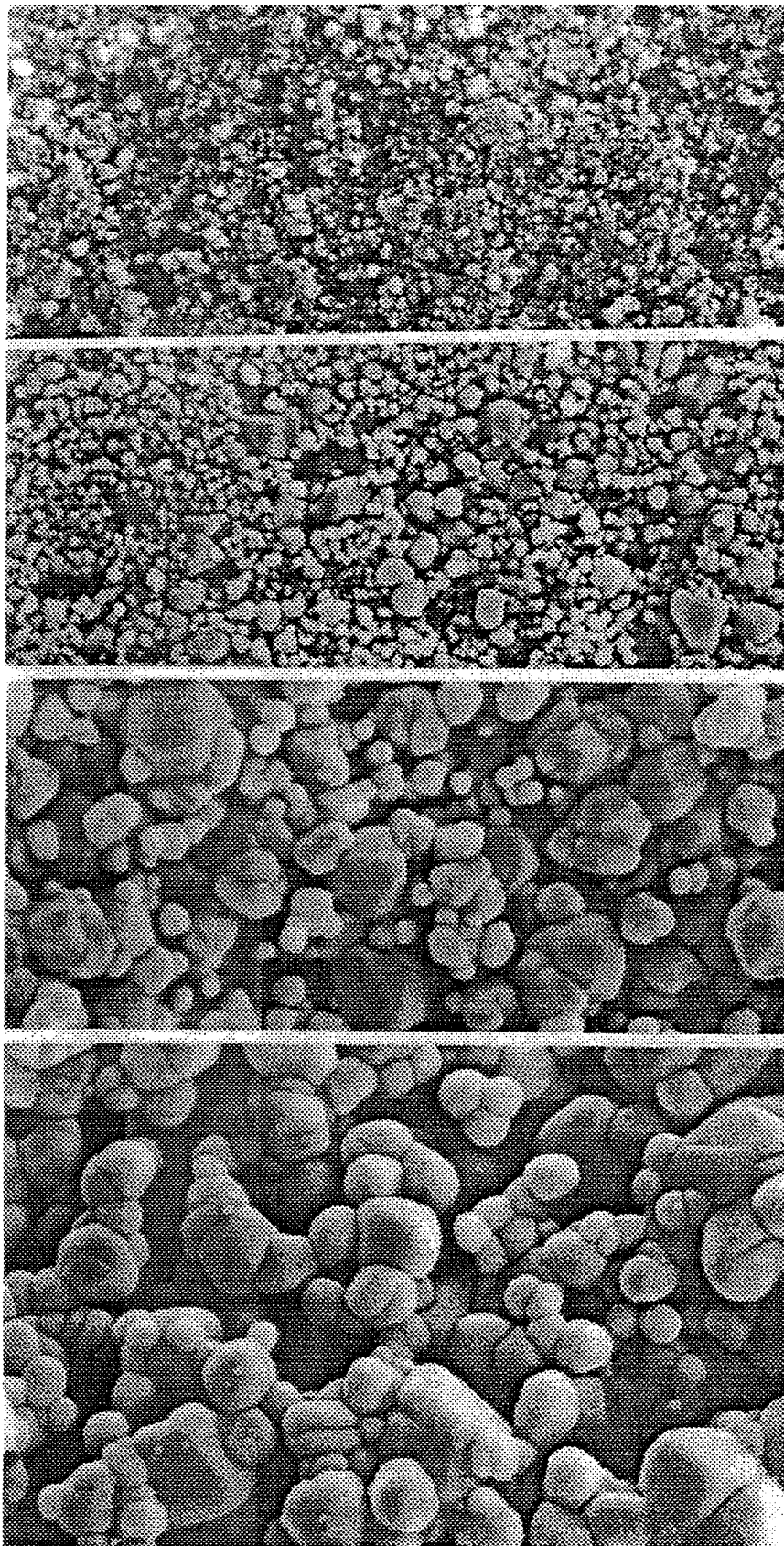
III.3.1. Spectres RX

Quelles que soient les conditions de recuit, les spectres de rayons X sont parfaitement identiques à ceux obtenus avec la poudre de départ (voir Figure III.7.).

III.3.2. Observations au microscope électronique à balayage

Les clichés obtenus par microscopie électronique à balayage (JEOL JSM 840) sont beaucoup plus explicites tout au moins pour des températures supérieures à 1000°C (cf. Figure III.15.). Ils mettent en évidence une très nette augmentation de la taille des particules quand la température de recuit augmente. Ce grossissement présente un aspect hétérogène, certaines particules grossissent plus rapidement que d'autres.

Pour des recuits à 20°C/min avec un palier de 10 min sous air synthétique sec et à 1100°C, la plupart des grains ont encore peu grossi mais 30 à 40 % d'entre eux ont un diamètre de quelques dixièmes de microns. A 1300°C, la plupart des particules font plusieurs dixièmes de microns et plus de 10 % ont un diamètre supérieur au micron. Quant à 1400°C, le grossissement général des grains est confirmé, quelques particules atteignent plusieurs microns. A cette température, cette évolution semble s'accompagner d'un réarrangement des particules entre elles favorisant ainsi la formation d'un matériau beaucoup plus structuré composé de différentes chaînes de cristallites.



avant recuit

1100°C

1300°C

1400°C

Figure III.15. : \longleftarrow 1 μm - x 7000.

Influence de la température de recuit sur la microstructure du matériau.

Vitesse de recuit : 20°C/min ; palier isotherme : 10 min ; atmosphère : air synthétique sec.

Les contacts entre grains deviennent nettement définis et les chaînes forment une structure en nid d'abeille développant ainsi un réseau de pores extragranulaires de taille importante (voir paragraphe suivant).

L'évolution de la répartition granulométrique a été plus particulièrement étudiée en fonction de la température et de la durée du palier isotherme par comptage sur des photos de même type. Cette étude a été réalisée pour des vitesses de montée en température de 20°C/min et sous air synthétique sec. Le tableau III.16. est relatif à une étude de l'influence de la température de recuit pour une même durée de recuit de 10 minutes. Le tableau III.17. est lui relatif à une étude de l'influence du temps de recuit pour une température de 1300°C.

Pour les recuits inférieurs à 1100°C, il n'est pas possible d'effectuer de comptage vu la faible dimension des particules toutes inférieures au dixième de micron. Dès 1100°C plus du tiers des particules est supérieur au dixième de micron, à 1200°C un tiers seulement des particules est encore inférieur au dixième de micron, et ce pourcentage diminue encore à 1300°C pour devenir nul à 1400°C.

Simultanément, une proportion croissante de particules se déplace vers les classes de plus forte granulométrie : à 1300°C, la moitié des particules est supérieure à 0,5 micron et à 1400°C, le tiers d'entre elles dépasse le micron.

Une évolution semblable est observée avec la durée du palier isotherme. Plus la durée du palier augmente, plus les classes de faible granulométrie s'appauvrissent au profit des classes de forte granulométrie. Après 900 minutes de recuit, un tiers seulement des particules est inférieure au micron et plus de 20 % d'entre elles dépassent deux microns.

De façon générale, l'influence de la température se traduit par une loi proche d'une exponentielle (cf. Figure III.18.). Par contre, à 1300°C, il faudra multiplier le temps par 15 pour doubler la taille des grains. En fait, ces graphes n'ont qu'une valeur qualitative. Dans les deux cas, il faut tenir compte de la durée pour atteindre le palier isotherme. Ces temps de l'ordre d'une cinquantaine de minutes à 1000°C sont loin d'être négligeables devant les durées en palier. Par ailleurs, cette étude de la durée à 1300°C n'est pas forcément la plus judicieuse car elle met en jeu des températures élevées pour lesquelles le frittage se produit au cours des premiers instants. A plus basse température, se pose le problème du comptage sur des particules de petites dimensions et nous n'avons pas pu fournir d'informations valables.

Ces conditions opératoires qui favorisent une consolidation de notre matériau excluent naturellement des particules de faibles dimensions. Elles nous permettent cependant d'obtenir des matériaux avec des tailles moyennes de particules dans un rapport 10.

Température recuit °C	< 0,1 (µm)	0,1-0,5 (µm)	0,5-1 (µm)	1-1,5 (µm)	1,5-2 (µm)	2-2,5 (µm)	Ø _{moy}
< 1100	100						< 0,1
1100	63	35	2				0,16
1200	34	57	8	1			0,24
1300	5	47	36	10	2		0,55
1400	0	18	48	23	9	2	1,44

Figure III.16. : Evolution de la répartition granulométrique en % avec la température de recuit.
 Ø_{moy} évalué par moyenne géométrique.
 Echantillon recuit sous air synthétique sec, palier isotherme de 10 min.

Durée recuit min	< 0,1 (µm)	0,1-0,5 (µm)	0,5-1 (µm)	1-1,5 (µm)	1,5-2 (µm)	2-2,5 (µm)	2,5-3 (µm)	3-3,5 (µm)	Ø _{moy}
10	5	47	36	10	2				0,55
30	0	23	50	20	6	1			0,81
60	0	24	59	11	5	1			0,77
900	0	5	29	28	17	15	3	3	1,44

Figure III.17. : Evolution de la répartition granulométrique en % avec la durée de recuit.
 Ø_{moy} évalué par une moyenne géométrique.
 Echantillon recuit à 1300°C sous air synthétique sec.

III.3.3. Mesure de la surface spécifique

Cette méthode de caractérisation a mis en évidence une diminution continue de la surface spécifique lorsque la température du palier isotherme augmente. Le tableau III.19. présente les valeurs obtenues pour des échantillons recuits à 20°C/min pendant 10 minutes à différentes température sous air synthétique sec.

La surface spécifique déjà peu élevée avant recuit, c'est-à-dire inférieure à 10 m²/g, atteint une valeur de 0,5 m²/g à 1300°C. En-dessous de 400°C, il n'est pas possible d'observer d'évolution de la surface spécifique, à 800°C elle a déjà pratiquement diminué de moitié et devient inférieure au m²/g à 1200°C.

Cette méthode de caractérisation qui nous apporte peu d'informations sur l'évolution du matériau dans le domaine des basses températures (inférieures à 800°C) a été rapidement délaissée au profit d'une mesure de la porosité, méthode qui s'est révélée beaucoup plus performante.

III.3.4. Porosimétrie à mercure

Cette méthode s'est avérée être particulièrement adaptée à notre matériau si l'on en juge par les effets observés après des recuits à 400 et 800°C (cf. Figure III.20.). On constate tout d'abord qu'il existe une très faible dispersion dans la répartition de la taille des pores (voir tableau suivant).

température de recuit (°C)	400	800	1300
écart-type	1	0,5	2,5

Et on peut même envisager une taille monodispersée. Ceci est un résultat remarquable propre à ce matériau qui pourra ainsi être caractérisé par une valeur unique du rayon de pores.

Nos résultats concernant l'influence de la température du recuit et la durée du palier isotherme sont reportés dans le tableau de la figure III.21.. Ils sont toujours obtenus après des montées en température à 20°C/min.

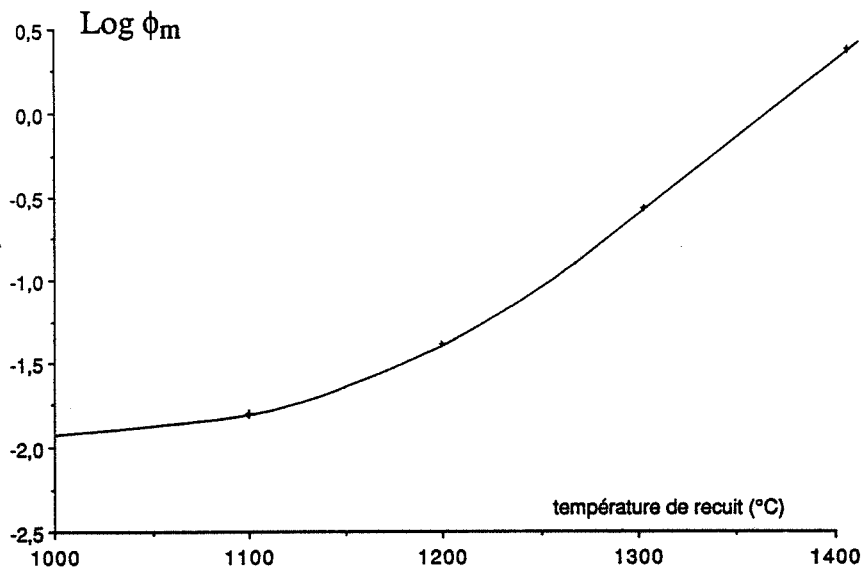


Figure III.18. : Influence de la température de recuit sur le diamètre moyen des particules (ϕ_m).
 Recuit : 20°C/min sous air synthétique sec ; palier isotherme : 10 min.

Température de recuit °C	20	400	800	1100	1200	1300
Σ_{BET} (m ² /g)	7	7	4	2,5	1	0,5

Figure III.19. : Influence de la température de recuit sur la surface spécifique mesurée par méthode B.E.T.
 Recuit : 20°C/min sous air synthétique sec ; palier isotherme : 10 min.

En ce qui concerne l'influence de la température de recuit, on retrouve là encore une évolution du type exponentielle comparable à celle observée pour la taille des particules si ce n'est que notre méthode permet ici d'apprécier des évolutions à plus basse température (Figure III.22.). A 1300°C l'influence du temps de recuit entre 60 et 900 minutes est là encore comparable à celle observée sur la taille des grains ; par contre, cette influence est nettement différente pour des temps inférieurs à l'heure. Ce résultat ne fait que confirmer notre difficulté sur le comptage des particules de faibles dimensions.

Sur le matériau recuit à des températures supérieures à 1100°C, un résultat intéressant concerne la loi de corrélation qui existe entre le diamètre moyen des grains et le diamètre des pores relevés sur un même échantillon. Ces résultats sont reportés sur la figure III.23. et permettent de vérifier avec une assez bonne approximation que l'on a une relation linéaire avec une pente proche de 1. Un tel résultat apparaît comme extrêmement intéressant et il nous permet dans notre cas d'assimiler porosité et taille de grains en ce qui concerne l'évolution morphologique de notre échantillon. Cela confirme par ailleurs tout l'intérêt d'utiliser une méthode porosimétrique pour cette étude.

III.4. Etude de l'influence de l'atmosphère de recuit sur la porosité

En fonctionnement, l'élément sensible d'un capteur de gaz peut voir sa morphologie évoluer de part les conditions d'exploitation en température et de part les conditions de l'atmosphère gazeuse environnante. C'est pourquoi il nous a paru intéressant de compléter cette étude sur le recuit en faisant intervenir les gaz les plus représentatifs pour le type d'applications auxquelles ce matériau est destiné. Parmi ces gaz, la vapeur d'eau apparaît comme incontournable et nous avons choisi d'étudier son influence dans tous les cas. Les autres gaz concernés sont le méthane à 0,1 %, le monoxyde de carbone à 0,06 % et le dioxyde de carbone à 1 %. Afin d'évaluer l'influence de l'oxygène, nous avons choisi de travailler aussi dans une atmosphère d'argon. Les résultats obtenus pour des recuits à 800 et à 400°C sont reportés dans les tableaux des figures III.24. et III.25. Ces résultats montrent que seule la vapeur d'eau favorise une légère augmentation de la porosité sur les échantillons recuits à 800°C.

Des tests concernant l'influence de la montée en température (Figure III.26.) en présence de méthane montrent là encore que la présence d'un gaz étranger est sans action sur la porosité.

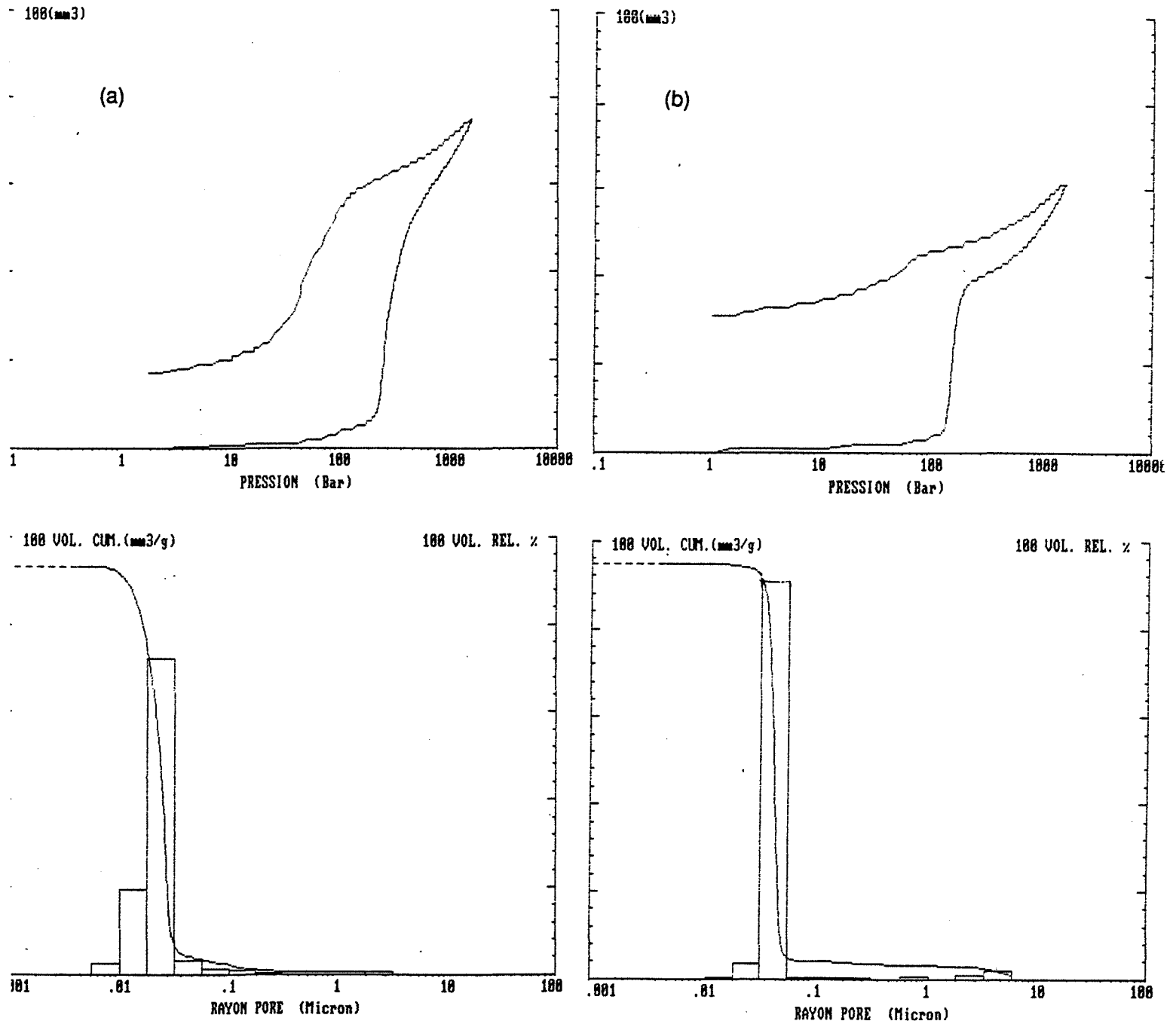


Figure III.20. : Distribution des pores.
Recuit : 20°C/min sous air synthétique.
(a) : 400°C-10 min
(b) : 800°C-10 min.

Température de recuit (°C)	Durée du palier isotherme			
	10 min	30 min	60 min	900 min
20	20	20	20	20
400	20	20	20	20
600	20	25	25	30
800	25	25	30	40
1000	40	40	50	80
1100	60	80	100	200
1200	80	120	200	250
1300	250	300	500	1000

**Figure III.21. : Evolution du rayon des pores en nm en fonction de la durée et de la température du palier isotherme.
Vitesse de montée en température : 20°C/min ;
atmosphère : air synthétique sec.**

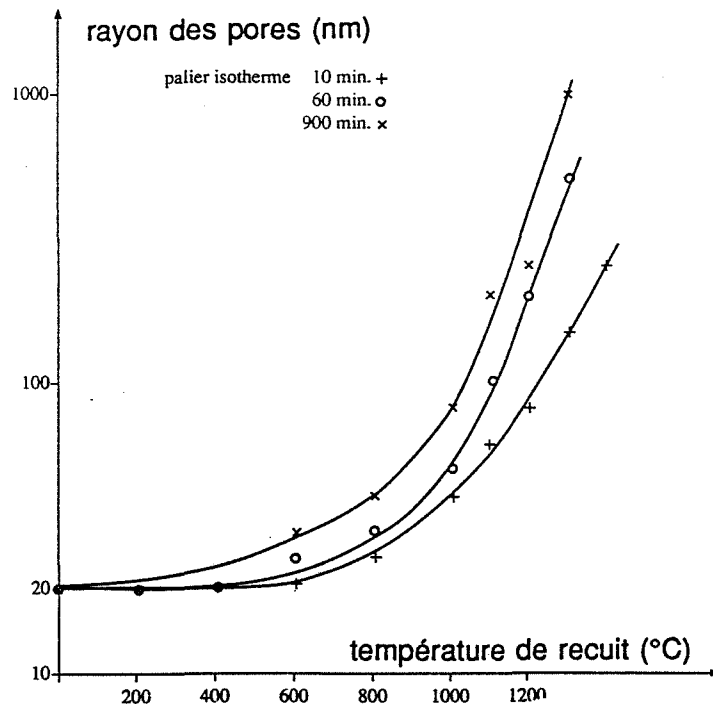


Figure III.22. : Influence de la température de recuit avec le rayon des pores.
 Vitesse de montée en température : 20°C/min ;
 atmosphère : air synthétique sec ; palier isotherme :
 10 min.

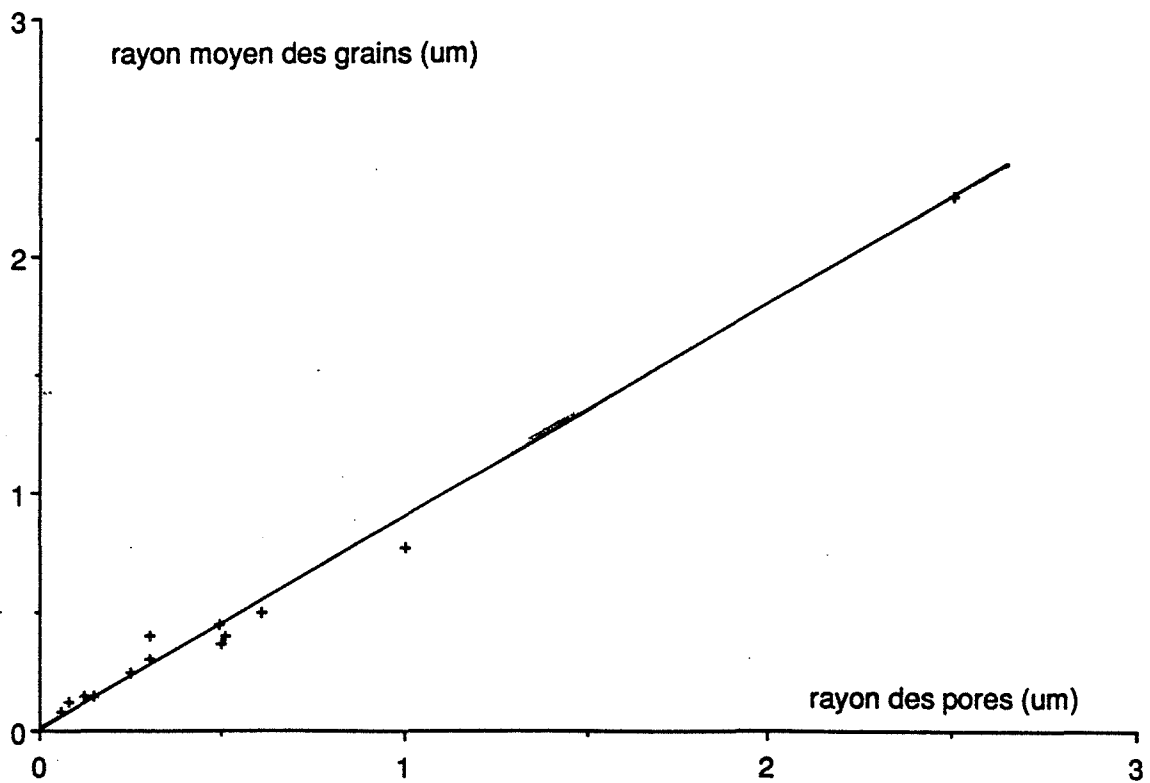


Figure III.23. : Relation entre la taille des pores et la taille moyenne des grains.

III.5. Mesure de la conductivité électrique sous air synthétique sec

Tous les tests électriques présentés dans ce paragraphe ont été réalisés sur des pastilles selon les conditions opératoires précédemment décrites. Les contacts électriques sont réalisées par le dépôt de couches minces d'or. Les mesures sont réalisées dans des conditions isothermes entre 300 et 700°C sous un flux d'air synthétique sec de 3 l/h.

Dans un premier temps nous avons étudié les échantillons recuits selon les conditions suivantes : vitesse de montée : 20°C/min, air synthétique sec, palier isotherme : 10 min.

Le tableau III.27. donne les valeurs de la conductance électrique relevée à 400 et à 500°C. Plus la température de recuit est élevée, c'est-à-dire que plus la taille des pores et des grains est élevée, plus la conductance électrique mesurée est faible avec une très nette discontinuité entre 1200 et 1300°C. En ce qui concerne l'évolution de la conductance en fonction de la température de travail, elle ne fait que confirmer les lois de variations propres à ce matériau. Quelque soit la température de recuit, le rapport G_{500}/G_{400} reste sensiblement égal à 10. La décroissance de la conductance électrique avec la température de recuit et par suite avec la taille des cristallites ou des pores n'était pas forcément prévisible. On pouvait en effet penser qu'une augmentation de la taille des grains entraînerait une augmentation de la densification et par la suite une amélioration des chemins de percolation sur le plan électrique. Dans notre cas, l'absence de retrait et l'absence d'une évolution de la porosité totale sur des matériaux ayant subi des recuits différents ne nous permettent pas de conclure en ce qui concerne une évolution de la densification. Cette diminution de la conductance électrique ne pourrait alors s'interpréter que sur la base d'une augmentation des barrières de potentiel au niveau des joints de grains après recuit. Une telle hypothèse irait soit dans le sens d'une ségrégation de certaines impuretés de type accepteur au niveau du joint de grains, soit dans le sens d'une migration de certains défauts de type donneur comme les lacunes d'oxygène, depuis les zones de raccordement à faible rayon de courbure vers la surface des grains (10 et 24).

Nous avons tenté d'exprimer une relation entre la conductance électrique et la porosité mesurées. Les seuls résultats convenables sont obtenus en reportant le logarithme de la conductance G en fonction du logarithme du rayon r des pores qui caractérisent chaque matériau (Figure III.28.). Pour les deux températures de travail étudiées, nous avons retenu une loi de type $\text{Log } G = - 2 \text{ Log } r$, soit $G = \alpha/r^2$.

Il apparaît ici intéressant de rappeler que la théorie de la percolation relative à un mélange de poudres conductrices et isolantes donne une loi de type $G = (n - n_s)^a$, n représente la proportion de poudre conductrice et n_s le seuil de percolation en-dessous duquel le mélange ne conduit plus. Deputch et all (25) trouvent un coefficient $a = 2,15$ avec de la poudre d'argent.

Atmosphère	Sèche	Humide
Air	25	32
0,1 % CH ₄	25	32
0,06 % CO	25	32
1 % CO ₂	25	33
Ar	25	x

Figure III.24. : Influence de l'atmosphère de recuit sur le rayon des pores en nm.
Recuit : vitesse de montée en température : 20°C/min ; palier isotherme : 800°C-10 min.

Atmosphère	Durée	
	1 mois	3 mois
Air synthétique sec	25	25
Air synthétique humide	25	25
0,1 % CH ₄ sec	25	25
0,1 % CH ₄ humide	25	25

Recuit 400°C.24 h sous air synthétique sec, rampe 20°C/min : 20 nm.

Figure III.25. : Influence de l'atmosphère de recuit sur le rayon des pores en nm.
Recuit : vitesse de montée 20°C/min ; palier isotherme : 400°C.

Atmosphère sèche	Rampe de température	
	1°C/min	20°C/min
Air synthétique	40	25
0,1 % CH ₄	40	25

**Figure III.26. : Influence de la vitesse de montée en température sur le rayon des pores en nm.
Palier isotherme : 800°C-10 min.**

Température de recuit (°C)	20	400	600	800	1100	1200	1300
rayon des pores (nm)	20	20	20	25	60	80	250
Conductance à 400°C ($10^{-3} \Omega^{-1}$)	3,2	2,4	2	1,8	0,8	0,2	0,03
Conductance à 500°C ($10^{-3} \Omega^{-1}$)	38	32	29	20	7	2	0,2

**Figure III.27. : Influence de la température de recuit sur la conductance électrique.
Recuit : vitesse de montée en température 20°C/min ;
palier isotherme : 10 min ; atmosphère : air synthétique sec.**

Dans notre cas et si l'on assimile notre matériau à un mélange de poudre conductrice et de pores, il pourrait apparaître judicieux de rechercher des lois de type $G = (\alpha - r)^2$. Cette loi exprimant le fait que la conductance est plus directement liée au rayon des pores qu'à la porosité totale elle-même, n'est malheureusement pas vérifiée et il apparaît pour l'instant difficile de vouloir se raccrocher aux phénomènes de percolation tels qu'ils sont décrits pour ces mélanges et qui ne prennent en compte que la proportion de la poudre isolante.

III.6. Influence de la nature de l'atmosphère de recuit sur la conductance électrique

Suite à notre étude sur le rayon des pores insensible à la nature de l'atmosphère de recuit excepté à la présence de vapeur d'eau, nous nous sommes intéressés à l'influence de cette atmosphère de recuit sur la conductance électrique mesurée sous air synthétique sec à différentes températures. Les échantillons sont recuits à 800°C pendant 10 minutes en circulation gazeuse.

On note que la nature du gaz présent pendant la période de recuit, influence peu la valeur de la conductance électrique sous air (Tableau III.29.). Pour les mesures à 400°C, cette valeur évolue entre $2,5 \cdot 10^{-3}$ et $7 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$, pour les mesures à 600°C, cette fourchette va de $160 \cdot 10^{-3}$ à $370 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$. Les échantillons recuits sous oxygène présentent en général une conductance double de celle des recuits sous les autres gaz. D'autres mesures ont été effectuées sur des échantillons recuits sous air et sous 0,1 % de méthane sur de longues périodes à 400°C. Les résultats présentés dans le tableau III.30. semblent là encore montrer une influence quasi-nulle de l'atmosphère de recuit sur la conductance électrique mesurée sous air synthétique sec à 400°C.

La présence de vapeur d'eau lors du recuit qui augmente le rayon des pores ne paraît pas avoir plus d'influence sur la valeur de la conductance électrique que les autres gaz. Toutefois, quelques mesures effectuées à 400°C pendant plusieurs jours sous air humide semblent montrer une dérive plus faible de la conductance électrique pour ces échantillons que pour les échantillons recuits en atmosphère sèche.

Des expériences complémentaires sont peut-être à envisager pour mieux cerner les effets de la présence de la vapeur d'eau lors du recuit et l'éventualité d'une amélioration de la stabilité de la conductance électrique en présence de vapeur d'eau par un tel traitement thermique.

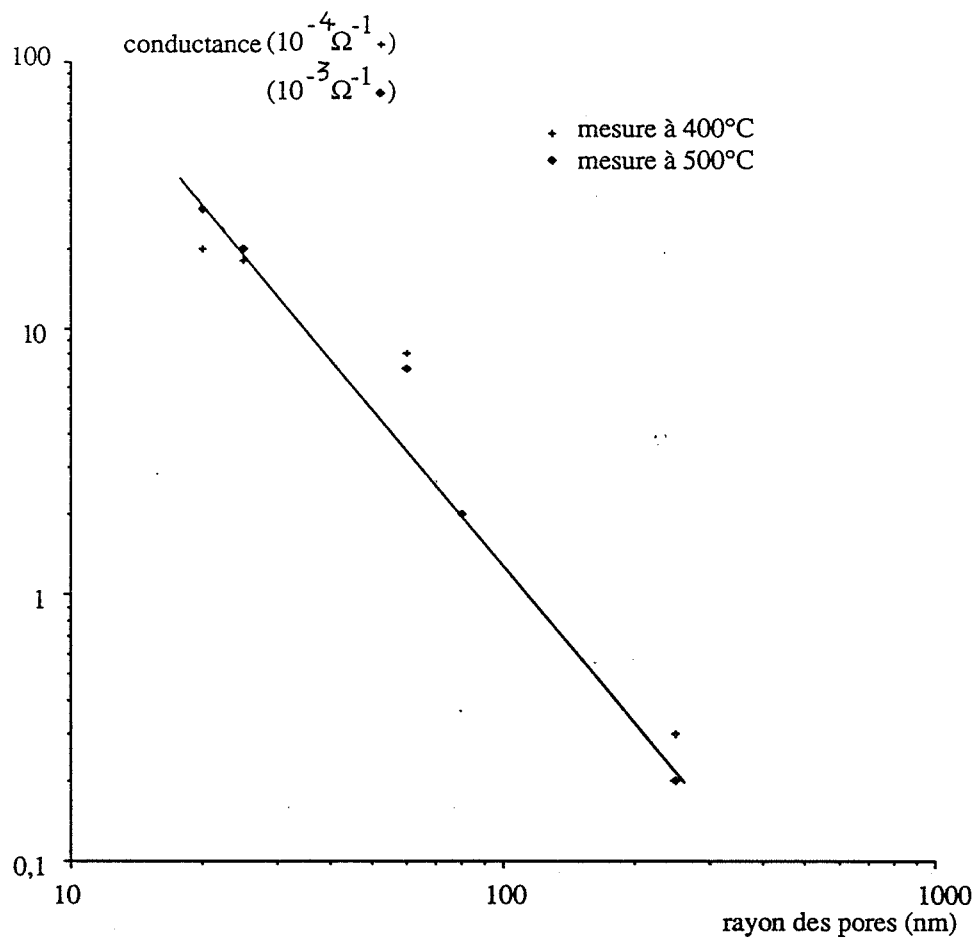


Figure III.28. : Influence du rayon des pores sur la conductance électrique.

Atmosphère de recuit	Température de mesure			
	300°C	400°C	500°C	600°C
air synthétique sec	2	3	40	250
air synthétique humide	1,5	6	35	160
0,1 % CH ₄ sec	1	3	30	210
1 % CO ₂ sec	1,5	2,5	25	180
1 % CO ₂ humide	3	5	40	240
Ar sec	2,5	3	35	230
O ₂ sec	4	7	60	370

Figure III.29. : Conductance électrique (en $10^{-3} \Omega^{-1}$) sous air synthétique sec d'échantillons recuits à 800°C pendant 10 min sous différentes atmosphères.

Atmosphère de recuit	Durée de recuit	
	1 mois	3 mois
Air synthétique sec	2	2,5
Air synthétique humide	1	1
0,1 % CH ₄ sec	3	6
0,1 % CH ₄ humide	1,5	2,5

Figure III.30. : Conductance électrique (en $10^{-3} \Omega^{-1}$) mesurée à 400°C sous air synthétique sec d'échantillons recuits à 400°C sur de longues périodes sous différentes atmosphères.

Chapitre 4 :

Performances électriques du dioxyde d'étain à l'action du méthane

Dans le chapitre précédent, nous nous sommes volontairement limités à étudier l'influence des paramètres de recuit sur la morphologie et sur les propriétés électriques du matériau ; les mesures électriques étant effectuées sous air sec. Désormais, nous nous attacherons à tester ces différents matériaux en présence de méthane, de monoxyde de carbone et de vapeur d'eau. Ces tests ont alors pour but d'analyser les influences des conditions de recuit sur la stabilité et sur la sensibilité de la réponse électrique du dioxyde d'étain à l'action de ces gaz. La plus grande partie de cette étude sera réalisée comme précédemment sur des pastilles frittées, quelques résultats obtenus soit au laboratoire soit par Gaz de France sur des structures miniaturisées et autonomes seront aussi évoqués à la fin de ce chapitre.

De façon générale, nous caractériserons nos échantillons par une température de recuit. Pour un temps de recuit donné, il existe naturellement une correspondance entre ce paramètre et la taille des grains.

Dans ce chapitre, nous avons adopté un temps de recuit égal à 10 min et la correspondance entre la température de recuit et la taille des grains nous est donnée dans le tableau suivant.

température de recuit	diamètre moyen des grains (nm)	rayon des pores (nm)
non recuit	< 100	20
800°C	< 100	25
1100°C	160	60
1200°C	240	80
1300°C	550	250

I. Etude de la stabilité

Nous avons déjà montré que la taille du rayon des pores de nos échantillons recuits à différentes températures n'était pas influencée par des traitements thermiques de longue durée (3

mois) à 400°C ; cette température correspondant comme on le verra plus loin à la température optimale de fonctionnement des capteurs. Des expériences similaires ont été réalisées en mesurant la conductance électrique des échantillons sous différentes atmosphères.

La première série d'expériences concerne des mesures longue durée en atmosphère sèche à 400°C sur des échantillons recuits sous air sec à 400, 800 et 1000°C. On mesure successivement la conductance sous air sec et sous 0,1 % de méthane sec.

La période de chaque mesure est de l'ordre de deux heures. Ce temps nous est apparu suffisant pour considérer que la conductance électrique avait atteint sa valeur de palier dans chaque cas (Figure IV.1.). Ces données nous ont permis de tracer l'évolution de la conductance électrique G des échantillons sous air et sous 0,1 % de méthane en fonction du temps et pour des durées atteignant 120 heures (Figures IV.2 et IV.3.). Sous air sec, on note une décroissance de G au cours des 10 premières heures.

Cette variation d'autant mieux marquée que la température de frittage est faible pourrait s'interpréter par une évolution morphologique du produit en fonction du temps. Cette hypothèse apparaît comme peu probable si l'on tient compte d'une part que la porosité n'a pas évolué et d'autre part que ce phénomène se reproduit si l'échantillon est ramené à température ordinaire puis à nouveau testé à 400°C. Cela pourrait être dû à une évolution des états de surface de l'oxyde tels que les groupements hydroxyle. Les courbes obtenues sous méthane sec (cf. Figure IV.3.) montrent des durées de stabilisation du signal plus longues que celles obtenues sous air sec.

Les mesures sont ensuite parfaitement stables et l'on est tenté de conclure que ce sont les matériaux recuits à plus haute température qui sont les plus rapidement stables.

En présence de vapeur d'eau (Figure IV.4.) les effets précédemment décrits sont amplifiés et la valeur de palier semble plus difficile à atteindre. On constate d'autre part que, bien que les courbes sous air et sous méthane varient dans le même sens, la sensibilité demeure croissante avec le temps (Figure IV.5.). Quoiqu'il en soit et dans le plus mauvais des cas, la dérive du signal sous 0,1 % de méthane ne dépasse pas 3 % par heure et cette valeur peut être considérée comme relativement faible devant la réponse du matériau qui voit sa conductance électrique multipliée par un facteur 12.

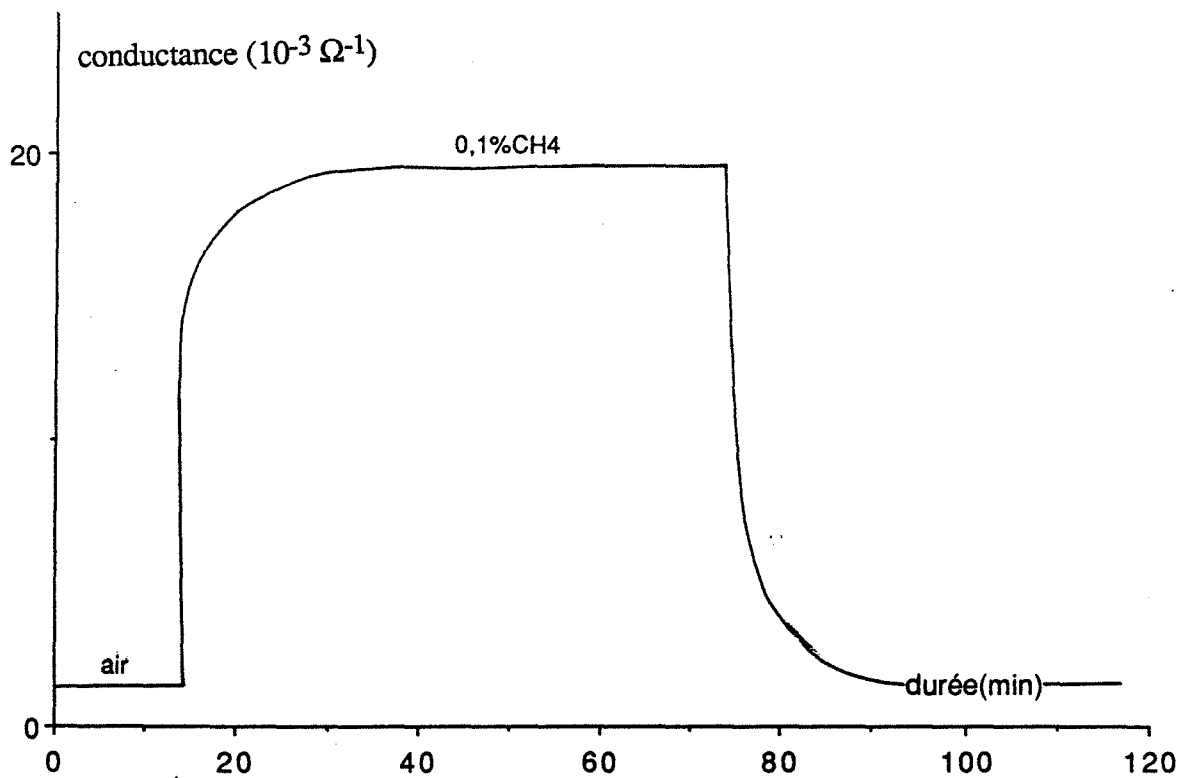
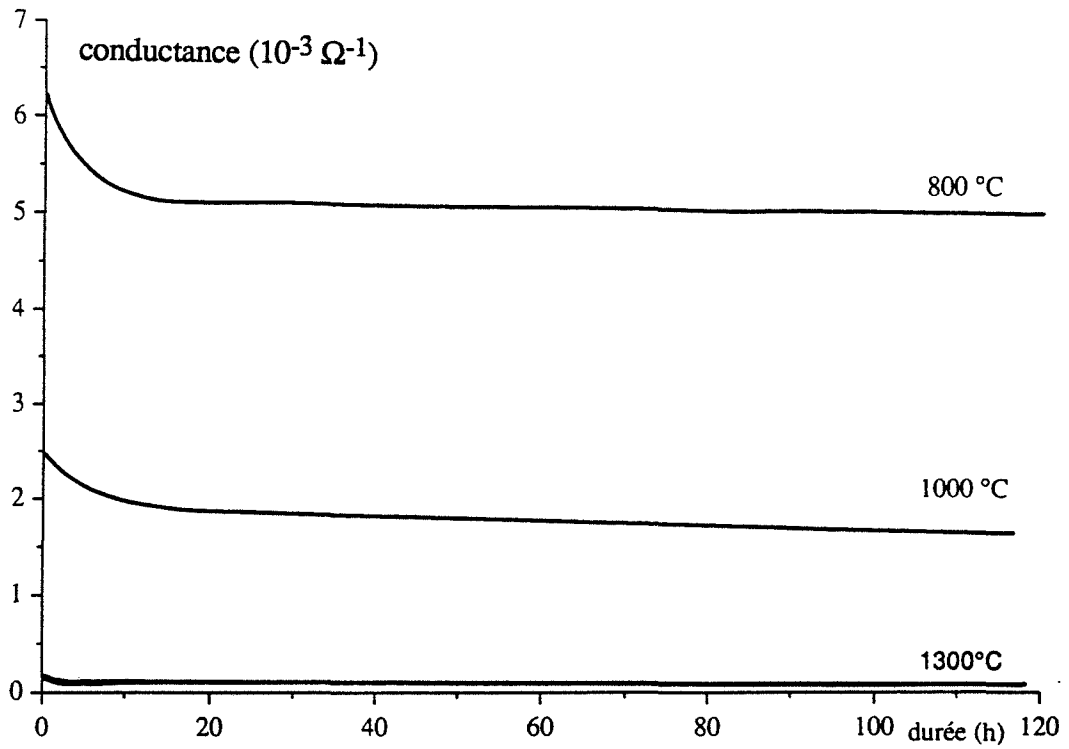
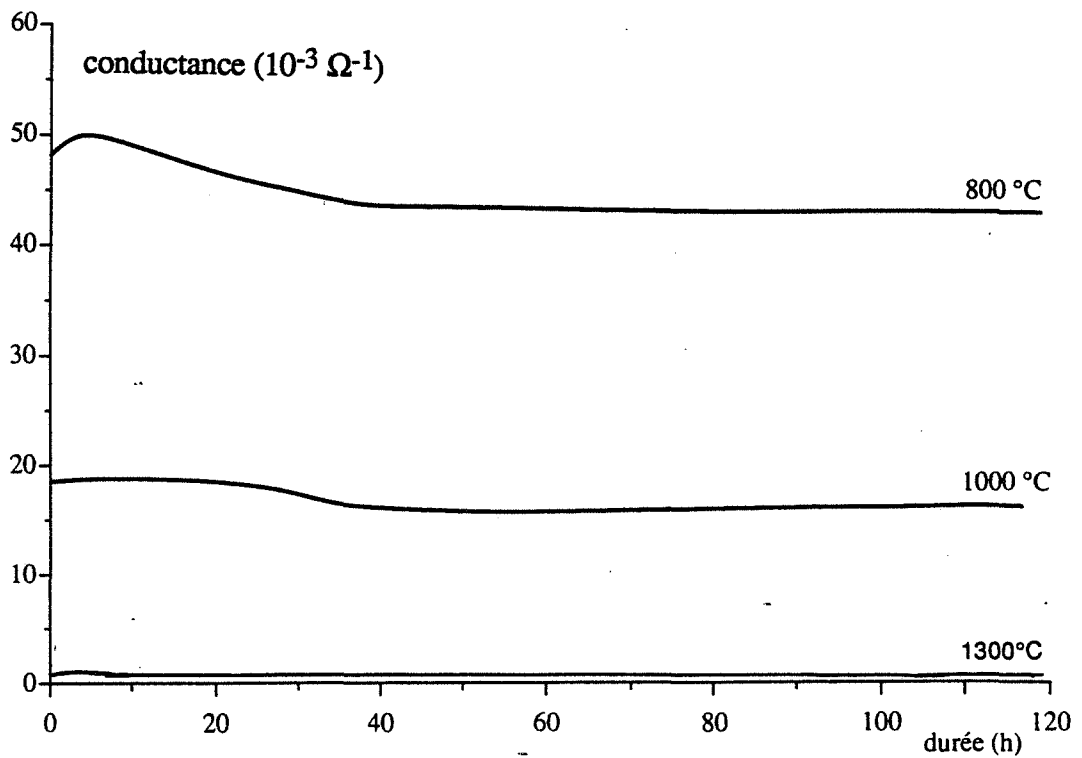


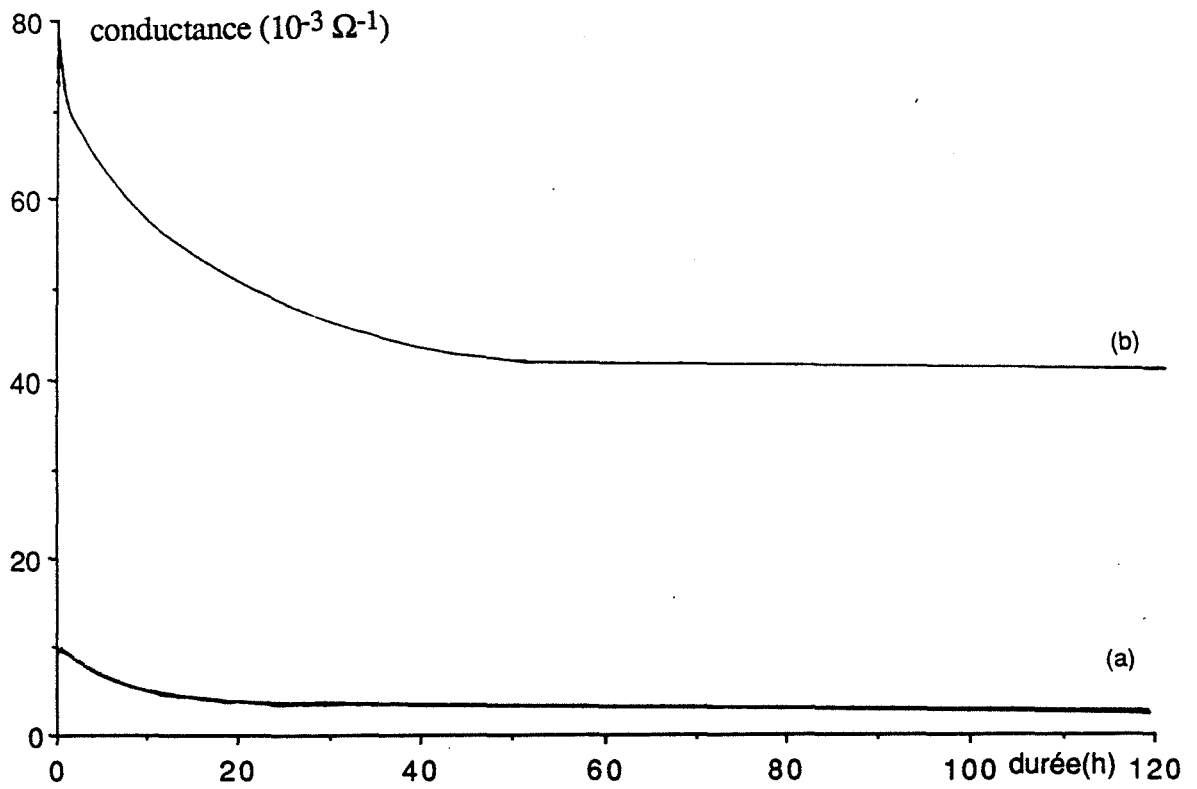
Figure IV.1. : Variation et stabilisation de la conductance électrique à 400°C lors de l'introduction de 0,1 % de méthane en atmosphère sèche. Echantillon recuit à 400°C.



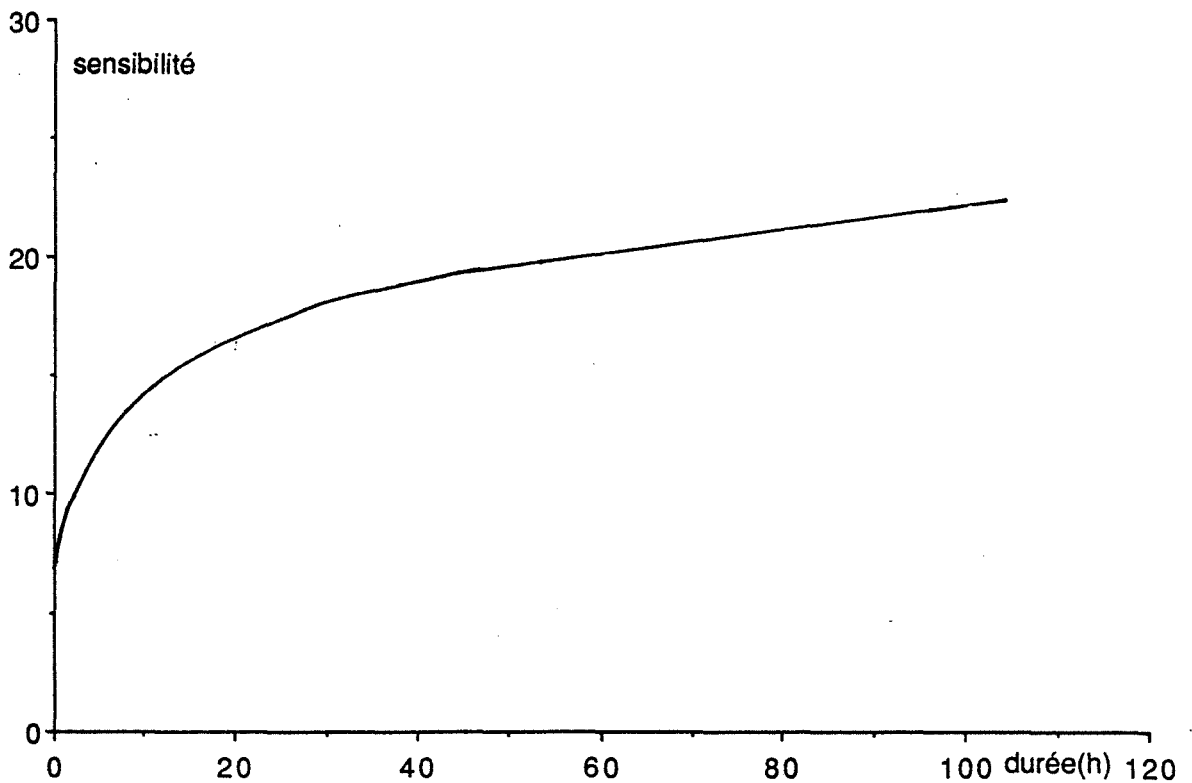
**Figure IV.2. : Echantillon recuit sous air synthétique sec.
Mesures de longue durée à 400°C sous air synthétique sec.**



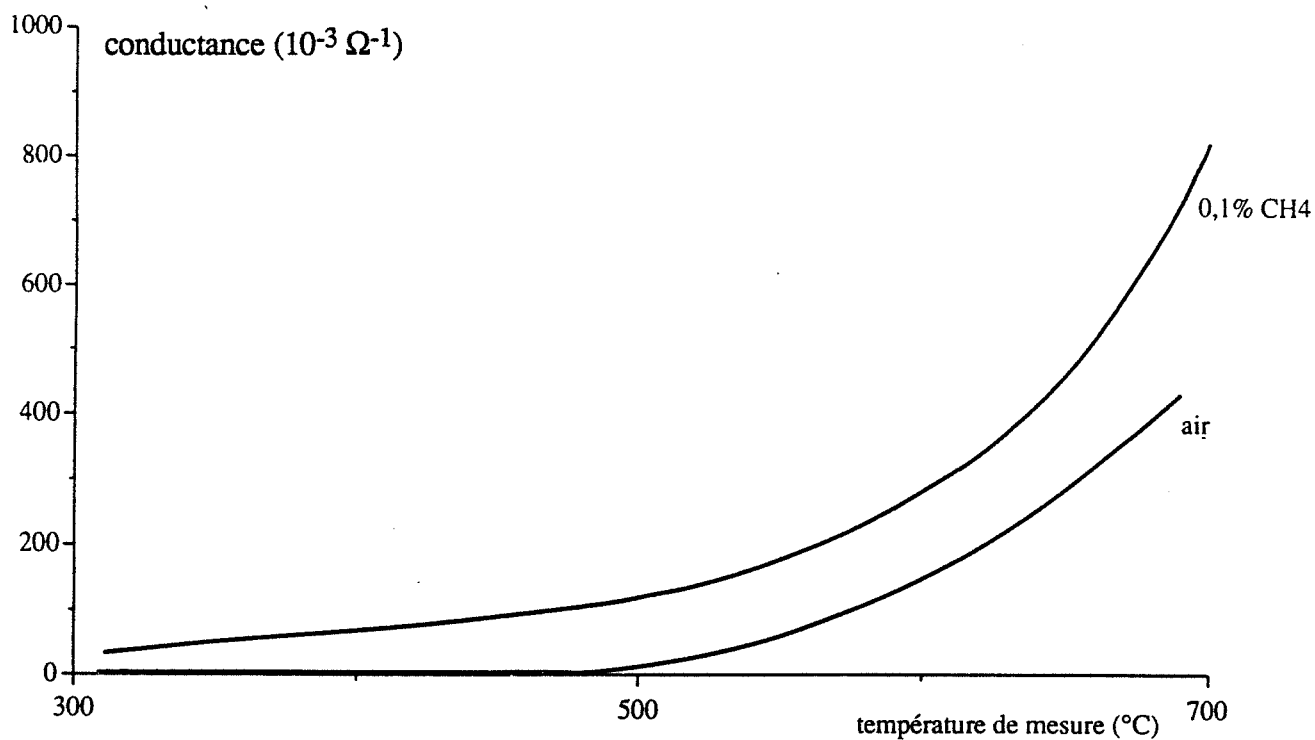
**Figure IV.3. : Echantillon recuit sous air synthétique sec.
Mesures de longue durée à 400°C sous 0,1 % de méthane sec.**



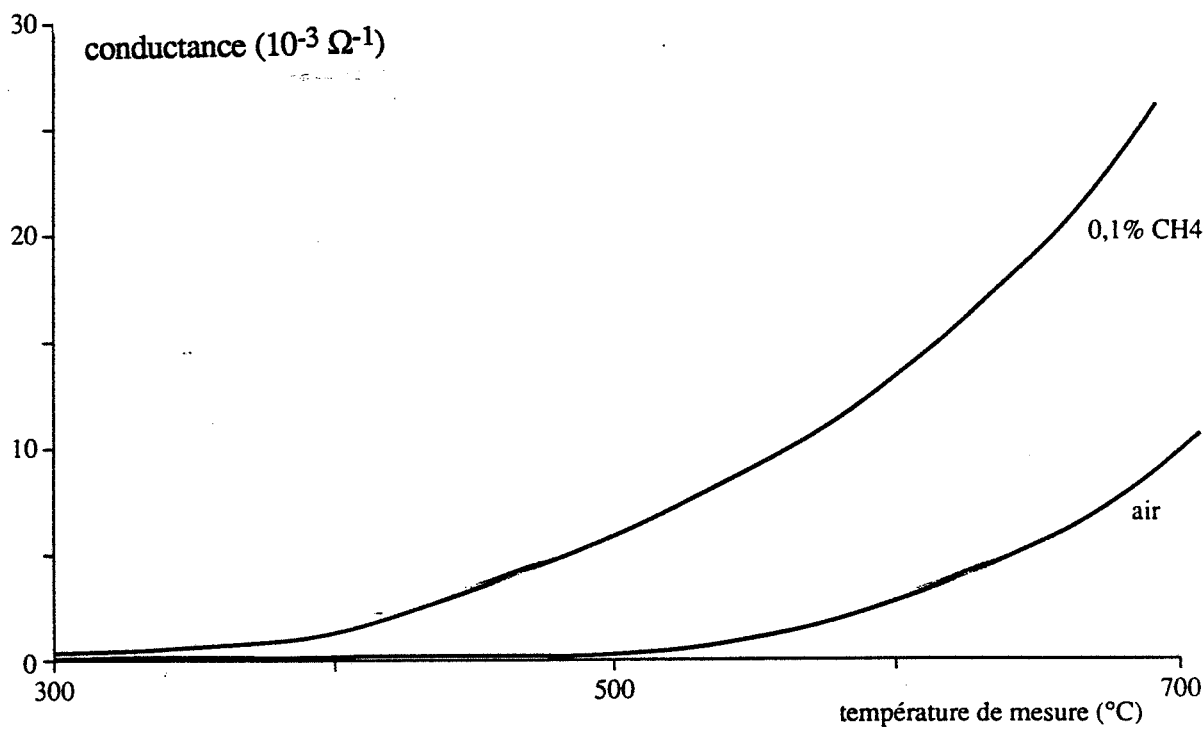
**Figure IV.4. : Echantillon recuit à 800°C sous air synthétique sec.
 Mesures longue durée à 400°C.
 a : sous air synthétique humide
 b : sous 0,1 % de méthane humide.**



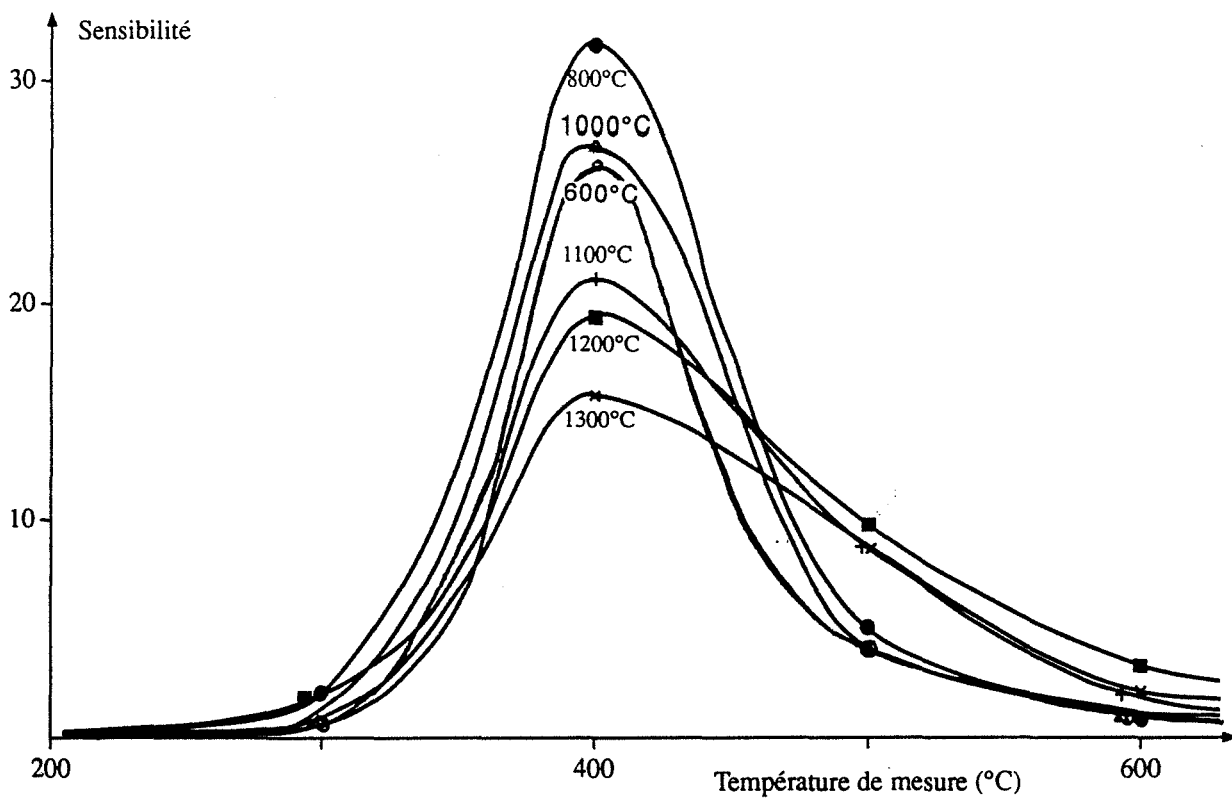
**Figure IV.5. : Echantillon recuit à 800°C sous air synthétique sec.
 Evolution de la sensibilité $s = (G_{CH_4} - G_{air})/G_{CH_4}$ à 400°C.**



**Figure IV.6. : Echantillon non recuit.
Mesure en descente de température sous atmosphère sèche.**



**Figure IV.7. : Echantillon recuit à 1300°C sous air synthétique sec.
Mesure en descente de température sous atmosphère sèche.**



**Figure IV.8. : Echantillons recuits sous air synthétique sec à différentes températures.
Influence de la température de recuit sur la sensibilité.**

II. Influence de la température de recuit sur la sensibilité du SnO₂ à l'action du méthane

Quelles que soient les conditions de recuit, le méthane provoque une augmentation de la conductance électrique G des échantillons et l'amplitude du signal dépend de la température à laquelle on réalise cette mesure. Ces lois de variations sont reportées sur les figures IV.6. et IV.7. Les courbes sous méthane sont monotones croissantes avec la température. On notera une influence des conditions de recuit sur l'intensité de la réponse. Pour quantifier ces résultats, nous avons reporté la sensibilité "s" de différents matériaux en fonction de la température de mesure. La sensibilité "s" s'exprime par $(G_{\text{méthane}} - G_{\text{air}})/G_{\text{air}}$, $G_{\text{méthane}}$ et G_{air} sont relevés dans des conditions isothermes. Ces résultats sont reportés sur la figure IV.8. Ils mettent tout d'abord en évidence une très nette influence de la température de mesure.

L'action du méthane a été par ailleurs étudiée dans des conditions isothermes à 400 et à 500°C sur différents matériaux en atmosphère sèche et humide (Figures IV.9. et IV.10.). On notera que les valeurs de conductance électrique mesurées dans les conditions isothermes sont très proches de celles mesurées en descente lente de température. Nous avons enregistré un écart de 3 % environ pour une mesure à 400°C.

Après chaque introduction de méthane on observe une très rapide augmentation de la conductance électrique et la pente à l'origine est d'autant plus importante qu'on se trouve en atmosphère sèche. Ce résultat provient d'une simple mais constante observation visuelle. En ce qui concerne la valeur de palier, elle peut être atteinte soit directement comme c'est le cas de la figure IV.9b., soit après passage par un maximum comme c'est le cas de la figure IV.9a. Mais cela est un résultat parfaitement aléatoire et en aucun cas à corréliser avec les conditions de recuit.

De façon générale, la présence de vapeur d'eau qui induit une valeur de conductance électrique plus élevée que sous air sec a un rôle inhibiteur au niveau de la réponse au méthane mesurée à 400°C.

La plage 400-500°C apparaît comme une température optimale pour tous les échantillons testés. Cette particularité est par suite indépendante des conditions de recuit. Par contre, cette sensibilité à 400°C est très nettement influencée par une variation de la température de recuit. La sensibilité passe par un maximum pour une température de recuit de 800°C et sa valeur est alors égale à 31, elle est de 26 pour une température de frittage de 600°C et elle n'est plus que de 16 pour une température de frittage à 1300°C. Ce résultat est particulièrement intéressant au niveau de l'exploitation d'un capteur. La température optimale de frittage à 800°C n'est pas en effet incompatible avec la température optimale de fonctionnement à 400°C. Compte-tenu des résultats acquis à propos de l'influence des conditions de recuit sur l'évolution des propriétés morphologiques un fonctionnement longue durée à 400°C ne devrait pas provoquer une quelconque évolution des propriétés morphologiques du matériau recuit à 800°C.

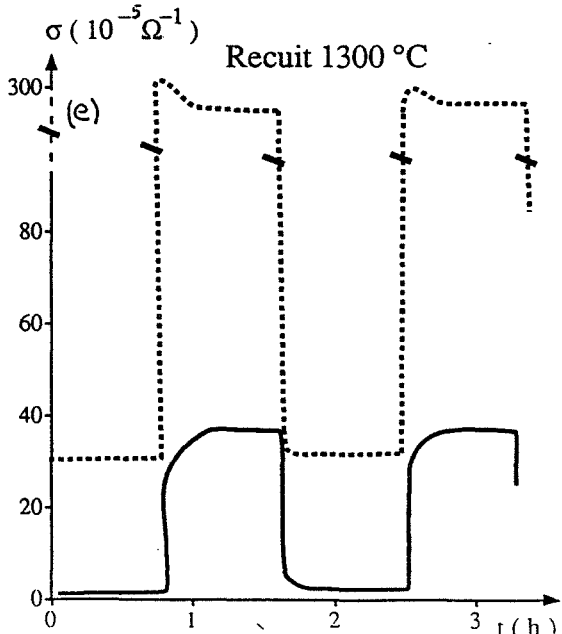
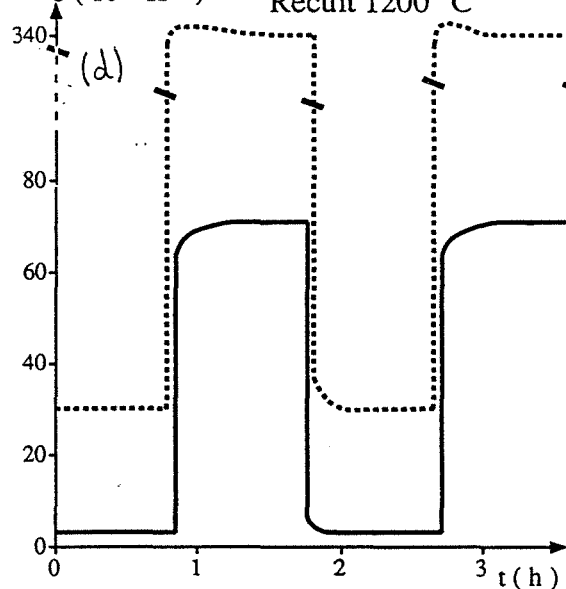
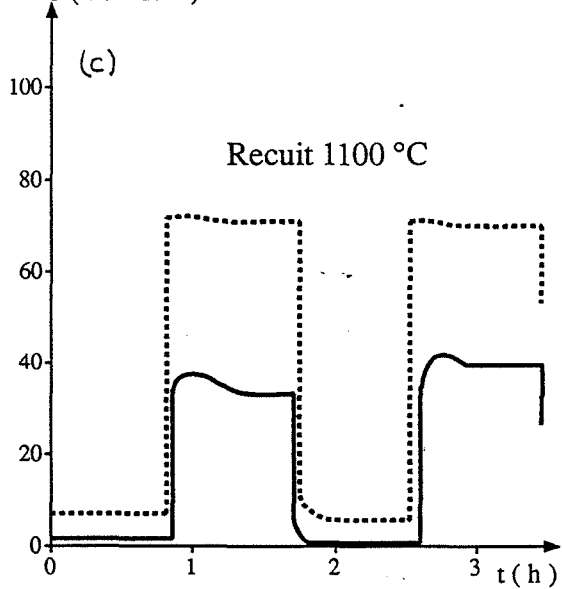
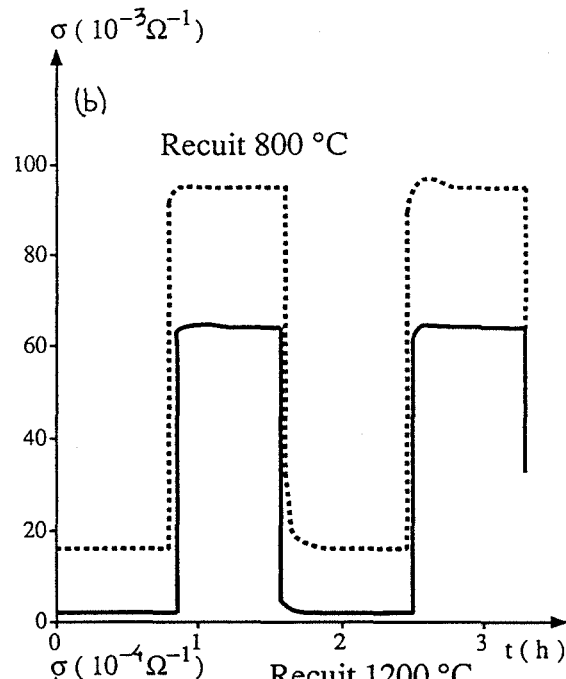
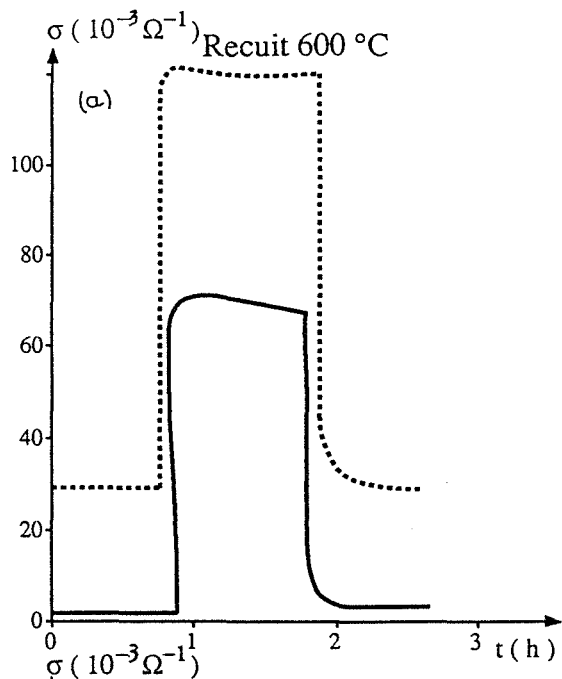


Figure IV.9. : Mesure en isotherme sous atmosphère sèche.
 — 400°C
 - - - 500°C
Influence de la température de recuit.

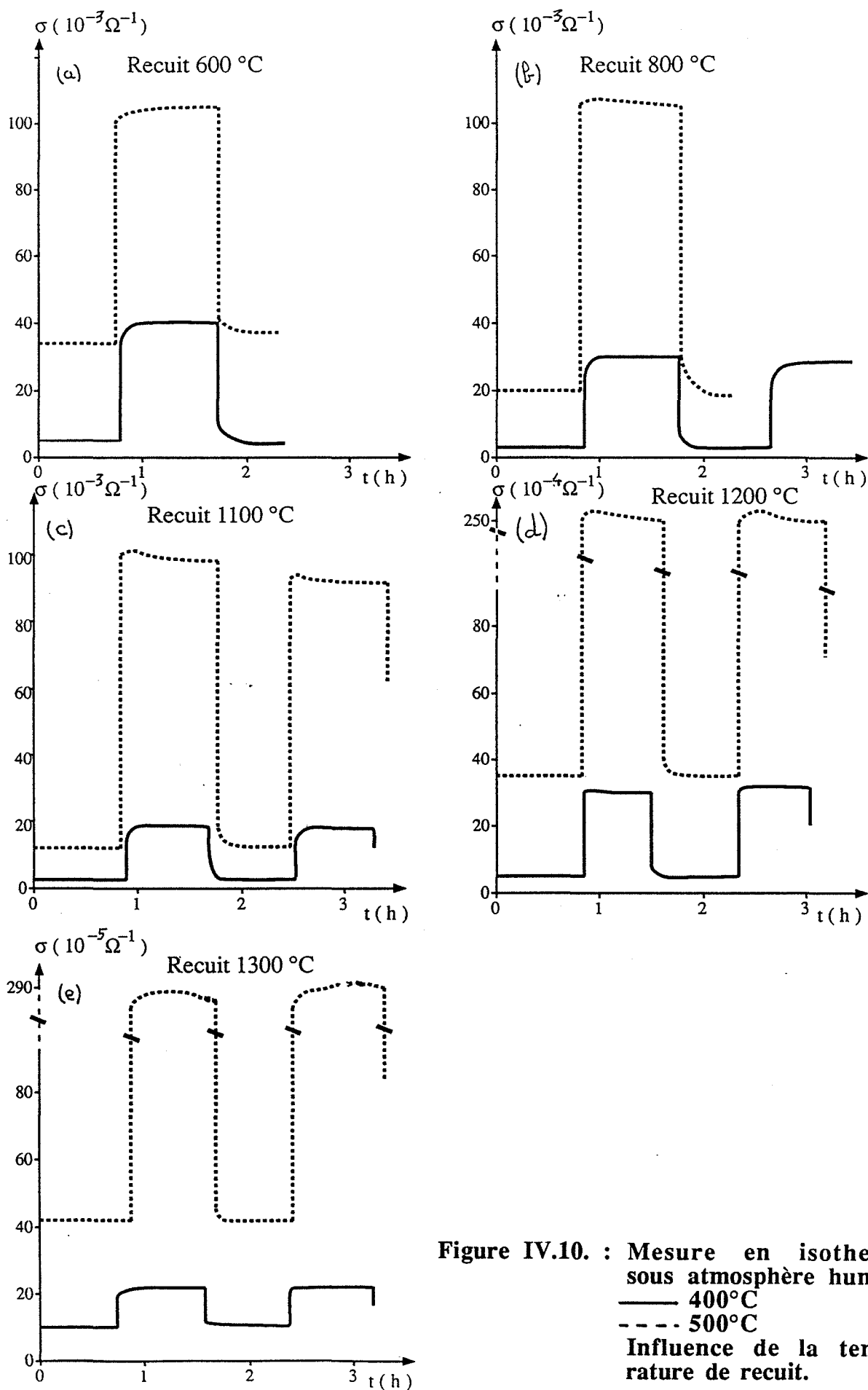


Figure IV.10. : Mesure en isotherme sous atmosphère humide.
 — 400°C
 - - - 500°C
 Influence de la température de recuit.

Ce résultat est un petit peu moins intéressant sur le plan de la stabilité avec le temps puisque nous avons vu que les dérives observées pendant les premières heures de fonctionnement étaient d'autant plus faibles que la température de frittage était élevée. 1000°C pourrait apparaître comme une température de compromis avec une sensibilité encore égale à 27.

III. Influence de la concentration en méthane

Nous avons choisi de travailler dans les meilleures conditions de sensibilité, c'est-à-dire sur des échantillons recuits à 800°C pendant 10 min et pour une température de fonctionnement de 400°C. Les résultats obtenus sous méthane sec sont reportés dans le tableau IV.11. et l'allure de la courbe est donnée sur la figure IV.12. Cette courbe est d'allure parabolique, tout au moins pour des concentrations inférieures à 0,2 %.

La transformée $\text{Log } G = f(\text{Log } C)$ donne une pente égale à 2,1 (Figure IV.13.). Ces résultats confirment la très grande sensibilité de ces matériaux aux très faibles concentrations en méthane.

Des résultats reportés sur la figure IV.14. confirment par ailleurs une température optimale de fonctionnement à 400°C quelle que soit la concentration en méthane.

IV. Sensibilité de nos matériaux à l'action de divers gaz

Par opposition au méthane qui donne toujours une réponse électrique monotone croissante avec le dioxyde d'étain nous savons que certains gaz, comme l'alcool ou le monoxyde de carbone, peuvent induire des courbes conductance électrique en fonction de la température qui présentent un maximum. Il a été en particulier montré (26, 27) que l'intensité de ce phénomène était dépendant du mode d'élaboration et/ou de traitements chimiques ou thermiques du matériau. Dans notre cas, il pouvait apparaître intéressant d'évaluer le rôle des conditions de recuit sur ce phénomène.

Concentration molaire du méthane %	0	0,005	0,01	0,025	0,05	0,075	0,1	0,2	0,25	0,5	0,75	1	3
Conductance électrique ($10^{-3} \Omega^{-1}$)	4	26	38	55	80	95	110	150	160	200	230	260	400

Figure IV.11. : Influence de la concentration en méthane sur la conductance électrique.
 Echantillon recuit à 800°C sous air synthétique sec.
 Mesure à 400°C sous atmosphère sèche.

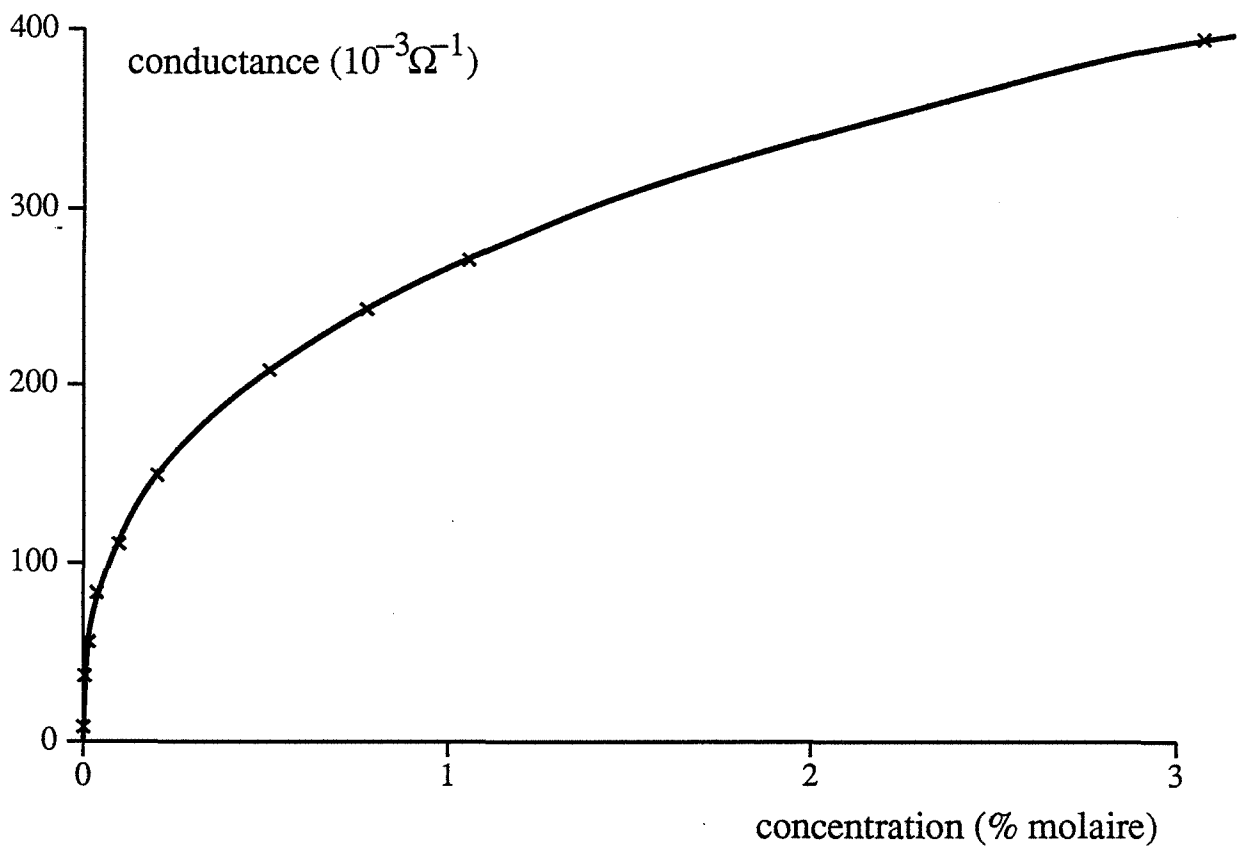
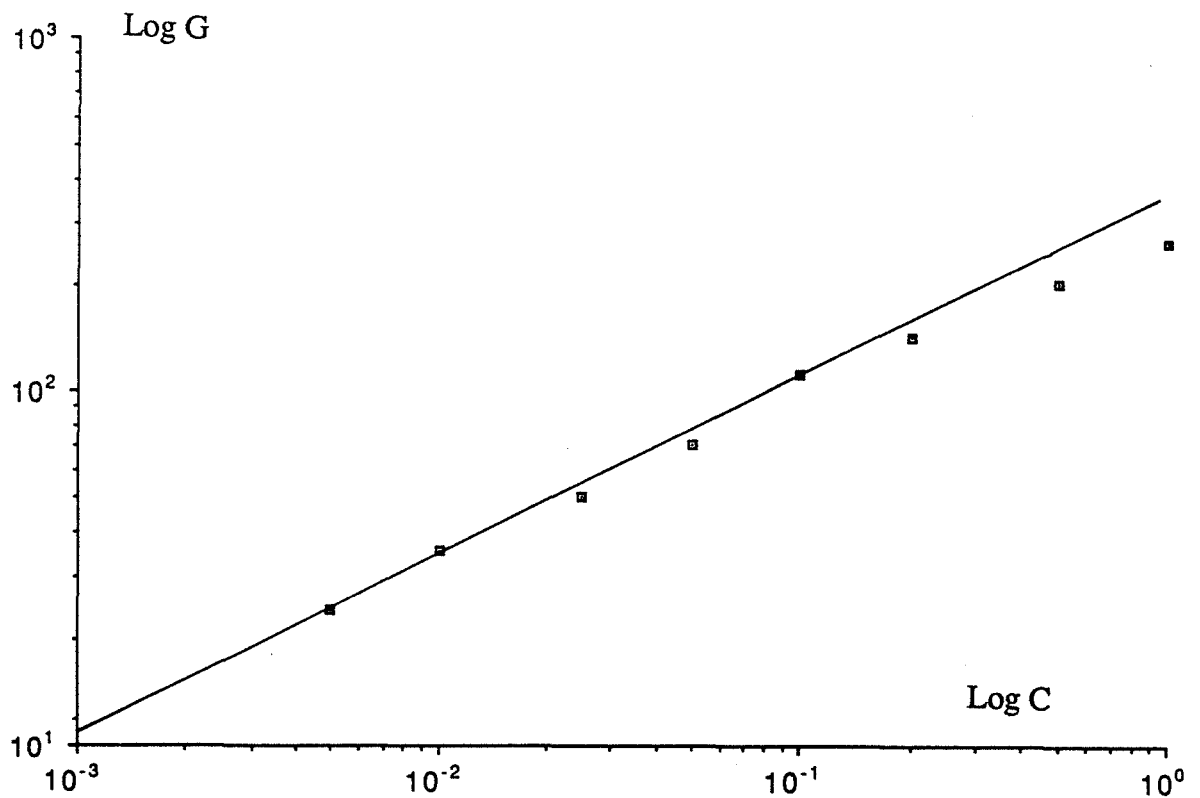


Figure IV.12. : Influence de la concentration en méthane sur la conductance électrique.
 Echantillon recuit à 800°C sous air synthétique sec.
 Mesure à 400°C sous atmosphère sèche.



**Figure IV.13. : Relation entre la concentration en méthane et la conductance électrique. $G =$ conductance ($10^{-3} \Omega^{-1}$) et $C =$ concentration molaire (%).
D'après la courbe de la figure IV.13.**

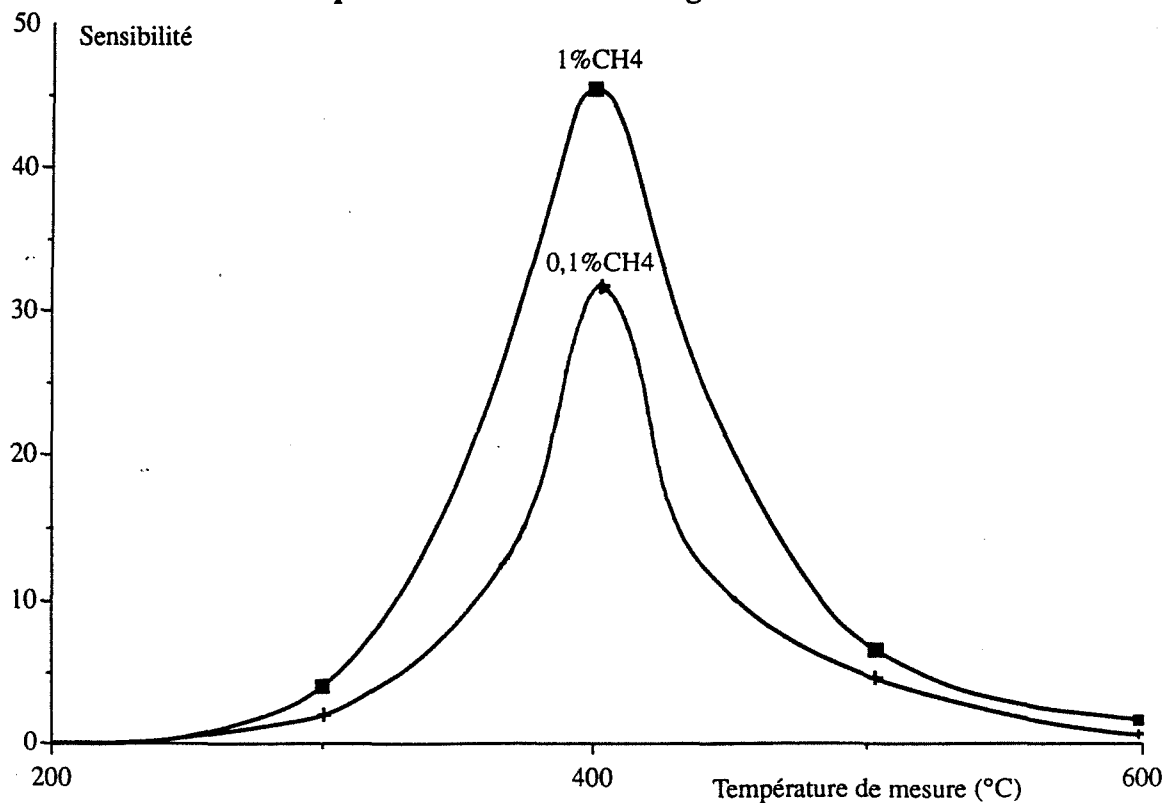


Figure IV.14. : Echantillon recuit à 800°C sous air synthétique sec. Influence de la concentration en méthane sur la sensibilité.

IV.1. L'alcool

La concentration en alcool dans le réacteur est réglée par un dispositif à perméation maintenu à température constante et par une dilution des vapeurs d'alcool avec de l'air synthétique sec. Toutes nos expériences sont réalisées sous 100 ppm d'alcool et en descente lente de température. Nos résultats sont reportés sur la figure IV.15. Les courbes ainsi obtenues confirment la présence d'un maximum pour une température voisine de 210°C. On constate une très importante influence de la température de recuit sur l'importance de ce phénomène qui peut même totalement disparaître lorsque le matériau est initialement traité à 1300°C. Dans ce cas, la plus grande amplitude du signal sera obtenue pour la température qui correspond au maximum, soit 210°C et pour une température de frittage la plus faible possible. Cette dernière condition n'est pas forcément compatible avec la tenue mécanique du matériau. Avec l'alcool, le calcul de la sensibilité ($G_{\text{gaz}} - G_{\text{air}}/G_{\text{air}}$) à 200°C s'avère délicat si l'on tient compte qu'à cette température la réponse électrique sous air est extrêmement faible et difficilement mesurable avec précision. Cette sensibilité a pu être évaluée à plusieurs dizaines d'unité, mais elle ne correspond pas forcément avec une faible température de recuit.

IV.2. Le monoxyde de carbone

Le monoxyde de carbone est généré à partir d'une bouteille contenant 300 ppm de gaz dans de l'air synthétique sec. Sachant que la réponse du dioxyde d'étain à l'action de ce gaz était très largement conditionnée par la présence de vapeur d'eau, nous avons choisi de travailler en atmosphère humide. Pour réaliser cette condition, on fait barboter le mélange gazeux dans de l'eau maintenue à 15°C. Cela nous permet d'obtenir une humidité relative de l'ordre de 60 à 80 % à 20°C.

Les résultats reportés sur la figure IV.16. sont toujours obtenus en descente lente de température. Ils sont beaucoup moins spectaculaires que ceux obtenus avec l'alcool tout au moins en ce qui concerne la présence du maximum qui n'est que très légèrement marqué pour un large domaine de température. Les conditions de recuit n'agissent plus ici de façon continue sur l'amplitude du signal dont la valeur est maximale pour un traitement thermique à 800°C. En termes de sensibilité à 400°C, on montre qu'elle ne fait que croître avec la température de recuit, un facteur 4 à 5 est observé entre un échantillon recuit à 800°C et un échantillon recuit à 1300°C. Les matériaux recuits à 600°C présentent une courbe de conductance avec 2 légers maxima, respectivement situés à 150°C et 350°C. Ce résultat a été observé sur les différentes mesures réalisées avec ces matériaux recuits à 600°C.

L'ensemble de cette étude fait apparaître une très nette influence des conditions de recuit et par suite de la taille des grains ou de la porosité au niveau de la réponse électrique de ces matériaux à l'action des différents gaz testés. Les conditions optimales de traitement ne sont pas forcément identiques pour chaque gaz et peuvent aussi dépendre de la grandeur à laquelle

on s'intéresse à savoir la sensibilité ou la valeur de réponse : c'est ainsi qu'avec le méthane on obtiendra une sensibilité maximale pour un recuit à 800°C alors qu'il faudra traiter à 1200°C ou 1300°C pour le monoxyde de carbone. Avec ce dernier gaz, la conductance électrique maximale est au contraire obtenue pour de plus faibles températures de traitement. Cela montre la complexité des phénomènes physico-chimiques mis en jeu et l'intérêt qu'il y a d'étudier cas par cas ces interactions gaz-solide ; chaque cas prenant en compte et le gaz à détecter et chaque gaz interférent.

V. Evaluation des capteurs

Le but d'une telle évaluation était de voir si les résultats obtenus sur les pastilles frittées et dans des conditions expérimentales assez rigoureuses tout au moins au niveau de la prise des contacts électriques pouvaient être extrapolés aux capteurs. Nous rappelons que ces capteurs se distinguent des autres échantillons par des contacts réalisés à l'aide de pâte d'or et que le matériau qui constitue l'élément sensible a subi des contraintes mécaniques et thermiques en surface lors de la découpe.

Les capteurs testés ont été fabriqués par nos soins au laboratoire. Les résultats présentés concernent des évaluations effectuées soit par le laboratoire de Gaz de France sur son propre banc de mesure, soit par nos soins.

Sur la figure IV.17., nous avons reporté les résultats obtenus sur des capteurs ayant subi le même traitement thermique à 1100°C. Ces tests ont été effectués sous air synthétique sec, sous 0,1 % de méthane et sous 100 ppm d'alcool, et sont réalisés en descente de température. De même, nous avons reporté sur la figure IV.18. les résultats relatifs à un capteur élaboré à partir d'un élément sensible recuit à 500°C. L'allure des courbes ainsi obtenues est parfaitement identique à celle des courbes obtenues avec des pastilles.

Les résultats relatifs à l'influence de la granulométrie ou de la température de recuit sont parfaitement confirmés (Figure IV.19.) puisque l'on note une décroissance des signaux sous méthane et sous air lorsque la taille des grains augmente.

L'influence de la vapeur d'eau sur la réponse sous méthane est illustrée sur la figure IV.20. pour des variations importantes du degré hygrométrique comprises entre 25 et 100 % d'humidité relative à 20°C. Les écarts relatifs induits par la vapeur d'eau sur la réponse électrique varient de 27 % pour un échantillon recuit à 800°C à 46 % pour un échantillon recuit à 1200°C. Ce résultat et les suivants ont été obtenus dans les laboratoires de Gaz de France.

Les figures IV.21. et IV.22. donnent les réponses isothermes à l'action du méthane et du monoxyde de carbone sur 3 capteurs traités de façon identique. Ces résultats sont à comparer à ceux obtenus à l'aide d'un détecteur infrarouge. Les temps de réponse à

l'adsorption sont équivalents, la réponse à la désorption semble beaucoup plus lente avec le méthane sur nos capteurs.

Pour terminer cette étude et pour illustrer la sensibilité de ces éléments à l'action du méthane en milieu réel, nous avons placé à l'air libre un capteur dans une salle de laboratoire. Cette surveillance en continu nous a permis de déceler des traces de méthane provenant d'une installation située dans une salle différente. La teneur en méthane a été évaluée entre 250 et 400 ppm au niveau de la fuite et à 50 ppm au niveau du capteur distant de 15 mètres de l'appareil émetteur. Les signaux enregistrés par deux capteurs sont reportés sur la figure IV.23. et montrent toute la sensibilité et tout l'intérêt de ces dispositifs pour la surveillance des locaux à usage domestique ou industriel.

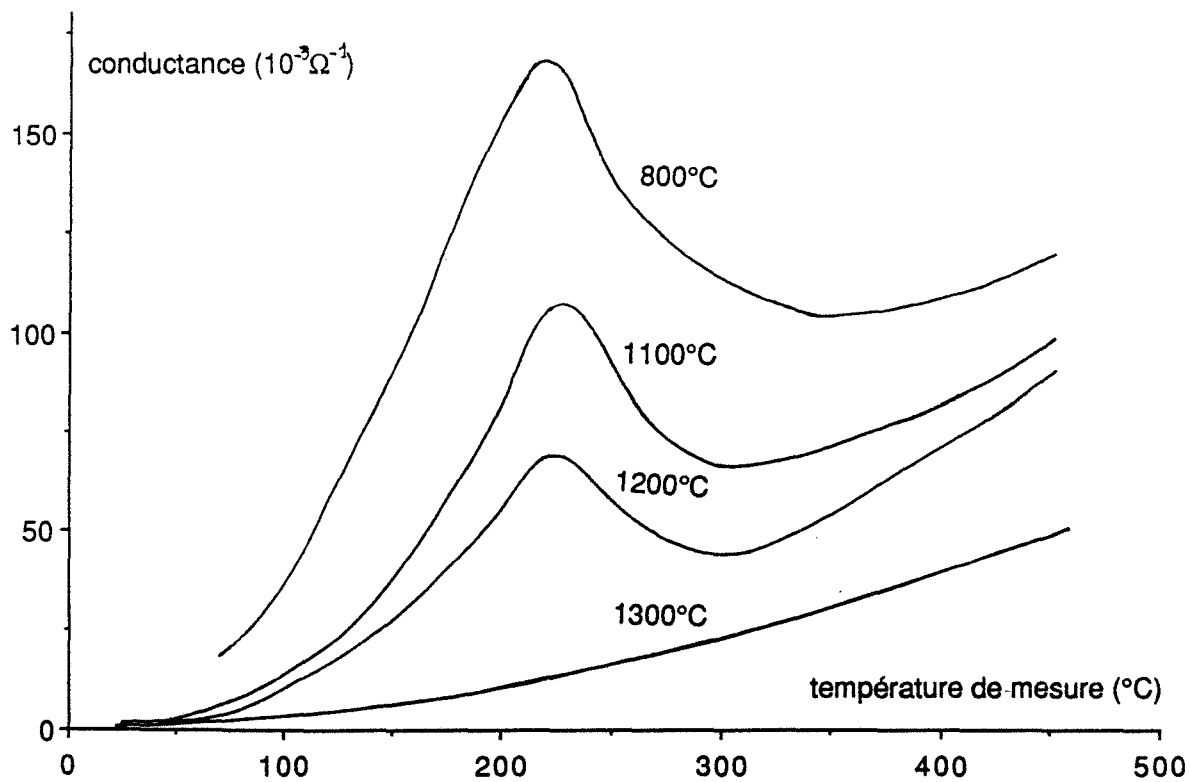


Figure IV.15. : Influence de la température de recuit sur la conductance électrique sous 100 ppm d'alcool.

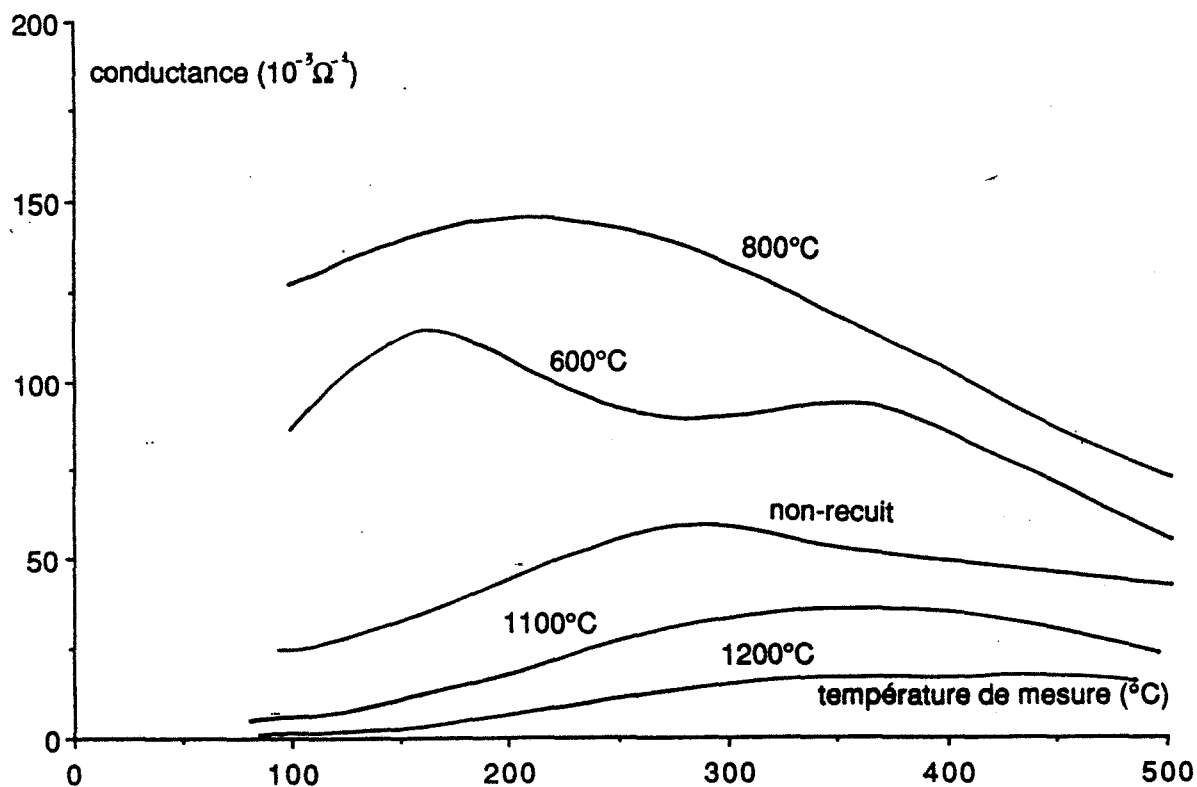
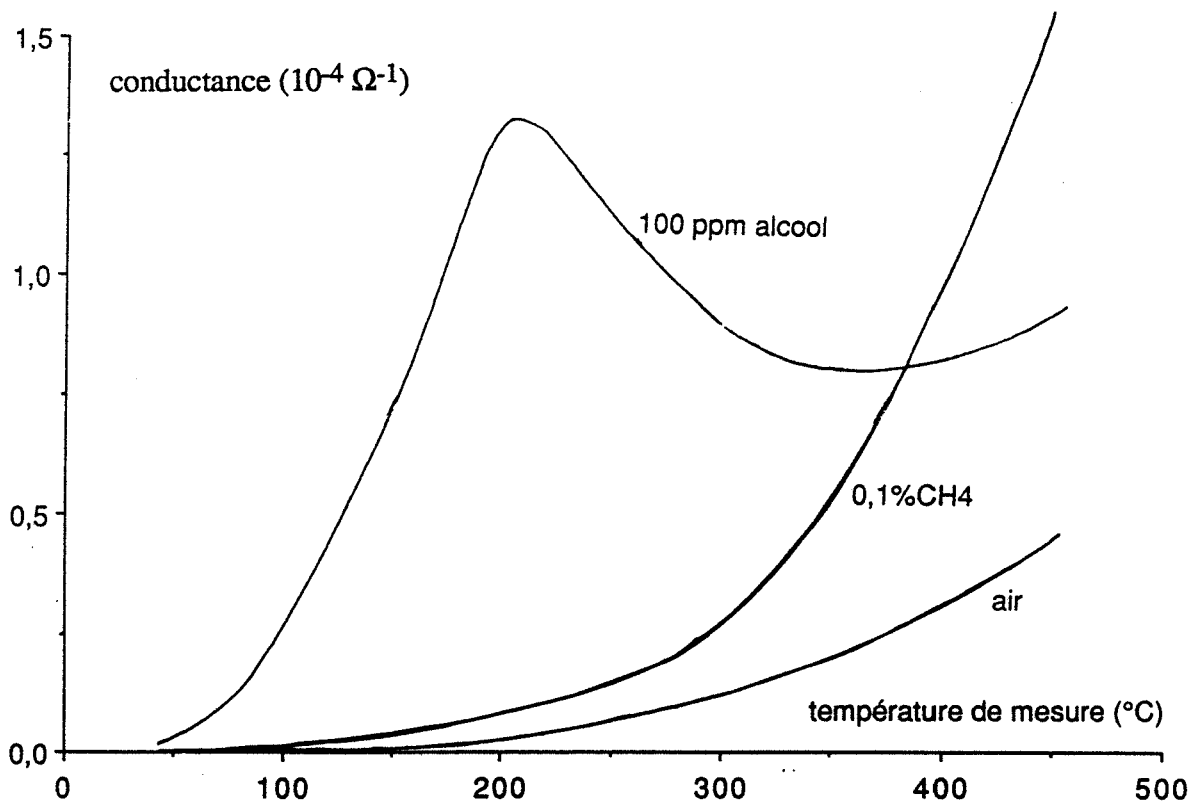
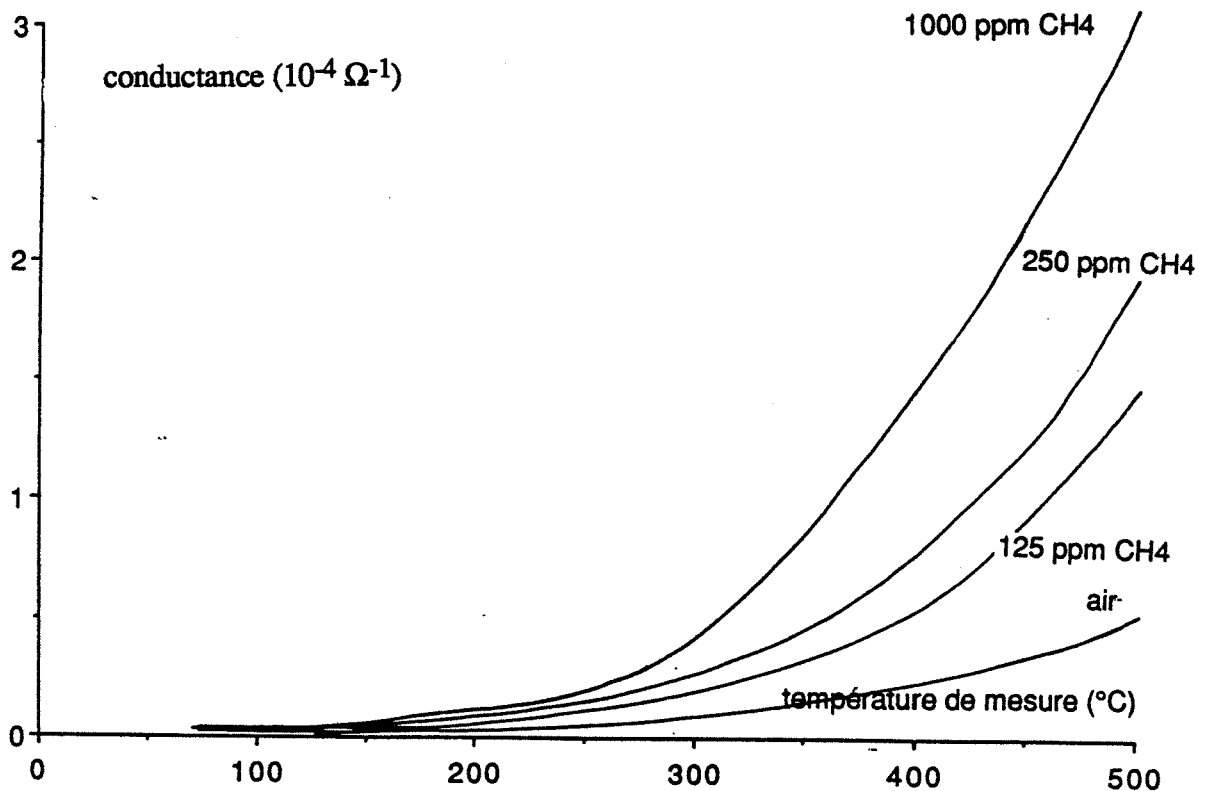


Figure IV.16. : Influence de la température de recuit sur la conductance électrique sous 600 ppm de monoxyde de carbone.



**Figure IV.17. : Réponse d'un capteur au méthane et à l'alcool.
Élément sensible recuit à 110°C.**



**Figure IV.18. : Réponse d'un capteur à différentes concentrations en méthane.
Élément sensible recuit à 500°C.**

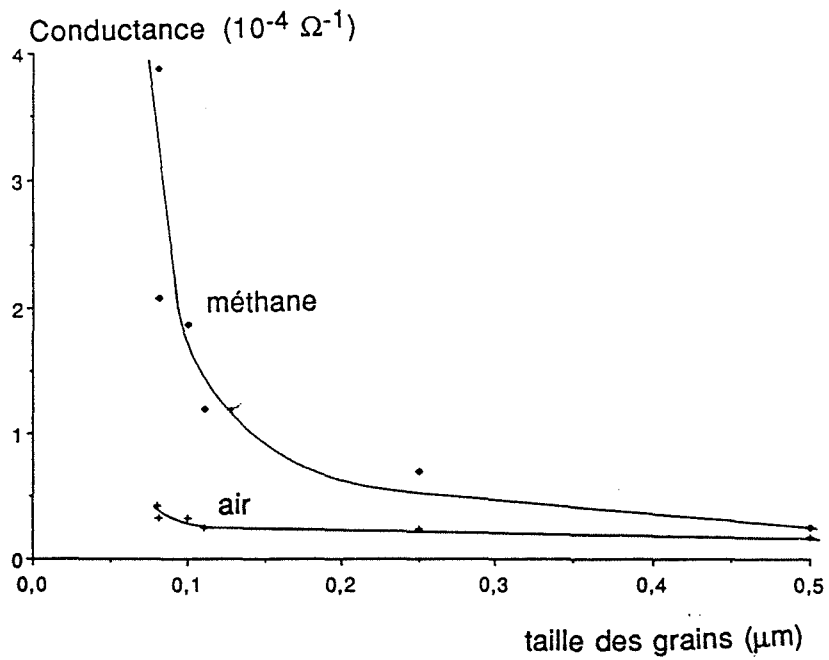


Figure IV.19. : Influence de la taille des grains de l'élément sensible sur la réponse sous air et sous méthane de capteur.

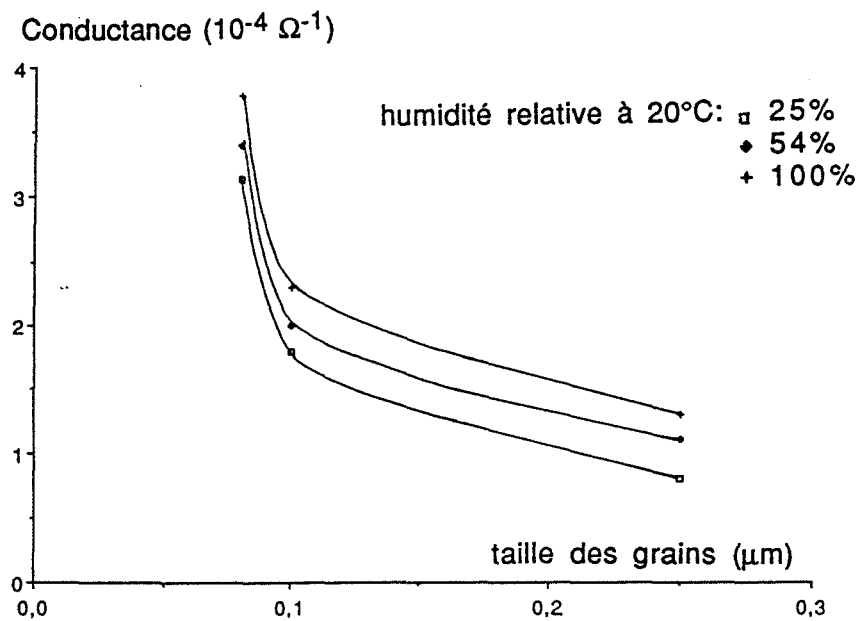


Figure IV.20. : Influence du taux d'humidité sur la réponse sous air des capteurs. Résultats obtenus par GdF.

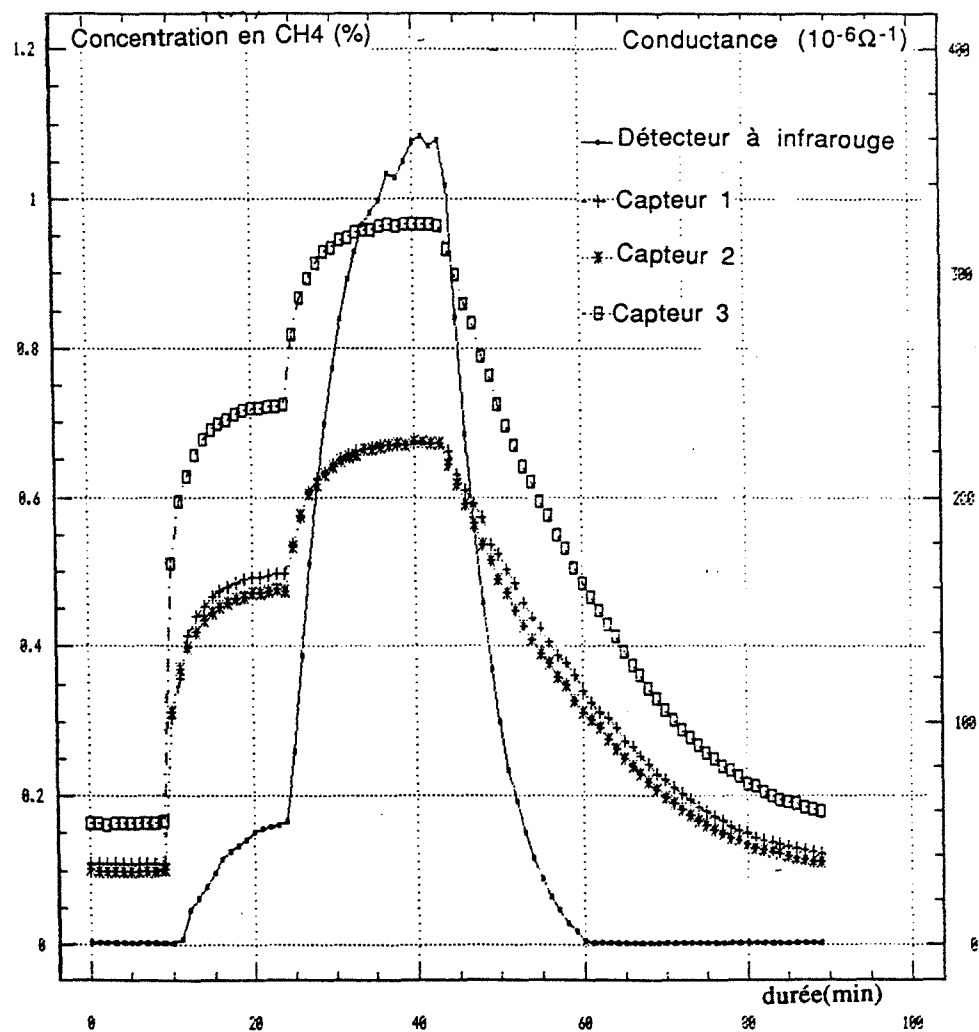


Figure IV.21. : Réponse au méthane de capteur comparée à la réponse d'un détecteur à infrarouge. Résultat obtenu par GdF. Eléments sensibles recuits à 1100°C.

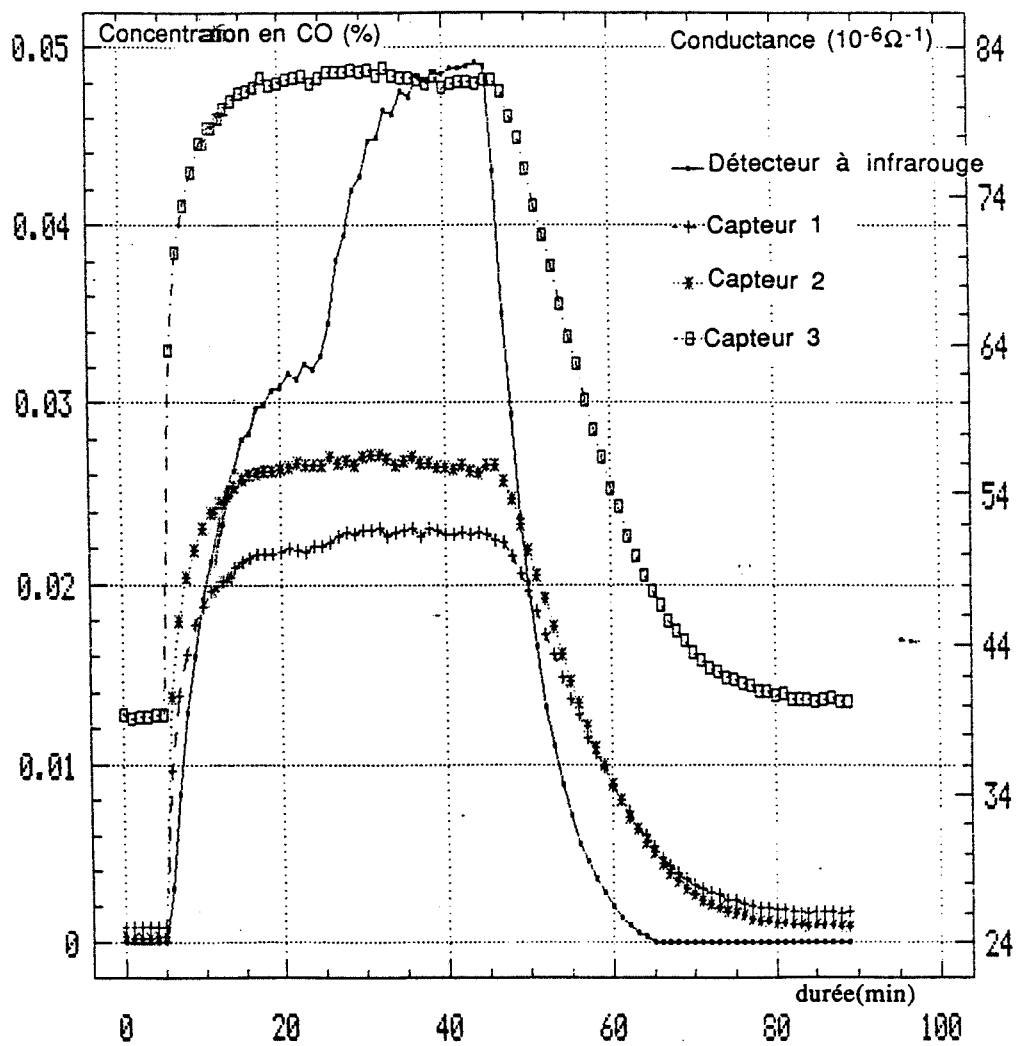


Figure IV.22. : Réponse au monoxyde de carbone de capteur comparée à la réponse d'un détecteur à infrarouge. Résultat obtenu par GdF. Eléments sensibles recuit à 1100°C.

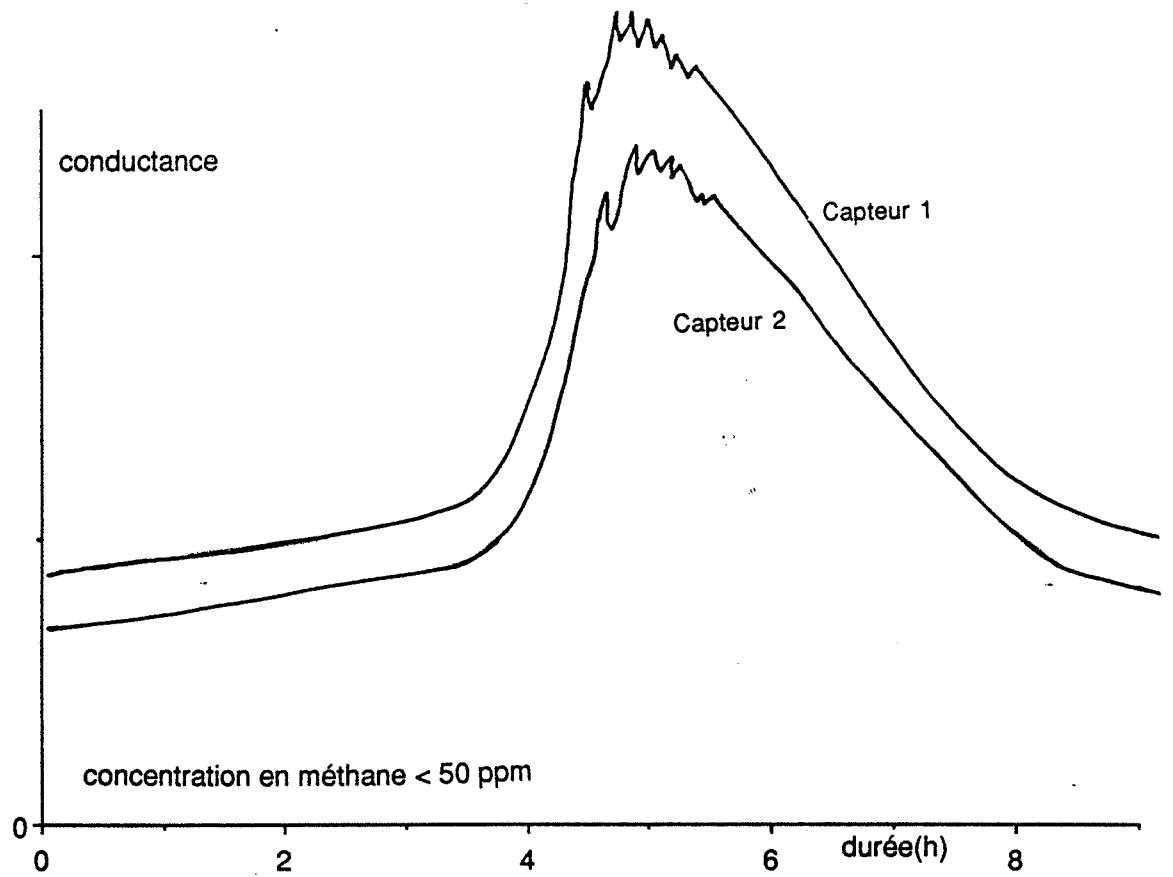


Figure IV.23. : Détection d'une présence anormale de méthane dans l'atmosphère d'une pièce ($C < 50$ ppm) par 2 capteurs.

Chapitre 5 :

Etude des états de surface du dioxyde d'étain

Dans le chapitre précédent, nous avons été amené à constater une évolution de la conductance électrique du dioxyde d'étain en fonction du temps et cela en présence d'air pur ou en présence de méthane sans pour autant observer une quelconque évolution du rayon des pores. Pour tenter d'interpréter ce phénomène d'une part, et de compléter la caractérisation de nos matériaux d'autre part, nous avons entrepris d'étudier par thermodésorption les états de surface de nos différents produits.

I. Quelques rappels bibliographiques

Compte-tenu de la structure du dioxyde d'étain qui présente deux types de cations Sn^{4+} avec une coordinence égale à 4 ou à 5 suivant leur position, ce cristal est susceptible de fixer à partir de la vapeur d'eau des groupements hydroxyle sur au moins trois types de cations et des ions hydrogène sur au moins trois types d'anions si l'on prend en compte les faces 100 et 110 (28).

Ainsi Egashira (29, 31) a mis en évidence six formes possibles pour la vapeur d'eau et les groupements hydroxyle qui se désorbent respectivement à 60, 150, 260, 490, 510 et 620°C (Figure V.1.). Les pics les plus intenses se situent à 490 et 510°C. Ce sont là des résultats généralement admis par l'ensemble des auteurs (ref. 29 - 36). On notera par ailleurs que cette désorption s'accompagne d'un départ d'oxygène à 620°C et au-delà de 800°C.

Selon Yamazoe (32), le spectre de l'oxygène peut évoluer avec les conditions de prétraitement de ces échantillons et avec la pression d'oxygène environnante en particulier. On peut alors observer jusqu'à quatre pics d'oxygène α_1 , α_2 , β et γ respectivement situés à 80°C, 150°C, 560°C et au-delà de 600°C (Figure V.2.).

En ce qui concerne les espèces α_1 et α_2 elles ont pu être identifiées par méthode ESR comme étant de l'oxygène physisorbé. Par contre, les espèces hautes température β et γ sont plus difficilement identifiables. Cependant, Egashira (30) établit une relation entre le départ des espèces oxygénées hautes températures (620°C) (Figure V.1.) et le dernier pic concernant la désorption de l'eau (620°C). Ces auteurs suggèrent alors que ces deux types de désorption peuvent s'interpréter sur la base du mécanisme réactionnel suivant :

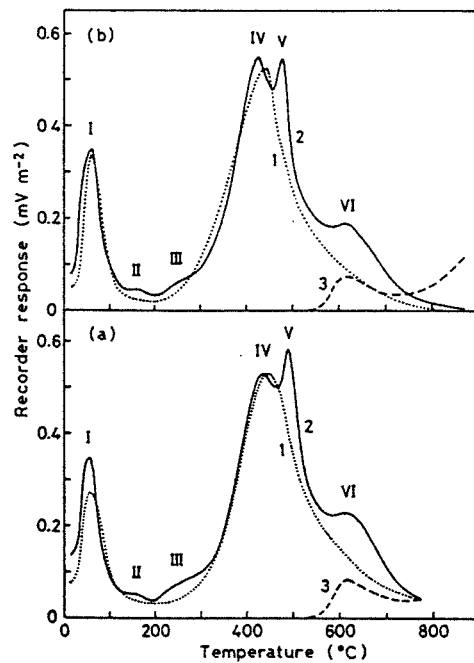


Figure V.1. : D'après Egashira (29).
Spectres TPD de l'eau (courbes 1 et 2) et de l'oxygène (courbe 3).
Courbe 1 : traitement sous hélium
Courbe 2 : traitement sous oxygène
(a) : recuit à 800°C
(b) : recuit à 900°C.

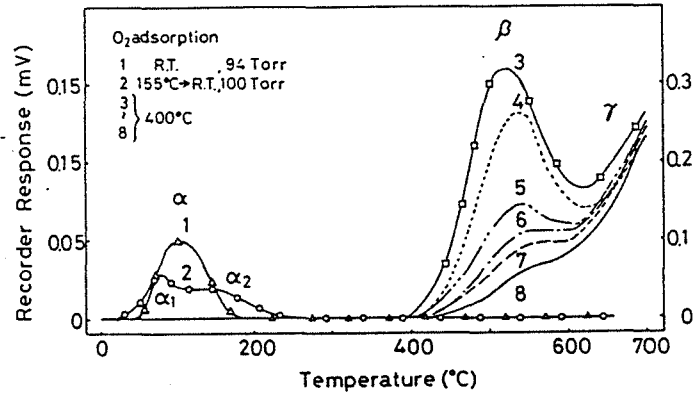


Figure V.2. : D'après Yamazoe (32).
Spectres TPD de l'oxygène après adsorption d'oxygène dans des conditions variées. Les pressions d'adsorption des courbes 3 à 8 sont respectivement de 99, 48, 16, 6, 3 et 2 torrs.

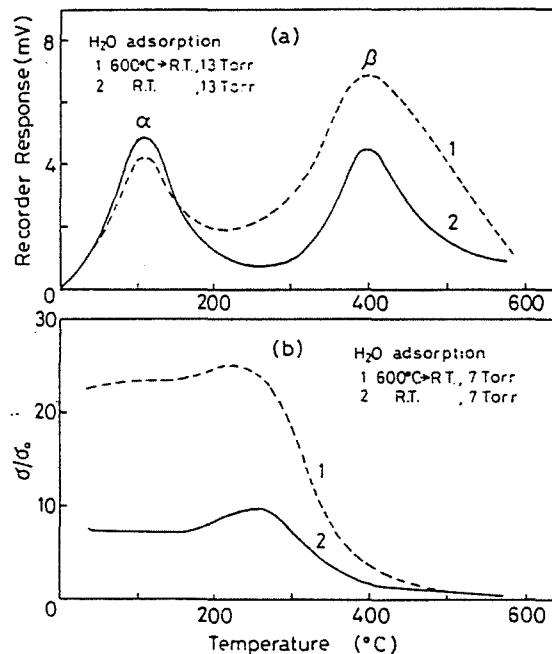
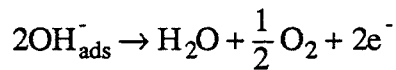


Figure V.3. : D'après Yamazoe (32).
Spectres TPD de l'eau (a) adsorbée dans différentes conditions. Effet de l'adsorption d'eau sur la conductivité électrique d'un échantillon avant adsorption d'eau.



Ce mécanisme permet d'expliquer la désorption simultanée d'eau et d'oxygène dans un rapport égal à 2.

Joly et ses collaborateurs (33) confirment l'influence du prétraitement de l'échantillon sur le spectre de l'oxygène. Ils montrent en particulier que la calcination du matériau diminue fortement la concentration des oxygènes hautes températures et plus faiblement celle des oxygènes basses températures. Sur le plan des propriétés électriques, Yamazoe (32) montre que seuls les départs d'eau à hautes températures (aux alentours de 400°C) et par suite la désorption des groupements hydroxyle sont responsables d'une variation de la conductivité électrique (cf. Figure V.3.). Egashira (31) s'attache de son côté à trouver des corrélations entre les variations de la conductivité électrique et la quantité d'oxygène adsorbé.

A propos de ces états de surface, on peut enfin signaler l'influence de certains prétraitements gazeux comme celui du dioxyde de soufre qui permet de bloquer certains sites propres aux groupements hydroxyle et de faire ainsi évoluer le spectre de thermodésorption de l'eau (26).

II. Etude des spectres de thermodésorption du dioxyde d'étain après recuit

II.1. Rôle de la taille des grains

Nos premières expériences sont relatives à des prises d'échantillon de masse identique et égale à 50 mg. Le spectre de thermodésorption de l'eau sur un échantillon cru est en bon accord avec les résultats précédemment présentés (Figure V.4.). On note par ailleurs une très nette décroissance sur les quantités désorbées au fur et à mesure que la température de recuit augmente (Figure V.5.). Mais ce résultat ne peut s'interpréter correctement que si l'on prend en compte l'évolution de la surface du matériau avec la température de recuit. Il faut en effet se souvenir que la surface spécifique et par suite, le nombre de sites d'adsorption disponibles peut varier dans un rapport supérieur à 10. Une telle influence est parfaitement illustrée sur les figures V.6. et V.7. Dans le premier cas, nous avons étudié deux échantillons recuits dans des conditions identiques mais avec des prises de masse différentes et dans un rapport égal à 15. Dans le second cas, nous avons cherché à travailler à surface d'échantillon constante sur deux échantillons recuits dans des conditions différentes et ayant des surfaces spécifiques égales à 0,5 et 7 m²/g. Les prises d'échantillons ont ainsi été prises égales à 750 mg pour le premier et 50 mg pour le second. Les courbes de la figure V.7. semblent indiquer que les conditions de recuit influencent peu les propriétés microscopiques de surface en ce qui concerne les sites d'adsorption de l'eau.

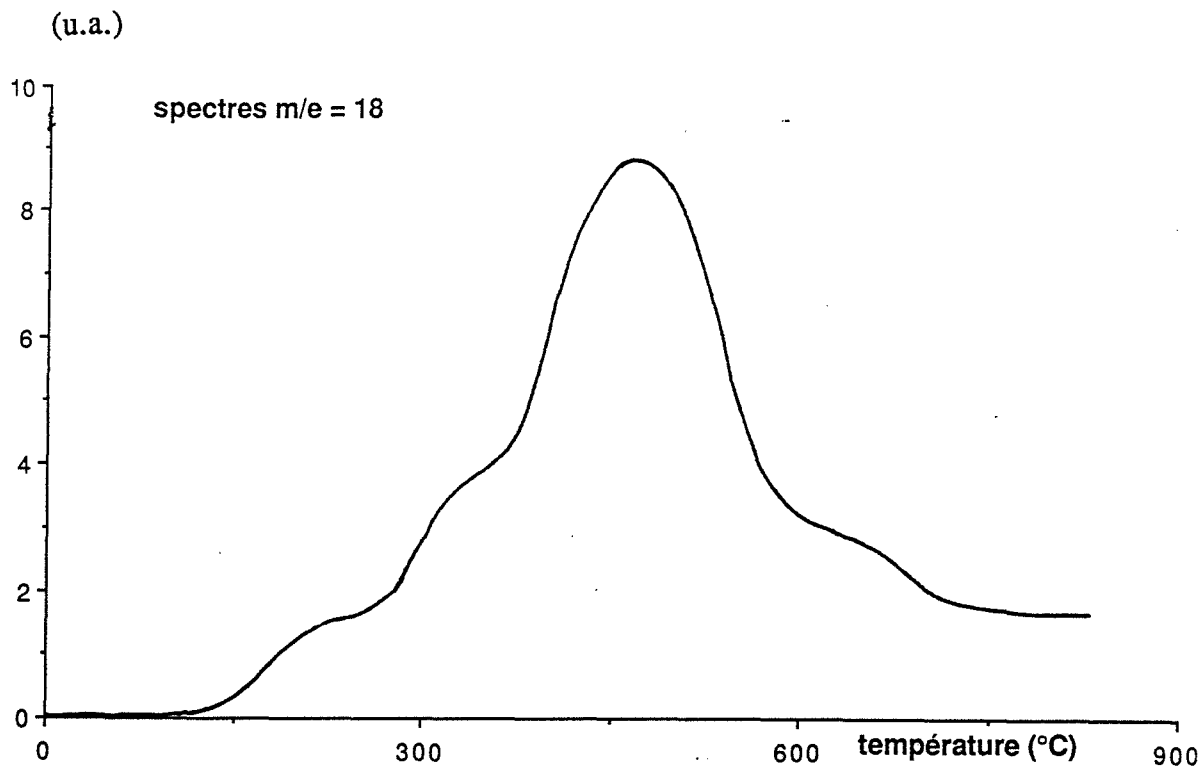


Figure V.4. : Spectres TPD de l'eau d'un échantillon avant recuit.

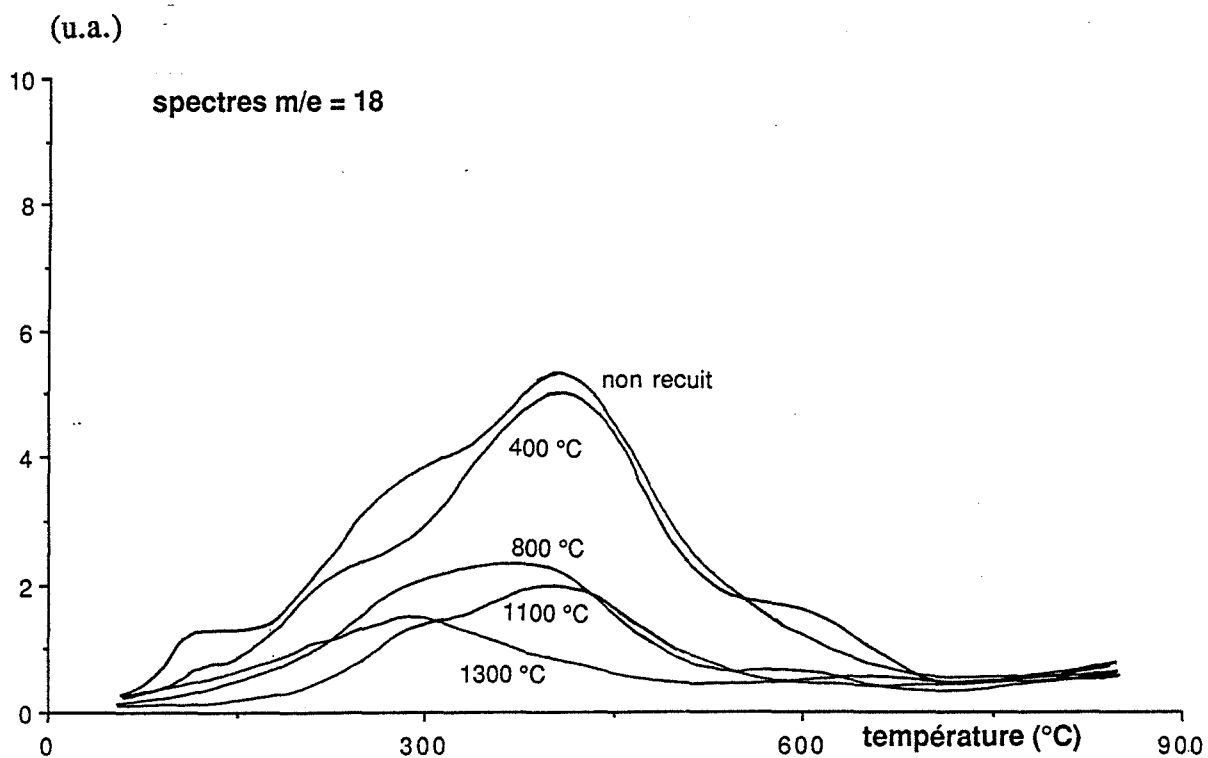


Figure V.5. : Evolution du spectre TPD de l'eau avec la taille des grains à masse d'échantillon constante.

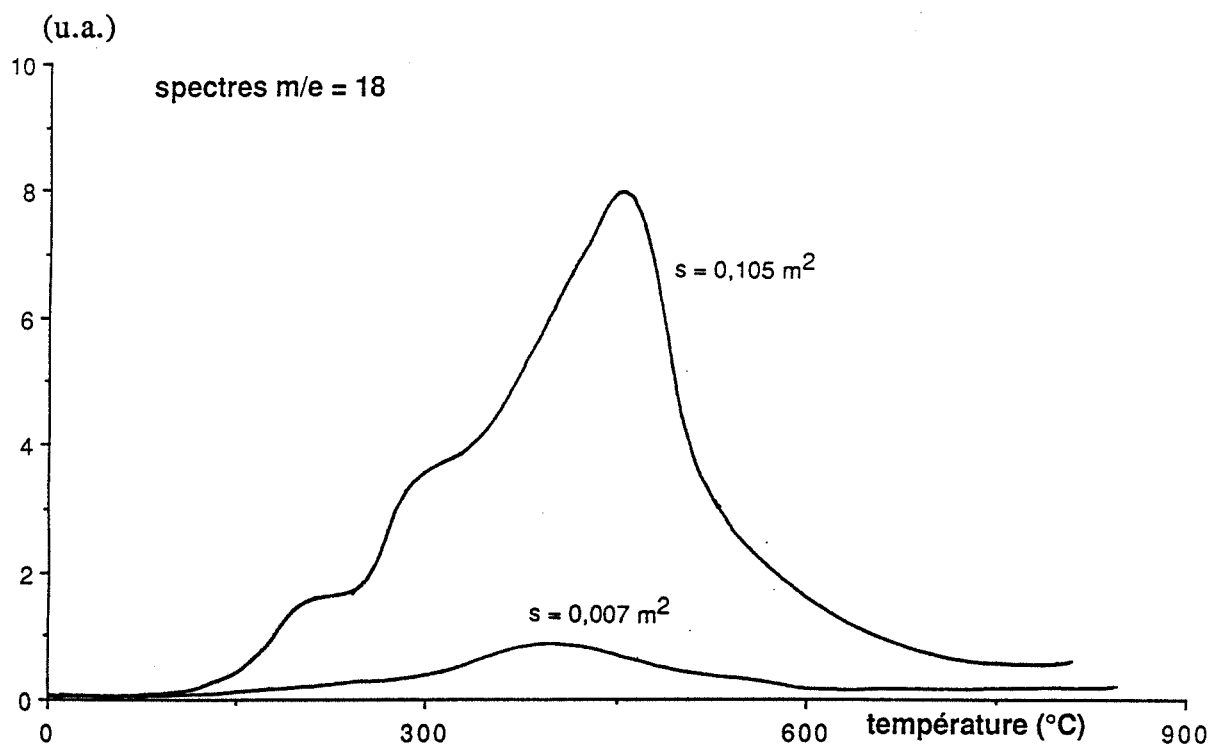


Figure V.6. : Spectres TPD de l'eau d'un échantillon recuit à 1300°C. Influence de la surface d'échange gaz-solide présente à granulométrie constante.

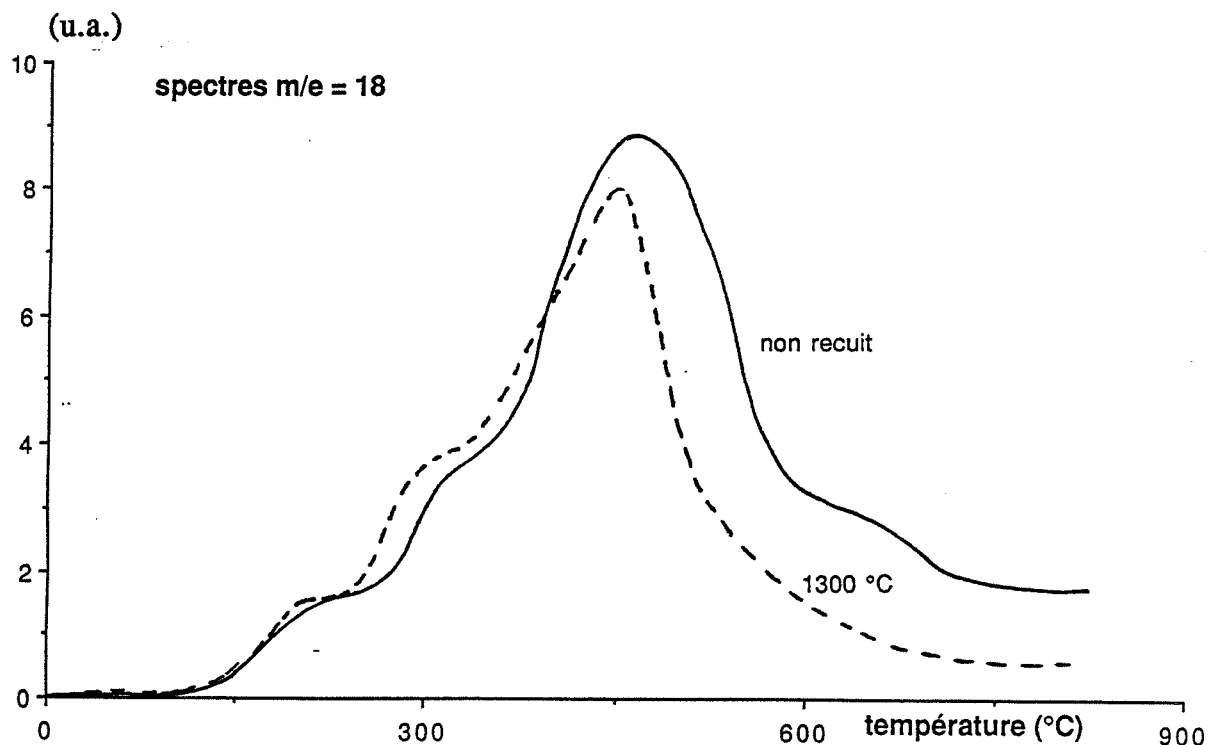


Figure V.7. : Spectres TPD de l'eau de deux échantillons de granulométrie distincte et de surface d'échange gaz-solide identique.

Avec l'oxygène, nous n'avons jamais observé un départ basses températures (Figure V.8.). Cette espèce n'apparaît qu'au-delà de 600°C et dans des proportions relativement faibles par rapport à celles de l'eau. L'allure du spectre est sensiblement identique à celui obtenu par Yamazoe mais il est fortement décalé vers les hautes températures dans notre cas. L'intensité de l'épaule varie là encore avec la température de recuit et par suite avec la surface de l'échantillon (Figure V.8.). On notera cependant l'incohérence de très nombreux résultats où l'on n'observe pas toujours un ordre chronologique convenable vis-à-vis de l'intensité du pic. Tel est le cas par exemple de l'échantillon recuit à 400°C (Figure V.8.) qui donne un spectre plus intense par rapport à un échantillon cru. Cet aspect aléatoire nous a conduit à cerner avec plus de précision les conditions de désorption de l'oxygène sur des échantillons ayant subi les mêmes recuits.

II.2. Rôle de l'oxygène gazeux pendant le recuit

Dans le but de mieux standardiser nos échantillons nous avons adopté la procédure suivante : les opérations de recuit ont lieu dans le réacteur de thermodésorption et sous différentes atmosphères à savoir sous argon sec, sous oxygène sec et sous vide dynamique. Dans les deux premiers cas, on fait tout d'abord circuler le gaz considéré pendant une dizaine de minutes à température ambiante, puis on isole le réacteur. Nous avons choisi d'effectuer des recuits à 800°C pendant 10 minutes. L'échantillon est ensuite ramené à température ambiante sans changer la nature de la phase gazeuse. Avant d'être mis sous vide pour l'analyse en thermodésorption, les échantillons sont traités de trois manières différentes :

- ils sont analysés directement sans remise sous air ambiant,
- ils sont analysés après 30 minutes de séjour en air ambiant,
- ils sont analysés après 24 heures de séjour en air ambiant.

II.2.1. Recuits sous vide dynamique

Les résultats sont reportés sur les figures V.9a. et V.9b. Cette expérience permet de vérifier que l'échantillon qui n'a pas été remis sous air ambiant est exempt de toute trace de vapeur d'eau et d'oxygène adsorbés, et que l'air ambiant peut régénérer toutes ces formes adsorbées. La régénération de l'oxygène apparaît comme relativement lente par rapport à celle des groupements hydroxyle.

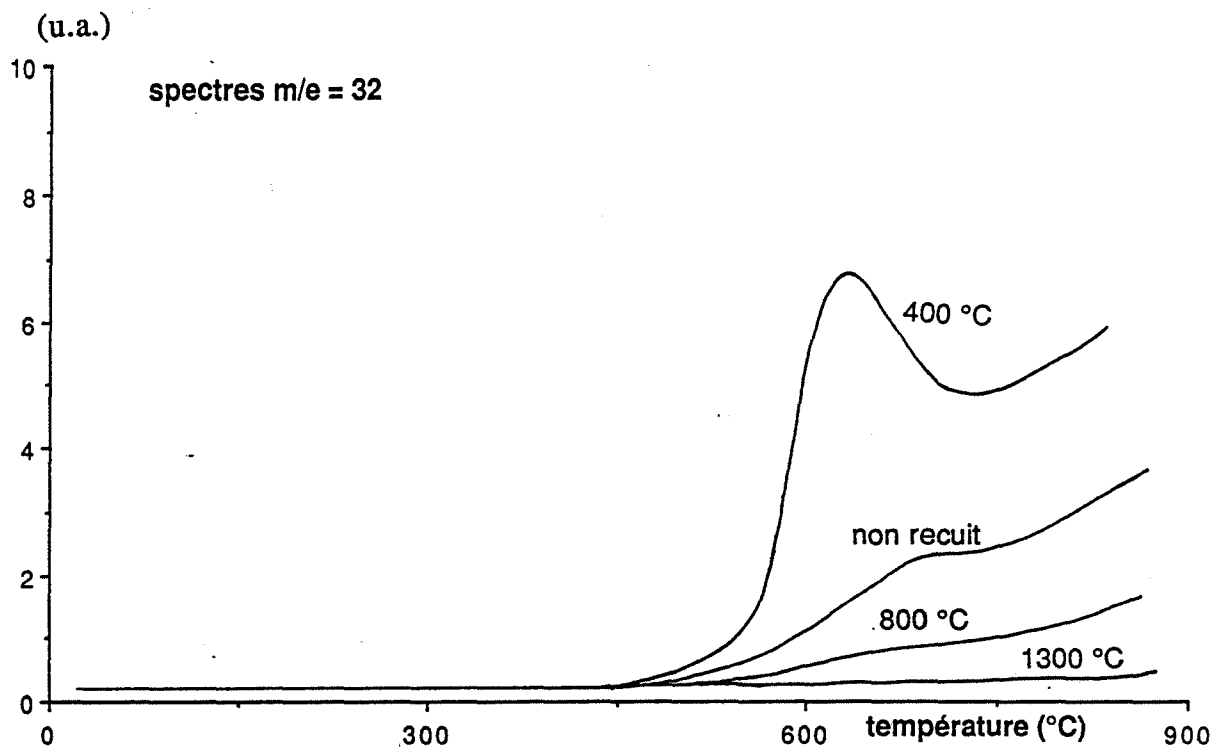


Figure V.8. : Spectres TPD de l'oxygène pour différents recuits.

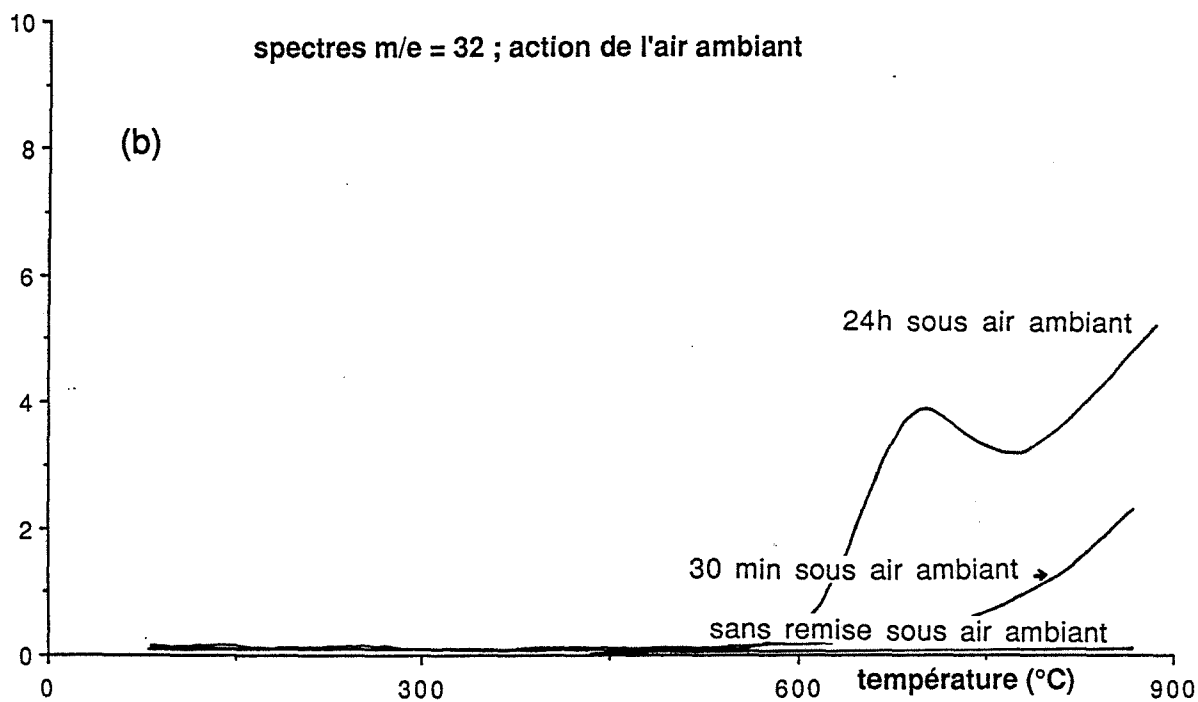
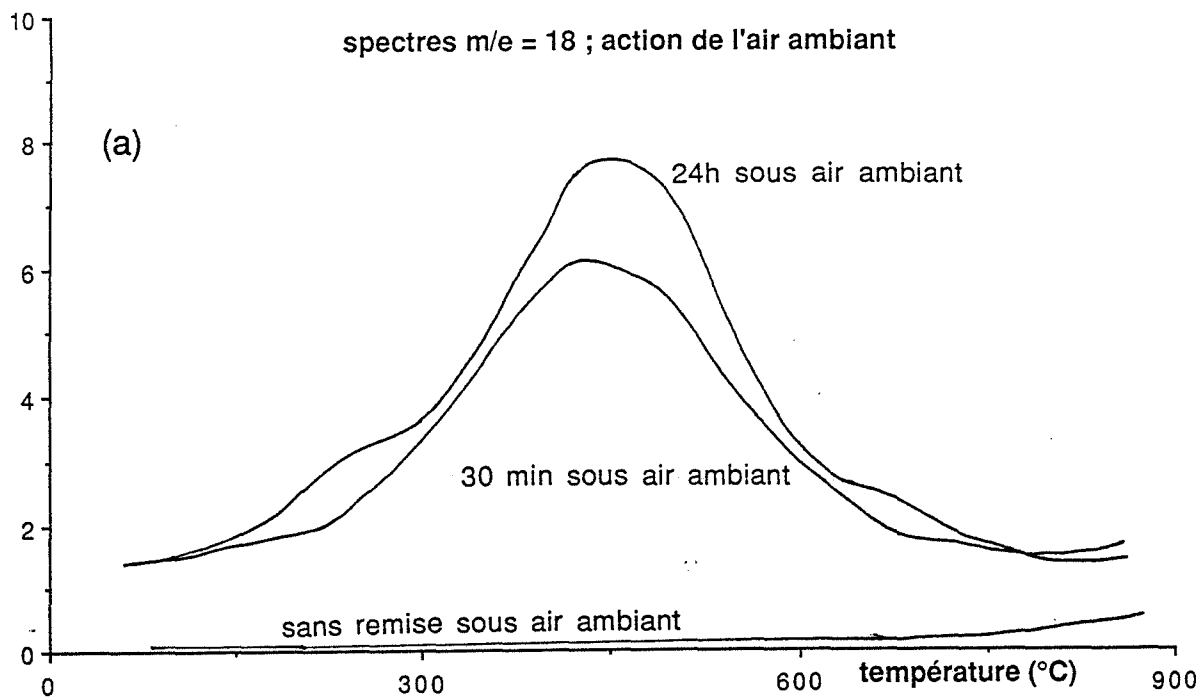


Figure V.9. : Recuits sous vide dynamique.
Pleine échelle (a) : $5 \cdot 10^{-6}$ torrs
(b) : $5 \cdot 10^{-7}$ torrs.

II.2.2. Recuits sous oxygène sec (Figures V.10a. et V.10b.)

On observera tout d'abord que même sans remise à l'air, il n'est pas possible d'obtenir un spectre plat en ce qui concerne la vapeur d'eau. Cela peut s'expliquer en considérant que la circulation d'oxygène ne permet pas d'éliminer toute la vapeur d'eau. Cette opération n'est pourtant pas totalement inefficace sur le pic de thermodésorption de l'eau à 620°C.

Cette évolution est à rapprocher de celle observée sur le spectre de l'oxygène qui nous apporte par ailleurs des informations intéressantes. On peut en effet observer que l'échantillon recuit sous oxygène ne donne pas forcément lieu à une forte désorption de ce gaz s'il n'a pas été préalablement remis à l'air ambiant. L'intensité de ce pic semble plus dépendre de la teneur en vapeur d'eau et plus exactement des espèces hydratées hautes températures (620°C) présentes sur l'échantillon que du traitement sous oxygène gazeux. Cela pourrait signifier, comme cela a été proposé par Yamazoe, que l'oxygène désorbé à 620°C provient d'une réaction du type $2\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2 + 2e^-$ et qu'il ne correspond en aucun cas à une espèce adsorbée.

II.2.3. Recuits sous argon sec (Figures V.11a. et V.11b.)

Les traitements sous argon ne font que confirmer la relation qui existe entre le pic d'oxygène et le pic 620°C de la vapeur d'eau. La circulation de ce gaz est totalement inefficace sur l'élimination de la vapeur d'eau. Elle semble par contre parfaitement stabiliser cette teneur en vapeur d'eau au niveau de l'échantillon. Cela pourrait ainsi apparaître comme une intéressante opération de standardisation des échantillons, malheureusement nous avons eu l'occasion de vérifier que cet effet peut se dégrader au cours du temps.

II.3. Rôle de la vapeur d'eau adsorbée sur le spectre d'oxygène

Nous venons de voir que certaines formes adsorbées de la vapeur d'eau pouvaient être à l'origine d'un dégagement d'oxygène. Cela nous a conduit à faire varier les conditions de remise à l'air et par suite les conditions de réhydratation de nos échantillons. Pour cela, nous avons initialement dégazé sous vide dynamique jusqu'à une pression résiduelle de 10^{-7} Pa à hautes températures (850°C) nos échantillons et cela dans le but de les débarrasser de toute trace de vapeur d'eau et d'oxygène en surface (cf. Figure V.9.).

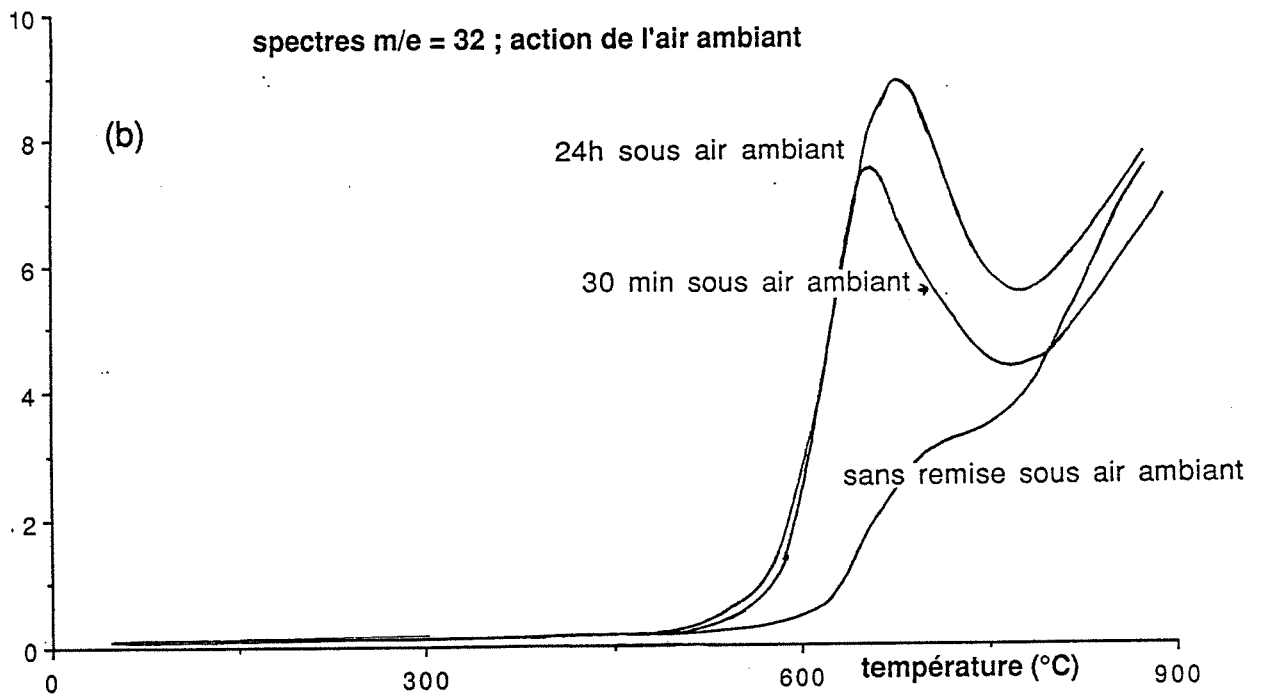
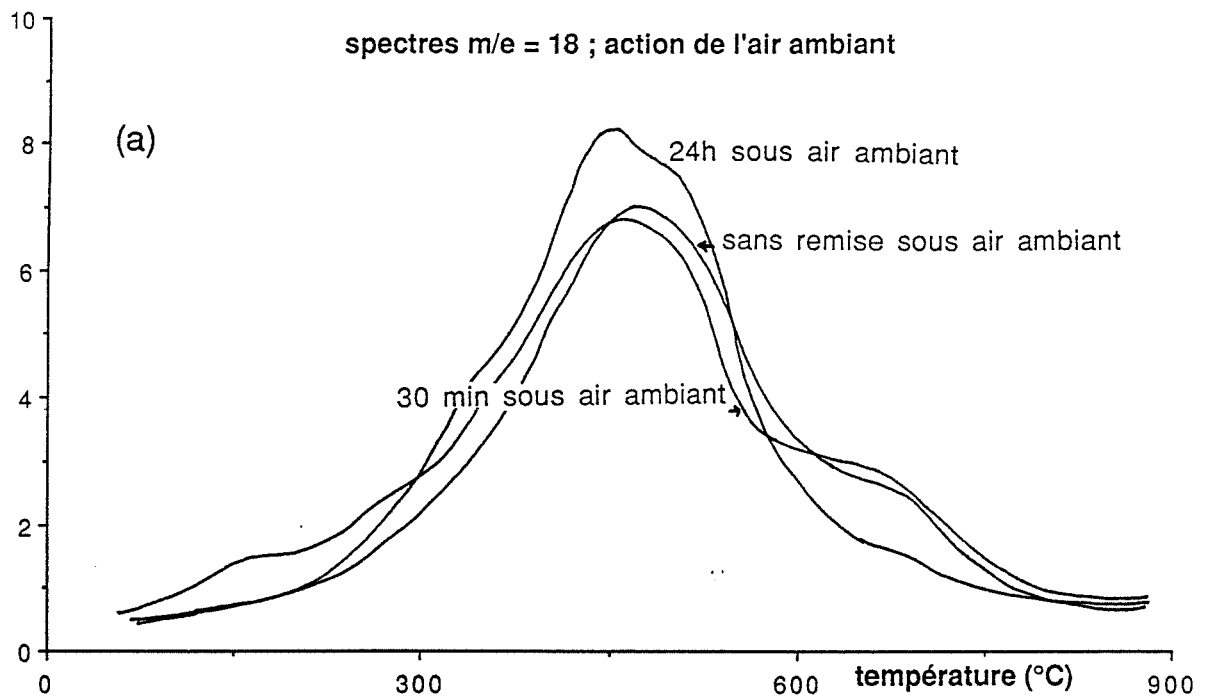


Figure V.10. : Recuits sous oxygène sec.
Pleine échelle (a) : $5 \cdot 10^{-6}$ torrs
(b) : $5 \cdot 10^{-7}$ torrs.

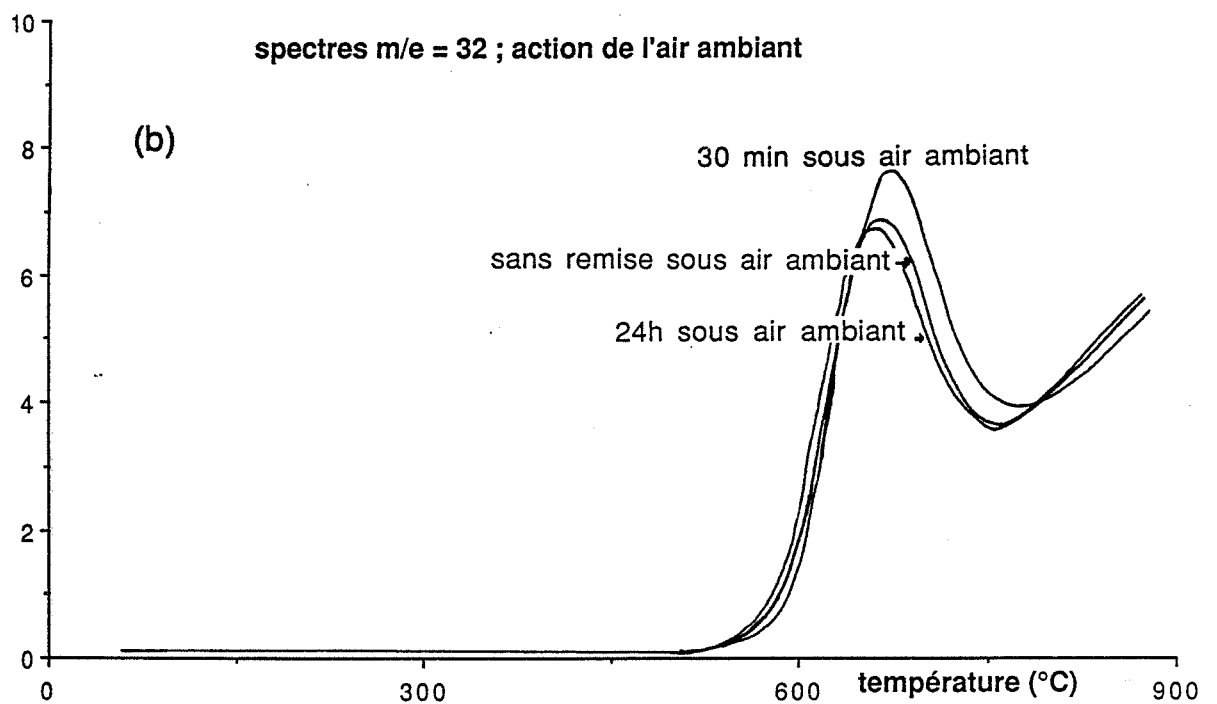
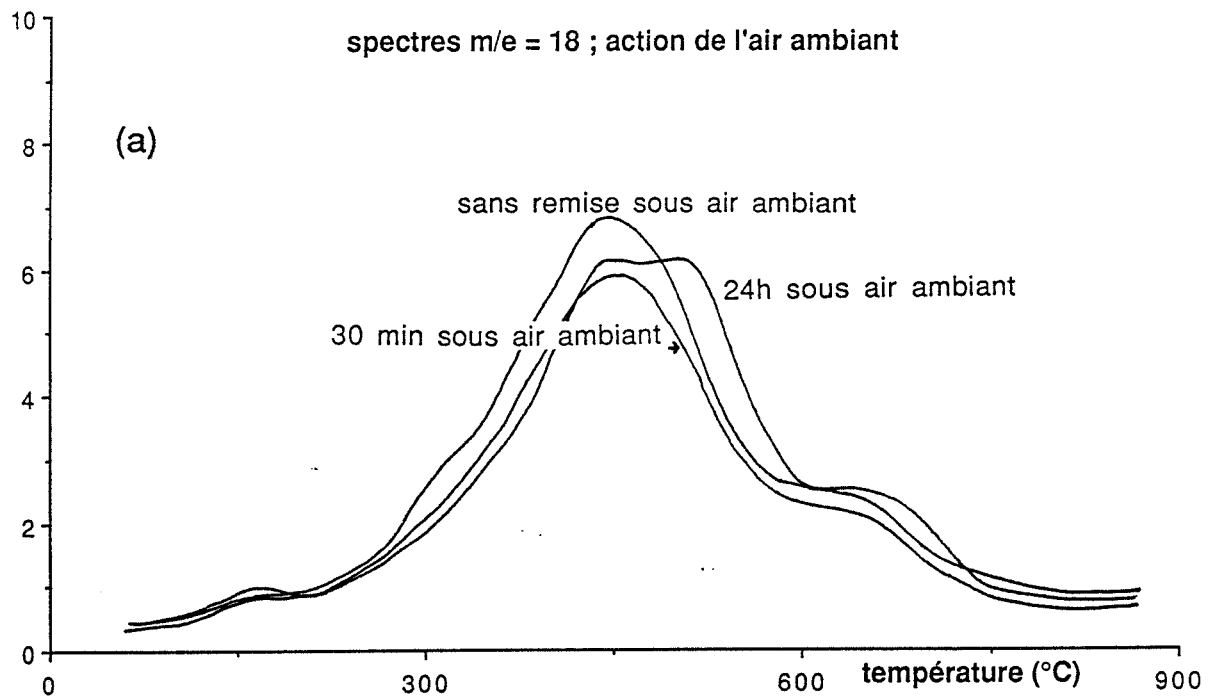


Figure V.11. : Recuits sous argon sec.
Pleine échelle (a) : $5 \cdot 10^{-6}$ torrs
(b) : $5 \cdot 10^{-7}$ torrs.

Ces échantillons sont ensuite remis en présence d'air synthétique réputé sec à trois températures différentes : 25, 150 et 400°C. Dans tous les cas on retrouve de l'eau dans les spectres de thermodésorption ce qui tend à prouver que l'air utilisé n'est pas totalement exempt de vapeur d'eau. Comme nous aurons l'occasion de le vérifier, les résultats obtenus avec de l'air synthétique sont toutefois différents de ceux obtenus avec de l'air atmosphérique et peuvent être révélateurs de certains phénomènes.

II.3.1. Traitement à 25°C (Figures V.12a. et V.12b.)

Le spectre de l'eau évolue avec le temps de traitement. Il évolue de part l'intensité du signal et de part sa forme générale. Jusqu'à 180 minutes seules les espèces basses températures sont présentes et l'on a alors une désorption d'oxygène à 150°C qui ne fait que croître avec le temps d'exposition. Au-delà de ce temps, les formes hautes températures de l'eau apparaissent de façon notable au détriment semble-t-il des espèces oxygénées basses températures.

Si on utilise de l'air ambiant, c'est-à-dire beaucoup plus humide que l'air précédent, il n'est plus possible d'obtenir un dégagement d'oxygène à 150°C ou à 620°C (cf. Figure V.13.). Le spectre de l'eau est décalé vers les hautes températures sans pour autant générer les espèces à 620°C. Cela pourrait signifier qu'il y a compétitivité entre l'oxygène et la vapeur d'eau sur certains sites d'adsorption et sur les sites $\text{OH}_{400^\circ\text{C}}^-$ en particulier. Ces groupements hydroxyle plus stables que les oxygènes adsorbés seront toujours prépondérants. A faible pression de vapeur d'eau et pour des raisons cinétiques les espèces oxygénées seraient plus rapides à l'adsorption et pourraient toutefois apparaître comme c'est le cas sur la figure avec l'air synthétique.

II.3.2. Traitement à 150°C (Figure V.14a. et V.14b.)

A cette température, les espèces oxygénées ne peuvent plus s'adsorber et l'on favorise bien la formation de groupements hydroxyle qui se désorbent à hautes températures. On notera dans ce cas le très fort épaulement à 620°C sur la courbe de désorption de l'eau et le très fort dégagement d'oxygène qui lui est associé (Figure V.14a. - courbe 900 mn).

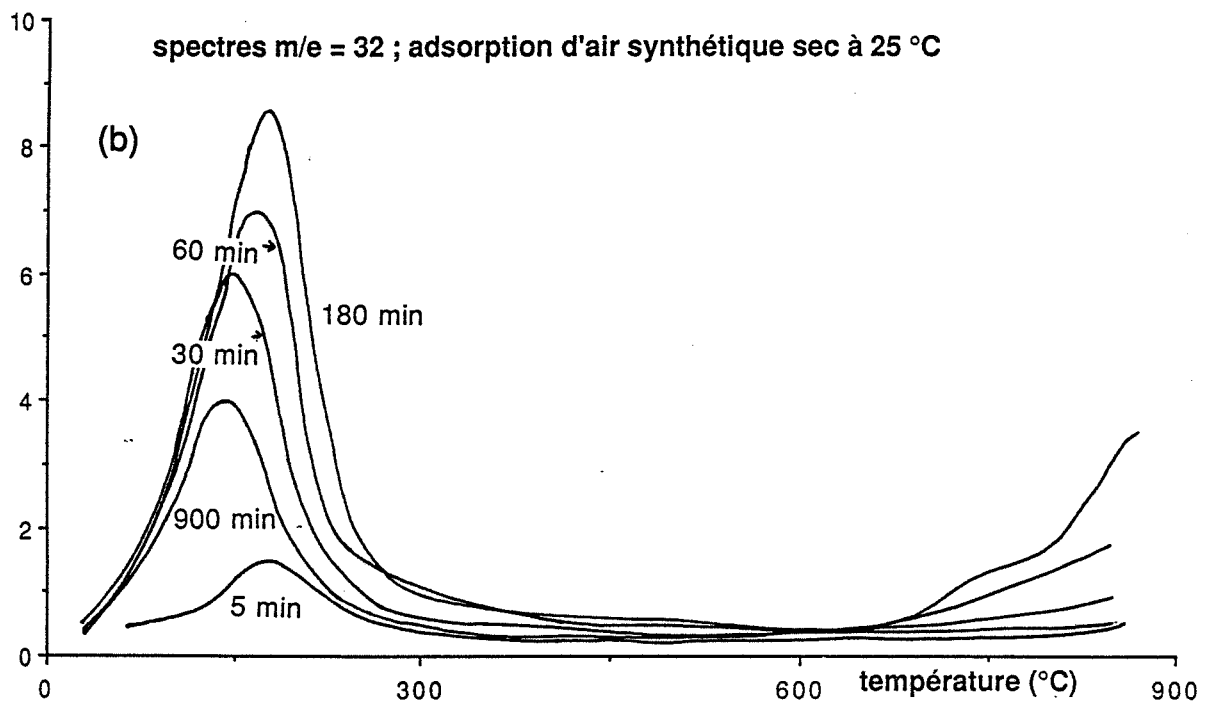
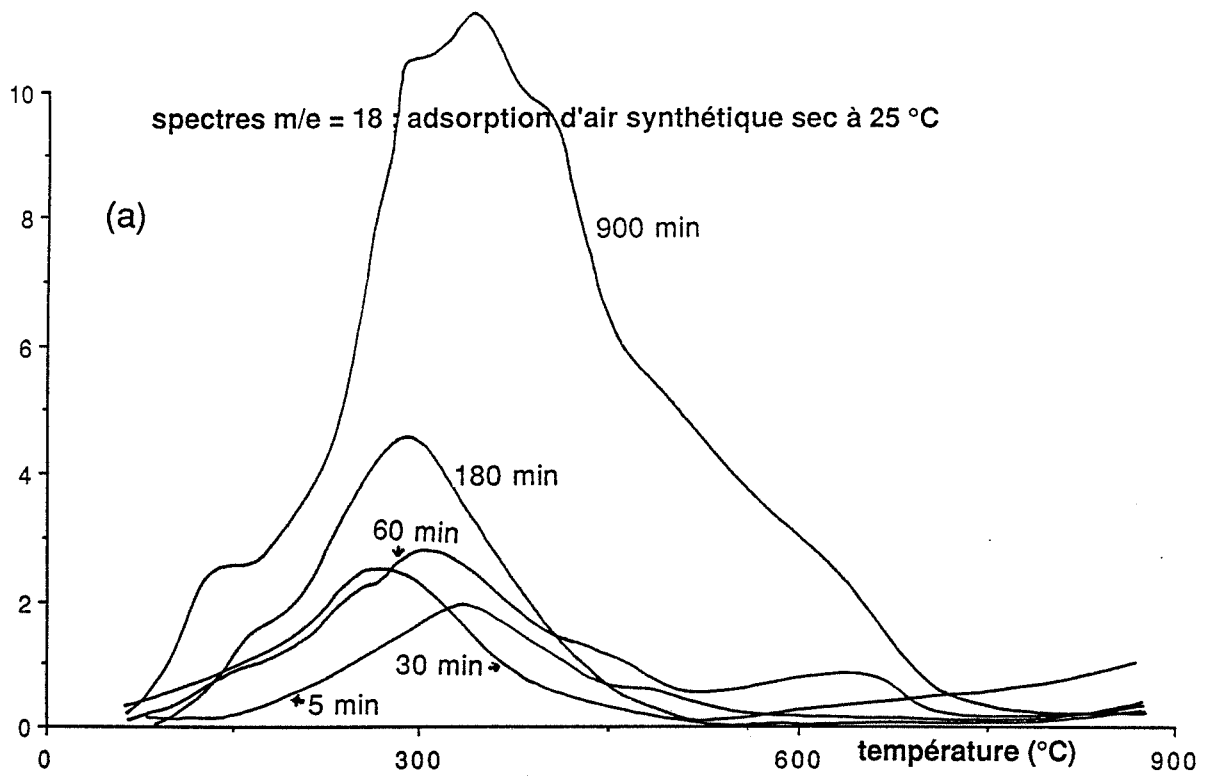


Figure V.12. : Traitement à 25°C.
Pleine échelle (a) : $1 \cdot 10^{-6}$
(b) : $2 \cdot 10^{-7}$.

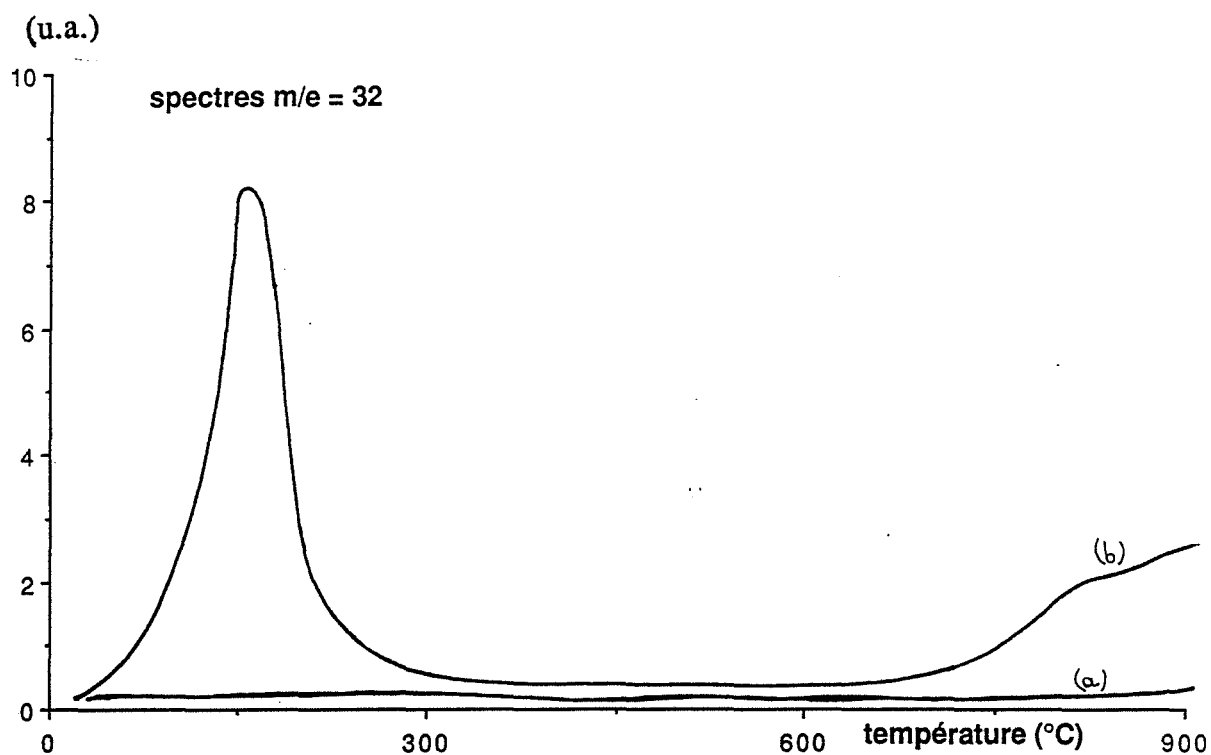


Figure V.13. : D'après Tournier (38).
Adsorption à 25°C après un traitement à 900°C sous
vide dynamique.
(a) : adsorption d'air ambiant
(b) : adsorption d'air synthétique sec.

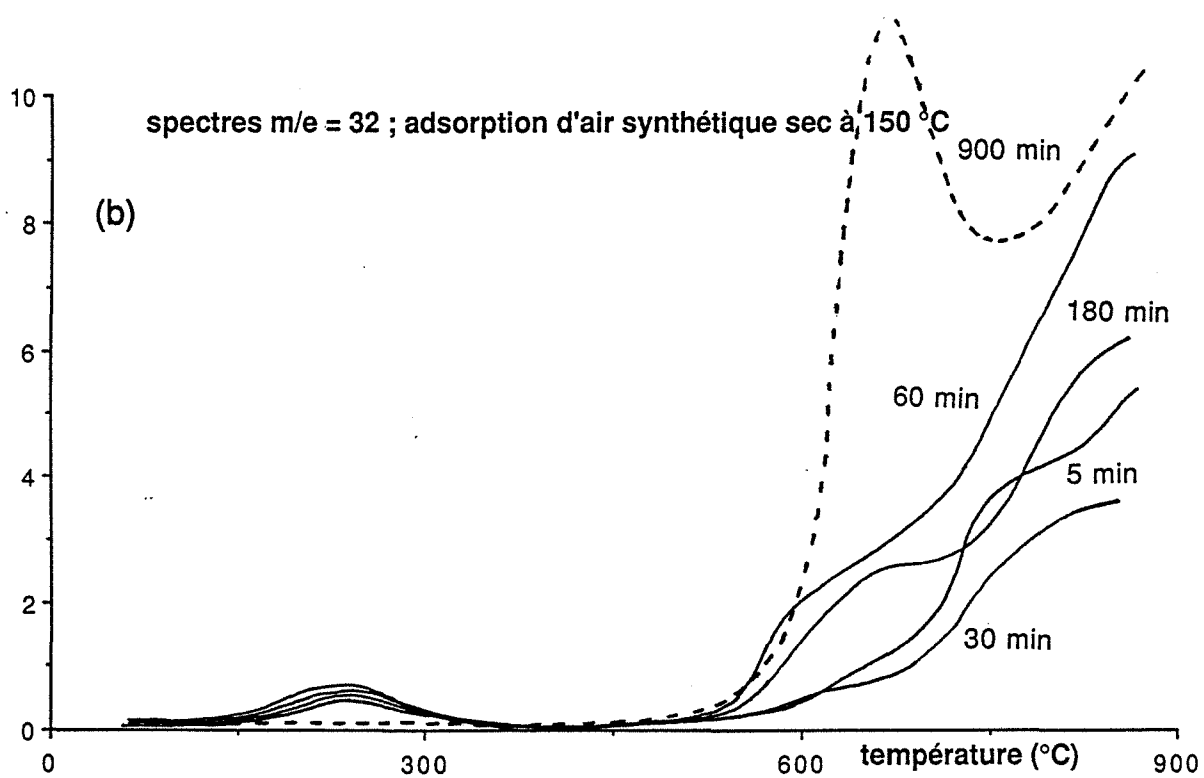
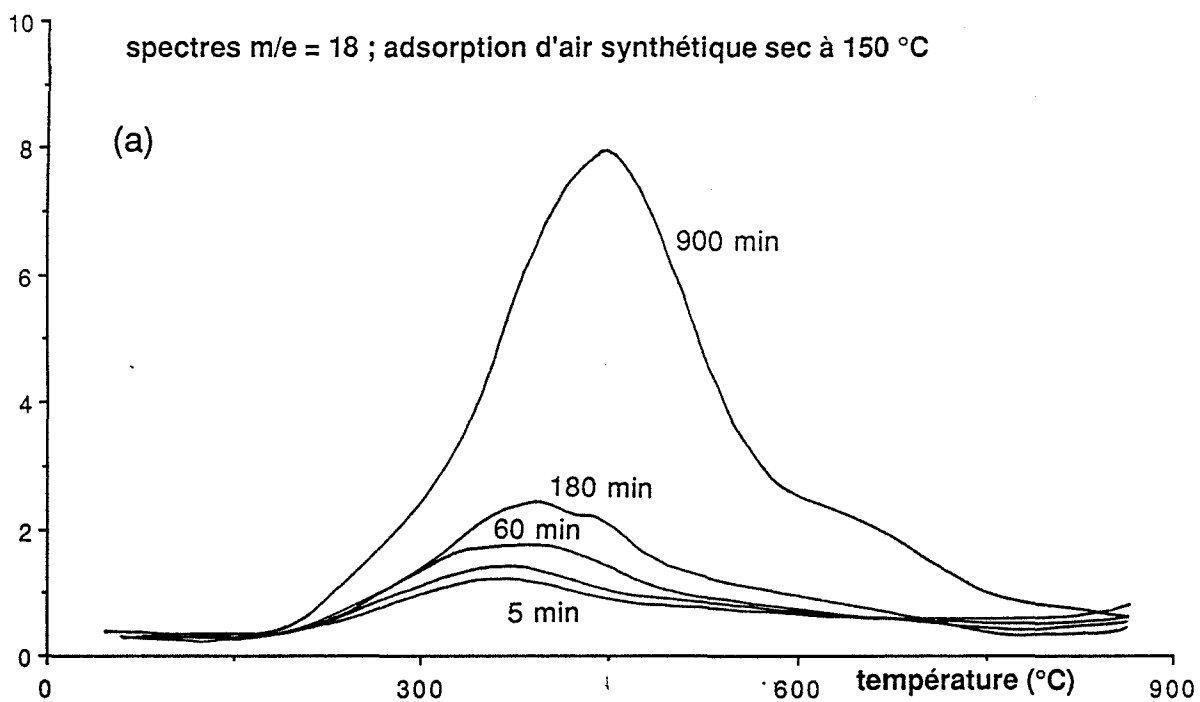


Figure V.14. : Traitement à 150°C.
Pleine échelle (a) : $2 \cdot 10^{-6}$ torrs
(b) : $2,5 \cdot 10^{-7}$ torrs.

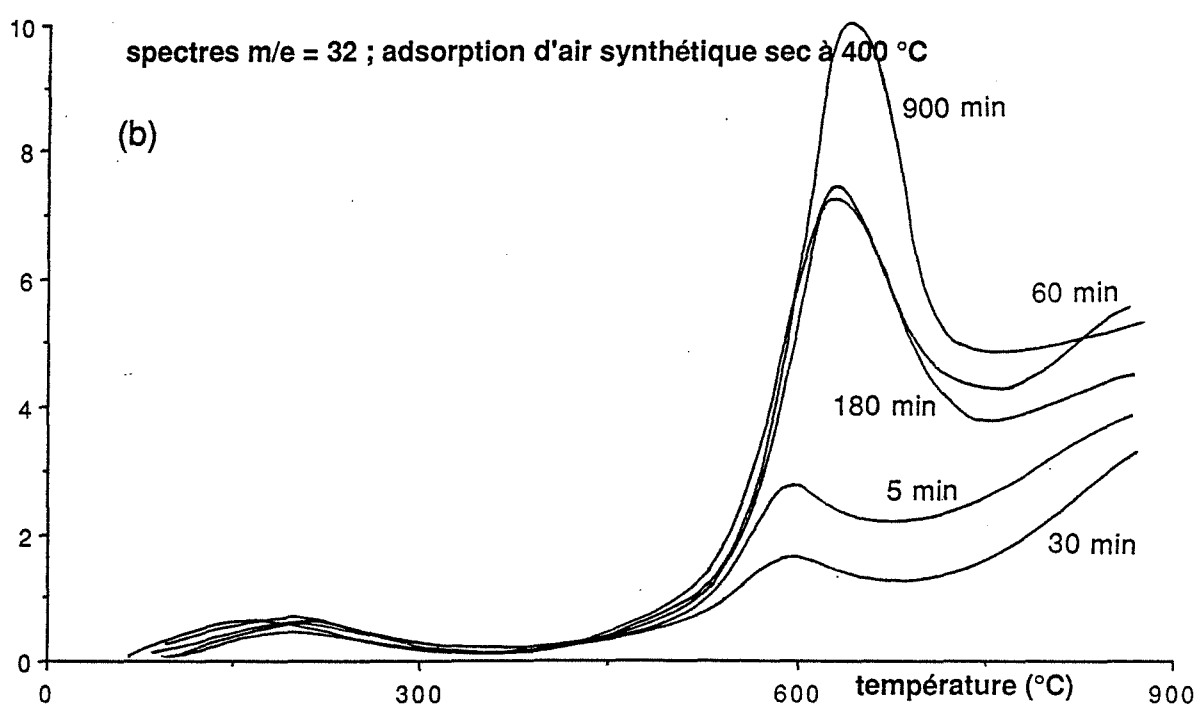
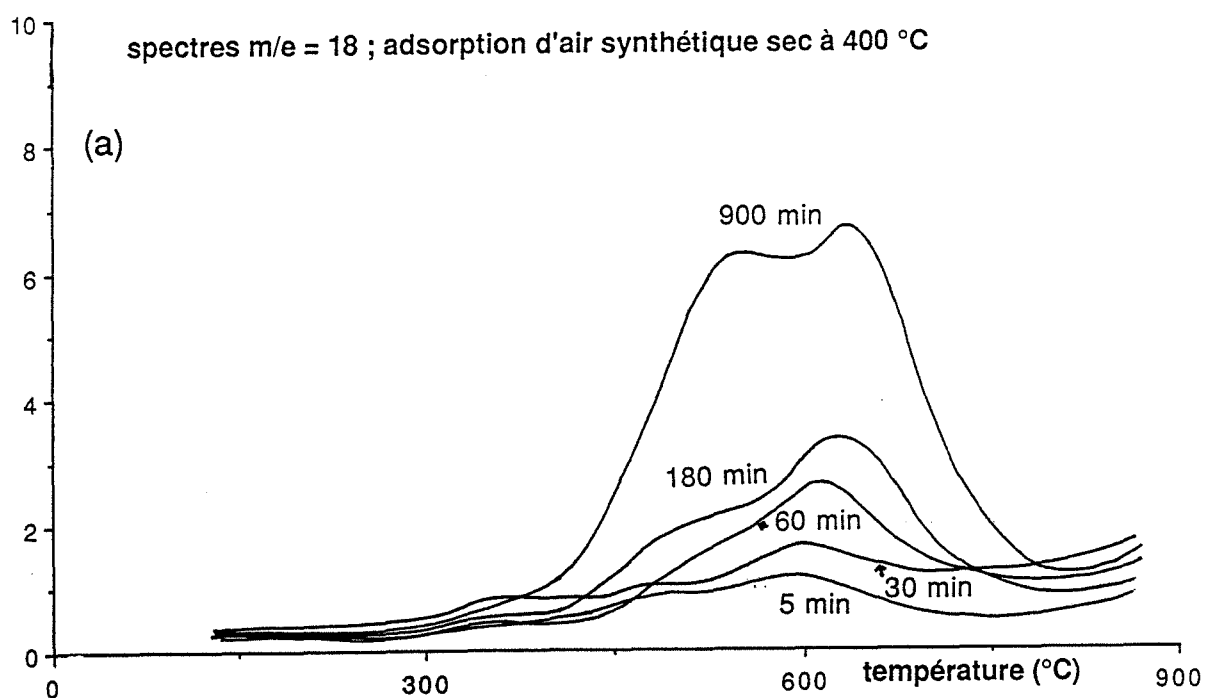


Figure V.15. : Traitement à 400°C.
Pleine échelle (a) : $2 \cdot 10^{-6}$ torrs
(b) : $5 \cdot 10^{-7}$ torrs.

II.3.3. Traitement à 400°C (Figures V.15a. et V.15b.)

Le traitement à 400°C a été volontairement choisi pour favoriser uniquement les espèces hydroxylées les plus stables et responsables du dégagement d'oxygène à 620°C. Les résultats présentés sur les figures V.15a. et V.15b. confirment entièrement cette hypothèse. On observe en particulier un dégagement d'oxygène deux fois plus important que dans le cas d'un traitement à 150°C.

II.4. Effet du vieillissement sous air

Dans un précédent paragraphe nous avons évoqué une évolution du spectre de thermodésorption de l'oxygène à 620°C en fonction du temps.

De façon générale, toutes les pastilles ayant longuement séjourné à l'air libre pour une durée relativement longue (quelques dizaines de jours) après leur dernier traitement thermique ne présentent aucun pic de thermodésorption d'oxygène à 620°C. Cette constatation nous a conduit à étudier de façon plus systématique l'influence de ce vieillissement.

A partir d'un même échantillon recuit à 500°C sous air ambiant, nous avons réalisé trois prises d'essais à des temps différents : 3 jours, 27 jours et 69 jours. Les spectres de thermodésorption de l'eau et de l'oxygène sont respectivement portés sur les figures V.16a. et V.16b. On constate une évolution des spectres pendant le premier mois, en particulier la disparition du pic de l'oxygène 620°C lié à la disparition du pic de l'eau à 620°C. Inversement, un traitement thermique à 500°C sous air ambiant régénère très rapidement ces espèces.

L'évolution de ces groupements hydroxyle en fonction du temps et en fonction des traitements thermiques pourrait s'interpréter sur la base d'une mise en équilibre entre les différentes espèces susceptibles d'être présentes à la surface de l'échantillon. Le Thiesse (37) confirme un tel mécanisme avec les différentes espèces oxygénées adsorbées sur l'oxyde de nickel. Chacune de ces espèces voit sa concentration évoluer avec le temps avec parfois un passage par un maximum. Dans son cas, les mises en équilibre peuvent atteindre plusieurs heures.

Une étude similaire serait souhaitable en ce qui concerne les groupements hydroxyle adsorbés sur le dioxyde d'étain.

De façon générale, on peut constater que l'évolution de la nature ou de la concentration de ces différentes espèces qui contrôlent les propriétés électriques de surface du matériau, peut être responsable de la modification des performances électriques observées sur les capteurs. Par ailleurs, on a vu que cette évolution liée à la nature des prétraitements thermiques ou gazeux ne semble pas affecter par les conditions de frittage.

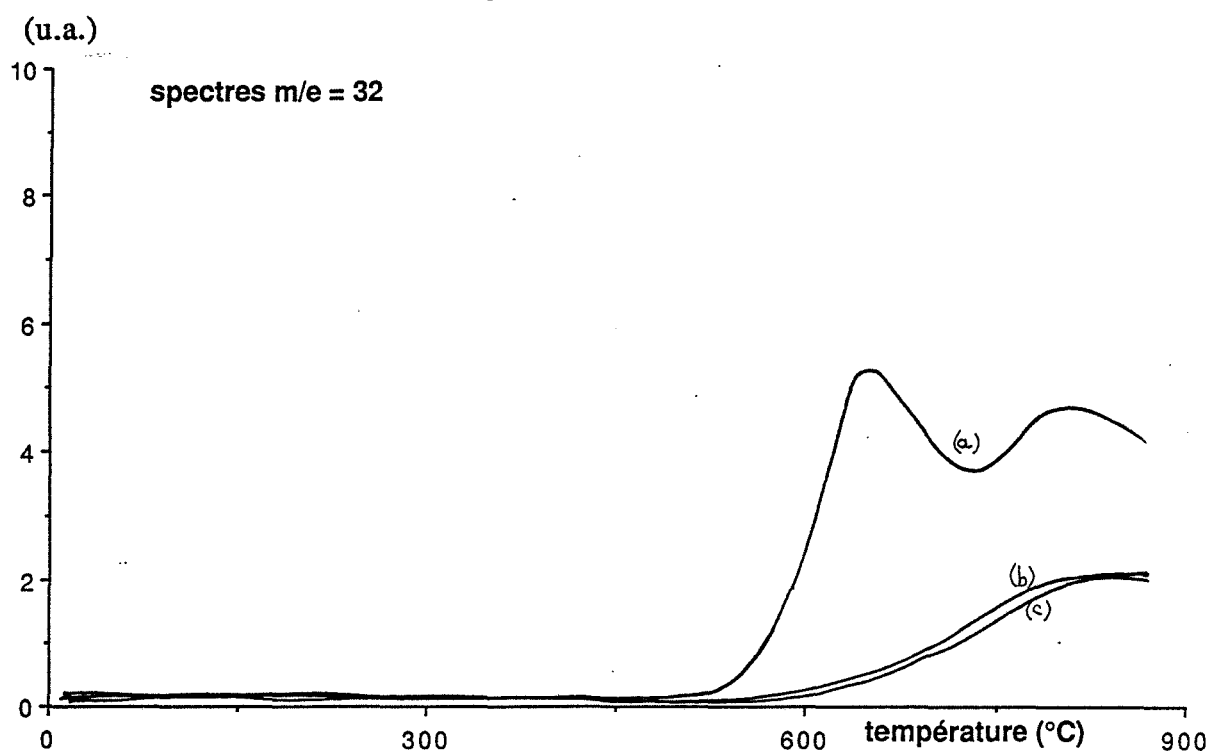
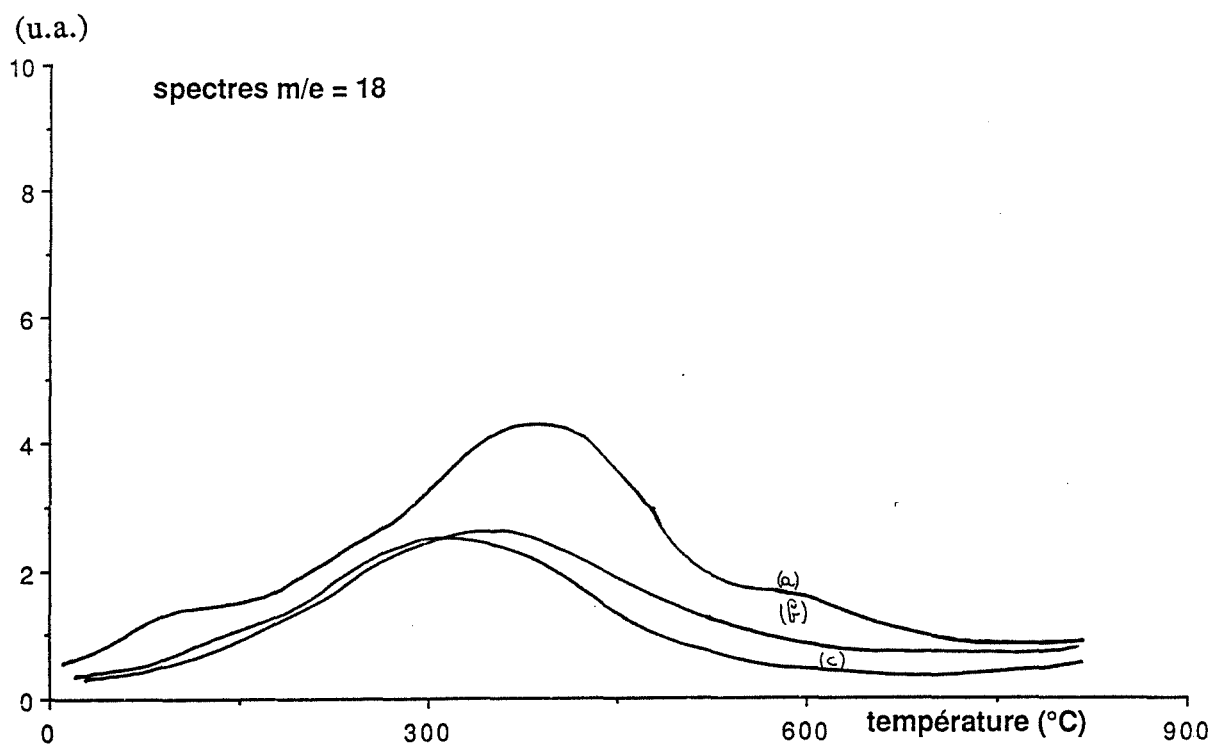


Figure V.16. : Evolution des spectres de l'eau ($m/e = 18$) et de l'oxygène ($m/e = 32$) d'un même échantillon sur 3 mois.

(a) : à 3 jours

(b) : à 1 mois

(c) : à 3 mois.

Chapitre 6 :

Etude des interactions entre le méthane et le dioxyde d'étain

Partie A : Mécanismes réactionnels

Dans les chapitres III et IV, nous avons déjà eu l'occasion d'évoquer l'allure monotone, croissante des courbes de conductance électrique en fonction de la température pour des échantillons placés en présence d'air et de méthane et cela jusqu'à 600°C. Ces résultats qui se confirment par ailleurs jusqu'à une température de 700°C sont caractéristiques de ce gaz et s'opposent à ceux obtenus avec le mono-oxyde de carbone ou certaines vapeurs organiques qui donnent lieu à la présence d'un maximum sur les courbes $G = f(T)$. On pouvait être alors tenté de corrélérer ce phénomène à une très grande stabilité de la molécule de méthane qui, en l'absence de catalyseur, ne s'oxyde qu'au-delà de 600°C pour donner du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau (39). Ces considérations nous ont conduit à faire un certain nombre d'investigations physico-chimiques sur les interactions entre le dioxyde d'étain et le méthane.

I. Etude chromatographique

Le but de ce travail est de pouvoir évaluer la stabilité du méthane en présence des divers matériaux qui composent le capteur : le dioxyde d'étain qui compose l'élément sensible, l'or et le platine qui composent les électrodes et les prises de contact.

Nous avons choisi pour cela, d'analyser en continu par chromatographie gazeuse, le méthane et les gaz issus de son oxydation à différentes températures.

En fait, nous nous sommes limités à suivre les variations de la concentration en méthane et en dioxyde de carbone. En ce qui concerne le mono-oxyde de carbone, il était nécessaire d'utiliser une 2ème colonne de séparation. Quelques tests préliminaires nous ont toutefois permis de vérifier que ce gaz était présent en très faibles proportions. Il faut aussi signaler la difficulté de suivre le méthane dont le signal est très proche de celui de l'air. Pour ces différentes raisons, seul le taux de conversion du méthane en dioxyde de carbone apparaîtra sur nos résultats ; ce taux de conversion étant évalué à partir de nos courbes d'étalonnage relatives au méthane, au dioxyde et au mono-oxyde de carbone.

I.1. Oxydation du méthane dans l'air

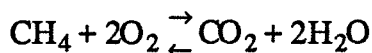
Les résultats obtenus en l'absence de SnO₂ à différentes températures sont reportés sur la figure VI.1. (courbe a), et l'on peut vérifier que le taux de conversion en CO₂ reste extrêmement faible jusqu'à 500°C et qu'il augmente très rapidement au-delà de cette température pour approcher 90 % à 700°C. Ces données sont compatibles avec celles fournies par la littérature (39).

Des expériences complémentaires ont été réalisées en présence de fils d'or ou de platine dans le réacteur. Les résultats sont parfaitement identiques aux précédents.

I.2. Oxydation du méthane dans l'air en présence de dioxyde d'étain

D'après la courbe (b) de la figure VI.1., le dioxyde d'étain apparaît comme un excellent catalyseur vis-à-vis de l'oxydation du méthane. A 500°C, le taux de conversion est d'environ 60 % contre moins de 10 % en l'absence de dioxyde d'étain.

Si l'on tente d'exprimer le rendement de ce catalyseur par une relation du type $\Delta\alpha/\alpha$ avec α le taux de conversion en l'absence de dioxyde d'étain et $\Delta\alpha$ le gain de conversion dû à la présence de dioxyde d'étain, on trouve qu'il est maximum dans un domaine compris entre 400 et 500°C. On ne peut alors s'empêcher de rapprocher cette activité de celle observée en conductivité électrique et qui donne elle aussi une sensibilité maximale à 400°C lorsqu'on est en présence de méthane. Dans le même ordre d'idée, nous avons évalué l'influence de la vapeur d'eau sur le taux de conversion du méthane que l'on fait buller dans de l'eau liquide. On note (Figure VI.2.) une très nette diminution du taux de conversion par rapport à celui obtenu sous méthane sec et la loi d'évolution avec la température est ici sensiblement linéaire. Ce résultat est tout à fait compatible avec le fait qu'une augmentation de la pression partielle en vapeur d'eau défavorise la réaction :



Cette baisse d'activité est peut-être à corrélérer avec celle observée sur la réponse électrique de nos matériaux lorsqu'on passe du méthane sec au méthane humide.

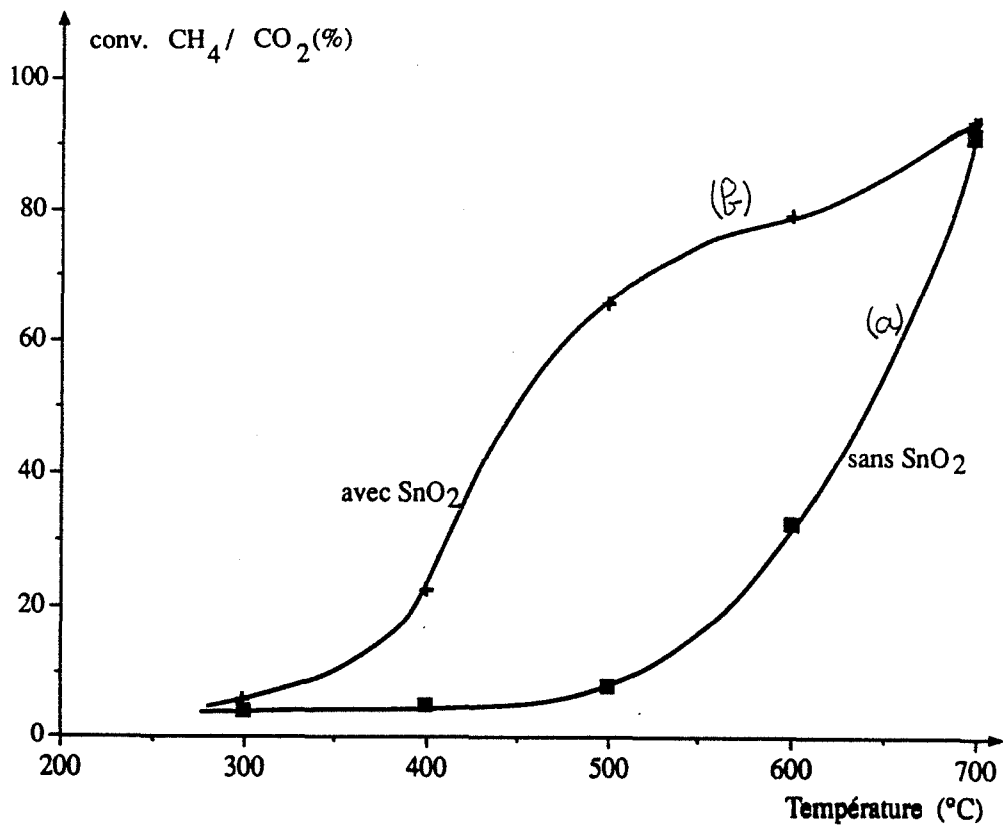


Figure VI.1. : Conversion du méthane en fonction de la température de mesure, en présence ou non de dioxyde d'étain (recuit à 800°C).

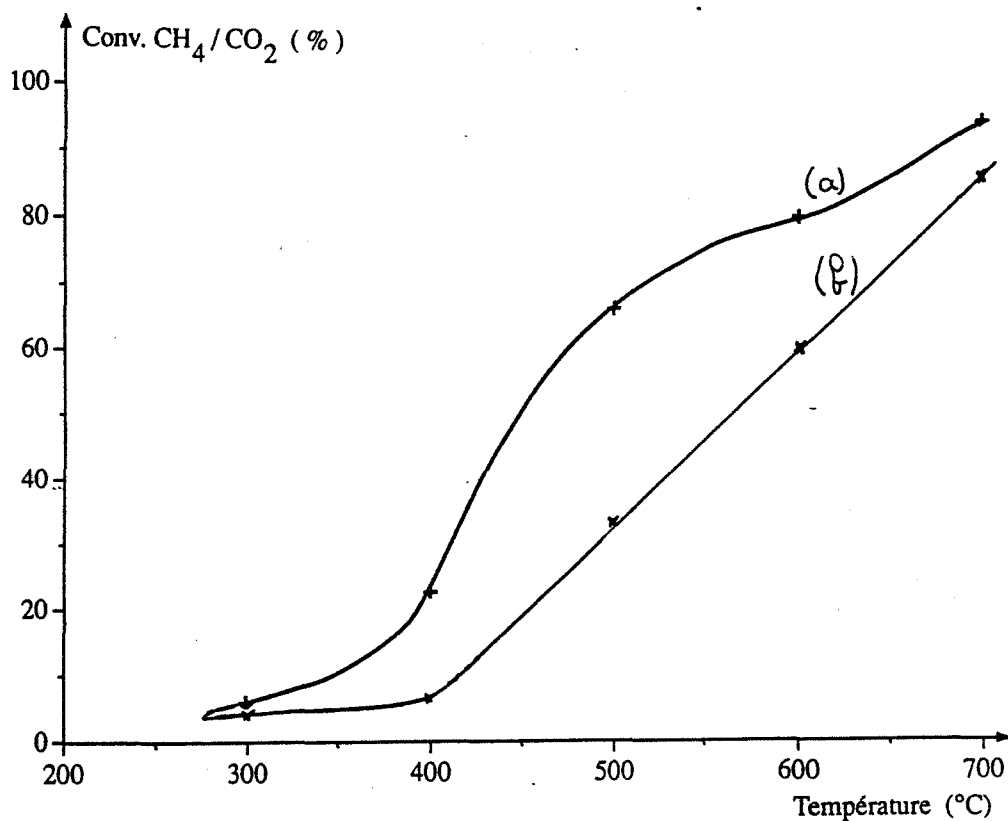


Figure VI.2. : Conversion du méthane en fonction de la température de mesure, en présence de dioxyde d'étain (recuit à 800°C).
 (a) : en atmosphère sèche.
 (b) : en atmosphère humide.

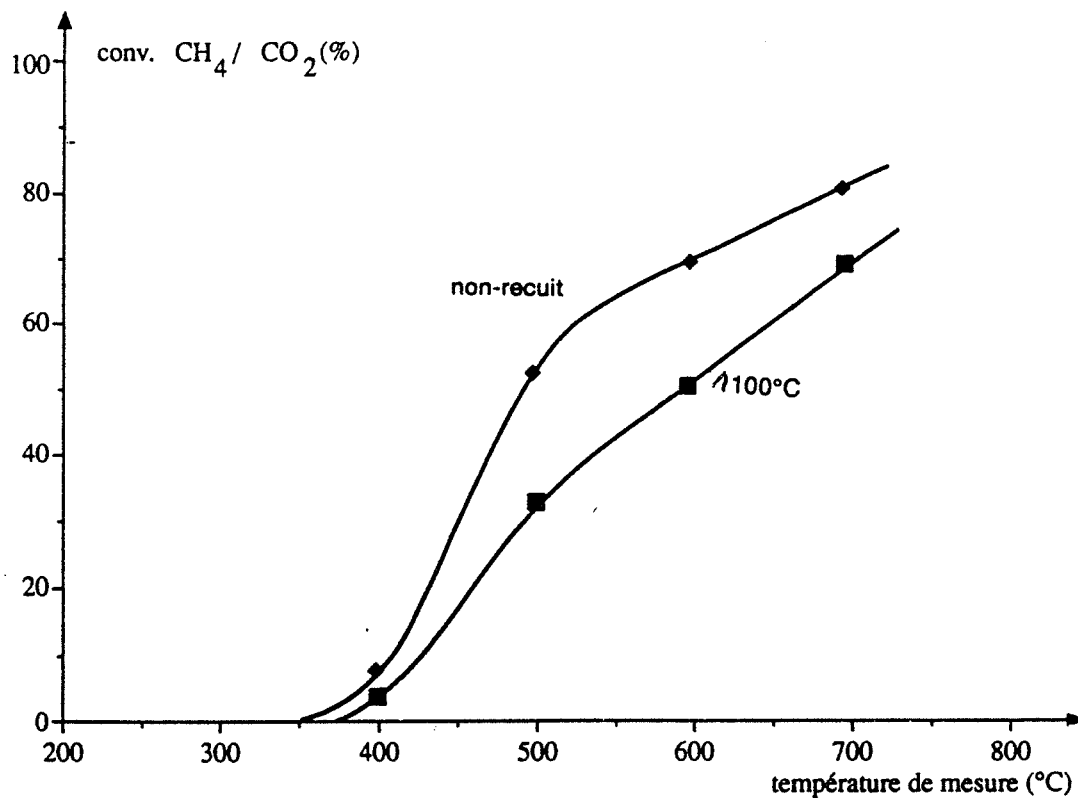


Figure VI.3. : Conversion du méthane en fonction de la granulométrie du dioxyde d'étain présent à surface de contact gaz-solide constante (1 m²).

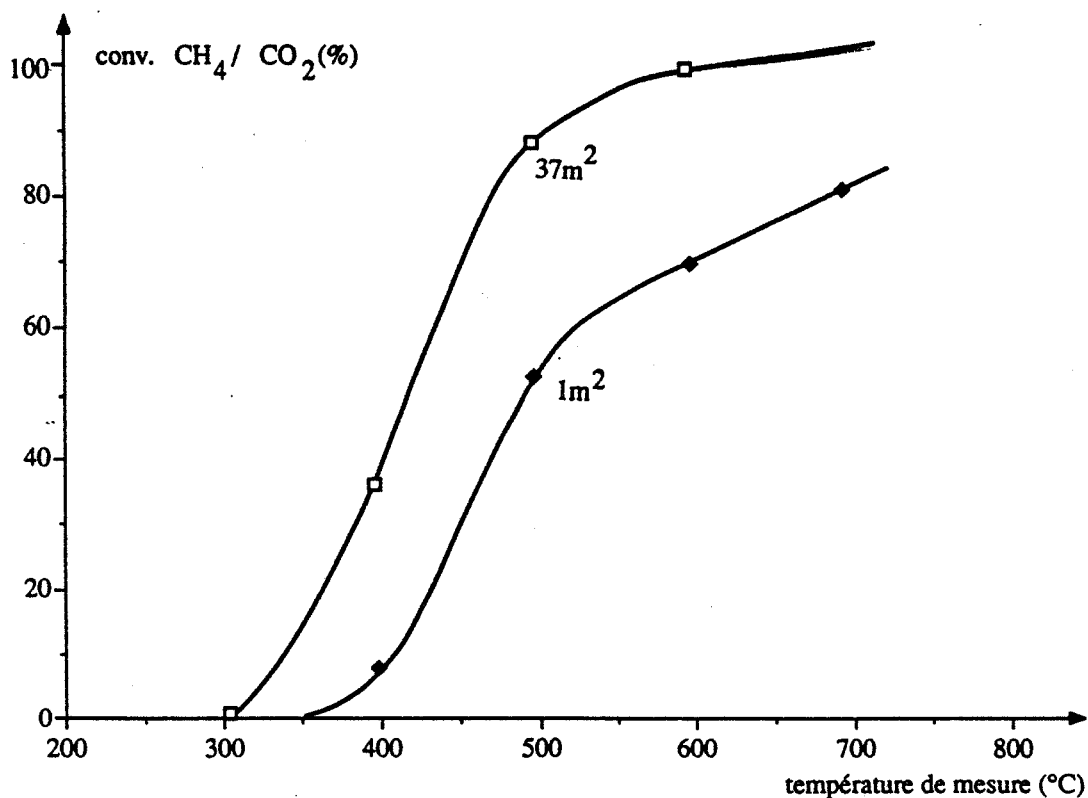


Figure VI.4. : Conversion du méthane en fonction de la surface de contact gaz-solide à granulométrie constante (non recuit).

On retrouve encore une telle baisse d'activité lorsqu'on étudie l'influence de la température de recuit et par suite celle de la taille des grains sur le taux de conversion du méthane sec (Figure VI.3.). Nos expériences sont réalisées sur des prises d'échantillons de même surface, soit $1 \text{ m}^2/\text{g}$. L'échantillon le plus actif est celui qui n'a subi aucun prétraitement thermique. Les échantillons recuits à 800 et 1100°C ont un comportement sensiblement identique. La très nette influence de la surface spécifique de l'échantillon est illustrée par la figure VI.4. Toutefois, le taux de conversion du méthane est loin d'être proportionnel à ce paramètre et cela met en évidence le rôle complexe que peut jouer la surface au niveau de la réactivité entre un gaz et un solide.

Pour compléter nos investigations, nous avons réalisé un certain nombre d'expériences en thermogravimétrie et en calorimétrie.

II. Etude thermogravimétrique et calorimétrique des interactions du méthane avec le dioxyde d'étain

Toutes nos expériences sont réalisées dans des conditions isothermes sur des pastilles de dioxyde d'étain recuites à 800°C pendant 10 minutes. La prise d'échantillon est de 750 mg. Une première série de manipulations a été effectuée en circulation gazeuse (3 l/h). Nos résultats sont portés sur les figures VI.5. et VI.7.

La prise de masse varie de façon continue jusqu'à atteindre une valeur de palier dont l'amplitude décroît avec la température au-delà de 400°C. En-dessous de cette température, il n'y a aucune prise de masse. Cela peut-être dû au fait que le méthane ne s'adsorbe pas en-dessous de cette température ou qu'en l'absence de réaction d'oxydation (cf. Figure VI.1.) il ne peut y avoir d'accumulation des produits issus de cette réaction. La décroissance de la valeur du palier avec la température peut être due à une évolution de la concentration des espèces adsorbées avec la température mais elle peut être aussi liée à l'apparition d'une réaction d'oxydation compétitive qui se produit en phase gazeuse, c'est-à-dire sans catalyseur.

On notera que la valeur de palier est influencée par la concentration en méthane (Figure VI.6.) et que plusieurs heures peuvent être nécessaires pour atteindre cette valeur, à 400°C par exemple.

Cette situation est très différente en ce qui concerne les résultats calorimétriques (Figure VI.7.). On observe là encore la présence d'un palier mais il est atteint au bout de quelques dizaines de minutes seulement. On note même le passage par un maximum au cours de la période initiale. La valeur de palier s'identifie à la vitesse d'un processus que l'on peut considérer à l'état stationnaire. Etant données les valeurs observées à différentes températures, la vitesse de ce processus augmente très nettement avec la température.

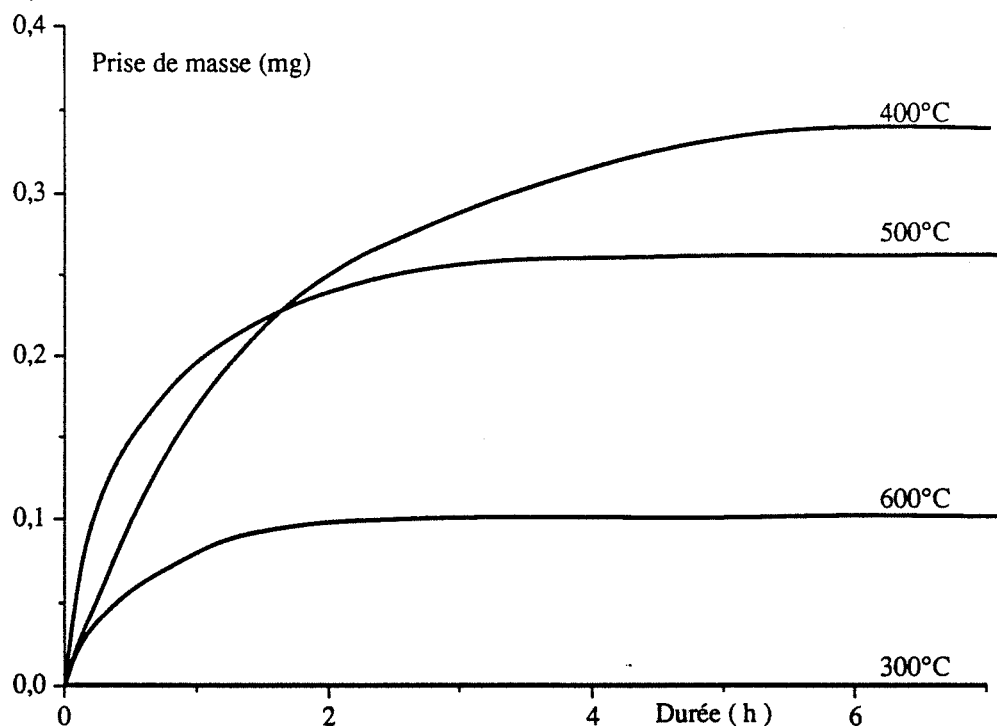


Figure VI.5. : Evolution de la masse du dioxyde d'étain (recuit à 800°C) en présence de méthane (concentration : 1 %) pour différents isothermes de mesure.

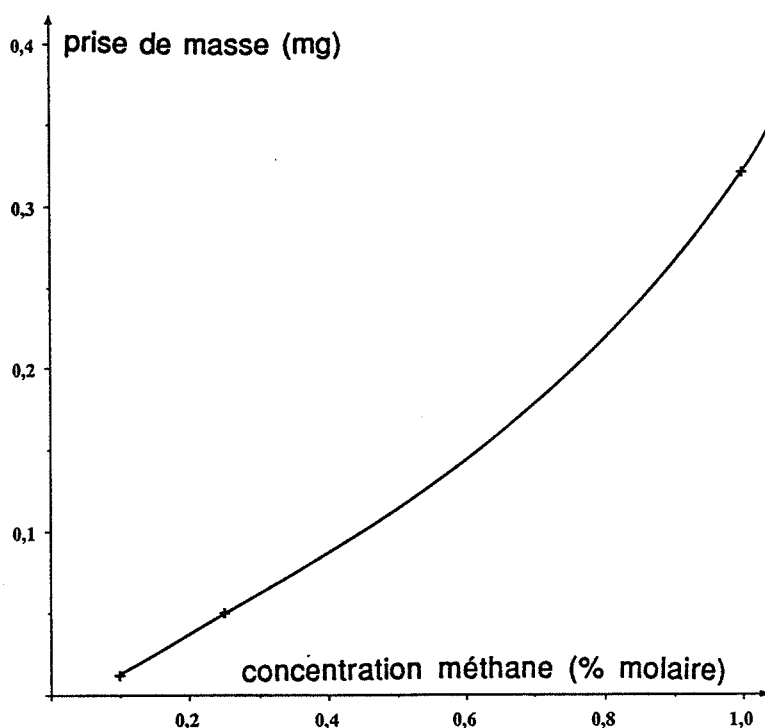


Figure VI.6. : Evolution de la prise de masse du dioxyde d'étain (recuit 10 heures à 800°C) en fonction de la concentration molaire de méthane.

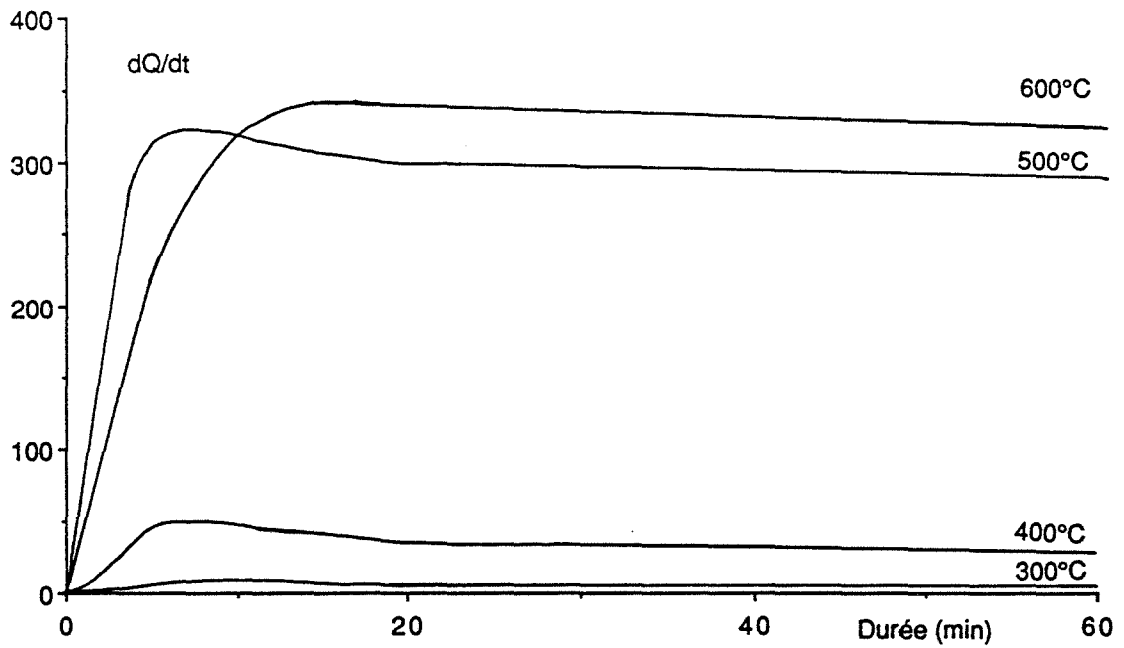


Figure VI.7. : Evolution du flux de chaleur du dioxyde d'étain (recuit à 800°C) en présence de méthane (concentration : 1 %) pour différents isothermes de mesure.

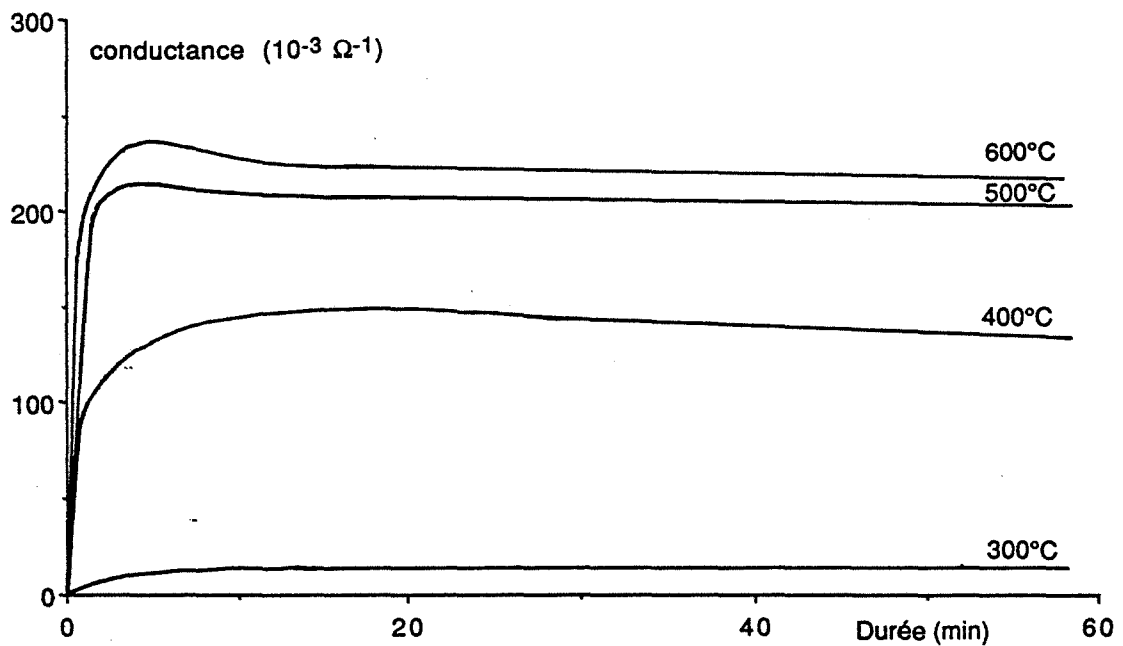


Figure VI.8. : Evolution de la conductance électrique du dioxyde d'étain (recuit à 800°C (concentration : 0,1 %)) en présence de méthane pour différents isothermes de mesure.

Ces expériences de calorimétrie et de thermogravimétrie réalisées sous circulation gazeuse ne nous ont pas permis de déterminer l'enthalpie molaire de la réaction pour la comparer à celle fournie par les tables et qui correspond à la réaction d'oxydation soit 889,5 kJ/mol à 25°C. En effet sous circulation gazeuse, le signal calorimétrique enregistré sous méthane se stabilise au cours du temps et seul un arrêt de la pollution en méthane suivi d'un balayage d'air permet à ce signal de revenir à la ligne de base. Il n'est donc pas possible de calculer la quantité de chaleur dégagée par la réaction indépendamment du temps.

Quelques expériences complémentaires ont été réalisées en système fermé. Le processus expérimental est le suivant : en isotherme après un balayage sous air synthétique sec, la pollution en méthane (1 %) est introduite, ce flux gazeux est arrêté au bout de dix minutes et le système d'un volume de 5 litres environ est maintenu fermé. Aucune prise de masse n'a été décelée au cours de ces expériences et cela quelque soit la température, même supérieure à 300°C. Les résultats calorimétriques sont plus significatifs puisqu'un signal constant sur plusieurs dizaine d'heures a pu être observé pour différents échantillons. Ce résultat montre que la consommation de méthane est très faible.

III. Comportement électrique en isotherme

Les résultats concernant les variations de la conductance électrique du dioxyde d'étain en présence de méthane en fonction du temps et pour des conditions isothermes sont reportés sur la figure VI.8.

Les informations obtenues sont à rapprocher de celles observées en calorimétrie en ce qui concerne l'influence de la température de travail et surtout en ce qui concerne la présence d'un léger maximum pendant la période initiale. L'analogie qui existe entre ces différents résultats tend à prouver qu'il existe une étroite relation entre les phénomènes électriques et les phénomènes calorimétriques, ce qui n'est pas le cas entre les résultats électriques et les résultats thermogravimétriques.

La prise de masse de nos échantillons ne peut être attribuée qu'à une accumulation des produits issus de la réaction.

L'analogie entre les résultats électriques et les résultats calorimétriques ne nous permet cependant pas de conclure quant à la nature des réactions physico-chimiques à l'origine des variations de conductance électrique de nos échantillons. Pour cela il importe de modéliser l'oxydation du méthane au contact du dioxyde d'étain, le but de cette modélisation étant de pouvoir analyser les lois d'évolution de certaines espèces réactionnelles et de corrélérer ces résultats avec nos observations expérimentales.

IV. Modélisation

Pour rendre exploitable un tel modèle cinétique sur le plan mathématique, nous avons été amenés à poser un certain nombre d'hypothèses simplificatrices, à savoir :

- tous les sites d'adsorption sont équivalents, il y a donc compétition entre les différentes espèces adsorbées,
- la molécule de méthane s'adsorbe sur un seul site s,
- les produits d'oxydation CO_2 et H_2O seront assimilés à une seule espèce B,
- les réactions inverses sont supposées suffisamment lentes pour être négligées.

En ce qui concerne la réactivité du méthane vis-à-vis de l'oxygène trois hypothèses de travail peuvent être adoptées :

- le méthane adsorbé réagit directement avec l'oxygène gazeux, nous sommes alors dans le cas d'un mécanisme de type Rideal,
- le méthane adsorbé réagit avec l'oxygène faiblement chimisorbé à la surface de l'échantillon,
- le méthane réagit avec l'oxygène du réseau.

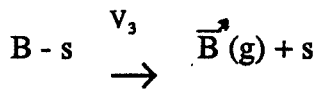
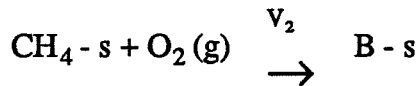
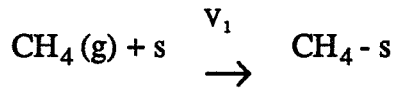
Pour tenter d'avoir plus d'informations sur ce point, nous avons essayé d'évaluer avec plus de précision le rôle de l'oxygène sur certains de nos résultats électriques et calorimétriques.

Dans les deux cas, les expériences sont conduites sous circulation d'azote, le débit gazeux étant toujours de 3l/h et ce balayage dure douze heures environ.

A l'issue de cette opération, on introduit 1 % de méthane dans le réacteur. Les mesures calorimétriques ne donnent aucune variation du signal au moment de l'introduction du méthane. Etant donné la très grande sensibilité de cet appareillage, on peut affirmer que la réaction d'oxydation du méthane n'a pas lieu en l'absence d'oxygène gazeux et qu'une réaction avec l'oxygène du réseau est exclue. Par souci de simplification, nous adopterons un mécanisme de type Rideal.

Une introduction de méthane en présence d'azote conduit à une nouvelle augmentation de la conductance comparable à celle observée en présence d'oxygène.

Ce résultat obtenu sous gaz neutre peut laisser à penser qu'une simple étape d'adsorption de méthane est susceptible d'induire une modification de la conductance électrique du matériau. Sur la base de l'ensemble de nos résultats expérimentaux, une telle hypothèse reste à prouver. Pour cela nous allons développer un modèle où les étapes élémentaires sont les suivantes :



avec : s : site d'adsorption
 B : éléments de décomposition, CO₂ et H₂O
 et V_i les vitesses exprimées par :

$$V_1 = k_1 P_{\text{CH}_4} [\text{s}]$$

$$V_2 = k_2 P_{\text{O}_2} [\text{CH}_4 - \text{s}]$$

$$V_3 = k_3 [\text{B} - \text{s}]$$

Considérant que la pression de méthane P_{CH₄} ainsi que celle d'oxygène P_{O₂} ne varient quasiment pas, on obtient :

$$V_1 = k_1 (1 - x - y)$$

$$V_2 = k_2 x$$

$$V_3 = k_3 y$$

avec : x : concentration en méthane adsorbé, [CH₄ - s] ;
 y : concentration en produits d'oxydation adsorbés, à savoir H₂O et CO₂ noté [B - s] ;
 [s] : concentration en site libre, d'où 1 = s + x + y.

Chaque étape est caractérisée par une constante cinétique respectivement nommée k₁, k₂, k₃.

Les variations de concentrations des espèces x et y s'écrivent alors :

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (1 - x - y) - k_2 x \quad (1)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_2 x - k_3 y \quad (2)$$

La résolution de ce système de deux équations différentielles du premier ordre nous permet de calculer les concentrations x et y à chaque instant en fonction des constantes cinétiques.

Ce calcul est en annexe. Il est à noter qu'un discriminant parfois négatif apparaît au cours de la procédure, ce qui peut provenir d'une trop grande simplification des différentes étapes de ce modèle. Nous parvenons au résultat suivant :

$$\begin{aligned} x &= \lambda_1 \exp(r_1 t) + \mu_1 \exp(r_2 t) + c_1 \\ y &= \lambda_2 \exp(r_1 t) + \mu_2 \exp(r_2 t) + c_2 \end{aligned}$$

$\lambda_1, \lambda_2, \mu_1, \mu_2, c_1, c_2, r_1$ et r_2 sont des constantes exprimées en fonction des k_i (cf. Annexe).

A partir de ces résultats calculés, nous avons alors tracé directement les courbes les plus représentatives de notre système, à savoir :

$x = f(t)$ qui représente la quantité de méthane adsorbé en fonction du temps (cf. Figure VI.9.) ;

$y = f(t)$ qui représente la quantité des produits adsorbés résultant de l'oxydation du méthane (cf. Figure VI.10.) ;

$x + y = f(t)$ qui représente la concentration de toutes les espèces présentes à la surface de l'échantillon (cf. Figure VI.11.). Il est en fait plus important de tracer $x + 5y = f(t)$ qui est significative de la masse totale adsorbée sur notre échantillon et qui est représentative à un facteur près de nos résultats obtenus en thermogravimétrie.

Le rapport 1/5ème des coefficients de x et de y provient du fait que la contribution du méthane de masse molaire 16 est 5 fois plus faible que celle des produits résultant de l'oxydation, soit 2×18 pour H_2O et 44 pour CO_2 .

Quelques exemples sont représentées sur les courbes VI.9. à VI.11.

Pour certaines valeurs des constantes cinétiques, les courbes $x = f(t)$ peuvent présenter un maximum plus ou moins prononcé. Ce résultat est à comparer aux courbes expérimentales $\sigma = f(t)$.

Si l'on prend en compte les résultats calorimétriques qui sont le reflet d'un flux thermique et par suite d'une vitesse de réaction, il peut aussi apparaître intéressant d'étudier les lois de variations en fonction du temps des deux vitesses de réaction impliquées dans notre modèle.

Pour v_1 qui s'identifie à $k_1(1 - x - y)$, les courbes sont toujours monotones décroissantes en fonction du temps et ne peuvent en aucun cas rendre compte des phénomènes électriques ou calorimétriques observés.

Pour v_2 qui s'identifie à $k_2 x$, on retrouve évidemment, et à un facteur près, les mêmes lois de variation que pour x (cf. Figure VI.9.), à savoir des courbes qui peuvent présenter un maximum.

Si l'on tient compte que le dégagement thermique enregistré en calorimétrie est nécessairement dû à la réaction d'oxydation, puisqu'il n'y a pas de signal en l'absence d'oxygène, la vitesse v_2 est parfaitement compatible avec ce type de phénomène et avec nos résultats expérimentaux.

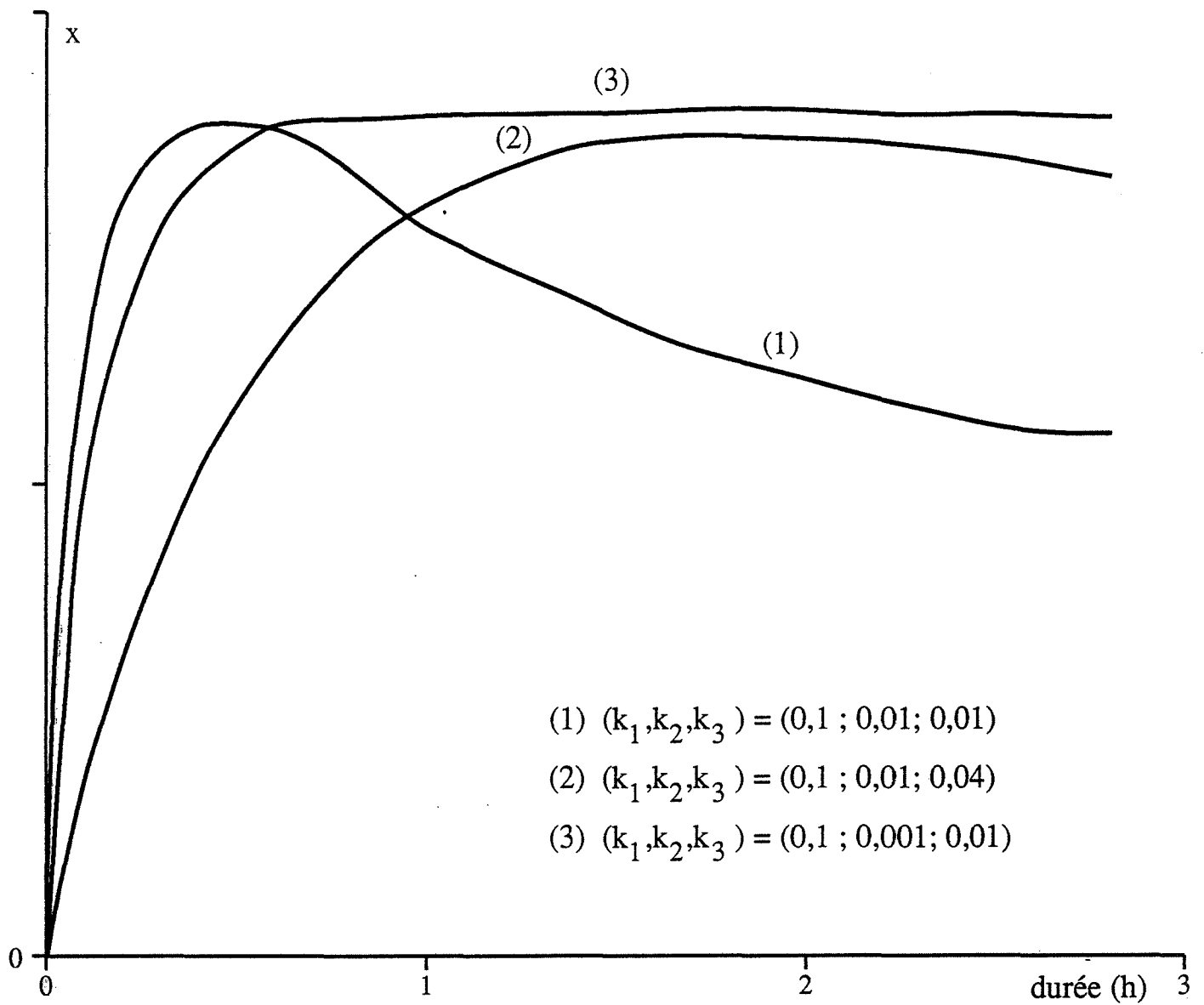
En ce qui concerne la conductance électrique, nous voyons que ces variations peuvent s'identifier soit aux variations de la concentration en méthane adsorbé (x), soit à l'évolution de la vitesse d'oxydation ($v_2 = k_2 x$). Pour trancher entre ces deux possibilités, il suffit de se rappeler que l'on observe une variation de la conductance électrique en présence de méthane dans l'azote, c'est-à-dire en l'absence de réaction d'oxydation.

Cela peut alors signifier que les phénomènes électriques observés en présence de méthane sont simplement liés aux phénomènes d'adsorption de ce gaz sur le dioxyde d'étain.

Cette conclusion mérite toutefois quelques commentaires. Elle est en effet uniquement basée sur le fait qu'en présence de méthane, la conductance électrique évolue même en l'absence d'oxygène gazeux et en l'absence de toutes réactions d'oxydation de ce gaz au contact de l'oxyde.

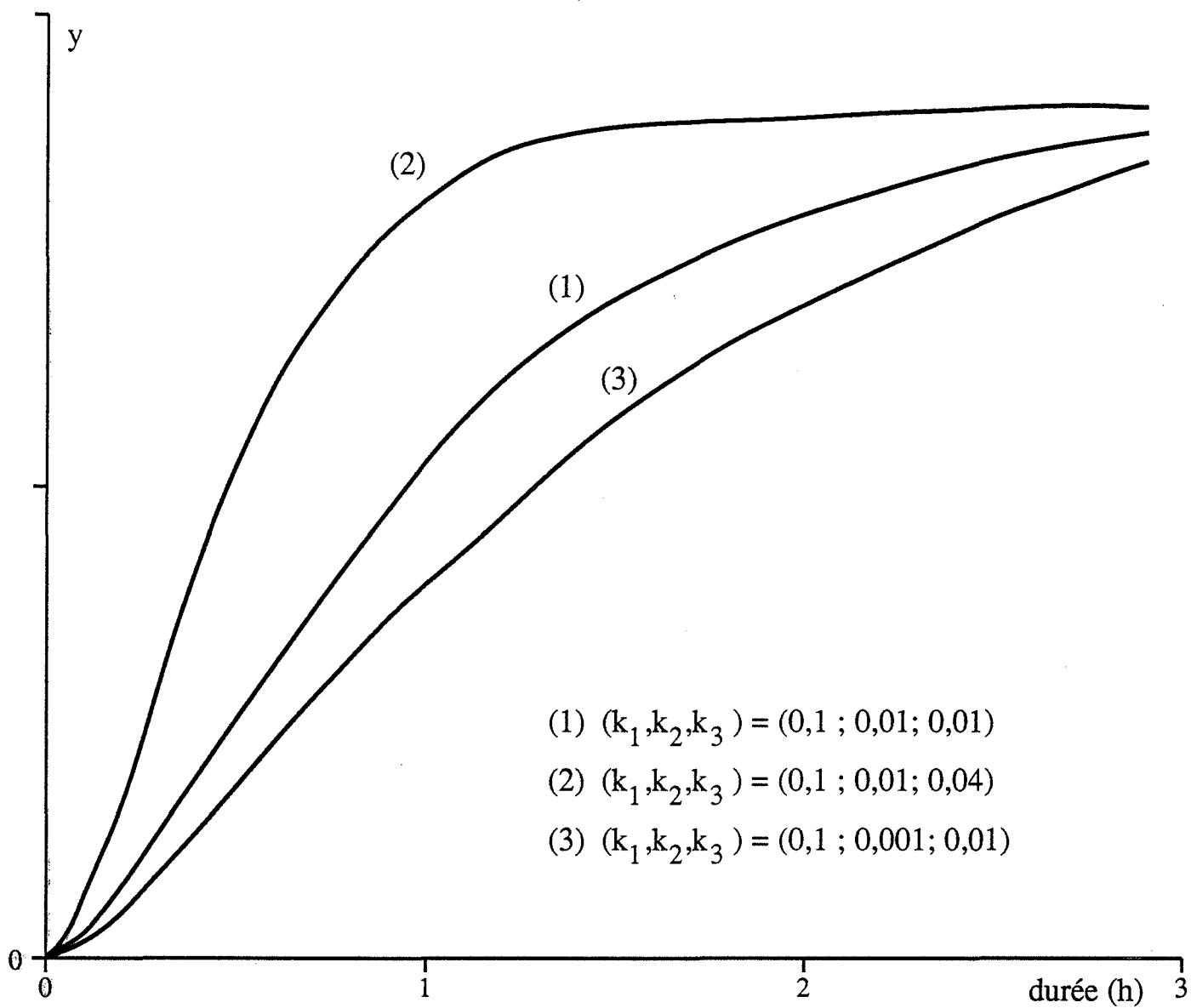
En fait, le passage de l'air à l'azote implique forcément une évolution des propriétés intrinsèques de notre matériau, et des propriétés de surface en particulier. Cela se traduit, comme nous l'avons vu, par une importante augmentation de la conductance électrique. Ainsi, les résultats obtenus avec le méthane en présence d'air et en présence d'azote ne concernent pas forcément une interaction avec des matériaux identiques sur le plan des propriétés physico-chimiques de surface. A cet égard, il serait intéressant de compléter ce travail par une étude systématique de l'influence de la pression d'oxygène sur les propriétés intrinsèques du matériau et sur la réponse électrique à l'action de différents gaz.

Si l'ensemble de ces résultats nous permet de mieux cerner l'origine des phénomènes électriques, en aucun cas il ne nous permet de préciser l'ensemble des mécanismes de type catalytique concernant le passage du méthane à ses produits d'oxydation. L'étape d'adsorption du méthane n'est pas forcément un acte élémentaire et des étapes d'oxydation ne sont pas à exclure.



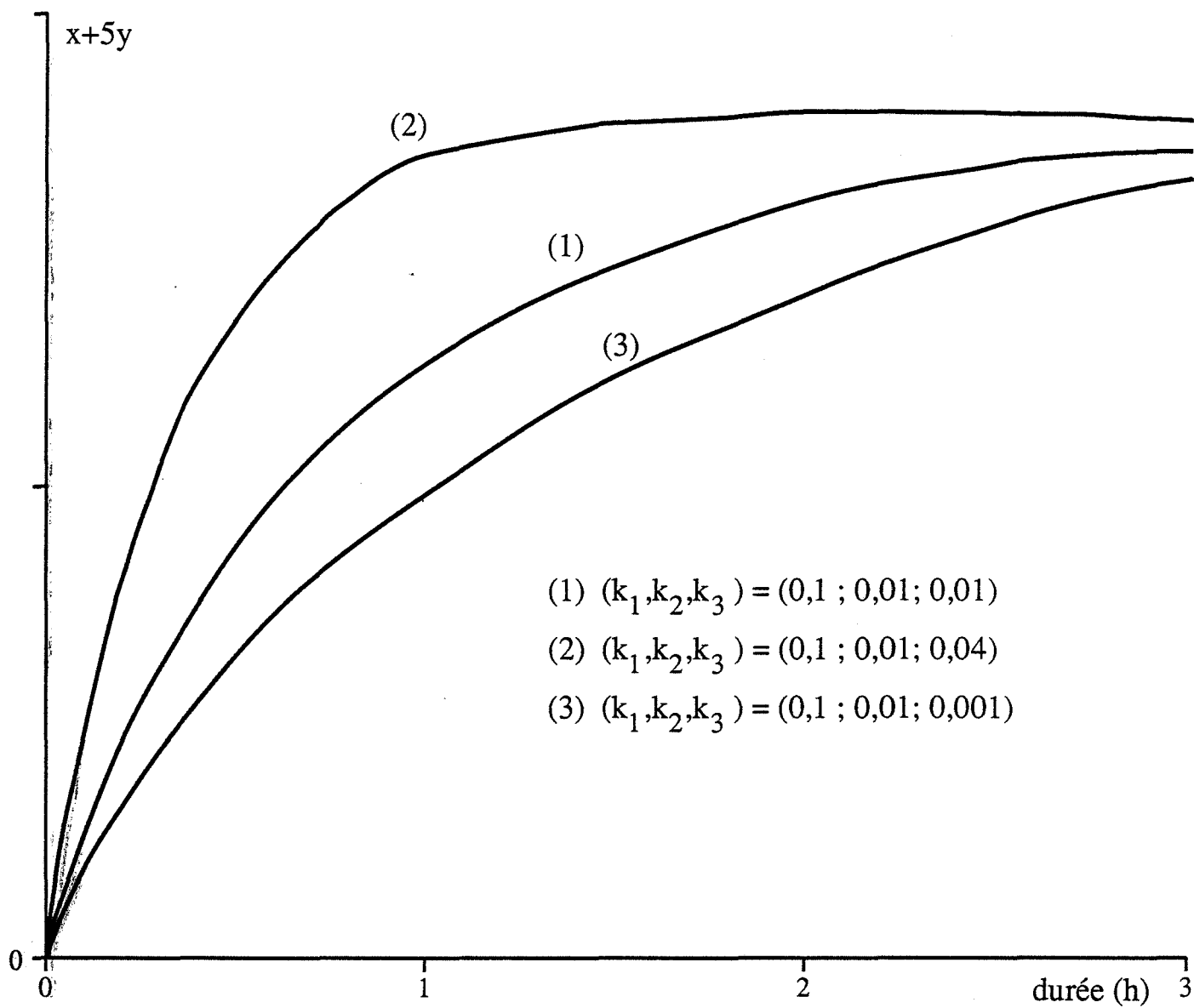
Tracé de $x=f(t)$

**Figure VI.9. : Concentration en méthane adsorbé (x) en fonction du temps.
 Courbes obtenues par simulation mathématique pour différentes valeurs de k_1 , k_2 et k_3 .**



Tracé de $y=f(t)$

**Figure VI.10. : Concentration en produits adsorbés (y).
 Courbes obtenues par simulation mathématique pour
 différentes valeurs de k_1 , k_2 et k_3 .**



Tracé de $x+5y=f(t)$

**Figure VI.11. : Variation en fonction du temps de la masse totale adsorbée à la surface.
Courbes obtenues par simulation mathématique pour différentes valeurs de k_1 , k_2 et k_3 .**

Conclusion

Les qualités de base requises pour une bonne utilisation des capteurs de gaz à base de dioxyde d'étain, telles que la stabilité, la sensibilité ou encore la sélectivité dépendent de la maîtrise de divers paramètres liés soit à leur élaboration, soit à leurs conditions de fonctionnement. Pour ce type de matériau polycristallin, il est apparu primordial de pouvoir mieux évaluer le rôle des phénomènes physico-chimiques localisés aux joints de grains.

Dans ce but, nous avons choisi de faire varier les conditions d'élaboration du matériau, et d'analyser leurs influences sur les performances électriques. Ceci nous a obligé à travailler dans des conditions expérimentales rigoureuses en particulier sur le plan de la maîtrise des contacts électriques.

Les températures de fonctionnement du capteur étant assez élevées (400 à 500°C), on pouvait penser que les conditions de frittage du matériau auraient une incidence sur sa stabilité ultérieure. En fait, aucune corrélation directe entre l'évolution morphologique et la stabilité électrique n'est observée, à l'exception peut-être des échantillons recuits sous vapeur d'eau.

La caractérisation de nos échantillons sur le plan morphologique, nous a par contre permis d'établir des lois de corrélation entre l'augmentation de la taille des grains et la valeur de la conductance électrique de nos échantillons frittés. Ces lois sont complexes et ne peuvent en aucun cas s'interpréter sur la base de phénomènes simples, soit de frittage, soit de percolation. Une modélisation basée sur une évolution de la zone de charge d'espace avec la taille des grains, pourrait être envisagée ultérieurement comme solution à ce type de problème. Cependant, le développement d'une telle modélisation nécessite un meilleur contrôle de l'homogénéité de la taille des grains de la poudre de départ.

Sur la base de ces résultats qui nous ont permis de s'assurer d'une excellente reproductibilité de nos échantillons, nous avons pu étudier dans de bonnes conditions expérimentales le comportement électrique du dioxyde d'étain sous différents gaz, en particulier en présence de méthane.

Pour la détection du méthane, il est possible de définir les conditions optimales du traitement thermique pour le frittage et du fonctionnement du capteur, à savoir 800°C pour le frittage et 400°C pour la température d'utilisation. Ces deux températures, qui ne sont pas incompatibles sur le plan pratique, représentent de bons compromis aussi bien du point de vue de la sensibilité au méthane que de la stabilité dans le temps. On notera cependant que les études de décomposition du méthane, suivies par chromatographie, ne montrent pas de corrélation directe avec le maximum de sensibilité observé vers 400°C et ceci quelle que soit la morphologie des échantillons.

Il est aussi intéressant de remarquer que les résultats ne sont pas forcément identiques avec d'autres gaz tels que le mono-oxyde de carbone ou l'alcool. Cela permet de penser que les mécanismes réactionnels mis en jeu sont dépendants de l'aspect morphologique de l'élément

sensible, et que certaines réactions physico-chimiques peuvent être plus ou moins localisées aux joints de grains.

Cet aspect est important car il conditionne certainement le côté "sélectivité" de détection. La compréhension de ces phénomènes localisés aux joints de grains passe nécessairement par l'identification des espèces chimiques qui s'y trouvent. Cela nous a conduit à effectuer des expériences de thermodésorption.

L'évolution des états de surface pourrait apparaître comme particulièrement sensible à l'action du frittage si l'on ne prenait pas en compte les variations de surface spécifique. En fait, si l'on travaille à surface constante, on n'observe aucune modification significative liée aux traitements thermiques.

Par ailleurs, notre étude concernant les conditions de remise à l'air après recuit sous vide ou sous différentes atmosphères, s'est révélée particulièrement riche d'informations. Les remises à l'air sous air sec permettent d'observer en particulier l'apparition d'un pic d'oxygène à 150°C en thermodésorption. Cette espèce voit ses conditions d'existence, directement liées aux conditions hygrométriques ambiantes. La compétition entre cette espèce et certains groupements hydroxyle est parfaitement démontrée. L'évolution de ces groupements OH⁻ et O₂ en fonction du vieillissement en particulier pour les échantillons stockés sous air ambiant à 25°C pourrait être corrélée avec les phénomènes d'instabilité observés sur les capteurs.

Enfin, la modélisation des phénomènes électriques liés à l'oxydation du méthane a été abordée. La comparaison des résultats obtenus en conductivité, en thermogravimétrie et en calorimétrie dans des conditions identiques de circulation du méthane conduisent à une analogie entre conductivité et calorimétrie. Cependant, la mise en équations du système montre qu'il n'est pas possible de trancher entre adsorption et oxydation du méthane et soulève le délicat problème du rôle des espèces oxygénées. En fait, certaines expériences réalisées sous azote, laissent supposer que l'augmentation de conductance électrique observée en présence de méthane exclut toute participation de l'oxygène gazeux, et que seule l'adsorption du méthane en est responsable.

Références bibliographiques :

- [1] Seiyama, H. Futata, F. Era and N. Yamazoe, *Denki Kagaku* : "Gas detection by activated semi-conductive sensor", 40, (1972), 244
ou N. Tagushi, US patent, 3 631 436, (1970)
- [2] S.R. Morrison : "Semiconductor gas sensor", *Sensors and Actuators*, 2, (1982), 329
- [3] S.R. Morrison : "Selectivity in semiconductor sensors", *Proc. of the 2nd Int. Meeting on Chemical Sensors, Bordeaux 1986*, 39
- [4] G. Heiland : "Homogeneous semiconducting gas sensors", *Sensors and Actuators*, 2, (1982), 343
- [5] N. Yamazoe, *Denki Kagaku* : "Semiconductor gas sensor", 50 (1), (1982), 29
- [6] H. Ogawa, M. Nishikawa and A. Abe : "Hall measurements studies and an electrical conduction model of tin oxide ultrafine particle films", *J. Appl. Phys.*, 53, (1982), 4448
- [7] C.G. Fonstad et M.H. Ridker : "Electrical properties of high quality stannic oxide crystals", *J. Appl. Phys.*, 42, (1971), 2911
- [8] R. Lalauze, C. Pijolat : "A new approach to selective detection of gas by an SnO₂ solid state SnO₂", *Sensors and Actuators*, 5, (1984), 55
- [9] Grain boundaries in Semiconductors, *Material Research Society Symposia Proceedings, Volume 5*, Editors : H.J. Leamy, North-Holland
- [10] G. Cizeron, R. Dessieux, G. Barreau : *Séminaire de Chimie de l'Etat Solide, Tome 8*, Masson et Cie SA, Edit Paris, 1974
- [11] J.L. Hébrard, "Evolution thermique des poudres de dioxyde de titane anatase de grande surface spécifique", *Thèse, Grenoble*, 1987
- [12] S.C. Chang : "Oxygen chemisorption on tin oxide: correlation between electrical conductivity and EPR measurements", *J. Vac. Sci. Technol.*, 17, (1980), 366
- [13] N. Yamazoe : "New approaches for improving semiconductor gas sensors", *Proceedings of the Third International Meeting on Chemical Sensors, September 24-26 1990, Cleveland, Ohio, USA* (p)
- [14] K. Murakami, S. Yasunaga, S. Sunakara, K. Ihokura : "Sensitivity and sintering temperature of SnO₂ gas sensor", *Proceedings of the First International Meeting on Chemical Sensors, September 19-22 1983, Fukuoka Japon* (p. 18-23)
- [15] K Ihokura : "Tin oxide gas sensor for deoxidizing gas", *New Materials and New processes*, vol. 1, (1981), p. 43-49
- [16] N. Yamazoe, Y. Kurokawa, T. Seiyama : "Effects of additives on semiconductor gas sensors", *Sensors and Actuators* 4 (2), (1983), p. 283-289

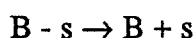
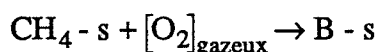
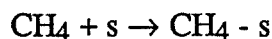
- [17] J.F. McAleer, P.T. Moseley, J.O.W. Norris, D.E. Williams, B.C. Tofield, "Tin dioxide gas sensors - Part 2 : The role of surface additives", *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 1988, 84 (2), p. 441-457
- [18] P.H. Duvigneaud, D. Reinhard : "Activated sintering of tin dioxide", *Science of Ceramics* 12, p. 287-292
- [19] T. Handa, H. Fukaya, O. Sugawa, Y. Terasawa, K. Endoh, Y. Okayama : "Calcination temperature effects to CO gas sensors of Pt dispersed hydrous SnO₂ gel", *Fire Science and Technology*, vol. 3 n° 1, 1983, p. 1-12
- [20] S.J. Parrk, K. Hirota, H. Yamamura : "Densification of nonadditive SnO₂ by hot isostatic pressing", *Ceramics International*, vol. 10 n° 3, 1984
- [21] H. Torvela, S. Leppavuori : "Microstructure and conductivity of short duration sintered tin dioxide ceramics", *Euroensors, Third Conference on Sensors and their Applications*, Cambridge, September 22-24 1987
- [22] H. Torvela, T. Jaakola, A. Uusimaki, S. Leppavuori : "Processing characteristics of tin and tungsten oxides relevant to production of gas sensors", *Journal of Electronic Materials*, vol. 15 n° 1, 1985, p. 7-11
- [23] C. Testud : "Etude et réalisation de capteurs de gaz de type semi-conducteurs principalement à base de SnO₂", *Rapport intermédiaire contrat MRT N° 89 M 0445*
- [24] W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann : "Introduction to Ceramics", Ed. Wiley, New-York - U.S.A., (1976), p. 448
- [25] D. Deptuck, J.P. Harrison, P. Zawadski : "Measurement of elasticity and conductivity of a three dimensionnal percolation system", *Physical Rewiew Letters*, 54, n° 9, (March 1985)
- [26] R. Lalauze, J.C. Le Thiesse, C. Pijolat et M. Soustelle : "SnO₂ gas sensor - Effects of SO₂ treatment on the electrical property of SnO₂", *Solid State Ionics*, 12, (1984), 453
- [27] R. Lalauze, C. Pijolat, J.P. Couput : "Procédé, capteur et dispositif de détection de traces de gaz dans un milieux gazeux", *Fr. Pat.*, 8119536 (1981)
- [28] C. Pijolat : "Etude des propriétés physico-chimiques et des propriétés électriques du dioxyde d'étain en fonction de l'atmosphère gazeuse environnante. Application à la détection sélective des gaz", *Thèse d'Etat*, Grenoble, 1986
- [29] M. Egashira, M. Nakashima, S. Kawasumi : "Temperature programmed desorption study of water adsorbed on metal oxides - Part 2 : Tin oxide surfaces ", *J. Phys. Chem.*, 1981, 85, p. 4125-4130
- [30] M. Egashira, M. Nakashima, S. Kawasumi : "Influence of coadsorbed water on the reactivity of oxygen adsorbates on noble metal-doped tin (IV) oxides", *Proceedings of the First International Meeting on Chemical Sensors*, Fukuoka, Japon, September 19-22 1983, A009

- [31] M. Egashira, M. Nakashima, S. Kawasumi : "Oxygen desorption and conductivity change of palladium doped tin (IV) oxide gas sensors", Fundamentals and their Applications of Chemical Sensors - ACS Symposium Series 309
- [32] N. Yamazoe, J. Fuchiagami, M. Kishikawa, T. Seiyama : "Interactions of tin oxide surface with O₂, H₂O, and H₂", Surface Science 86, 1979, p. 335-344
- [33] J.P. Joly, L. Gonzales, M. Abdat : "Oxygène superficiel d'oxyde stannique en poudre", Proceedings "Propriétés et Utilisations des Sels d'Etain", Bruxelles, 15-16 septembre 1986
- [34] E.W. Thorton, P.G. Harrison : "Tin oxide surfaces", J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1.71.461, (1975)
- [35] K. Morishige, S. Kittaka, T. Morimoto : "The thermal desorption of surface hydroxyls on tin (IV) oxide", Bull. Chem. Soc. Jpn 53, p. 2128-2132, (1980), vol. 53 n° 8
- [36] B. Gillot, C. Fey : "Propriétés superficielles du dioxyde d'étain selon son mode de préparation", Journal de Chimie-Physique, 1976, n° 1
- [37] J.C. Le Thiesse : "Détermination de la nature des différentes espèces formées par adsorption d'oxygène ou de dioxyde de soufre à la surface de l'oxyde de nickel. Application à l'étude des mécanismes réactionnels dans les systèmes O₂/NiO et O₂/SO₂/NiO", Thèse d'Etat, Grenoble, 1985
- [38] G. Tournier, Communication privée
- [39] J. Saint-Just, J.M. Basset, J. Bousquet et G.A. Martin : "Le gaz nature, matière première pour l'avenir", La Recherche N° 222, (1990), p 730.

Annexe

Résolution mathématique du modèle

Nous avons vu chapitre VI paragraphe IV que les 3 étapes considérées comme élémentaires de notre processus sont :



Compte-tenu des notations présentées précédemment et de nos hypothèses de calcul, les vitesses de ces 3 étapes s'écrivent :

$$V_1 = k_1 (1 - x - y)$$

$$V_2 = k_2 x$$

$$V_3 = k_3 y$$

Les variations de concentrations des espèces x et y s'écrivent alors :

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (1 - x - y) - k_2 x \quad (1)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_2 x - k_3 y \quad (2)$$

Pour calculer les concentrations x et y à chaque instant, nous devons résoudre ce système de deux équations différentielles du premier ordre. De l'équation (2), nous pouvons tirer l'expression de x :

$$x = \frac{1}{k_2} \left(\frac{dy}{dt} + k_3 y \right) \quad (3)$$

qui par dérivation donne :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{k_2} \left(\frac{d^2 y}{dt^2} + k_3 \frac{dy}{dt} \right) \quad (4)$$

Nous reportons ces valeurs de x et dx/dt dans l'équation (1) :

$$\frac{d^2 y}{dt^2} + (k_1 + k_2 + k_3) \frac{dy}{dt} + (k_1 k_2 + k_1 k_3 + k_2 k_3) y = k_1 k_2 \quad (5)$$

De la même façon, nous exprimons y et dy/dt à partir de l'équation (1) avant de les reporter dans l'équation (2), nous obtenons ainsi :

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + (k_1 + k_2 + k_3) \frac{dx}{dt} + (k_1 k_2 + k_1 k_3 + k_2 k_3) y = k_1 k_3 \quad (6)$$

Cet artifice de calcul a pour conséquence de transformer le système différentiel initial du premier ordre en un système différentiel du second ordre, mais il présente l'avantage considérable de séparer les deux variables x et y. Les équations (5) et (6) conduisent à la même équation sans second membre dont l'équation du second degré associée est :

$$r^2 + (k_1 + k_2 + k_3) r + (k_1 k_2 + k_1 k_3 + k_2 k_3) = 0 \quad (7)$$

Le discriminant Δ vaut :

$$\Delta = (k_1 + k_2 + k_3)^2 - 4 (k_1 k_2 + k_1 k_3 + k_2 k_3)$$

Lorsque le discriminant Δ est positif, l'équation du second degré admet deux racines réelles r_1 et r_2 :

$$r_1 = \frac{- (k_1 + k_2 + k_3) + \sqrt{\Delta}}{2}$$

$$r_2 = \frac{- (k_1 + k_2 + k_3) - \sqrt{\Delta}}{2}$$

Toutes les constantes de vitesse k_i sont positives ; par conséquent, $\sqrt{\Delta}$ est majorée par la somme $(k_1 + k_2 + k_3)$ et les deux racines r_1 et r_2 sont négatives. Les solutions des équations différentielles (5) et (6) se mettent sous la forme :

$$. x = \lambda_1 \exp (r_1 t) + \mu_1 \exp (r_2 t) + c_1 \quad (8)$$

$$. y = \lambda_2 \exp (r_1 t) + \mu_2 \exp (r_2 t) + c_2 \quad (9)$$

où $\lambda_1, \lambda_2, \mu_1, \mu_2, c_1$ et c_2 sont des constantes que nous allons déterminer.

$$\frac{dx}{dt} = \lambda_1 r_1 \exp (r_1 t) + \mu_1 r_2 \exp (r_2 t)$$

$$\frac{dy}{dt} = \lambda_2 r_1 \exp (r_1 t) + \mu_2 r_2 \exp (r_2 t)$$

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = \lambda_1 r_1^2 \exp (r_1 t) + \mu_1 r_2^2 \exp (r_2 t)$$

$$\frac{d^2 y}{dt^2} = \lambda_2 r_1^2 \exp (r_1 t) + \mu_2 r_2^2 \exp (r_2 t)$$

Les constantes c_1 et c_2 peuvent être calculées en reportant ces valeurs de $x, dx/dt, d^2x/dt^2$ et $y, dy/dt, d^2y/dt^2$ respectivement dans les équations (5) et (6).

En posant $e_1 = \exp (r_1 t)$ et $e_2 = \exp (r_2 t)$, l'équation (6) devient :

$$\begin{aligned} & (\lambda_2 r_1^2 e_1 + \mu_2 r_2^2 e_2) + (k_1 + k_2 + k_3) (\lambda_2 r_1 e_1 + \mu_2 r_2 e_2) + \\ & (k_1 k_2 + k_1 k_3 + k_2 k_3) (\lambda_2 e_1 + \mu_2 e_2 + c_2) = k_1 k_2 \end{aligned}$$

soit :

$$\lambda_2 e_1 \left[r_1^2 + (k_1 + k_2 + k_3) r_1 + (k_1 k_2 + k_1 k_3 + k_2 k_3) \right] + \mu_2 e_2 \left[r_2^2 + (k_1 + k_2 + k_3) r_2 + (k_1 k_2 + k_1 k_3 + k_2 k_3) \right] + (k_1 k_2 + k_1 k_3 + k_2 k_3) c_2 = k_1 k_2$$

Or, r_1 et r_2 sont les deux racines de l'équation du second degré (7), l'équation (6) se réduit alors à :

$$c_2 (k_1 k_2 + k_1 k_3 + k_2 k_3) = k_1 k_2$$

D'où :

$$c_2 = \frac{k_1 k_2}{k_1 k_2 + k_1 k_3 + k_2 k_3}$$

De la même façon, à partir de l'équation (5), nous obtenons :

$$c_1 = \frac{k_1 k_3}{k_1 k_2 + k_1 k_3 + k_2 k_3}$$

I.1. Conditions aux limites quand $t \rightarrow 0$

$$\exp(r_1 t) \rightarrow 1, \quad \exp(r_2 t) \rightarrow 1, \quad x(t) = 0, \quad y(t) = 0$$

il en résulte :

$$(x)_{t=0} = \lambda_1 + \mu_1 + c_1 = 0$$

$$(y)_{t=0} = \lambda_2 + \mu_2 + c_2 = 0 \quad \text{soit} \quad \lambda_2 = -\mu_2 - c_2$$

$$\left(\frac{dx}{dt} \right)_{t=0} = \lambda_1 r_1 + \mu_1 r_2 = k_1 \quad r_1 (-\mu_2 - c_2) + \mu_2 r_2 = 0$$

$$\left(\frac{dy}{dt}\right)_{t=0} = \lambda_2 r_1 + \mu_2 r_2 = 0$$

$$+ \mu_2 (r_2 - r_1) - c_2 r_1 = 0$$

$$\mu_2 = c_2 r_1$$

Nous en déduisons les valeurs de λ_1 , λ_2 , μ_1 , μ_2 :

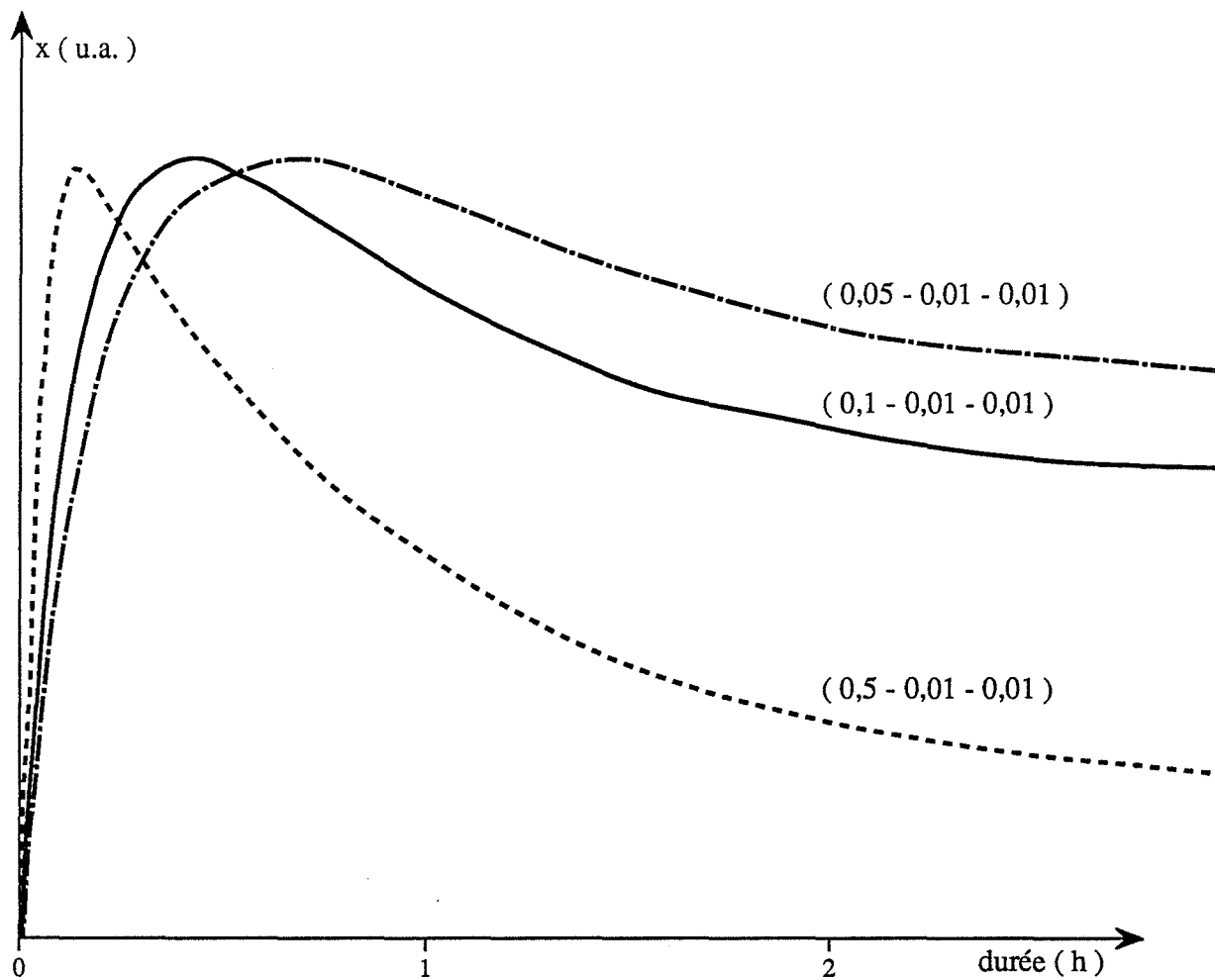
$\lambda_1 = \frac{-c_1 r_2 - k_1}{r_2 - r_1}$	$\mu_1 = \frac{k_1 + c_1 r_1}{r_2 - r_1}$
$\lambda_2 = \frac{-c_2 r_2}{r_2 - r_1}$	$\mu_2 = \frac{r_1 c_2}{r_2 - r_1}$

Nous avons alors défini les concentrations des espèces adsorbées x et y en fonction des constantes de vitesse k_i à tout instant t.

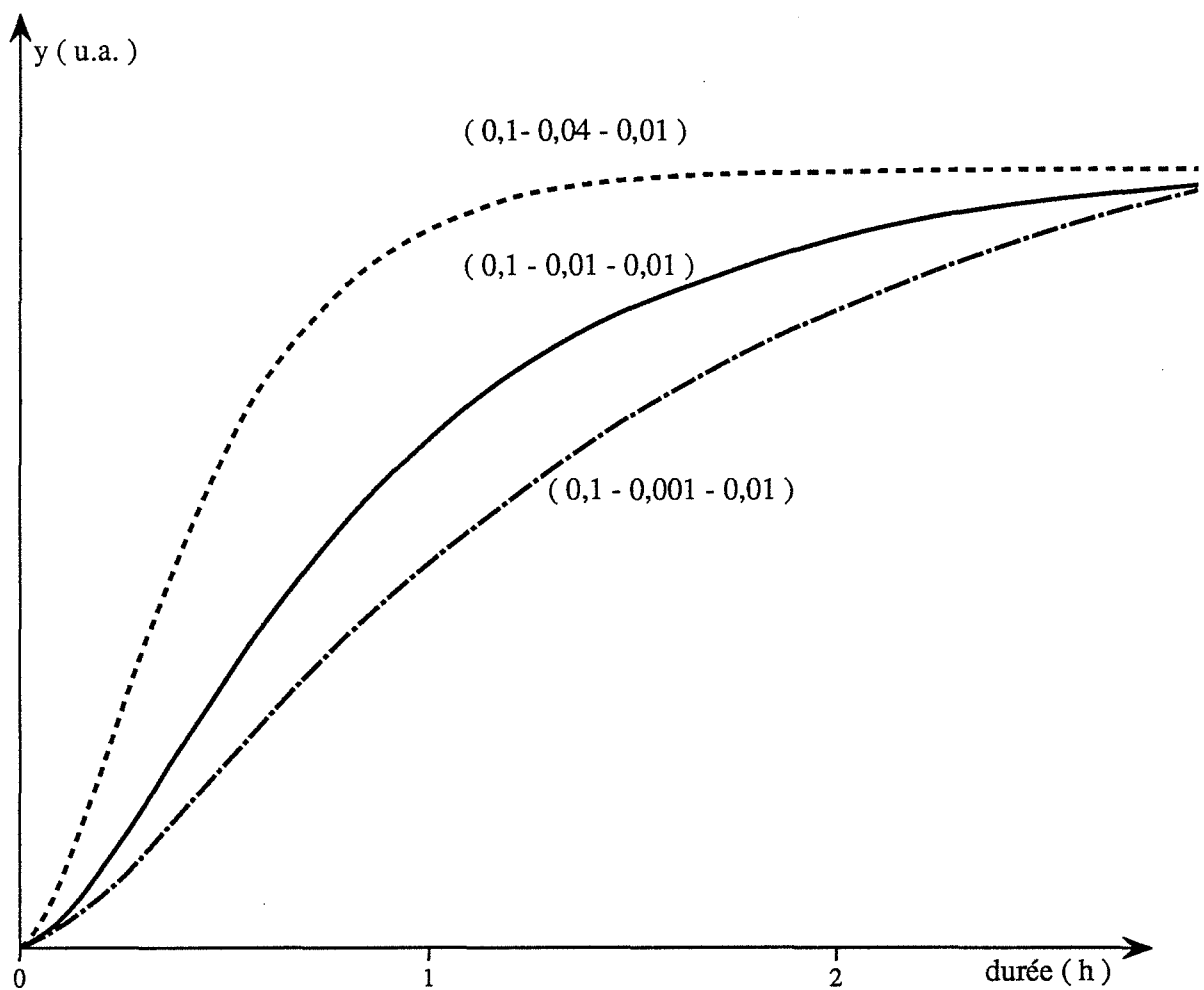
$$x = \frac{1}{r_2 - r_1} \left[(-c_2 r_2 - k_1) \exp(r_1 t) + (k_1 + c_1 r_1) \exp(r_2 t) \right] + c_1$$

$$y = \frac{1}{r_2 - r_1} \left[(-c_2 r_2) \exp(r_1 t) + (r_1 c_2) \exp(r_2 t) \right] + c_2$$

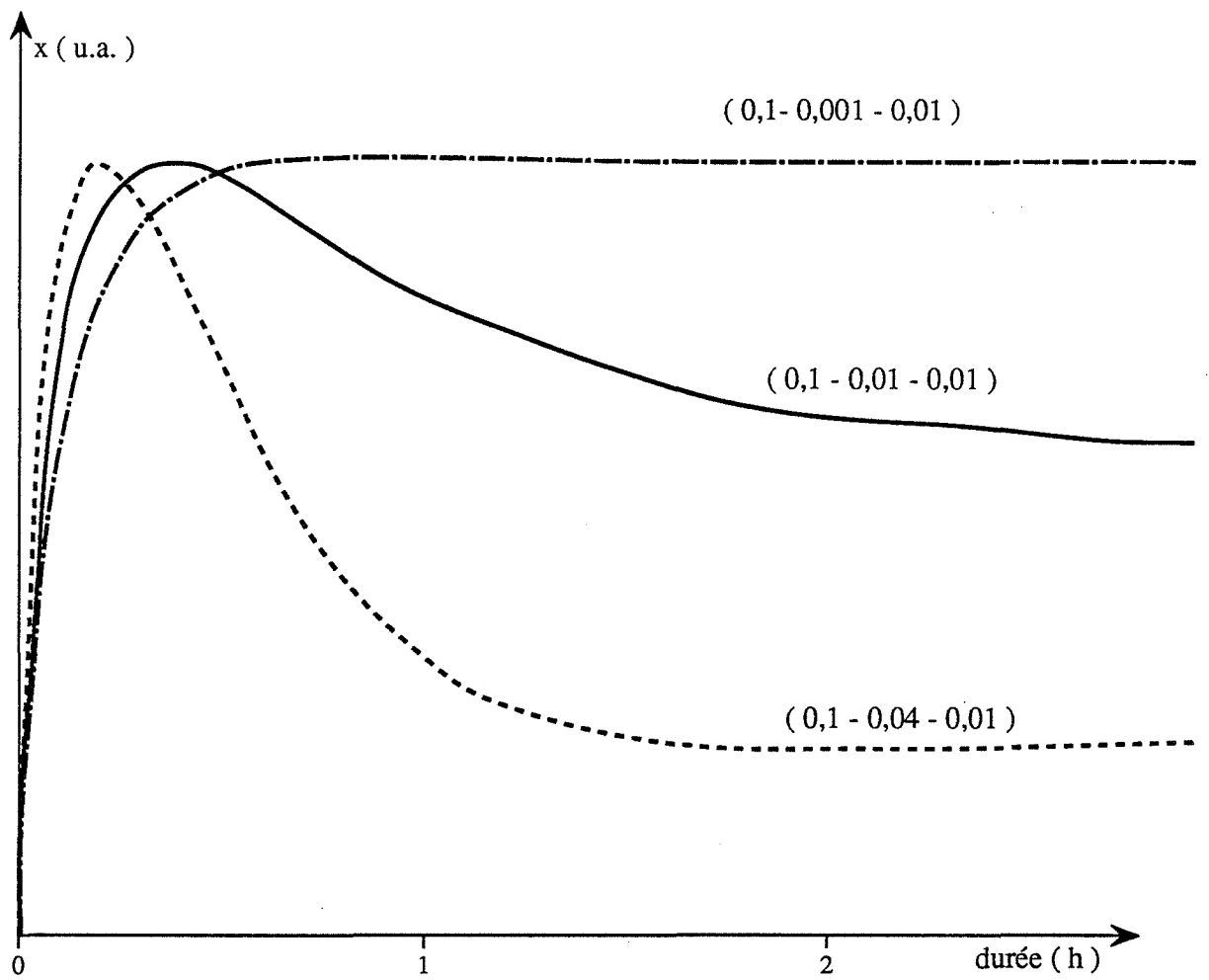
où r_1 , r_2 , c_1 , c_2 sont uniquement exprimés en fonction de k_1 , k_2 , k_3 .



Courbes obtenues par simulation mathématique pour différentes valeurs de (k_1, k_2, k_3) .



Courbes obtenues par simulation mathématique pour différentes valeurs de (k_1, k_2, k_3) .



Courbes obtenues par simulation mathématique pour différentes valeurs de (k_1, k_2, k_3) .

Nom : Sylvie VINCENT

Titre : **INFLUENCE DU PRETRAITEMENT THERMIQUE SUR LES PROPRIETES ELECTRIQUES DU DIOXYDE D'ETAIN POLYCRISTALLIN. APPLICATION A LA DETECTION DU METHANE.**

Spécialité : Génie des Procédés

Mots clés : Capteurs de gaz
Dioxyde d'étain
Polycristallin
Conductivité électrique
Traitement thermique
Joints de grains
Etats de surface
Méthane

Résumé :

Nous avons étudié l'influence de certains paramètres sur la conductance électrique du dioxyde d'étain polycristallin, propriété utilisée pour la détection des gaz.

Une première partie est consacrée à l'étude de l'influence du traitement thermique sur les caractéristiques morphologiques du matériau (taille des grains, porosité, ...) et sur ses performances électriques en présence de gaz variés (air, méthane, dioxyde de carbone, ...).

Les résultats obtenus montrent l'influence des conditions de préparation du matériau sur ses performances électriques (sélectivité, stabilité...) et toute l'importance du contrôle de ces traitements préalables (mise en forme, traitement thermique...).

Une seconde partie est consacrée à la compréhension des mécanismes physico-chimiques à l'origine des performances électriques. Les résultats expérimentaux obtenus (chromatographie, thermogravimétrie, calorimétrie, conductance électrique), couplés à une modélisation cinétique mathématique des phénomènes nous permettent d'envisager certaines hypothèses préférentiellement à d'autres au sujet des mécanismes qui provoquent les variations de conductance électrique.