Synthèse de capteurs sélectifs destinés à la détection de NH^3 et H^2S pour le contrôle et la gestion de matières organiques en production de bio-énergies

Sahal Saad Ali

▶ **To cite this version:**

Sahal Saad Ali. Synthèse de capteurs sélectifs destinés à la détection de NH^3 et H^2S pour le contrôle et la gestion de matières organiques en production de bio-énergies. Electronique. Université Clermont Auvergne [2017-2020], 2019. Français. NNT : 2019CLFAC096 . tel-02925989

HAL Id: tel-02925989

https://theses.hal.science/tel-02925989

Submitted on 31 Aug 2020

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.

Numéro d'ordre : D.U.XXX

EDSPIC : XXX

UNIVERSITE CLERMONT AUVERGNE

U.F.R. Sciences et Technologies

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES POUR L'INGENIEUR

Thèse

Présenté par

Sahal SAAD ALI

pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Matériaux et composants pour l'électronique

Synthèse de capteurs sélectifs destinés à la détection de NH_3 et H_2S pour le contrôle et la gestion de matières organiques en production de bio-énergies

Soutenue publiquement le 26 Novembre 2019, devant le jury :

Président	Mme Christine VAUTRIN-UL de l'Université d'ORLEANS (Professeur)
Rapporteurs	Mme Fabienne PONCIN-EPAILLARD de l'Université du MANS (DR CNRS)
	M Francis VOCANSON de l'Université de Saint Etienne (Professeur)
Examinateurs	Mme Gwendoline CHRISTOPHE de l'UCA (MCF)
	Mme Isabelle VERRIER de l'Université de Saint Etienne (CR CNRS)
Directeur de thèse	M. Alain PAULY de l'UCA (Professeur)
Co-directeur	M. Pierre BONNET (MCF HDR)
Co-encadrant	M. Amadou NDIAYE (IR CNRS)

A mes parents, Saïda et Saad

A ma tante, Kadra (AUN)

« Ne regrette rien, il faudra toujours continuer à apprendre et à te perfectionner,
et ce n'est pas à l'école que tu pourras le faire. L'école donne des diplômes,
mais c'est dans la vie qu'on se forme. »

Amadou Hampâté Ba

Remerciements

Avant de remercier les personnes avec qui j'ai travaillé durant ces trois années de thèse, je remercie tout particulièrement le LabEX IMobS3 (Laboratoire d'excellence : « Innovative Mobility: Smart and Sustainable Solutions ») qui a financé la thèse ainsi que tous les travaux.

Je voudrais exprimer ma gratitude à Monsieur Alain Pauly Professeur à l'UCA et à Monsieur Marc Dubois Professeur à l'UCA pour la confiance qu'ils m'ont accordée à la fin de mon master 2 pour pouvoir poursuivre le cursus universitaire.

Je poursuivrai en exprimant mes remerciements à mes directeurs de thèse Monsieur Pierre Bonnet Maître de Conférences à l'UCA et Monsieur Alain Pauly, merci pour les discussions scientifiques durant les réunions et merci également de m'avoir aiguillé. Je vous suis reconnaissant messieurs.

Je remercie tout particulièrement mon encadrant à l'institut Pascal Monsieur Amadou Ndiaye Ingénieur de Recherche au CNRS. Je le remercie pour sa patience, pour ses conseils avisés mais surtout pour sa disponibilité et ses encouragements. Sa forte implication dans cette thèse m'a beaucoup enrichi scientifiquement.

Je vais maintenant adresser mes remerciements les plus respectueux à l'ensemble des membres de jury.

Je remercie très sincèrement Madame PONCIN-EPAILLARD, Directrice de Recherche au CNRS à l'Université du MANS et Monsieur Francis VOCANSON, Professeur à l'Université de Saint Etienne pour m'avoir fait l'honneur de juger ce travail en qualité de rapporteurs.

Je tiens à remercier également Madame Christine VAUTRIN-UL, Professeur à l'Université d'ORLEANS, Madame Gwendoline CHRISTOPHE, Maître de Conférences à l'UCA et Madame Isabelle VERRIER, Chargée de Recherche à l'Université de Saint Etienne pour leur participation au jury de cette thèse.

Je remercie aussi tous les permanents avec qui j'ai eu des discussions scientifiques ou courtoises durant ces trois années, je pense notamment du côté de l'ICCF à Madame Katia Guérin Araujo Da Silva et Monsieur Nicolas Batisse tous les deux Maîtres de Conférences à l'UCA. Et du côté de l'institut Pascal à Monsieur Jérôme Brunet et à Madame Christelle Varenne Maîtres de Conférences.

J'exprime ma reconnaissance à l'ensemble des personnes avec qui j'ai travaillé durant ces années. Je pense notamment à madame Elodie Petit Ingénieur au CNRS, je la remercie pour son aide dans la spectroscopie Raman et RMN. Merci à monsieur Rodolphe Thirouard, Technicien universitaire pour la Diffraction à Rayon X (DRX). Je remercie également monsieur Guillaume Monier Ingénieur d'étude à l'UCA pour les analyses XPS. J'aimerais aussi remercier madame Christelle Blavignac et madame Anne Marie Gélinaud pour leur aide technique dans les microscopies électroniques à transmission et à balayage.

Une pensée particulière à mes collègues à l'Institut Pascal et à l'ICCF, qu'ils soient stagiaires thésards ou post-doc, je leur exprime ma sympathie.

Enfin, mes derniers remerciements s'adresseront à mes amis, compatriotes et frères djiboutiens à Clermont-Ferrand qui m'ont accompagné durant cette aventure. Je les remercie pour leur soutien moral.

Table des matières

Introduction générale……10

1ère PARTIE : Cadre de l'étude……17

Chapitre I : Les capteurs chimiques……22

I-1 Généralités……23

I-2 Structure d'un capteur chimique……23

I-3 Spécifications métrologiques……25

Chapitre II : Problématique……30

II-1 Les gaz toxiques dans la production de bioénergies……31

II-2 Impacts des gaz NH_3 et H_2S sur la santé et l'environnement……35

II-2-1 L'ammoniac (NH_3)……37

II-2-2 Le sulfure d'hydrogène (H_2S)……39

Chapitre III : Systèmes destinés à la métrologie sélective de NH_3 et H_2S…..43

III-1 Métrologie de l'ammoniac et de l'hydrogène sulfureux dans l'air : état de l'art……44

III-1-1 Méthodes indirectes pour la métrologie de l'ammoniac……44

III-1-2 Méthodes indirectes pour la métrologie de l'hydrogène sulfureux.45

III-1-3 Mesures directes de l'ammoniac gazeux et de l'hydrogène sulfureux au moyen de structures capteurs……45

III-2 Etablissement du cahier des charges……..53

Chapitre IV : Propriétés électroniques et synthèse des matériaux sensibles……58

IV-1 Capteurs à base d'oxyde métalliques……..59

IV-1-1 Semi-conductivité des oxydes métalliques……..59

IV-1-2 Principes de sensibilité……..62

IV-1-3 Intérêt pour une utilisation du pentoxyde de Vanadium……68

IV-2 Les polymères conducteurs……70

IV-2-1 Les polymères conducteurs conjugués ……..70

IV-2-2 Dopage et mode de conduction des polymères conducteurs……72

IV-2-3 Cas de la polyaniline (PANI)……..76

IV-3 Elaboration des matériaux sensibles……79

IV-3-1 Choix du matériau de la phase conductrice……80

IV-3-1-1 Les nanotubes de carbone comme matrice conductrice..80

IV-3-1-2 Le graphène comme matrice conductrice……81

IV-3-2 Elaboration des nanocomposites PANI-CNT ……..83

IV-3-3 Elaboration des nanocomposites V_2O_5-rGO ……84

Référence bibliographiques de la partie I :……87

2è PARTIE : Méthodologie d'élaboration d'un capteur……95

Chapitre V : Techniques expérimentales……101

V-1 La spectroscopie Raman…… 102

V-2 La diffraction des rayons X (DRX)……103

V-3 La spectroscopie d'absorption ……105

V-3-1 La spectroscopie d'absorption UV-visible……105

V-3-2 La spectroscopie d'absorption Infrarouge……106

V-4 Spectroscopie Photoélectronique à Rayonnement X (XPS)……107

V-5 Caractérisation morphologique par microscope électronique……108

V-5-1 Microscopie électronique à balayage (MEB)……108

V-5-2 Microscopie électronique à transmission (MET)……109

V-6 Caractérisation électrique courant-tension I-V ……110

Chapitre VI : Synthèse et caractérisation de nanohybrides et composites à base de polyaniline……113

VI-1 Elaboration et caractérisation des matériaux précurseurs……115

VI-1-1 Synthèse et caractérisation de la polyaniline……115

VI-1-1-1 Synthèse de la polyaniline……115

VI-1-1-2 Caractérisation de la polyaniline……117

VI-1-1-2-1 Caractérisation de la polyaniline par Spectroscopie Raman……117

VI-1-1-2-2 Caractérisation de la polyaniline par Spectroscopie d'absorption UV-visible……118

VI-1-1-2-3 Caractérisation de la PANI par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)……119

VI-1-1-2-4 Caractérisation électrique (I-V) de la PANI……120

VI-1-2 Synthèse et caractérisation des MWCNTs par fonctionnalisation covalente via la méthode acide……121

VI-1-2-1 Synthèse des MWCNTs oxydés (MWCNTs-Ox)……121

VI-1-2-2 Caractérisation physico-chimique des MWCNTs oxydés.....123

VI-1-2-2-1 Caractérisation des MWCNTs-Ox par spectroscopie Raman.....123

VI-1-2-2-2 Caractérisation des MWCNTs-Ox par spectroscopie d'adsorption UV-visible.....124

VI-1-2-2-3 Caractérisation des MWCNTs-Ox par Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....125

VI-1-2-2-1 Caractérisation électrique (I-V) des MWCNTs-Ox.....126

VI-2 Synthèse *in-situ* et caractérisation de nanohybrides PANI-f-MWCNTs.....127

VI-2-1 Protocole expérimental de la synthèse in-situ.....127

VI-2-2 Caractérisation du nanohybride PANI-f-MWCNTs.....128

VI-2-2-1 Etude par spectroscopie d'absorption UV-visible.....128

VI-2-2-2 Caractérisation par spectroscopie Photoélectronique à Rayonnement X (XPS).....130

VI-2-2-3 Caractérisations morphologiques par MEB.....132

VI-2-2-4 Caractérisation électrique (I-V).....133

VI-3 Elaboration des composites à matrice polymères (PANI-MWCNT /PMMA/PS).....134

VI-3-1 Protocole expérimental de la synthèse des précurseurs (PMMA et PS).....134

VI-3-2 Préparation des composites à matrice polymères.....135

VI-3-3 Caractérisation du composite PANI-MWCNT/PMMA/PS.....137

VI-3-3-1 Caractérisation du composite par InfraRouge.....137

VI-3-3-2 Caractérisation du composite par MEB.....139

VI-3-3-3 Caractérisation électrique I-V des composites ……..141

VI-4 Réalisation des capteurs résistifs à base de nanohybrides (PANI-f-MWCNT) et de composite (PANI-MWCNT/PMMA/PS)……..142

VI-4-1 Type de support utilisé et géométrie……142

VI-4-2 Méthode et procédure de dépôt de la couche sensible……143

VI-5 Bilan……144

Chapitre VII : Elaboration et caractérisation d'oxyde de vanadium (V_2O_5) nanostructuré avec ou sans support d'oxyde de graphène réduit (rGO)…..147

VII-1 Protocole de réduction de l'oxyde de graphène par voie chimique……148

VII-2 Elaboration et caractérisation des V_2O_5 nanostructurés avec et sans support de germination……149

VII-2-1 Synthèse de V_2O_5 avec rGO par voie solvothermale……149

VII-2-2 Caractérisation structurales et morphologiques des V_2O_5 nanostructurés en présence du support rGO……151

VII-2-2-1 Analyse de la structure par DRX……151

VII-2-2-2 Etude par spectroscopie Raman……153

VII-2-2-3 Caractérisation de la surface par XPS ……154

VII-2-2-4 Caractérisation morphologiques par MET……157

VII-2-2-5 Caractérisation électrique (I-V)……160

VII-3 Synthèse et caractérisation de nanoparticules de V_2O_5 sans support de germination……161

VII-3-1 Synthèse de V_2O_5 nanostructuré par voie solvothermale ……162

VII-3-2 Caractérisation physico-chimique de V_2O_5 nanostructurés……162

VII-3-2-1 Analyse de la structure par DRX……163

VII-3-2-2 Etude par spectroscopie Raman……165

VII-3-2-3 Caractérisation de la surface par XPS……167

VII-3-2-4 Caractérisation morphologiques par MET……168

VII-3-2-5 Caractérisation électrique (I-V)……170

VII-4 Bilan……172

Références bibliographiques de la partie II……175

3è PARTIE : Evaluation des performances des capteurs de gaz : Application à la détection aux gaz NH_3 et H_2S……183

Chapitre VIII : Détection de l'ammoniac (NH_3)……189

VIII-1 Protocole de mesure……190

VIII-1-1 Protocole de mesure pour tester les capteurs……190

VIII-1-2 Description de la chambre d'exposition……191

VIII-2 Sensibilité des matériaux précurseurs et celle du nanohybride (PANI-f-MWCNT) pour la détection du NH_3……193

VIII-2-1 Réponses des capteurs à l'exposition au NH_3……193

VIII-2-2 Interprétations des résultats……196

VIII-3 Performances capteur du nanohybride (PANI-f-MWCNT) et du composite polymère (PANI-MWCNT/PS/PMMA)……203

VIII-3-1 Réponses des capteurs à l'exposition au NH_3……203

VIII-3-1-1 Réponses du capteur composite polymère à l'ammoniac

VIII-3-1-2 Comparaison des réponses entre le composite polymère et le nanohybride à l'ammoniac……205

VIII-3-2 Interprétations des résultats obtenus……206

VIII-4 Etude de la sensibilité du composite polymère vis-à-vis du NH_3 dans un milieu humide……207

VIII-4-1 Réponses du capteur à l'exposition au NH_3……207

VIII-4-2 Interprétations des résultats……208

VIII-5 Performances capteur du composite polymère vis-à-vis des basses concentrations en NH_3: stabilité, sélectivité du capteur aux gaz interférents dans la méthanisation……210

VIII-6 Bilan……213

Chapitre IX : Détection du sulfure d'hydrogène (H_2S)……215

IX-1 Comparaison des performances de détection des capteurs au gaz H_2S....216

IX-1-1 Réponses des capteurs et discussions des performances des matériaux précurseurs……216

IX-1-2 Réponses des capteurs et discussions des résultats de détections des différents nanocomposites……219

IX-2 Comparaison des réponses des nanocomposites et des nanoparticules de V_2O_5……222

IX-2-1 Résultats de test au gaz des nanocomposites et des nanoparticules V_2O_5 en fonction de la température……222

IX-2-2 Etude comparative des sensibilités des capteurs en fonction de la température de test……224

IX-3 Etude de la sensibilité du capteur à base nanoparticules de V_2O_5 dans un milieu humide……227

IX-4 Etude de la sélectivité du capteur H_2S aux différents gaz interférents dans la méthanisation……228

IX-5 Bilan……229

Références bibliographique de la partie III……231

Conclusions générale et perspectives……234

Introduction générale

A l'ère du bio, des énergies vertes et des mouvements contre la pollution de l'environnement, les préoccupations pour la protection de la nature sont à l'ordre du jour. Ainsi, le développement de capteurs de gaz pour la détection des substances chimiques (gaz toxiques, …) dans l'atmosphère, et dans les environnements industriels représentent un important axe de recherche pour des raisons d'hygiène & sécurité.

Par ailleurs, les capteurs de gaz sont majoritairement présents dans de nombreux domaines d'applications. Parmi eux, nous pouvons citer les applications dans les milieux :

- **Domaines industriels** : besoin de sécuriser contre les fuites des gaz toxiques ou utilisation contre les incendies.
- **Milieux domestiques** : détection de fuite de monoxyde de carbone (CO) et méthane (CH_4) (chaudière à gaz), de butane (bouteille de gaz), de fumées, etc.
- **Automobile** : protéger l'habitacle contre les gaz extérieurs nuisibles, détection dans les pots catalytiques, capteurs de fuite pour les batteries à hydrogène…
- **Militaire** : détection de gaz explosifs et d'armes chimiques (sarin)…
- **Environnemental** : détection du niveau de pollution dans des lieux publics à fortes fréquentations…

Dans cette liste non exhaustive, on voit bien que l'utilisation de capteurs dans des milieux industriels ou domestiques revêt une grande importance pour la population (sécurité, contrôle, analyse, confort, …). Cela démontre le réel besoin pour le développement d'une technologie fiable en matière de détection.

Dans le cadre de cette thèse intitulée « Synthèse de capteurs sélectifs destinés à la détection de NH_3 et H_2S pour le contrôle et la gestion de matières organiques en production de bio-énergies », nous nous sommes intéressés aux gaz toxiques présents dans les usines de méthanisation. En effet, lors de la production du biogaz, des gaz toxiques se forment à des concentrations plus ou moins élevées. Ainsi, ces gaz peuvent non seulement affecter l'efficacité de la production de bioenergie mais aussi s'averer dangeureux pour les employés dans ces structures. Parmi ces gaz toxiques, les deux plus fréquents sont l'ammoniac (NH_3) et le sulfure d'hydrogène (H_2S). Ce sont deux gaz qui, à des concentrations élevées, ont des effets létaux, peuvent être rapidement dangereux pour la santé pour les faibles concentrations. Ainsi, en France, des valeurs limites

d'exposition à court (VLCT) et moyen termes (VME) ont été imposées pour les personnes en contact avec ces deux gaz. Pour l'ammoniac, ces valeurs sont de 10 ppm (VME) et 20 ppm (VLCT) et, pour le cas du sulfure d'hydrogène, 5 ppm (VME) et 10 ppm (VLCT).

L'objectif principal de cette thèse consiste à mettre au point des capteurs sélectifs à ces deux gaz, nous avons réparti le travail en deux blocs afin de proposer et d'étudier les performances de détections pour chaque gaz cible. Pour ce faire, nous avons utilisé deux types de matériaux sensibles pour capteurs chimiques :

- La polyaniline (PANI) qui est un semi-conducteur organique très sensible à NH_3. Nous allons ainsi d'une part exacerber sa performance de détection de NH_3 en l'associant à une matrice nanocarbonée et, d'autre part, améliorer sa stabilité en l'incorporant dans une matrice polymère.
- L'oxyde de vanadium (V_2O_5) est un oxyde métallique très peu connu dans le domaine des capteurs de gaz. Cependant, l'étude bibliographique, révèle que quelques équipes ont étudié la sensibilité de ce matériau aux composés sulfurés tels que le H_2S. Nous souhaitons augmenter son potentiel de détection en le nanostructurant.

Dans ce projet, nous nous sommes également focalisés sur l'effet de l'humidité relative du milieu sur la sensibilité des capteurs. Les usines de méthanisation traitent en effet un milieu humide. Nous allons également étudier les différents types de gaz interférents qu'on peut trouver dans ce type d'usine afin d'étudier la sélectivité des capteurs préparés vis-à-vis de ces gaz cibles.

Ce travail de thèse a été mené dans le cadre du Défi 3 du Laboratoire d'Excellence Mobilité Innovante (LabEx IMobS3) qui porte sur les « procédés de production d'énergie pour la mobilité » et a été effectué à l'Institut Pascal (IP) à Clermont-Ferrand en étroite collaboration avec l'Institut de Chimie de Clermont Ferrand (ICCF).

Ce manuscrit est divisé en trois parties et chacune est subdivisée en plusieurs chapitres.

Les chapitres de la première partie sont consacrés à l'état de l'art des capteurs chimiques et à la présentation de la problématique de la thèse. Après un bref rappel sur

les capteurs et l'exposé du contexte de l'étude, nous verrons le cahier de charges que nous nous sommes fixé et enfin nous expliciterons les méthodes de synthèse des matériaux sensibles et leurs propriétés électroniques.

Les chapitres de la deuxième partie concernent la partie expérimentale. Après un bref rappel des techniques des caractérisation, nous verrons les méthodes de synthèse adoptées pour chaque matériau (PANI et V_2O_5) et les caractérisations physico-chimiques de ces matériaux.

Enfin, les chapitres de la dernière partie seront essentiellement dédiés à l'évaluation des performances des matériaux sensibles pour la détection des gaz NH_3 et H_2S. Dans cette partie, nous montrerons que les structures sensibles mises en jeu rendent possible leur implantation dans le milieu humide que constitue le bioréacteur.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale qui résumera les principaux résultats de ce travail ainsi que des perspectives qui indiqueront les voies sur lesquelles peuvent déboucher ces travaux.

1ère PARTIE : Cadre de l'étude

Partie 1 :

Chapitre I : Les capteurs chimiques

I-1 Généralités

I-2 Structure d'un capteur chimique

I-3 Spécifications métrologiques

Chapitre II : Problématique

II-1 Les gaz toxiques dans la production de bioénergies

II-2 Impacts des gaz NH_3 et H_2S sur la santé et l'environnement

II-2-1 L'ammoniac (NH_3)

II-2-2 Le sulfure d'hydrogène (H_2S)

Chapitre III : Systèmes destinés à la métrologie sélective de NH_3 et H_2S.

III-1 Métrologie de l'ammoniac et de l'hydrogène sulfureux dans l'air : état de l'art.

III-1-1 Méthodes indirectes pour la métrologie de l'ammoniac

III-1-2 Méthodes indirectes pour la métrologie de l'hydrogène sulfureux

III-1-3 Mesures directes de l'ammoniac gazeux et de l'hydrogène sulfureux au moyen de structures capteurs

III-2 Etablissement du cahier des charges

Chapitre IV : Propriétés électroniques et synthèse des matériaux sensibles

Introduction

IV-1 Capteurs à base d'oxyde métalliques

IV-1-1 Semi-conductivité des oxydes métalliques

IV-1-2 Principes de sensibilité

IV-1-3 Intérêt pour une utilisation du pentoxyde de Vanadium

IV-2 Les polymères conducteurs

IV-2-1 Les polymères conducteurs conjugués

IV-2-2 Dopage et mode de conduction des polymères conducteurs

IV-2-3 Cas de la polyaniline (PANI)

IV-3 Elaboration des matériaux sensibles

IV-3-1 Choix du matériau de la phase conductrice

IV-3-1-1 Les nanotubes de carbone comme matrice conductrice

IV-3-1-2 Le graphène comme matrice conductrice

IV-3-2 Elaboration des nanocomposites PANI-CNT

IV-3-3 Elaboration des nanocomposites V_2O_5-rGO

Référence bibliographiques de la partie I :

Dans cette partie, nous allons formuler le cadre de notre étude, avec en premier lieu une présentation générale des capteurs. Puis, nous exposerons la problématique scientifique du sujet de thèse structurée autour du suivi en temps réel de la production des composés gazeux ammoniac (NH_3) et hydrogène sulfuré (H_2S) au sein des méthaniseurs destinés à la production de biogaz. Nous présenterons ensuite les produits commerciaux disponibles pour parvenir à la métrologie de ces espèces et nous pourrons alors montrer l'absence de systèmes commerciaux pertinents pour notre application. Nous exposerons alors les stratégies de recherche que nous avons suivies afin de parvenir à la mise en œuvre d'un système métrologique innovant répondant à notre cahier des charges.

Chapitre I : Les capteurs chimiques

Chapitre II : Problématique

Chapitre III : Systèmes destinés à la métrologie sélective de NH_3 et H_2S

Chapitre IV : Propriétés électroniques et synthèse des matériaux sensibles

Chapitre I :

Les capteurs chimiques

I-1 Généralités

Intégrés dans de nombreux objets du quotidien, les capteurs occupent une place prépondérante dans le secteur de l'électronique. La dynamique de développement d'appareils intelligents et d'objets connectés contribue fortement à soutenir le marché des capteurs. Ils sont devenus indispensables pour quantifier les phénomènes physiques, chimiques ou biologiques d'un milieu ou d'un procédé. Ils sont omniprésents dans l'aéronautique, l'automobile, la domotique, le génie des procédés, l'agroalimentaire, la sécurité, le domaine médical et bien d'autres secteurs d'activités. Les capteurs de gaz, composante de la famille des capteurs chimiques, n'échappent pas à cette réalité. Leur développement profite des réglementations de plus en plus draconiennes sur les émissions, du besoin de quantifier des effluents gazeux nocifs à très basses concentrations, … .

I-2 Structure d'un capteur chimique

Un capteur chimique est un dispositif qui permet la traduction directe de la concentration d'une espèce chimique (le ″mesurande″) en un signal transmissible, usuellement électrique ou optique. Le capteur est destiné au suivi ″en temps réel″ d'une espèce chimique dans un milieu gazeux ou liquide. Il est constitué d'une partie assurant la reconnaissance chimique couplée à un système de transduction. Le principe de détection est basé sur l'interaction entre le ″corps d'épreuve″ du capteur et l'espèce cible qui donne lieu à un échange électronique ou ionique. Au-delà d'un rôle de discrimination, un capteur doit donc être capable de donner une information quantitative, ce qui le distingue du détecteur qui indique la présence d'une espèce spécifique en excès par rapport à une valeur seuil et délivre par une information ″tout ou rien″. Le schéma synoptique général d'un capteur de gaz est donné sur la **Figure 1.1**.

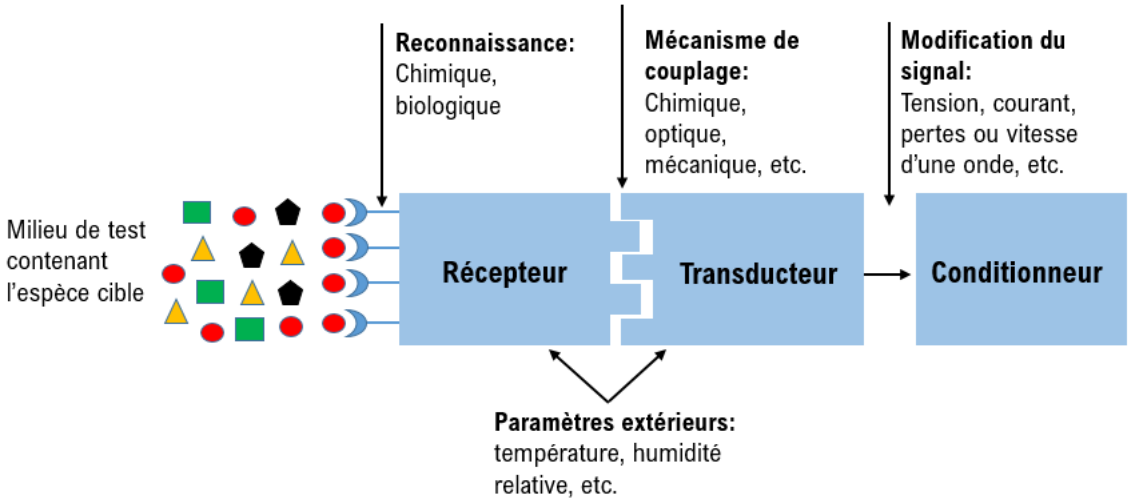


Figure 1.1 : Schéma simplifié d'un microcapteur de gaz chimique

Le "corps d'épreuve" ou le récepteur est au contact avec le milieu environnemental. C'est le lieu des interactions des composés gazeux avec le capteur. La sensibilité du capteur vis-à-vis de l'espèce gazeuse "cible" est associée à l'amplitude de la modulation de la propriété physico-chimique mise en jeu dans la détection. Le choix du matériau sensible est donc un premier élément déterminant qui doit être réalisé sur la base des propriétés intrinsèques du gaz cible. Pour bénéficier d'une grande sensibilité, il conviendra de mettre en œuvre un matériau dont une propriété sera fortement influencée par le gaz cible. Toutefois, afin d'accéder à une détection sélective, la nature des gaz interférents et les conditions météorologiques du milieu dans lequel doit s'effectuer la mesure doivent être prises en considération.

Le transducteur convertit les modulations de la propriété du matériau sensible influencé par le gaz cible en un signal électrique. Le choix du transducteur sera donc guidé par la nature des mécanismes réactionnels existant entre le gaz cible et le matériau sensible. Une classification des capteurs de gaz existe également selon le mode de transduction mis en jeu : capteurs calorimétriques, conductimétriques, piezo-électriques à ondes acoustiques de volume ou de surface, optiques, … .

I-3 Spécifications métrologiques

Le Bureau International des Poids et Mesures (BIPM) propose un dictionnaire terminologique international sur les concepts fondamentaux [1]. Il est alors possible de donner les principales caractéristiques métrologiques des capteurs de gaz dédiés à la métrologie de la qualité de l'air :

- Sensibilité : quotient de la variation du signal de sortie par la variation correspondante de la valeur du mesurande. En dehors du cas où le capteur présente une caractéristique linéaire, la valeur déduite de la sensibilité dépend en général de la gamme de concentration du mesurande.

- Résolution : plus petit incrément de concentration qui puisse être mesuré par le capteur. Comme la sensibilité, la résolution dépend le plus souvent de la gamme de concentrations du mesurande. Cette donnée ne doit pas être confondue avec le seuil de détection.

- Seuil de détection : plus grande variation du mesurande qui ne produit aucune variation appréciable sur la réponse du capteur. Le seuil de détection correspond à la résolution à l'origine et est fonction de l'intensité du bruit de fond.

- Précision : La précision d'un capteur correspond à celle du signal de sortie, évaluée par l'écart relatif maximum entre la valeur mesurée et la valeur réelle supposée, cette dernière n'étant jamais connue avec une certitude absolue.

- Temps de réponse et de recouvrement : le temps de réponse d'un capteur caractérise la durée entre l'instant où le mesurande subit un changement brusque et l'instant où le signal de sortie se maintient entre deux limites spécifiées autour de sa valeur finale en régime établi. On retient classiquement le temps nécessaire pour obtenir 90 % de l'amplitude maximale du signal de sortie en réponse à la variation de concentration du gaz cible. Le temps de recouvrement, également défini pour que le signal du capteur effectue 90 % de son parcours lorsque la

concentration en gaz revient à son niveau originel. La **Figure 1.2** illustre ces données.

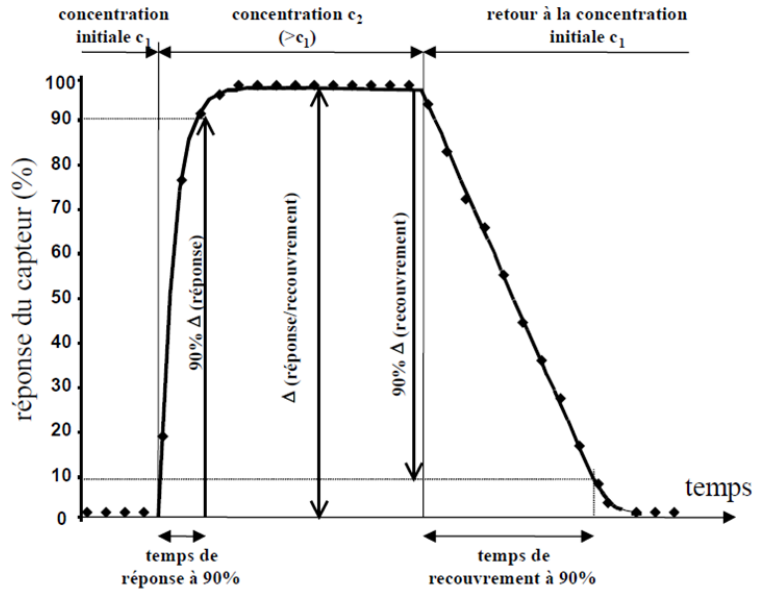


Figure 1.2 : Réponse temporelle normalisée d'un capteur chimique à un échelon de concentration [2]***.***

Plusieurs paramètres qualifient le capteur.

- Stabilité : propriété que présente le capteur à préserver ses caractéristiques métrologiques au cours du temps. La stabilité d'un capteur chimique est liée en très grande partie à la robustesse du matériau sensible vis-à-vis de l'espèce chimique avec laquelle il est en contact.

- Sélectivité : un capteur chimique n'est supposé répondre qu'à l'espèce cible recherchée. Dès lors que la valeur du signal de sortie est modifiée par une autre espèce également présente, cette dernière est qualifiée d' « interférente ». Contrairement aux capteurs d'ions en solution, où la spécificité des mécanismes d'interaction entre le matériau sensible et l'espèce cible induit une sélectivité intrinsèque, aucune définition n'existe dans le cas des capteurs de gaz. Dans ce dernier cas, la "reconnaissance" du gaz cible est plutôt basé sur ses propriétés physico-chimiques (oxydo-réduction, polarisation induite ou permanente par la présence de moments dipolaires induits ou permanents, …). Il n'est pas connu à ce jour une réaction avec le matériau sensible qui induirait une détection spécifique.

On parle alors plutôt de ″sélectivité partielle″ dans le cas de figure où le gaz cible présente une sensibilité plus élevée que les autres espèces présentes vis-à-vis du matériau sensible. Certains capteurs peuvent toutefois être conditionnés par prétraitement afin d'exacerber une sensibilité accrue à l'égard d'un gaz au moyen de catalyseurs métalliques répartis sur la membrane sensible [3]–[6]. Dans certains cas de figure, il est également possible d'éliminer les espèces interférentes qui présentent une importante sensibilité en regard du matériau sensible par l'emploi de filtres chimiques installé en amont du capteur. Il est toutefois nécessaire que le filtre n'ait qu'un effet très limité sur la quantité d'espèces cibles afin de na pas atténuer la détection [7], [8].

- Fiabilité : La fiabilité est parfaitement quantifiée dans le cas des composants électroniques classiques mais elle reste le plus souvent qualitative pour les capteurs chimiques, une raison étant liée au nombre restreint de résultats disponibles dans ce dernier cas. La reproductibilité de fabrication constitue le premier paramètre de fiabilité, qui dépend de la technologie utilisée. Il est clair que les technologies dérivées du micro-usinage du silicium apportent à l'heure actuelle un degré de reproductibilité supérieur à la plupart des autres. Les autres paramètres intervenant dans la fiabilité sont propres au principe de fonctionnement et aux conditions d'utilisation du capteur. Il s'agira essentiellement de la caractéristique univoque du signal de sortie avec la concentration, qui exclut toute dérive du signal capteur. On parlera alors de stabilité du capteur, facteur mis sur le même plan que la sensibilité et la sélectivité dans les critères de définition d'un ″bon″ capteur (critère des ″3S″).

Chapitre II : Problématique

Le contexte de notre étude est associé à la détection des deux espèces gazeuses ammoniac (NH_3) et le sulfure d'hydrogène (H_2S) potentiellement présentes au sein de bio-réacteurs destinés à produire de l'énergie. Ces deux composés cibles se rencontrent également dans de nombreux autres champs d'applications impliquant une dégradation de matières organiques ou dans des procédés utilisant de l'ammoniac. Comme exemple de ce dernier cas de figure, on citera l'emploi de l'ammoniac en tant que gaz réfrigérant.

II-1 Les gaz toxiques dans la production en bioénergies

Les bioénergies représentent l'ensemble des formes d'énergies impactées par la biomasse. Un cas de figure est la conversion photosynthétique, qui dérive de la conversion de l'énergie solaire par des processus biologiques.

La production de ces bioénergies est valorisée principalement à travers trois usages qui sont : la production de chaleur, la production de biocarburants et la production d'électricité. Donc, cela montre que la biomasse vise également les mêmes applications que les énergies fossiles (charbon, pétrole,…) à savoir : la combustion directe qui produit de la chaleur, la production de force motrice pour les transports, la production d'électricité et les matières premières pour la chimie [9].

Ces bioénergies sont issues des déchets organiques domestiques et industriels mais aussi des cultures dédiées (betteraves sucrières etc). Ces matières organiques sont exploitées soit par combustion pour générer de l'énergie thermique/électrique soit par méthanisation pour être transformer et obtenir du biogaz. Néanmoins, il est à souligner que dans certains milieux, le terme « bioénergie » désigne l'ensemble des énergies renouvelables, considérées comme des énergies dynamiques, par opposition aux énergies fossiles.

La méthanisation ou la production de biogaz, est, comme son nom le suggère, un processus biologique. Il est produit naturellement dans les processus de fermentation dans les marais, lits des rivières et des lacs mais également pendant le processus digestif de l'estomac des ruminants (vaches, moutons, chèvres). Cette méthanisation est appelée

aussi digestion anaérobie quand le processus biologique est basé sur la dégradation de la matière organique par des micro-organismes en absence d'oxygène.

Cette décomposition de la matière forme un mélange gazeux appelé biogaz. A la fin du processus, cette dégradation aboutit, d'une part, à la production d'un produit liquide ou solide composé de matières organiques non-dégradées et des minéraux et, d'autre part, à un mélange gazeux qui comprend essentiellement du méthane (CH_4) 50 à 75% en volume, de dioxyde de carbone (CO_2) 20 à 50% en volume. Ce biogaz contient également de petites quantités d'autres gaz sous-produits telles que : de diazote (N_2) 0 à 2% en volume, du monoxyde de carbone (CO) (<0,6%), du sulfure dihydrogène (H_2S) 0.005 à 2% en volume, de dioxygène (O_2) 0 à 1% en volume et de l'ammoniac (NH_3) à environ 1% en volume. Quelques composés sont aussi présents à l'état de traces comme le benzène et le toluène [10].

La digestion anaérobie implique un processus microbiologique assez complexe, qui peut être décrit en quatre étapes principales (**Figure 2.1**) : l'hydrolyse, l'acidogénèse, l'acétogénèse et la méthanogénèse.

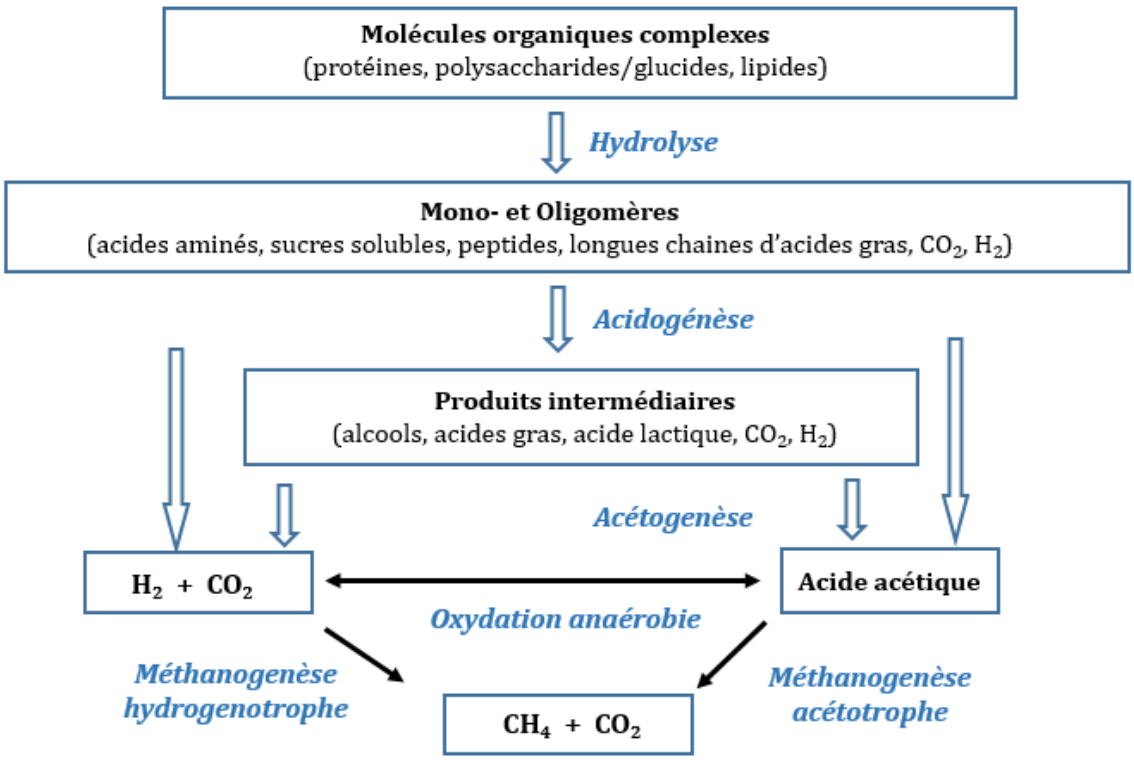


Figure 2.1 : Représentation schématique des étapes de la décomposition de la matière organique en biogaz [11]

L'**hydrolyse**, constitue la première étape de la décomposition de la matière organique. Les molécules organiques complexes de la matière première, sont décomposées en composés organiques plus simple (ex : acides aminés). Cette décomposition est réalisée par des enzymes libérés par les bactéries hydrolytiques qui interviennent à ce stade.

Les produits intermédiaires formés par ce processus sont ensuite décomposés pendant l'**acidogénèse** (phase d'acidification) par des bactéries fermentatives (génératrices d'acides) pour former des acides tels que l'acide lactique, ainsi que du gaz carbonique et de l'hydrogène.

Pendant l'**acétogénèse**, des nombreux produits créés lors de l'acidogénèse sont convertis en précurseurs biogaz (acide acétique, dihydrogène (H_2) et dioxyde de carbone (CO_2)) par des bactéries acétogènes. Les bactéries acétogènes se développent lentement avec un temps de dédoublement minimum de 1,5 à 4 jours.

La dernière phase finale de la digestion anaérobie correspond à l'étape de la **méthanogénèse**. Durant cette phase, les méthanogènes créent du méthane (CH_4) à partir des produits finis de l'acétogénèse ainsi que de certains produits intermédiaires des autres phases.

L'équation suivante résume le processus [12], [13]:

$\mathbf{C_cH_hO_oN_nS_s}$ (matière organique) + y $\mathbf{H_2O}$ ➔ (c-x) $\mathbf{CO_2}$ + x $\mathbf{CH_4}$ + n $\mathbf{NH_3}$ + s $\mathbf{H_2S}$

Hydrates de carbone/glucides : $\mathbf{C_6H_{12}O_6}$ ➔ 3 $\mathbf{CO_2}$ + 3 $\mathbf{CH_4}$

Lipides : $\mathbf{C_{12}H_{24}O_2}$ + 5 $\mathbf{H_2O}$ ➔ 3,5 $\mathbf{CO_2}$ + 8,5 $\mathbf{CH_4}$

Protéines : $\mathbf{C_{13}H_{25}O_7N_3S}$ + 6 $\mathbf{H_2O}$ ➔ 6,5 $\mathbf{CO_2}$ + 6,5 $\mathbf{CH_4}$ + 3 $\mathbf{NH_3}$ + $\mathbf{H_2S}$

Le **Tableau 2.1** fournit la composition typique du biogaz en fonction des principales sources. Ceci est une collecte des différents processus de digestion anaérobie qui a été fait par une équipe danoise [14].

Tableau 2.1 : Composition principale de biogaz selon les différentes sources

Composants	Déchets municipaux	Eaux usées	Déchets agricoles/animaux	Déchets de l'industrie agro-alimentaire	Décharges municipales
CH_4 (vol.-%)	50-60	61 – 65 60 – 75 55 – 77 55 – 65	55 – 58 60 – 75 50 – 70 60 – 70	68 50 – 75	47 – 57 45 – 70 40 – 70 45 – 55
CO_2 (vol.-%)	34 – 38	36 – 38 19 – 33 30 – 45 35 – 45	37 – 38 19 – 33 30 – 50 30 – 40	26	37 – 41 35 – 40 30 – 60 30 – 40
N_2 (vol.-%)	0 – 5	< 2 < 1	< 1 < 1 – 2 < 3	DND	< 1 – 17 < 3 3 – 5 5 – 15
O_2 (vol.-%)	0 – 1	< 1 < 0,5	< 1 < 0,5	DND	< 1 < 0,2 0 – 3
H_2O (vol.-%)	100% (saturé à la température de sortie du bioréacteur)	100% (saturé à la température de sortie du bioréacteur)	100% (saturé à la température de sortie du bioréacteur)	100% (saturé à la température de sortie du bioréacteur)	100% (saturé à la température de sortie du bioréacteur)
H_2 (vol.-%)	DND	DND	DND	DND	0 – 5 0 – 3
CO (vol.-%)	DND	DND	DND	DND	0 – 3
H_2S (ppm)	70 – 650	700 – 2800 150 – 3000 63	2100 – 7000 32 – 169 3 – 1000	280 < 21500	36 – 115 10 – 200 0 – 20000 < 100 15 – 427
Aromatique (mg/m^3)	0 – 200	DND	DND	DND	30 – 1900
NH_3 (ppm)	DND	DND	72 – 144	DND	5
Composés halogénés (mg/m^3)	100 – 800	DND	DND	DND	1 –2900
Benzène (mg/m^3)	DND	0,1 – 0,3	0,7 – 1,3	DND	0,6 – 2,3
Toluène (mg/m^3)	DND	2,8 – 11,8	0,2 – 0,7	DND	1,7 – 5,1
Siloxanes (ppmv)	DND	2 – 15 1,5 – 10,6	< 0,4	DND	0,1 – 3,5 0,7 – 4
Organique non-méthanique (% poids sec)	DND	DND	DND	DND	0 – 0,25
Matière organique volatile (% poids sec)	DND	DND	DND	DND	0 – 0,1

Avec DND : Donnée Non Disponible

Comme nous pouvons observer sur le **Tableau 2.1**, la composition du biogaz et le taux en volume de ces composants varient selon la nature de sources injectées dans le digesteur. Les deux lignes du tableau en orange correspondent aux deux gaz toxiques auxquels nous nous sommes particulièrement intéressés. D'autres composés gazeux ou solides sont aussi produits par certaines sources (par exemple le benzène, le toluène etc. …) mais l'ammoniac (NH_3) et le sulfure d'hydrogène (H_2S) sont deux gaz toxiques très présents en grandes quantités.

Plusieurs paramètres tels que la quantité de matière organique, le taux d'humidité, la température, le pH, etc. influencent la production de biogaz. Mais pour notre étude nous nous intéresserons surtout au taux d'humidité et la température. Il faut savoir aussi que les données sur l'humidité, même si elle a son importance dans la production de méthane [15] sont très rares et donc peu disponibles. La température quant à elle semble dépendre du mode de digestion : mode psychrophile ($T < 15°C$), mode mésophile ($30°C < T < 40 °C$) et mode thermophile ($50°C < T < 65 °C$) [16].

Toutefois, il faut savoir que ces résultats collectés ne sont pas exhaustifs ni totalement représentatifs de la composition du biogaz. Ils constituent quelques exemples pour illustrer nos propos et ainsi montrer que les quantités de biogaz pur produites et les taux de gaz toxiques varient avec la provenance de la matière première (eaux usées, déchets, …).

II-2 Impacts des gaz NH_3 et H_2S sur la santé et l'environnement

Les deux gaz cibles sont particulièrement toxiques et nocifs. Leur présence dans l'environnement peut donner des conséquences fâcheuses non seulement sur la vie humaine mais aussi sur l'environnement. Au-delà d'un certain seuil dans l'air et en fonction des conditions, ils peuvent avoir des effets irréversibles voire létaux (**Tableaux 2.4 et 2.7**). Il est donc de prime importance que les structures capteurs soient associées à un seuil de détection largement inférieur à ces niveaux de toxicité mais soient également

pourvus d'une sensibilité accrue dans une gamme de concentrations la plus large possible en deçà de ces seuils sanitaires. Correspondant à notre cahier des charges, nous noterons également l'importance de travailler d'une part à l'élaboration d'un capteur présentant un temps de réponse le plus faible possible afin de garantir une détection fiable et d'autre part, que les systèmes capteurs ainsi développés puissent fonctionner en milieu humide vue que les processus de production de biogaz ont lieu dans des environnements humides.

Les institutions internationales de santé et d'hygiène reconnaissent le mg/m^3 comme unité de mesure pour la concentration en gaz polluant ou toxiques. Cependant dans la thématique scientifique des capteurs chimiques de gaz, l'unité couramment utilisée reste le ppm ou le ppb. Le **Tableau 2.2** exprime la relation entre les deux unités pour les deux gaz cibles. Mais, dans ce manuscrit nous utiliserons l'unité (ppm ou ppb) pour exprimer la concentration du gaz toxique.

Tableau 2.2 : Tableau de correspondance entre ppm et mg/m³

Polluant	Masse molaire g/mol	Concentration en mg/m^3 équivalent à 1 ppm
Ammoniac (NH_3)	17,031	0,70
Sulfure d'hydrogène (H_2S)	34,1	1,4

Le calcul de conversion s'obtient par l'équation suivante :

$$C_{mg/m3} = \frac{C_{ppm} * M}{24{,}45} * 10^{-6}$$

Avec $C_{mg/m3}$ la concentration en gaz exprimée en mg/m^3

M la masse molaire de la molécule du gaz exprimée en g/mol

C_{ppm} la concentration du gaz exprimée en ppm (NB : si C_{ppm} est exprimée en valeur relative, un coefficient de 10^{-6} doit être appliqué)

et 24,45 le volume molaire d'un gaz à 20°C sous 1 atm.

II-2-1 L'ammoniac (NH_3)

L'ammoniac est un gaz basique, incolore, à odeur piquante (la limite olfactive est de 5 ppm) et il est plus léger que l'air. Il est également corrosif, toxique par inhalation, inflammable et peut être dangereux pour l'environnement [17]. C'est un gaz qui est présent et utilisé dans des nombreux domaines qui sont entre autres la fabrication d'engrais, la chimie du pétrole et des carburants, l'industrie du froid etc. La température de décomposition de l'ammoniac est comprise entre 450 et 550°C.

L'ammoniac est utilisée par l'industrie agricole en tant qu'amendement azoté. Normalement, ce produit est rapidement oxydé par des bactéries du sol (nitrosomonas) au cours des processus de nitrification. Mais dans les zones où les amendements azotés sont excédentaires, particulièrement dans les régions d'élevages intensifs de porcs et de volailles, les sols n'arrivent pas à recycler correctement l'azote ammoniacal qui devient, dès lors, un polluant redoutable des eaux de surface, des nappes phréatiques et des sols. Ces excédents azotés sont aussi à l'origine de divers phénomènes gravissimes comme les marées vertes sur les plages ou les phénomènes d'eutrophisation des réserves d'eau potable.

Pour l'homme, l'ammoniac est un gaz provoquant des irritations sévères voire des brulures au niveau des muqueuses en raison de sa forte solubilité dans l'eau. Ces irritations sévères sont également au niveau oculaire, provoquant ainsi un larmoiement, une hyperhémie conjonctivale, des ulcérations conjonctivales et cornéennes et une iritis. Et, dans le pire des cas, une cataracte ou un glaucome peuvent apparaitre dans les dix jours suivent l'exposition. L'exposition prolongée et répétée à l'ammoniac entraîne une tolérance : l'odeur et les effets irritants du gaz sont perçus à des concentrations plus élevées qu'initialement. En France, des valeurs limites d'exposition en milieu professionnel (VLEP) dans les locaux de travail ont été établies (**Tableau 2.3**) et sont continuellement remises à jour [18]. Il existe en France deux types de valeurs :

- Valeur Limite d'Exposition à court terme (VLCT) : c'est la valeur mesurée sur une durée maximale de 15 minutes. Son respect prévient des risques d'effets toxiques immédiats ou à court terme.

- Valeur Moyenne d'Exposition (VME) : c'est la valeur mesurée ou estimée sur la durée d'un poste de travail (8 heures), elle est destinée à protéger les travailleurs des effets à moyen ou long terme. La VME peut être dépassée sur de courtes périodes, à condition de ne pas dépasser la VLCT.

Tableau 2.3 : Valeurs limites d'exposition professionnelle pour le NH_3 [18]

Substance	Pays	VME (ppm)	VME (mg/m³)	VLCT (ppm)	VLCT (mg/m³)
Ammoniac anhydre	**France**	**10**	**7**	**20**	**14**
Ammoniac anhydre	Union européenne	20	14	50	36
Ammoniac anhydre	États-Unis	25	18	35	27
Ammoniac anhydre	Allemagne	20	14	40	28

Pour ce qui est des expositions ou toxicité aigüe, les seuils des effets létaux (correspondant au décès chez la plupart des individus), irréversibles et réversibles de l'ammoniac sont présentés dans le **Tableau 2.4**. Ce rapport de l'INERIS [19] fournit les seuils de ces trois catégories de toxicité aigüe avec le temps d'exposition du sujet et la concentration à laquelle il a été exposé.

Tableau 2.4 : Récapitulatif des seuils de toxicité aiguë pour le gaz NH_3

Concentration	Temps (minute)					
	1	3	10	20	30	60
Seuil des effets létaux						
• mg/m³	17710	10290	5740	4083	3337	2380
• ppm	25300	14700	8200	5833	4767	3400
Seuil des effets irréversibles						
• mg/m³	1050	700	606	428	350	248
• ppm	1500	1000	866	612	500	354

Seuil des effets réversibles						
• mg/m^3	196	140	105	84	77	56
• ppm	280	200	150	120	110	80

Seuil olfactif : 5-50 ppm

Selon le rapport établi par l'Agence Européenne de l'Environnement, en 2010 780.000 tonnes d'ammoniac ont été émises dans l'atmosphère en France sur 4.294.000 tonnes en Europe [20]. Et la plupart de ces émissions sont issues de l'agriculture et de la sylviculture.

II-2-2 Le sulfure d'hydrogène (H_2S)

Le sulfure d'hydrogène, H_2S, est un gaz incolore à l'odeur nauséabonde caractéristique d'œuf pourri dont le seuil de perception varie fortement selon l'individu. Il est produit par la dégradation des protéines contenant du soufre. Il peut résulter de décomposition bactérienne de la matière organique dans des environnements pauvres en oxygène comme cela se présente dans la méthanisation.

Le sulfure d'hydrogène est naturellement présent dans le pétrole, le gaz naturel, les gaz volcaniques et les sources chaudes. Il peut également provenir de nombreuses activités industrielles, par exemple dans la transformation des produits alimentaires, le traitement des eaux usées, les hauts fourneaux, la papeterie et le raffinage du pétrole. Il est également présent dans le gaz naturel et le pétrole, desquels il est généralement éliminé industriellement avant leur utilisation. Ce gaz peut s'accumuler dans les réseaux d'assainissement et corroder les tuyaux qu'ils soient en béton ou en métal. Il peut faire suffoquer les égoutiers.

L'odeur de l'hydrogène sulfuré gazeux peut être facilement détecté pour les plus faibles concentrations, mais pour des concentrations plus élevées (>100 ppm), son inhalation se traduit par une paralysie des centres nerveux olfactifs et une anesthésie de l'odorat. En outre, le H_2S étant un gaz inflammable, toxique et irritant, la perception

olfactive corrélée aux sensations d'irritations a permis d'évaluer les concentrations d'exposition. Le **Tableau 2.5** représente un récapitulatif de ces effets sur l'homme.

Tableau 2.5 : Récapitulatif des effets du sulfure d'hydrogène sur l'homme (OMS, 1981)

Concentration (ppm)	**Concentration** (mg/m^3)	**Durée d'exposition**	**Effets sur l'homme**
0,0005-0,13	0,0007-0,2	< 1 min	Seuil olfactif
10,5-21	16-32	6 - 7 h	Seuil d'irritation oculaire
50-100	75-150	> 1 h	Irritation des muqueuses oculaires et respiratoires
150-200	225-300	2 - 15 min	Seuil de perte de l'odorat

Enfin, le sulfure d'hydrogène est un gaz asphyxiant dont les effets sont pratiquement identiques à ceux observés pour le cyanure. Il a la possibilité d'agir directement sur le cytochrome c-oxydase de la chaine respiratoire comme inhibiteur, par blocages des sites et entrainant ainsi une hypoxie cellulaire. Le centre nerveux respiratoire étant très sensible à l'hypoxie, cela conduit à un arrêt respiratoire mortel [21].

Les valeurs limites d'exposition professionnelles (VLEP) dans l'air des lieux de travail utilisant ou produisant le gaz H_2S ont été établies en France et pour d'autres pays (**Tableau 2.6**) [22].

Tableau 2.6 : Valeurs limites d'exposition professionnelle pour le H_2S

Substance	**Pays**	**VME (ppm)**	**VME (mg/m^3)**	**VLCT (ppm)**	**VLCT (mg/m^3)**
Sulfure d'hydrogène	France	5	7	10	14
Sulfure d'hydrogène	États-Unis	1	1,4	5	7
Sulfure d'hydrogène	Allemagne	5	7,1	-	-

Les seuils des effets létaux et irréversibles de ce gaz en fonction du temps d'exposition sont présentés dans le **Tableau 2.7**.

Tableau 2.7 : Récapitulatif des seuils de toxicité aiguë pour le gaz H_2S

Concentration	Temps (minute)				
	1	10	20	30	60
Seuil des effets létaux					
• mg/m^3	2129	963	759	661	521
• ppm	1521	688	542	472	372
Seuil des effets irréversibles					
• mg/m^3	448	210	161	140	112
• ppm	320	150	115	100	80

Mais avec une solubilité assez faible dans l'eau le sulfure d'hydrogène peut engendrer l'acide sulfurique et par conséquent être responsable des pluies acides. D'autre part, ce gaz est dangereux aussi pour l'environnement et particulièrement pour la faune aquatique [23].

Chapitre III

Systèmes destinés à la métrologie sélective de NH_3 et H_2S.

III-1 Métrologie de l'ammoniac et de l'hydrogène sulfuré dans l'air : état de l'art.

Il existe à ce jour différentes méthodes normalisées permettant de détecter et de quantifier l'ammoniac gazeux dans l'air.

III-1-1 Méthodes indirectes pour la métrologie de l'ammoniac

Une méthode "indirecte" normalisée a été mise au point par l'INERIS [24]. Elle permet de doser l'ammoniac gazeux. Un prélèvement est réalisé sur filtre en fibres de quartz imprégné d'acide sulfurique qui réagit avec le gaz ammoniac selon la réaction acide-base suivante :

$$NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$$ (réaction de protonation de l'ammoniac)

L'ion ammonium peut être dosé par chromatographie ionique. Cette méthode est très précise.

Une autre méthode indirecte met en jeu une analyse colorimétrique : l'ammoniac réagit avec le phénol et l'hypochlorite de sodium sous l'action catalytique du pentacyanonitrosylferrate (II) de sodium pour produire de l'indophénol (4-(4-hydroxyphenyl)iminocyclohexa-2,5-dien-1-one), qui est un composé bleu très intense **(Figure 3.1)**. Cette réaction est également connue sous le nom de réaction de Berthelot [25] :

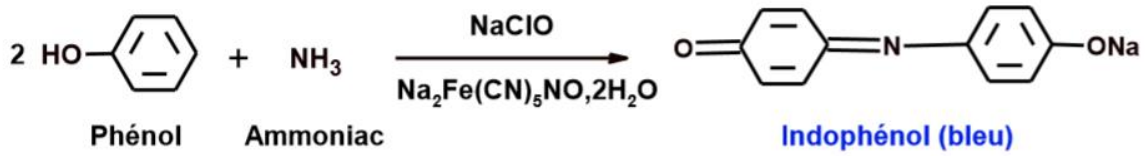


Figure 3.1 : Equation de réaction entre l'ammoniac et le phénol

Cette réaction est utilisée par les échantillonneurs Radiello [26] pour le dosage de l'ammoniac. L'échantillonneur se compose d'une membrane poreuse cylindrique dans laquelle est insérée une cartouche absorbante en polyéthylène microporeux. L'ammoniac diffuse à travers la membrane suivant un différentiel de concentration entre l'extérieur du tube passif et la surface de la cartouche. L'ammoniac est piégé sous forme d'ions ammonium sur la cartouche. Lors de l'analyse, en milieu basique, le dosage de l'ammoniac se fait par mesure de l'absorbance à 635 nm de la solution d'extraction colorée d'indophénol obtenue.

III-1-2 Méthodes indirectes pour la métrologie de l'hydrogène sulfuré

La détermination de l'hydrogène sulfuré dans les atmosphères de travail est réalisée par prélèvement sur un support de collecte imprégné d'acétate de cadmium transformant l'hydrogène sulfuré en sulfure de cadmium selon la réaction [27] :

$$Cd(CH_3COO)_2 + H_2S \rightarrow CdS + 2\ CH_3COOH$$

La désorption du support de collecte avec le dichlorhydrate de N,N-diméthyl-1,4-phénylènediamine, en milieu acide, en présence de chlorure ferrique conduit à la formation de bleu de méthylène dont l'intensité de la coloration est déterminée par spectrophotométrie.

III-1-3 Mesures directes de l'ammoniac gazeux et de l'hydrogène sulfuré au moyen de structures capteurs

Il existe actuellement plusieurs types de capteurs permettant la métrologie de l'ammoniac et du sulfure d'hydrogène dans l'air. Je développerai les différentes technologies employées au sein de ces capteurs.

• **Les cellules électrochimiques**

Les capteurs de type électrochimiques exploitent la mobilité ionique au sein d'électrolytes solides, liquides ou gélifiés. Le design d'un capteur électrochimique est donné sur la **Figure 3.2** ci-dessous.

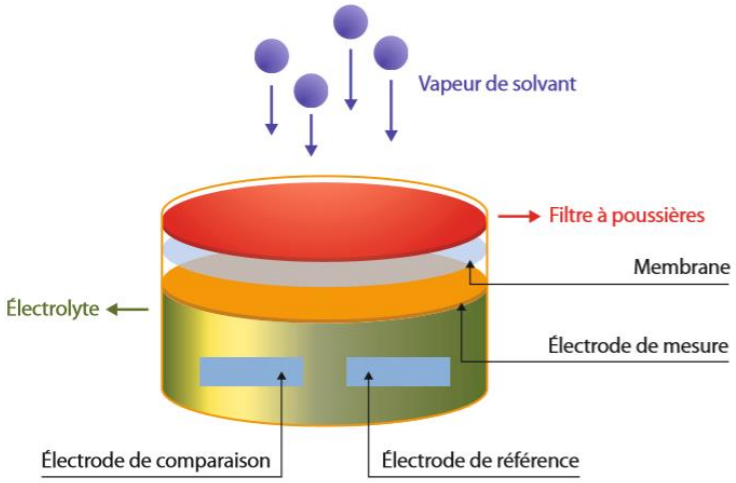


Figure 3.2 : Schéma de principe d'une cellule électrochimique

Le principe de fonctionnement repose sur l'oxydation (ou la réduction) des molécules gazeuses sur une électrode de travail (ou électrode de mesure). Consécutivement à cette réaction d'oxydo-réduction, les espèces ionisées migrent à travers cette électrode poreuse dans le volume de l'électrolyte choisi en regard de l'espèce à quantifier, jusqu'à compensation des forces de diffusion par les forces électriques. Une autre électrode, généralement solide, non exposée aux gaz, sert de référence. La répartition inhomogène des ions mobiles dans le volume de l'électrolyte, due aux réactions d'oxydo-réduction, crée alors une force électromotrice (f.é.m) entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. La valeur de cette f.é.m. est fonction de la concentration en gaz dans l'environnement de l'électrode de travail. Le choix de l'électrolyte, la nature de l'électrode de travail mais aussi la température de la structure sont des paramètres clés pour moduler la détection puisque ces réactions redox sont généralement catalysées. Le capteur de type "potentiométrique" délivre la valeur de la f.é.m. qui est une image du potentiel de Nernst inter-électrodes proportionnel au terme $\log(C/C_{ref})$ où "C" est la concentration en gaz au niveau de l'électrode de travail et "C_{ref}"

est la concentration de référence maintenue constante sur la face opposée. Le capteur de type ″ampérométrique″ délivre une intensité électrique provenant de la mise en mouvement des ions mobiles suite à l'application d'une différence de potentielle inter-électrode. Le courant est alors directement proportionnel à la concentration en gaz au voisinage de l'électrode de travail. D'un point de vue métrologique, en général, ces capteurs présentent une sélectivité partielle, des seuils de détection qui restent élevés (plusieurs ppm) des temps de réponse de quelques secondes à plusieurs minutes et des durées de vie de plusieurs mois [28]. Communément employée pour des applications telles que la qualité de l'air intérieur, le contrôle des émissions, la sécurité, cette technologie représente approximativement 50 % des capteurs de gaz commerciaux et reste majoritaire sur le marché.

Pour la détection de l'ammoniac, les réactions chimiques se coordonnent comme suit :

L'ammoniac est oxydé à la surface de l'électrode de travail selon la réaction suivante :

$NH_3 \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + 3H^+ + 3e^-$ Réaction d'oxydation de l'ammoniac

L'oxygène est réduit à la surface de la contre-électrode selon la réaction suivante :

$\frac{3}{4}O_2 + 3H^+_{(aq)} + 3e^- \rightarrow \frac{3}{2}H_2O$ Réaction de réduction de l'oxygène

Dans le mode ″ampérométrique″, il y a création d'un courant d'oxydation entre l'électrode de travail et la contre-électrode qui est proportionnel au nombre de molécules d'ammoniac oxydées. Généralement le courant de sortie de la cellule est de l'ordre de quelques dixièmes de microampères à quelques microampères. Le mode de travail implique de garder la différence de potentiel constante entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Le gaz ammoniac entre dans la cellule par une barrière de diffusion externe perméable au gaz mais pas au liquide afin de limiter la quantité de gaz en contact avec l'électrode de travail et donc de maintenir ainsi un caractère linéaire dans la relation entre concentration en ammoniac et courant propre. La réaction consommant de l'électrolyte, la concentration en ammoniac à détecter ne doit pas être trop élevée pour ne pas diminuer considérablement la durée de vie de la cellule électrochimique.

Ces capteurs travaillent à température ambiante et utilisent peu d'énergie. Cependant des interférences peuvent intervenir avec d'autres gaz acides ou basiques et avec les alcools. Les meilleurs capteurs électrochimiques actuellement présents sur le marché possèdent une étendue de mesure allant de 1 à 100 ppm avec une résolution de 1 ppm et un temps de réponse inférieur à la minute.

- **Les capteurs à semi-conducteurs**

Cette famille de capteurs met en jeu des semi-conducteurs en tant qu'élément sensible. Les premiers capteurs à semi-conducteurs exploitaient des oxydes métalliques frittés, tels que le dioxyde d'étain SnO_2, et ont été commercialement produits dès 1968 par la société japonaise Figaro. Les applications envisagées concernaient la sécurité domestique et la détection de fuites de gaz. Le principe de fonctionnement de ces capteurs repose sur la modulation de la conductivité électronique du matériau sous l'action des molécules gazeuses pouvant s'adsorber à sa surface. Des réactions d'oxydo-réduction entre les molécules de la phase gazeuse et le semi-conducteur sensible impliquant potentiellement les espèces pré-adsorbées en surface sont engagées. Elles ont pour conséquence une modulation de la densité de porteurs de charge dans le semi-conducteur et, par la suite, de sa conductivité électronique fonction de la quantité d'espèces gazeuses en présence dans l'atmosphère du capteur. Puisque l'interaction gaz-semi-conducteur est fonction de la température, un chauffage est intégré au dispositif. Les structures proposées par la société Figaro mettent en œuvre un barreau de SnO_2 fritté réalisé autour d'une résistance de chauffage métallique. Afin de limiter la consommation énergétique liée au chauffage du matériau sensible, des travaux ont été entrepris afin de miniaturiser la structure sensible. Le semi-conducteur SnO_2 peut ainsi être déposé sous forme de couche mince sur des structures micro-électronique réalisées en technologie silicium. Le substrat est alors muni d'électrodes métalliques afin de pouvoir accéder à la résistance du matériau sensible. La résistance de chauffage est alors réalisée en poly-silicium dopé et est implantée dans l'isolant (SiO_2) constituant le substrat [29]. La température est souvent employée comme variable d'ajustement pour optimiser les performances métrologiques des capteurs à semi-conducteurs [30]. Les principaux facteurs d'influence sont l'humidité et la complexité de la phase gazeuse (nombre et nature des gaz interférents). Les caractéristiques métrologiques sont très dépendantes de la nature du

semi-conducteur, des conditions d'utilisation et du milieu d'étude. Ces capteurs sont très pertinents pour la détection de certains polluants gazeux environnementaux (NO_2, O_3, CO, NH_3, H_2S, …) en raison de la grande diversité des semi-conducteurs utilisables. Un choix judicieux du semi-conducteur associé à des conditions de fonctionnement optimisées permet d'orienter la détection vers une catégorie de gaz, même si la sélectivité et la stabilité restent leurs points faibles. Les capteurs à semi-conducteurs représentent néanmoins environ 10 % du marché des capteurs de gaz.

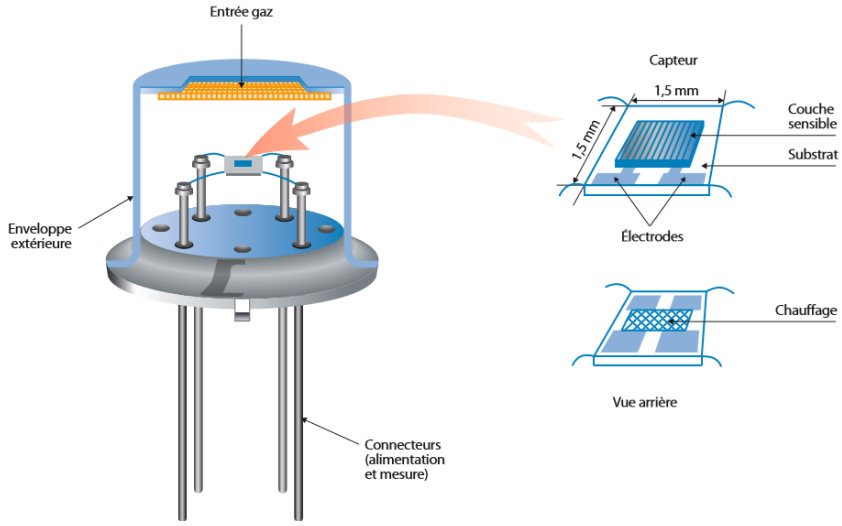


Figure 3.3 : Structure d'un capteur de gaz à technologie semi-conducteur [28].

- **Les capteurs catalytiques**

Les premiers capteurs catalytiques furent développés dans les années 70 par le "Safety in Mines Research Establishment" au Royaume Uni, principalement pour la détection du méthane dans les mines. Leur principe de détection est basé sur la mesure de la chaleur de combustion des gaz et vapeurs inflammables sur un catalyseur à grande surface spécifique chauffé entre 400°C et 600°C. L'excédent de chaleur dû à la combustion du gaz provoque alors une variation de résistance de l'élément chauffant (fil de platine) proportionnelle à la concentration en gaz. Le fil de platine assure donc simultanément le chauffage de la structure sensible et la transduction, convertissant les variations de température en variations de résistance. Le principe est illustré sur la **Figure 3.4**. Le "pellistor" implique l'utilisation de catalyseurs métalliques disséminés sur une surface de céramique frittée portée en température au moyen d'un fil de platine constituant

également la structure mécanique du capteur. Du fait de la nécessaire combustion, ce type de capteur ne convient pas dans les environnements dénués d'oxygène. En effet, les capteurs catalytiques requièrent au minimum 10 à 15 % d'oxygène pour délivrer des réponses fiables [28]. Les autres grandeurs d'influence sont la présence d'espèces gazeuses interférentes et les poussières qui peuvent colmater le catalyseur inhibant les interactions des gaz sur la partie sensible. D'un point de vue métrologique, la sélectivité des capteurs catalytiques est faible puisque par principe, tout gaz inflammable induit une réponse mesurable. Les temps de réponse sont de l'ordre de quelques dizaines de seconde et leur durée de vie est de quelques années (fonction de l'utilisation et de l'environnement de travail). Il convient de noter que la présence de certaines substances comme les composés sulfurés (H_2S par exemple), les composés halogénés (organochlorés) et les mercaptans en fortes concentrations va provoquer l'empoisonnement du capteur et compromettre la détection des gaz cibles. Les capteurs catalytiques représentent 13 % du marché des capteurs de gaz.

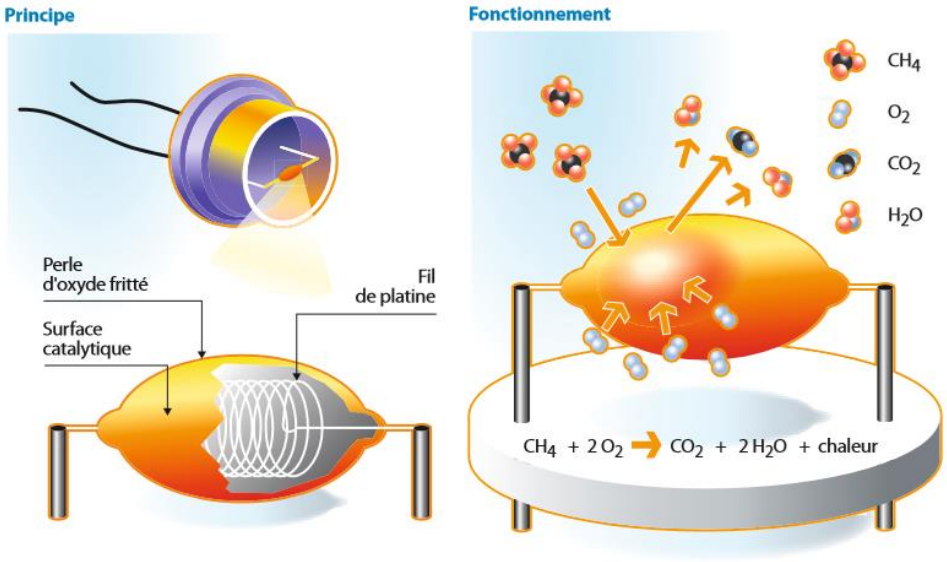


Figure 3.4 : Structure d'un capteur catalytique du type "pellistor" [28].

Les capteurs actuellement disponibles sur le marché visant à la détection de NH_3 et H_2S sont détaillés dans les **Tableaux 3.1** et **3.2** ci-dessous.

Tableau 3.1 : Capteurs commerciaux pour la métrologie de NH_3 dans l'air.

Nom capteur	Fabriquant	type	Gamme de détection	sensibilité	Temps de réponse (90 %)	Interférents principaux
B1 Ammonia sensor	AlphaSens	EC Mode A	[0 – 100 ppm]	50 nA/ppm	< 150 s	H_2S, NO_2, Cl_2, SO_2, NO
SGX-7NH3	SGX-SensorTech	EC Mode A	[0 – 100 ppm]	115 nA/ppm	< 40 s	H_2S, NO, H_2, SO_2, NO_2, CO
VQ41TSB	SGX-SensorTech	Pellistor	[1 – 10%]	20 mV/% (circuit associé)		H_2, C_4H_{10}, CH_4
VQ547TS	SGX-SensorTech	Pellistor	Linéarité jusqu'à 60 %	21 mV/% (circuit associé)	< 20 s	H_2, C_4H_{10}, CH_4
MiCS-5914	SGX-SensorTech	MOS	[0 – 300 ppm]			C_2H_6O, H_2, C_3H_8, C_4H_{10}
MiCS-6814	SGX-SensorTech	MOS	[0 – 500 ppm]			CO, NO_2, C_2H_6O, H_2, C_3H_8, C_4H_{10}
TGS 826	Figaro TGS	MOS	[30 – 300 ppm]			C_2H_6O, H_2, C_3H_8, C_4H_{10}
FECS 44-1000 44-5000	Figaro	EC Mode A	[0 – 1000 ppm] [0 – 5000 ppm]	8 nA/ppm 4 nA/ppm	120 s	
FECS 44-100 44-200	Figaro	EC Mode A	[0 – 100 ppm] [0 – 200 ppm]	100 nA/ppm 40 nA/ppm	60 s 90 s	
Sensoric NH3 3E 100 1000 5000	City Technology	EC Mode A	[0 – 100 ppm] [0 – 1000 ppm] [0 – 5000 ppm]	90 nA/ppm 6 nA/ppm 4 nA/ppm	<120 s <120 s <90 s	H_2S, NO, H_2, SO_2, NO_2, CO, alcools

EC : cellule électrochimique
Mode A : mode ampérométrique
MOS : Metal Oxyde Semiconductor

Tableau 3.2 : Capteurs commerciaux pour la métrologie de H_2S dans l'air.

9,	Fabriquant	type	Gamme de détection	sensibilité	Temps de réponse (90 %)	Interférents principaux
H2S-D4	AlphaSens	EC mode A	[0 – 100 ppm]	150 nA/ppm	< 25 s	NO_2, Cl_2, NO, SO_2, H_2, C_2H_4, NH_3
H2S-BH			[0 – 50 ppm]	1800 nA/ppm	< 55 s	
H2S-BE			[0 – 2000 ppm]	100 nA/ppm	< 50 s	
H2S-B4			[0 – 100 ppm]	1800 nA/ppm	< 55 s	
FECS50-100	Figaro - TGS	EC mode A	[0 – 100 ppm]	700 nA/ppm	< 30 s	CO, H_2
SGX-4H2S	SGX-SensorTech	EC mode A	[0 – 100 ppm]	700 nA/ppm	< 30 s	CO
SGX-7H2S			[0 – 50 ppm]	1700 nA/ppm	< 40 s	CO
SGX-EC4-1000-H2S			[0 – 1000 ppm]	100 nA/ppm	< 45 s	
SGX-EC4-100-H2S			[0 – 100 ppm]	800 nA/ppm	< 35 s	
MICROceL HS	City Technology	EC mode A	[0 – 1000 ppm]	105 nA/ppm		CO, SO_2, NO, H_2, NO_2
4H CiTiceL			[0 – 100 ppm]	1200 nA/ppm		

Les recherches actuellement menées visant la mise en œuvre de structures capteurs d'ammoniac et d'hydrogène sulfuré concernent des structures capteurs pouvant fonctionner à température proche de l'ambiante et permettant de combiner une sélectivité aboutie avec une sensibilité élevée. Les recherches portent particulièrement sur les matériaux semi-conducteurs dans une transduction conductimétrique. Les matériaux sensibles à NH_3 sont principalement les oxydes métalliques SnO_2, WO_3, ZnO, TiO_2 et MoO_3 [31]–[34].

Les échanges entre NH_3 et le semi-conducteur sensible sont rendus plus efficaces au moyen de l'utilisation d'une matrice nanocarbonée très conductrice. La température du capteur est alors un paramètre permettant de réaliser un compromis entre la cinétique réactionnelle qui augmente avec la température et le taux de couverture qui diminue corrélativement. La sélectivité reste alors le paramètre le plus difficile à améliorer [35].

Pour la détection de H_2S, les matériaux sensibles à base de semi-conducteurs étudiés sont WO_3, ZnO, In_2O_3, CeO_2 et $YMnO_3$ [36]. Les recherches portent en particulier sur l'emploi d'hétéro-structures impliquant deux oxydes métalliques semi-conducteurs de caractère n et p. Cependant peu de structures permettent de travailler à température ambiante car, à cette température, les paramètres métrologiques ne sont pas satisfaisants.

L'utilisation de matériaux polymères, tels que le polypyrole, la polyaniline et le polythiophène est également privilégiée pour la détection de l'ammoniac. L'intérêt majeur de ce type de matériau semi-conducteur réside dans sa très bonne sensibilité vis-à-vis de l'ammoniac, sa facilité de réalisation et de mise en œuvre à température proche de l'ambiante. Cependant, le manque de stabilité des réponses des capteurs sur le moyen et le long terme constituent des lacunes préjudiciables à leur emploi au sein de capteurs [37]–[44]. Ces problèmes sont souvent attribués à l'influence d'éléments météorologiques comme la température, l'humidité etc.

Les efforts portent sur l'amélioration de la structure de la couche mince de polymère. L'objectif est de parvenir à accroître sa stabilité tout en maintenant une réactivité avec les molécules gazeuses suffisante afin que les mécanismes d'échanges gaz/matériau soient accentués et ainsi augmenter la sensibilité [45].

Des recherches portent également sur l'utilisation de capteurs optiques intégrés dont le principe repose sur la spectroscopie d'absorption optique [46]. Le principe de ces

structures est bien démontré mais la difficulté à aboutir à un capteur totalement intégré est majeure. En effet, intégrer un système de détection optique (transducteur) dans un système capteur requiert beaucoup plus d'espace pour intégrer la partie optique (laser, photo-détecteur, etc.), et donc ce type de système capteur est difficilement miniaturisable.

L'objectif principal de cette thèse est de proposer un capteur sélectif à l'ammoniac (NH_3) et un autre au sulfure d'hydrogène (H_2S) pour la prévention et la protection des personnes travaillant dans les usines de production de biogaz.

Le cahier de charges que nous nous sommes fixés tient compte d'une application qui existe déjà, car ce type de capteur est fabriqué par d'autres groupes multinationales (ex : SGX sensortech). Mais la plupart de ces fournisseurs ont, eux aussi, des difficultés en ce qui concerne la fabrication d'un capteur sélectif. Dans cet optique, les matériaux que nous avons utilisés pour la fabrication et l'utilisation de nos capteurs se doivent d'être à coût réduit afin de faciliter le transfert à l'échelle industrielle.

III-2 Etablissement du cahier des charges

La production de biogaz au sein du méthaniseur induit des quantités d'ammoniac et d'hydrogène sulfuré très variables qui sont certes à faibles proportions par rapport à la quantité de biogaz mais qui restent dangereuses pour les utilisateurs et qui sont aussi inhibitrices de métabolisme pour les réactions de décompositions initiées par les bactéries. Le **Tableau 2.1** montre que la concentration en H_2S peut varier dans de très grandes proportions en fonction de la nature des déchets utilisés dans le méthaniseur. La concentration peut ainsi évoluer entre 10 ppm et 20% (équivalent à 20000 ppm). La valeur haute constitue un réel danger pour les agents de maintenance du méthaniseur puisque la valeur létale est largement dépassée. Il est donc important de pouvoir disposer d'un dispositif capteur sélectif révélant la quantité d'hydrogène sulfuré sur une gamme très étendue [0ppm – 20%] et présentant une sensibilité suffisante sur toute la gamme ainsi qu'un temps de réponse le plus court possible, du même ordre que les capteurs commerciaux. Un tel capteur n'est pas disponible dans une version commerciale et nécessite une approche liée à l'application envisagée. Dans des conditions usuelles, la quantité d'ammoniac est beaucoup plus limitée et reste liée à une production de fond par

les bactéries présentes au sein du méthaniseur. Il est donc utile de disposer d'un capteur de NH_3 travaillant sur une gamme de basses concentrations [0 – 20 ppm] et présentant une sensibilité qu'on souhaite la plus élevée possible. Dans les deux cas, il est important de disposer de capteurs hautement sélectifs. Dans notre cahier des charges, nous souhaitons également engager un système capteur associé à la mesure différenciée des deux espèces H_2S et NH_3 qui pourra s'adapter à d'autres environnements tels que les élevages industriels porcins où la problématique de la sécurité des agents est très largement établie [47].

Nous avons opté pour l'emploi de deux matériaux potentiellement intéressants du fait de leurs sensibilités aux deux gaz cibles et de leur processabilité :

- la polyaniline qui est un semi-conducteur organique, très sensible aux composés tels que l'ammoniac dont nous souhaitons exacerber le potentiel de détection en le déposant sur une matrice nanocarbonée ou polymère très perméable aux gaz et très stable,
- l'oxyde de vanadium (V_2O_5) qui est un oxyde métallique sensible aux composés tels que le sulfure d'hydrogène [48], [49] et qui peut être exfolié en feuillets rendant ainsi possible une augmentation de surface afin d'augmenter ses potentialités de détection [50], [51].

Chapitre IV :

Propriétés électroniques et synthèse des matériaux sensibles

IV-1 Capteurs à base d'oxydes métalliques

Les capteurs de gaz à base d'oxyde métallique fonctionnent le plus souvent par transduction résistive. En mesurant la résistance du capteur, dont la valeur est modulée par la quantité de gaz dans son atmosphère, en un paramètre comme une tension, il est possible d'intégrer la structure sensible dans un dispositif métrologique tel qu'un pont de Wheatstone, ou un simple montage potentiométrique. Si l'idée d'utiliser des oxydes métalliques dans la détection des gaz date de 1953 [52], les premiers brevets concernant ces matériaux ont été déposés en 1962 au Japon par Seiyama (ZnO) et par Tagushi (SnO_2) [53]. Cela a conduit à l'apparition du premier capteur à semi-conducteur, commercialisé dès 1968 par la société Figaro-capteur TGS et destiné à la détection des fuites de gaz domestiques. Depuis, de très nombreux travaux de recherche ont été réalisés et le sont encore à ce jour pour développer ce type de capteur.

IV-1-1 Semi-conductivité des oxydes métalliques

Par définition, un semi-conducteur est un cas intermédiaire entre les métaux et les isolants (**Tableau 4.1**). Mais l'énergie séparant cette bande pleine de la première bande vide supérieure dans le diagramme énergétique (bande de conduction), c'est-à-dire la bande interdite de largeur E_g (gap), est faible alors qu'elle est considérable pour les isolants.

Tableau 4.1 : Classement des matériaux selon la résistivité

Matériaux	Bon conducteurs (métaux)	Semi-conducteurs	Isolants
ρ (Ω.cm)	$\approx 10^{-6}$	10^{-2} à 10^{9}	10^{14} à 10^{19}

Il en résulte que les semi-conducteurs, isolants à O K, deviennent conducteurs lorsque la température augmente, par le passage des électrons de la bande de valence à celle de conduction. Cette augmentation de la conductivité avec la température est dite conduction intrinsèque du semi-conducteur. C'est le cas du silicium, car la conduction se

fait par la mobilité des porteurs de charges (électrons les types n ou trous pour les types p).

Les oxydes métalliques présentent des défauts stœchiométriques ou des irrégularités cristallographiques ou structurales présents dès leur conception. Deux types de défauts sont à considérer : macroscopiques et ponctuels.

- Les défauts macroscopiques peuvent être des dislocations (défauts linéaires de dimensions 1), des joints de grains (défauts surfaciques de dimensions 2) ou des pores (défauts volumiques de dimensions 3) et les joints de grains jouent un rôle essentiel dans la conduction des systèmes polycristallins [54].

- Les défauts ponctuels se divisent en deux : ceux dus aux composés **stœchiométriques** et ceux dus aux composés **non stœchiométriques** :

  - **Les composés stœchiométriques**

Deux types de défauts existent pour ce type de composé :

- ✓ Les défauts de Schottky correspondent à la présence d'un nombre égal de lacunes cationiques et anioniques au sein de la structure cristalline. Ainsi, pour conserver la stœchiométrie, la formation d'une lacune s'accompagne automatiquement d'une création d'un site à la périphérie de l'édifice cristallin.

- ✓ Les défauts de Frenkel se distinguent par le départ d'un cation de sa position normale à un site interstitiel.

Ces deux types de défauts expliquent à priori que la conduction provient d'un phénomène ionique mais non électronique.

  - **Les composés non stœchiométriques**

Ces composés présentent soit des lacunes soit des ions interstitiels. La stœchiométrie n'est pas conservée mais la neutralité électrique est assurée par la présence d'électrons ou de trous.

Les oxydes métalliques de formule chimique générale MO (M pour métal et O pour oxygène), peuvent présenter des écarts à la stœchiométrie provenant de défauts ponctuels dans la structure cristalline. L'ionisation de ces défauts génère des porteurs de charge. Les lacunes anioniques et/ou les cations interstitiels induisent un caractère semi-conducteur de type n par libération d'électrons. Alors que les lacunes cationiques et/ou les anions interstitiels induisent une semi-conductivité de type p par libération de trous (**Figure 4.1**). Le caractère semi-conducteur des oxydes métalliques est dû à leur aptitude à la sous ou sur-stœchiométrie et à la libération consécutive de porteurs de charge. Cette aptitude est liée elle aussi à la faculté du métal M d'exister à plusieurs degrés d'oxydation (ou valences) [55].

Selon la nature des défauts prédominants dans le solide, Wagner [56] a mis en évidence que l'oxyde peut se présenter sous quatre formes : (a) $MO_{1-\varepsilon}$, (b) $M_{1+\varepsilon}O$, (c) $M_{1-\varepsilon}O$ et (d) $MO_{1+\varepsilon}$ (ε = écart à la stœchiométrie), représentées à la **Figure 4.1**. Les oxydes (a) et (b) sont de type n et les oxydes (c) et (d) de type p.

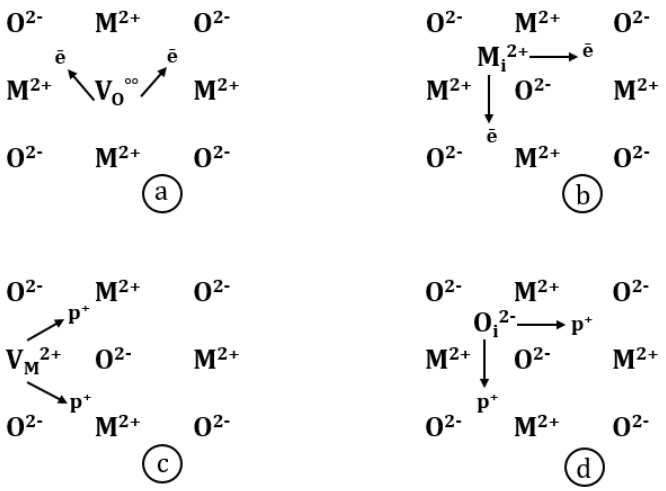


Figure 4.1 : Les quatre types d'oxydes semi-conducteurs [55]:
a) lacune d'oxygène (type n), b) métal en position interstitielle (type n),
c) lacune métallique (type p) et d) oxygène en position interstitielle (type p)

L'origine de ces défauts est, d'une part, l'incorporation des impuretés et, d'autre part, la relation non-stœchiométrie entre cation et anions. Il est donc possible de déterminer a priori le type de semi-conductivité d'un oxyde MO sur la base de

considérations simples [57]. Par exemple les degrés d'oxydation (ou valence) de l'étain étant de +2 et +4, la non-stœchiométrie dans l'oxyde SnO_2 ne peut provenir que de la présence d'étain divalent à côté de l'étain tétravalent (l'étain ne posséde que ces deux valences). La neutralité électrique de l'oxyde implique alors les formes a) $SnO_{1-\varepsilon}$ ou b) $Sn_{1+\varepsilon}O$ et donc une semi-conductivité de type n. Le même raisonnement conduit également à une semi-conductivité de type p pour l'oxyde de cobalt Co_3O_4, les seules valences connues du cobalt étant 2 et 3. Dans ce cas-ci, la neutralité électrique de l'oxyde est de formes c) $Co_{1-\varepsilon}O$ et d) $CoO_{1+\varepsilon}$.

IV-1-2 Principes de sensibilité

La sensibilité d'un capteur de gaz est régie par deux contributions :

- L'adsorption du gaz en surface (sur quelques nm)
- La capacité des molécules adsorbées à moduler la quantité de porteurs de charges mobiles au sein du matériau.

Dans ce contexte, les interactions sont principalement des réactions d'oxydo-réduction qui font intervenir des échanges d'électrons entre le gaz et le matériau sensible.

La chimisorption a lieu, en générale, à des endroits précis de la surface appelés «sites d'adsorption» [58]. Une molécule peut se fixer dans les conditions thermodynamiques favorables.

Dans le cas des oxydes métalliques, la présence d'atomes d'oxygène à la surface du matériau exposée à l'atmosphère est un élément déterminant dans les mécanismes d'interaction. [59], [57], [60]. Les sites métalliques sont des intermédiaires de réaction avec les atomes d'oxygène. Les ions oxygène sont donc les précurseurs privilégiés de la réaction de détection d'un capteur. Ils peuvent être de natures différentes (O_2^-, O^- ou O^{2-}) selon la température de fonctionnement. Dans le cas du SnO_2, semi-conducteur de type n largement utilisé pour la détection de gaz, différents types d'atomes oxygènes en surface, en fonction de la gamme de température, sont à prendre en compte [60][61] :

- Température ambiante (<150°C) l'oxygène existe en surface sous sa forme physisorbée $O_{2,\ ads}$. Cette espèce est neutre et ne participe pas aux mécanismes de détection.

- Basses températures (<150 à 200°C), l'oxygène est chimisorbé. Il ne se dissocie pas et s'adsorbe sous forme $O_2^-{}_{ads}$.
- Températures élevées (200-500°C), l'oxygène se dissocie et s'adsorbe sous forme atomique $O^-{}_{ads}$.
- Très hautes températures (>500°C), l'oxygène existe sous forme O^{2-}, forme instable en surface qui stabilisera si l'énergie est suffisante pour que l'espèce puisse se lier au réseau. Cette espèce ne joue aucun rôle dans la détection. Au-delà de ces températures les atomes d'oxygène du réseau cristallographique du dioxyde d'étain peuvent migrer à la surface et se désorber.

La **Figure 4.2** résume les énergies des espèces ainsi que les équations chimiques associées. L'espèce la plus stable est O^{2-} réseau qui est associée aux atomes d'oxygènes du réseau.

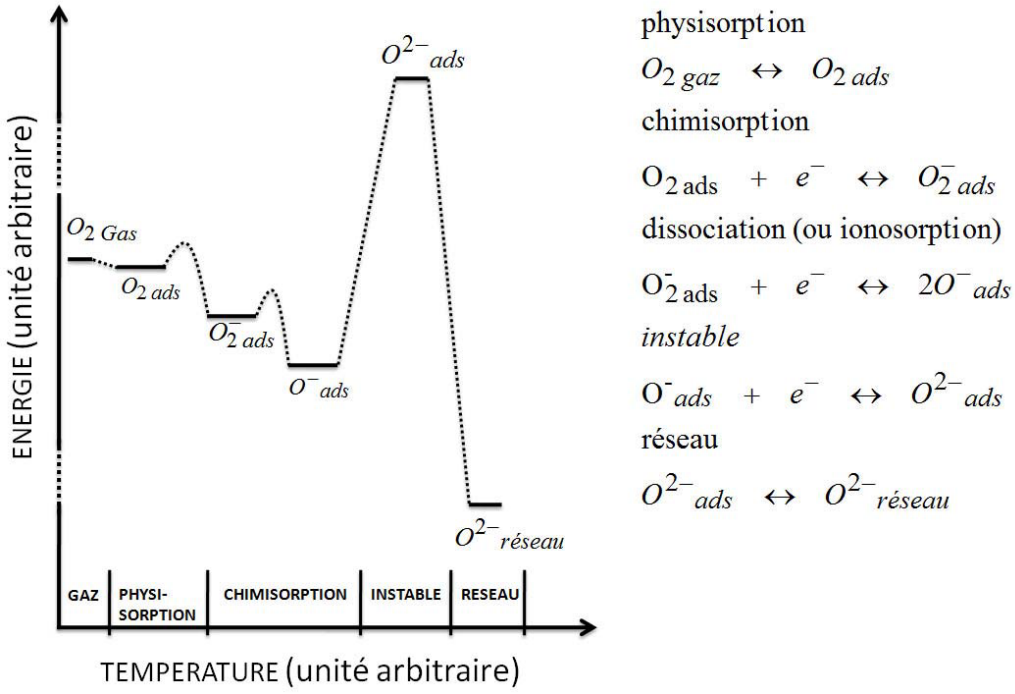


Figure 4.2 : Schéma énergétique et équations chimiques des différentes espèces d'oxygène adsorbée à la surface du SnO_2 [61]

En outre, Lorsqu'un gaz s'adsorbe à la surface d'un matériau de type oxyde métallique, sa capacité à induire une variation de concentration en électrons libres est liée à sa faculté de moduler la quantité des espèces oxygène préalablement présentes (**Figure**

4.3). La modulation en porteurs de charges libres électroniques qui en résulte se traduit sur le schéma de bandes d'énergies par une courbure des bandes au niveau de la surface du matériau. Dans le vide ou l'azote, les bandes d'énergies de l'oxyde semi-conducteur sont plates. Ainsi, le principe général de fonctionnement d'un capteur à variation de conductivité de surface, dans le cas d'un oxyde semi-conducteur de type n en interaction avec un gaz réducteur peut-être résumé :

- L'oxygène de l'air ambiant a préalablement initié une couverture en atome d'oxygène chimisorbé O^-_{ads}.
- Ceci a pour conséquence d'appauvrir en surface la quantité d'électron libre du matériau semi-conducteur de type n.
- Il en résulte la courbure des bandes d'énergie avec l'apparition d'une zone de charge d'espace, déplétée sur une épaisseur L_D, qui correspond à la longueur de Debye.

- Après introduction, le gaz réducteur (R) interagit avec le capteur par l'intermédiaire des espèces oxygène ($R + O^- \rightarrow RO + \bar{e}$).
- Il s'ensuit une augmentation de la quantité d'électron libre dans le matériau faisant croître sa conductivité électrique.
- On montre qu'il existe une relation entre la conductivité électrique du matériau et la concentration en gaz réducteur (R).

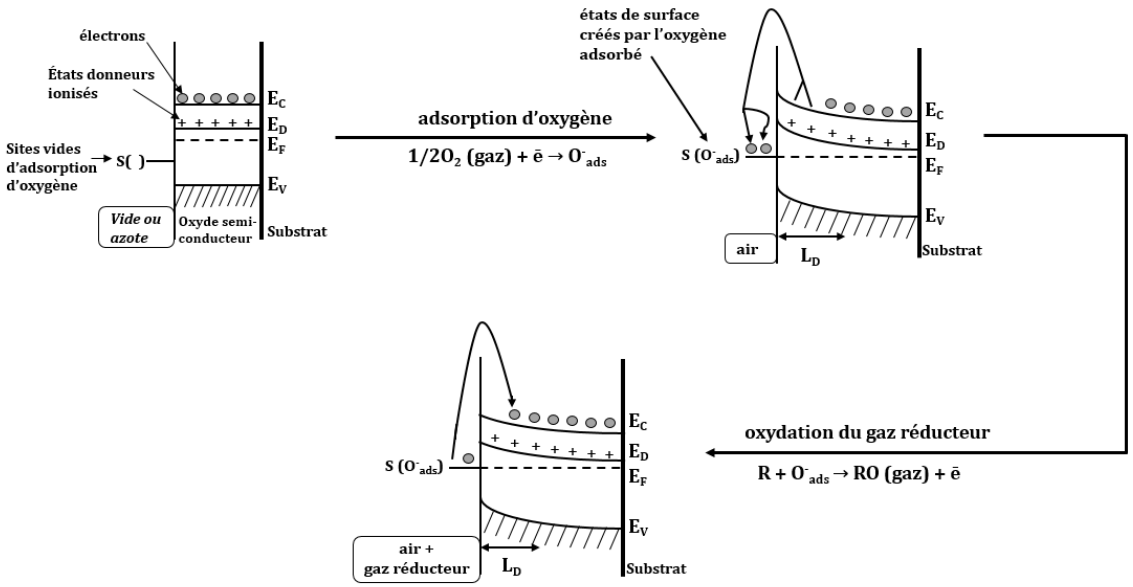


Figure 4.3 : Schéma simplifié du mécanisme de détection d'un oxyde semi-conducteur de type n partiellement déplétée par adsorption d'oxygène [62]

Enfin, la morphologie du matériau joue un rôle très important sur la transduction globale car elle définit la surface spécifique et les propriétés de transport à l'intérieur du matériau. En effet, des études ont montré que la taille des grains conditionne la sensibilité aux gaz du matériau ; qu'il soit compact, poreux ou nanostructurés [63] [64].

La plupart des oxydes semi-conducteurs, utilisés en tant qu'élément sensible pour la détection de gaz, ont une morphologie granulaire jointive (**Figure 4.4**).

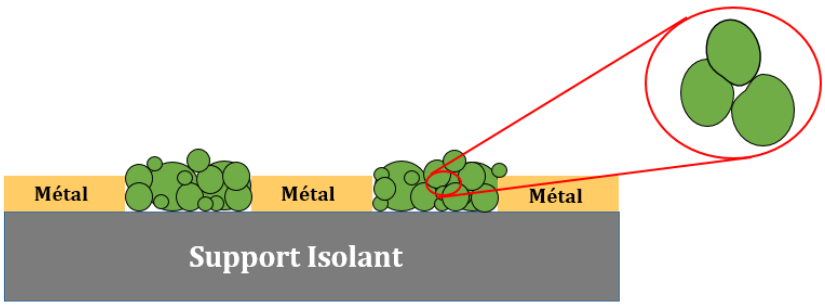
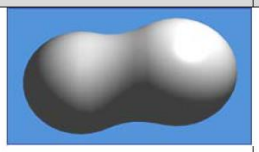
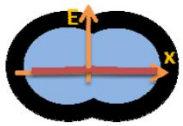
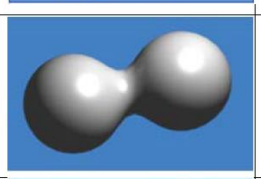
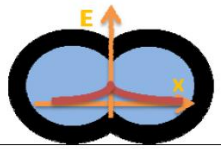
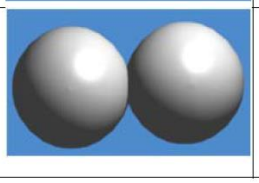
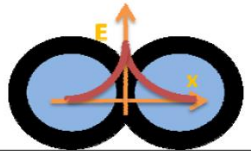


Figure 4.4 : Schéma représentatif d'un capteur de gaz à base d'oxyde semi-conducteurs (morphologie granulaire)

La résistance du matériau polycristallin dépend non seulement de la conductivité de chaque grain mais aussi des barrières énergétiques intergranulaires. Le **Tableau 4.3** présente trois cas distincts d'agglomération entre deux grains. En effet, le transfert électronique (induit par le phénomène de chimisorption) modifiant la conduction peut-être contrôlé soit par canaux ouverts ou fermés (**cas n°1** et **n°2**), soit par barrières de Schottky (**cas n°3**).

Tableau 4.3 : Les différents types d'agglomération de grains d'un matériau poreux et les mécanismes de conduction électrique associés [65]

	Vue en 3D des 2 grains	Vue en coupe et barrière d'énergie entre les 2 grains	Commentaires
Cas n°1			Canal ouvert, pas de barrière d'énergie à passer, la mobilité des électrons dépend du matériau
Cas n°2			Canal fermé, petite barrière à franchir pour l'électron pour passer d'un grain à l'autre.
Cas n°3			Pas de canal, barrière Schottky à l'interface du contact des 2 grains. C'est cette barrière qui va limiter la conduction

Le mécanisme qui limite le plus la conduction des électrons dans un matériau poreux est la barrière de joint de grain. Le gaz peut, dans ce cas-là, pénétrer la couche et gêner les contacts grain/grain. La surface développée entre le gaz et le matériau est dans ce cas très important.

Selon le rayon du grain supposé sphérique (r_{grain}) et la longueur de Debye (L_{DEBYE}), il y a trois configurations de la transduction de la couche poreuse en fonction des effets de surface [63] :

- $r_{grain} >> L_{DEBYE}$ le contrôle de transfert électronique se réalise par barrières de Schottky aux joins de grains

- $r_{grain} \geq L_{DEBYE}$ contrôle de transfert électronique par changement de régime de conduction barrière de Schottky/ohmique aux joints de grains
- $r_{grain} < L_{DEBYE}$ contrôle de transfert électronique par grains totalement déplétés.

En présence de gaz, les phénomènes de surface engendrent une zone d'espace de charge (L_{DEBYE}) dans le grain. Il existe donc deux cas différents :

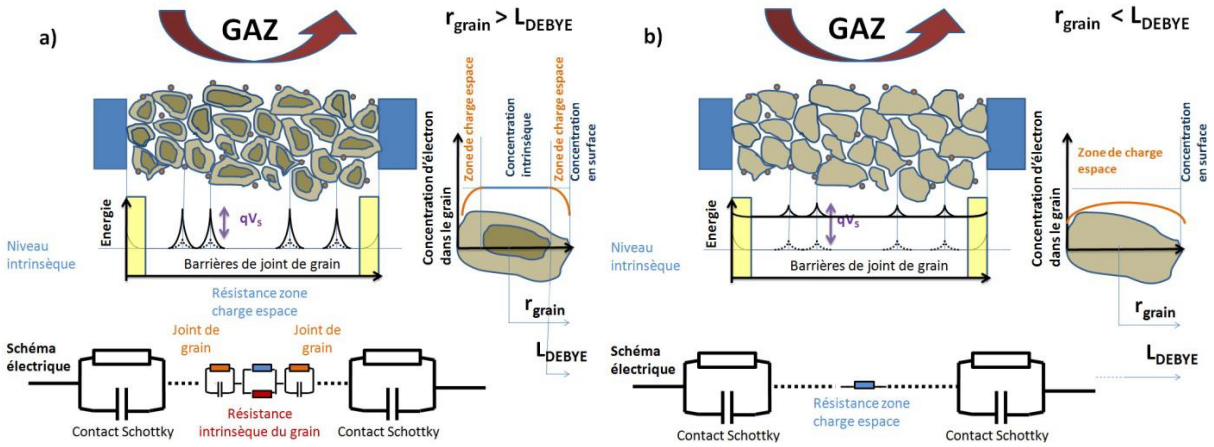


Figure 4.5 : Effets de l'adsorption du gaz sur la surface d'un matériau poreux. a) le matériau n'est pas totalement affecté par les phénomènes de surface. b) le matériau est totalement influencé par le gaz [64]

- Dans le premier cas, la zone de charge d'espace est plus petite que le rayon de grain (**Figure 4.5.a**), le contrôle de la conduction se fait par les canaux. Le passage des électrons d'un grain à un autre dépend de la barrière d'énergie imposé par les joints de grains.
- Le deuxième cas, la zone de charge d'espace est plus grande que le rayon de grain (**Figure 4.5.b**), ce qui veut dire que l'influence du gaz est encore plus importante sur la résistance globale du matériau. Les grains sont totalement affectés par les phénomènes de surface. La conduction est dans ce cas contrôlée par les grains.

Du fait de la non-homogénéité d'un matériau réel, le comportement électrique de celui-ci est généralement considéré comme la résultante de l'ensemble de ces modèles de conduction intergranulaire.

IV-1-3 Intérêt pour une utilisation du pentoxyde de Vanadium

A présent, il est opportun de s'intéresser plus particulièrement au pentoxyde de Vanadium (V_2O_5) car c'est un des matériaux sensibles que nous avons utilisés dans notre projet de recherche.

Grâce à ses propriétés électriques, optiques et thermochromiques, notamment sa capacité électrochimique et sa bonne conductivité [66], [67], le V_2O_5 est supposé avoir une certaine aptitude à interagir électroniquement avec des espèces gazeuses. C'est dans ce sens que plusieurs études ont été effectuées. De ce fait le V_2O_5, élaboré suivant diverses méthodes, a montré des capacités à détecter entre autres l'ammoniac [50], le dioxyde d'azote (NO_2)[68], la triéthylamine ($C_6H_{15}N$)[69] ou encore l'éthanol (C_2H_6O) [66].

Le pentoxyde de vanadium α-V_2O_5, qui cristallise dans une symétrie orthorhombique, est thermodynamiquement la phase la plus stable (**Figure 4.6**). Cependant, des phases métastables tels que β- V_2O_5 (tétragonale ou monoclinique), γ-V_2O_5 (orthorhombique) ou δ-V_2O_5 (monoclinique) ont été obtenues par diverses voies de synthèse [67].

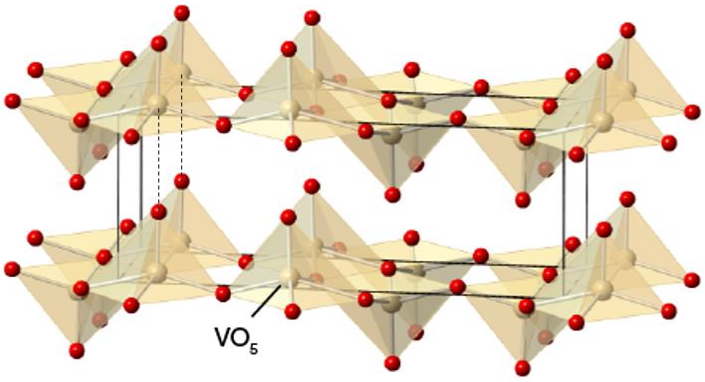


Figure 4.6 : Représentation de la structure en feuillets de V_2O_5 selon des polyèdres de coordination VO_5

Sa structure lamellaire peut-être décrite par une succession de paires de pyramides VO_5 à bases de pseudo-carrées partageant une arrête.

L'oxyde de vanadium est un semi-conducteur avec une bande interdite d'environ 2,4 eV [70] et est considéré comme un isolant. Il est surtout plus connu pour ses multiples états d'oxydation qui peuvent aller de V^{2+} à V^{5+} inclus dans diverses structures cristalline VO_2, V_2O_5 et V_6O_{13} [65]. V_2O_5 est au degré d'oxydation +5 correspondant à une configuration électronique « d^0 ». Or, les oxydes d^0 ont tendance à être des matériaux à large bande interdite et leurs bandes conduction sont principalement composées des orbitales d du métal tandis que leurs bandes de valence sont formées des orbitales 2p de l'oxygène (O 2p) [71] (**Figure 4.7**).

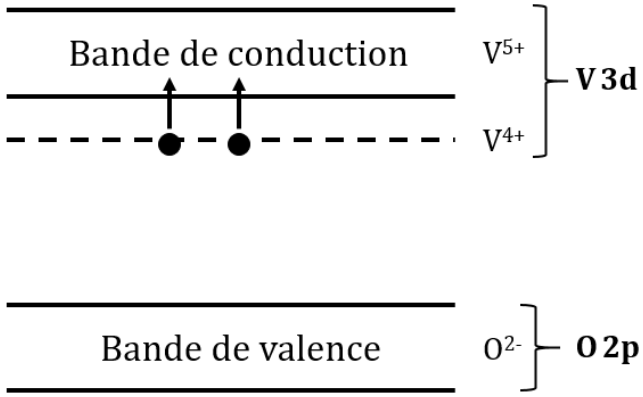


Figure 4.7 : Représentation énergétique du V_2O_5 [72]

Comme expliqué dans la partie **IV-1-1**, les défauts et l'état d'oxydation du cation influencent fortement les propriétés électroniques des oxydes de métaux de transition. Les défauts ont souvent tendance à changer l'état d'oxydation des cations, et ceux-ci peuvent se comporter comme des dopants de type n ou p. Généralement, les lacunes d'oxygène sont des dopants de type n. Donc, comme le V_2O_5 est sous stœchiométrique en oxygène (V_2O_{5-x}), il est classé parmi les semi-conducteurs de type n [73].

Les lacunes d'oxygène ainsi créées dans V_2O_5 par exemple possèdent deux électrons (**voir Figure 4.1**) qu'elles peuvent céder sous l'effet de la température. Et les deux électrons libérés peuvent se fixer sur les ions V^{4+} et ainsi ces V^{4+} se comportent à leur tour comme des donneurs d'électrons (**Figure 4.7**). Ce mécanisme confère au V_2O_5 un intérêt dans l'application capteurs de gaz.

Nombreux sont les articles qui traitent des capteurs de gaz à base d'oxyde métallique. Et diverses paramètres comme les techniques de synthèse, la température de tests au gaz, les techniques de dépôt etc., sont utilisées pour améliorer et obtenir les performances requises. L'oxyde d'étain SnO_2 est le premier matériau sensible qui a été exploité au sein de capteurs utilisant les oxydes métalliques [*FIGARO TGS*] dès les années 60. Cependant même commercialisé, il reste le sujet de beaucoup d'études de recherches pour améliorer la sensibilité, la consommation d'énergie etc. Mais d'autres oxydes métalliques ont suscité un intérêt dans ce domaine, c'est le cas de WO_3, TiO_2, MoO_3, ZnO, qui sont soit testés seuls, soit mis au contact avec une autre phase qui améliore leurs performances dans des composites pour la détection.

Donc nous verrons dans la dernière partie de ce chapitre comment nous avons procédé pour l'élaboration de ce matériau sensible à base de pentoxyde de vanadium.

IV-2 Les polymères conducteurs

IV-2-1 Les polymères conducteurs conjugués

Les polymères sont des éléments constitués de macromolécules, organiques ou inorganiques, elles-mêmes constituées de nombreux enchainements répétés d'un même motif. Ces motifs appelés aussi monomères, sont reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes. Les polymères peuvent se présenter sous forme liquide ou solide à température ambiante. Ils peuvent être naturels (ADN), obtenus par modification chimique d'un polymère naturel ou bien synthétisés par voie chimique comme c'est le cas de la polyaniline. L'enchaînement des motifs peut se faire de façon linéaire (polymères linéaires), présenter des ramifications aléatoires (polymères branchés) ou systématiques et régulières. A la différence des matériaux conducteurs, la plupart des polymères organiques produits sont d'excellents isolants électriques.

D'un point de vue électronique, les polymères sont des isolants électriques. Leurs propriétés électroniques peuvent être abordées à travers la théorie des bandes propre

aux semi-conducteurs. Le « dopage » de ces semi-conducteurs à grand gap peut être réalisé par l'ajout d'éléments chimiques induisant la présence de charges libres. La conductivité électronique est alors augmentée de plusieurs ordres de grandeur par l'ajout de moins de 1 % de « dopant » (seuil de percolation). On parle alors de conductivité extrinsèque (**Figure 4.8**).

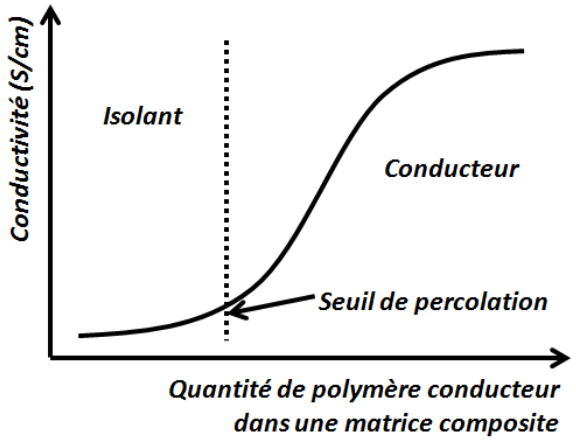


Figure 4.8 : Courbe de percolation

C'est en 1974 que le chimiste japonais Hideki Shirakawa, de la Tokyo Metropolitan University, a accidentellement découvert le premier polymère conducteur intrinsèque (PCI). Il s'agissait d'un film de polyacétylène (PAc) de couleur argentée. Pour polymériser son matériau, H. Shirakawa avait utilisé une quantité mille fois trop importante de catalyseur. Suite à cette maladresse de manipulation est née une collaboration entre H. Shirakawa, le chimiste Alan G. MacDiarmid et le physicien A. J. Heeger de l'université de Pennsylvanie aux Etats-Unis. Ensemble, ils ont travaillé sur la synthèse des PCI. En 1977, ils ont réussi à augmenter la conductivité du PAc (de 10^{-9} S/cm à 10^{2} S/cm) [74]. Le prix Nobel de chimie leur a été décerné 26 ans plus tard en 2000 pour leurs travaux sur la découverte des PCI. [75].

Tous les PCI sont réalisés à partir des polymères conjugués. Dans les PCI, chaque atome de carbone est lié uniquement à trois atomes et il reste un électron libre par atome de carbone. Ces électrons forment des liaisons π par recouvrement des orbitales pz. Cela permet la délocalisation des électrons le long du squelette macromoléculaire. Pour être conducteur, il doit comporter une alternance de liaisons simples et doubles (**Figure 4.9**).

Les liaisons simples de type σ assurent la cohésion du squelette carboné de la même manière que les polymères saturés-isolants et les doubles liaisons de type π sont responsables de la rigidité des polymères et limitant leur solubilité.

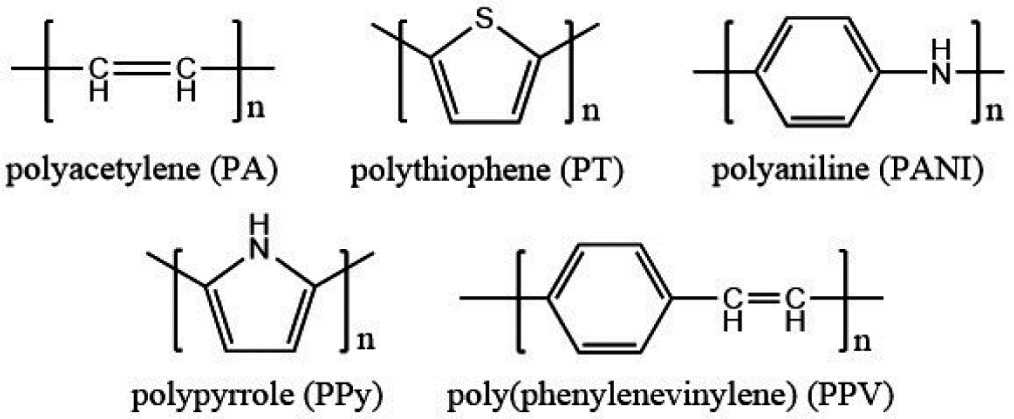


Figure 4.9 : Structure de quelques polymères conducteurs intrinsèques (PCI) non dopés

La plupart des polymères conducteurs non dopés connus sont des semi-conducteurs dont on peut calculer leur structure en bandes.

IV-2-2 Dopage et mode de conduction des polymères conducteurs

Pour accroître de plusieurs ordres de grandeur la conductivité électrique des polymères conjugués, il faut procéder à un dopage, c'est-à-dire produire des porteurs de charges. Pour ce faire, le dopage peut être effectué selon plusieurs méthodes : dopage chimique, électrochimique, photochimique.

Dans le cas du dopage chimique, qui est un processus réversible, cela consiste à :

- d'une part, à extraire des électrons de la chaîne polymère par oxydation pour obtenir un défaut d'électrons (dopage de type p) ou à injecter des électrons dans la chaîne polymère par réduction pour obtenir un excès d'électrons (dopage de type n).

- et, d'autre part, à introduire corrélativement au voisinage de celle-ci des contres-ions qui assurent l'électro-neutralité (**Figure 4.10**).

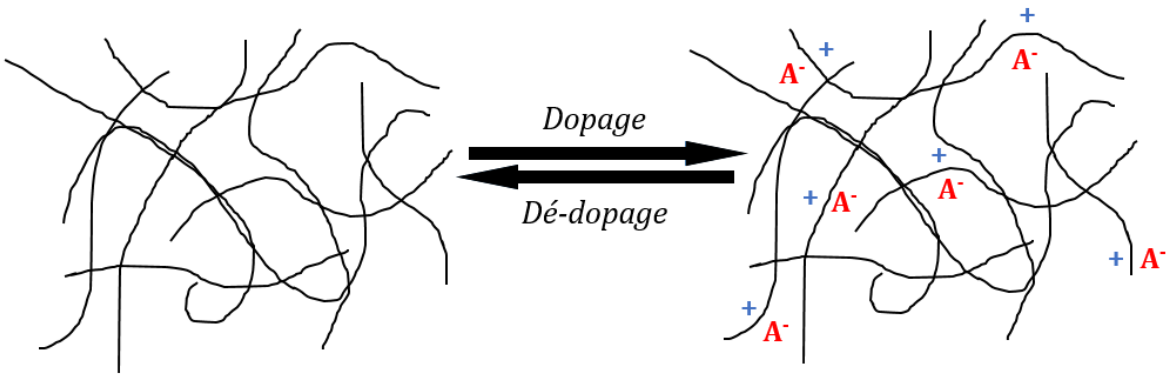


Figure 4.10 : Processus de dopage chimique réversible d'un polymère (A- : contre ions et + : protons)

L'introduction de contre-ions rend l'ensemble électriquement neutre. Le polymère est donc ainsi transformé en polyélectrolyte (chaîne de polymère contenant une densité de charges positives ou négatives importante) entouré de contre-ions. Et contrairement au dopage des semi-conducteurs inorganiques, le dopage chimique est un processus réversible.

L'incorporation d'une charge sur la chaîne macromoléculaire provoque une distorsion géométrique et crée un état localisé dans la bande interdite. Il en existe 3 différents types selon le polymère et le taux de dopage:

- le soliton
- le polaron
- le bipolaron

Ces charges sont des radicaux cations (pour les chimistes) associé à une distorsion structurelle locale du polymère et appelée polaron (soliton) par les physiciens. Ainsi, la conductivité du polymère est directement liée au nombre de polarons qui augmente avec le dopage. Lorsque le dopage est assez élevé, les polarons interagissent entre eux pour former des bipolarons c'est-à-dire paires de polarons.

La formation de polarons et bipolarons est caractérisé par la modification des états appartenant aux bandes de valence et de conduction, et l'apparition des états à demi-occupés et localisés dans la bande interdite (**Figure 4.11**).

Lorsque le taux de dopage augmente, les états localisés coexistent pour former des bandes de la **Figure 4.11**.

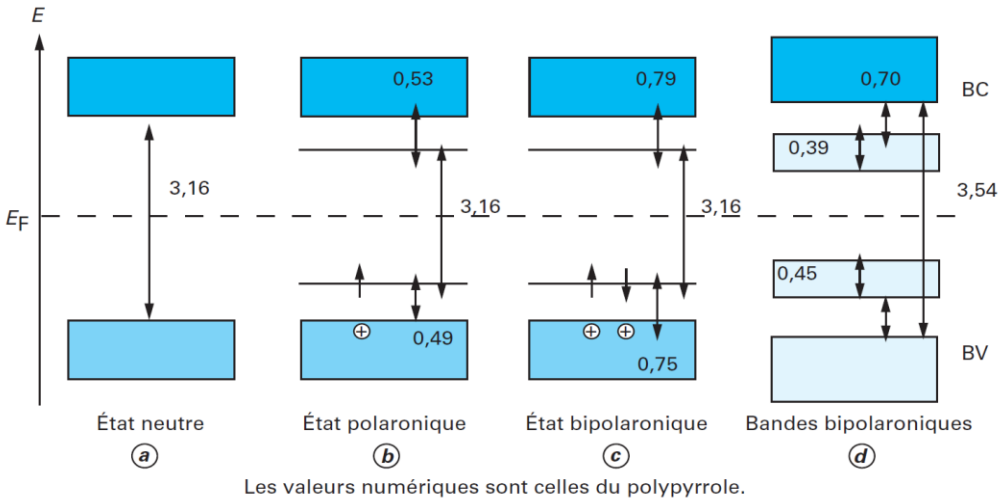


Figure 4.11 : Evolution de la structure de bandes d'un PCI lors d'un dopage [76]

Les bandes polaroniques permettent un comportement métallique, mais dans la plupart des cas, le désordre maintient la localisation et la conduction est assurée par un processus de sauts thermiquement activés. Cela peut se faire selon trois types de sauts (**Figure 4.12**):

- (a) Sauts intra-chaines : des sauts le long de la chaine de polymères
- (b) Sauts inter-chaines : des sauts entre les chaines
- (c) Sauts inter-fibres : des sauts entre les fibres

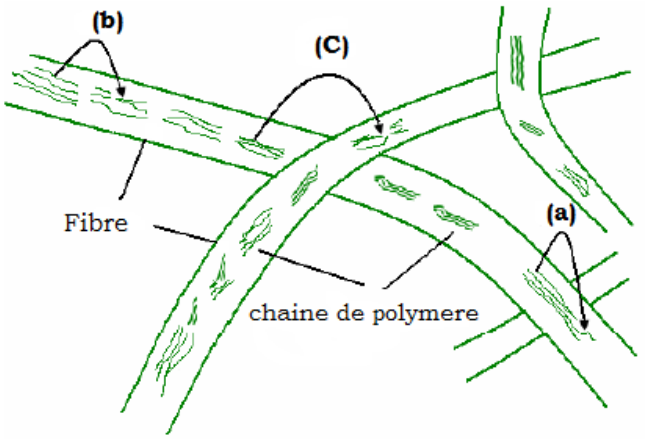


Figure 4.12 : Schéma illustrant les différents types de conduction du polymère (a) intra-chaine, (b) inter-chaine et (c) inter-fibre

La conductivité macroscopique obtenue est une superposition de ces trois mécanismes microscopiques de conduction. Et suivant le type et le taux de dopage, la conductivité de certains polymères peut-être comparable dans certains cas à celles de métaux (**Figure 4.13**) [77].

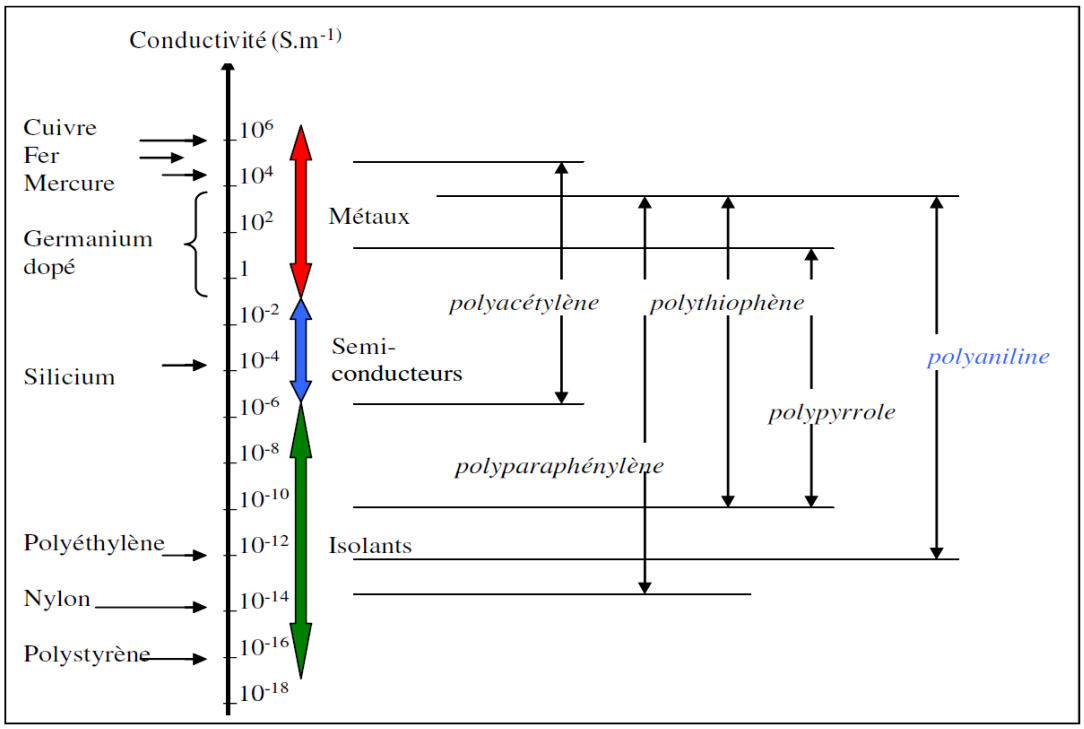


Figure 4.13 : Conductivité électrique de divers PCI comparées avec celle des polymères isolants et de quelques conducteurs inorganiques

IV-2-3 Cas de la polyaniline (PANI)

La polyaniline est sans aucun doute l'un des polymères conjugués les plus étudiés en raison de sa stabilité, sa facilité de préparation et ses intéressantes propriétés électriques, optiques et électrochimiques. Elle est constituée d'une succession de cycles aromatiques, de type benzénique connectés via un hétéroatome d'azote (**Figure 4.14**).

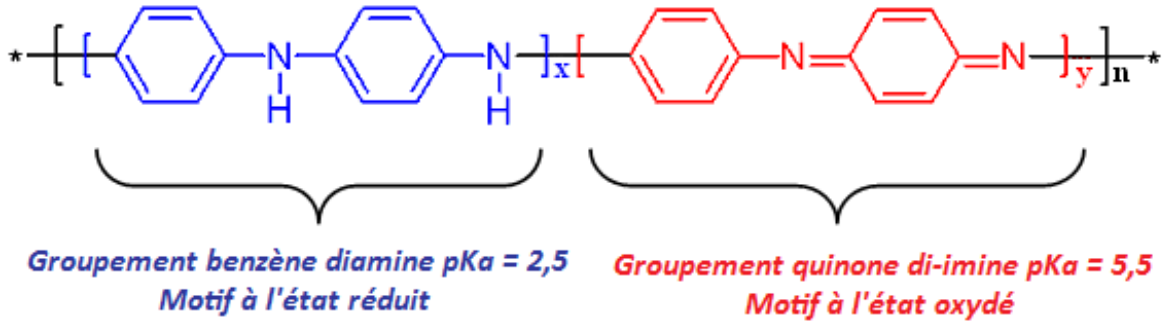


Figure 4.14 : Structure chimique de la polyaniline

La polyaniline est un polymère conjugué conducteur. Son alternance de simples et doubles liaisons lui confère des propriétés semi-conductrices, lorsqu'elle est à son état dopée, associées à un gap théorique de l'ordre de 1,4 eV [78].

C'est en 1834 que le chimiste Runge [79] l'a obtenu accidentellement et décrite comme un dépôt noir indésirable formé sur l'anode pendant une électrolyse impliquant l'utilisation de l'aniline. Quelques années plus tard, Fritzche a entrepris les premières tentatives d'analyse de ce produit appelé noir « d'aniline ». Par la suite, en 1862, Letheby rapporte la première vraie oxydation électrochimique de l'aniline en sel d'éméraldine en milieux acides [80]. En 1910, Green et Woodhead s'imposent comme les pionniers dans le domaine de la recherche concernant la polyaniline. On le leur doit la première tentative réussie de la synthèse chimique contrôlée et la différenciation des différents états redox et protonés ainsi que l'inter-conversion entre tous ces états [81]. Cependant, ce n'est qu'en 1985 que MacDiarmid a décrit la polyaniline comme polymère conducteur électronique [82].

En comparaison avec les autres polymères conducteurs, elle apparaît comme un matériau stable vis-à-vis de l'environnement [83] tout en ayant une conductivité élevée

et contrôlable. Sous l'effet d'un dopage, la polyaniline présente des transitions isolant-conducteur-isolant réversible, ainsi que des effets électrochromes pouvant être d'une grande utilité dans le développement de dispositifs d'affichage et de diodes électroluminescents.

La polyaniline existe sous différentes états d'oxydation caractérisés par le rapport amine/imine, autrement dit (-NH-/=N-). Selon le degré d'oxydation de l'atome azote, les trois formes principales sont (**Figure 4.15**) :

- ***La leuco-éméraldine base*** x = 1 et y = 0 (pour x et y se référer à la figure 4.14); c'est un solide jaune clair composé d'enchainement de motifs 100% à l'état réduit de type benzène diamine. Ce solide s'oxyde à l'air.
- ***L'éméraldine base*** x = 0,5 et y = 0,5 ; c'est un solide bleu composé de 50% de motifs réduits de type benzène diamine et 50% de motifs oxydés de type quinone di-imine. C'est la forme la plus stable de la PANI à l'air ambiant.
- ***La pernigraniline base*** x = 0 et y = 1 ; un solide rouge composé d'enchainement de motifs 100% à l'état oxydés de type quinone di-imine. Ce solide s'hydrolyse facilement en milieu acide.

Le dopage chimique de la polyaniline, surtout celle de l'éméraldine base, qui est couramment employée du fait de sa bonne stabilité, est un cas particulier. En effet, il peut s'effectuer soit par une réaction d'oxydo-réduction soit par une réaction acido-basique sur les atomes d'azote (protonation par un acide). La **Figure 4.15** présente la conversion entre différentes formes neutres et la protonation par réaction acido-basique de l'éméraldine.

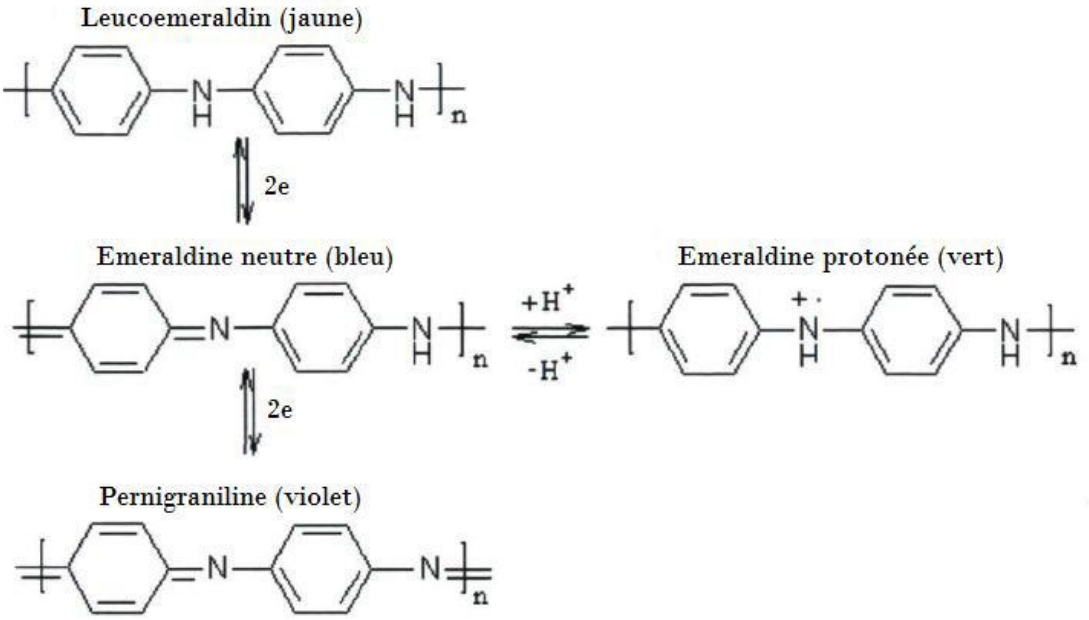


Figure 4.15 : Couleur et dopages oxydatif et protonique du système de la PANI

Le dopage chimique de la polyaniline qui s'effectue par des réactions d'oxydo-réduction est un dopage de type p, consistant à enlever des électrons du polymère pour le rendre plus conducteur.

Le dopage par les réactions acido-basiques permet la protonation des atomes d'azotes et rendre ainsi l'éméraldine conductrice. En effet, les pKa de 2,5 et 5,5 (***voir Figure 4.14***) correspondant respectivement aux motifs benzène diamine et quinone di-imine, privilégie la protonation des sites imine par des acides forts. C'est pour cette raison que la conductivité maximale correspond à un taux de dopage de 50% molaire. La structure protonée implique un réarrangement redox interne afin de transformer la PANI en un polymère qui possède des cycles de type benzénique énergétiquement équivalents [84].

Enfin, le changement de couleur est une conséquence directe de l'absorption électromagnétique du composé. Le passage de la polyaniline de l'état isolant (leucoéméraldine) à l'état oxydé conducteur (éméraldine protonée) s'accompagne d'un changement de couleur (du jaune clair au vert en passant par le bleu), dû au déplacement des bandes d'absorption électronique. En effet, l'apparition des niveaux polaroniques

et/ou bipolaroniques conduit à l'apparition de transitions électroniques de moindre énergie (maximum d'absorption vers 700 nm), d'où le changement de couleur.

Dans le cadre de ma thèse, j'ai choisi de travailler sur des structures capteurs à base de polyaniline (PANI). La PANI s'avère également très sensible vis-à-vis de son environnement gazeux, en particulier en agissant avec des composés basiques tels que l'ammoniac [85].

C'est dans la partie suivante que nous verrons quelle phase conductrice nous avons choisie et enfin comment les composites ont été élaborés pour en faire une couche sensible aux gaz toxiques.

IV-3 Elaboration des matériaux sensibles

Nous avons travaillé avec deux types de matériaux sensibles que nous souhaitons conformer en couches minces : la polyaniline et le pentoxyde de vanadium. Afin d'exacerber la sensibilité de ces couches minces aux gaz polluants, nous avons travaillé à l'incorporation de ces matériaux sensibles sur une matrice nanocarbonée.

La combinaison des phases nanocarbonées et la matrice active donne lieu à plusieurs structures selon les phases et leurs taux. Trois structures différentes peuvent être envisagées dans ce cas (**Figure 4.16**).

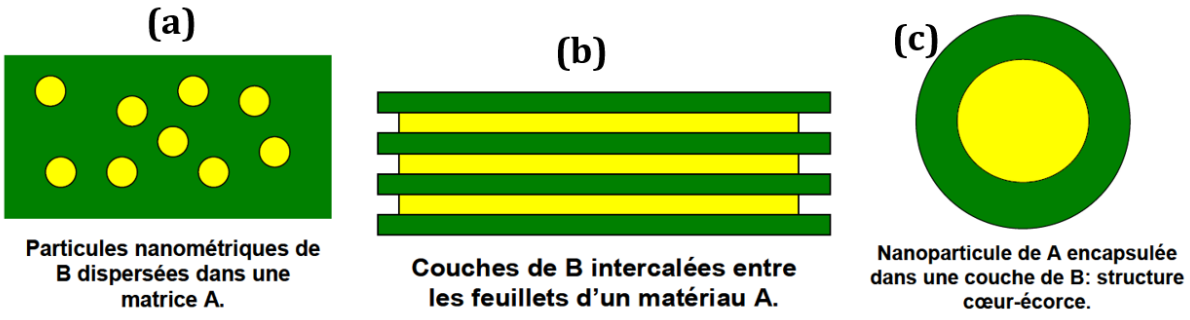


Figure 4.16 : Différentes configurations pouvant être qualifiées de nanocomposites

IV-3-1 Choix du matériau de la phase conductrice

IV-3-1-1 Les nanotubes de carbone comme matrice conductrice

Les nanotubes de carbone sont des macromolécules apparentées aux fullerènes. Les fullerènes, molécules sphériques composées de carbone, ont été découvertes par le groupe de Smalley en 1985 [86]. Six ans plus tard (1991), un objet qui s'apparente à un fullerène allongé avec plusieurs hexagones a été identifié par le microscopiste japonais Lijima [87] alors qu'il observait les sous-produits présents sous forme de suie de fullerènes synthétisés par arc électrique.

Un nanotube de carbone possède une structure tubulaire, ayant une dimension nanométrique en diamètre et une longueur de l'ordre du micromètre. Cette forme cylindrique vient de l'enroulement sur lui-même d'un feuillet de graphène. Et chaque extrémité peut ou non être fermée par un demi-fullerène. Aujourd'hui, on distingue deux principaux types de nanotubes (**Figure 4.17**) :

- multiparois (MWCNTs, Multi Walled Carbon NanoTubes).
- monoparois (SWNCTs, Single Walled Carbon NanoTubes).

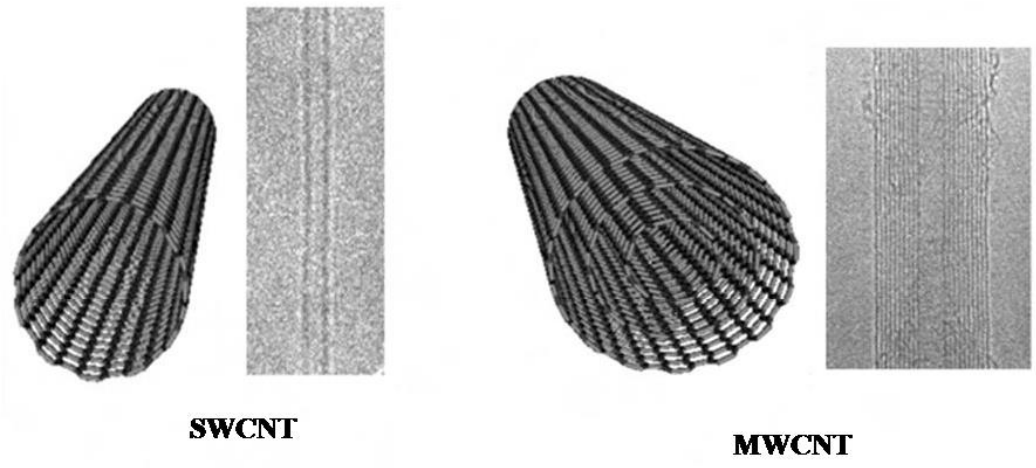


Figure 4.17 : Images MET et schéma de nanotubes monoparois (SWCNT) et multiparois (MWCNT)

Les deux types mono et multiparois sont considérés comme unidimensionnels car le rapport longueur/diamètre est pratiquement de l'ordre 10^4. Les nanotubes de carbone ont aussi une surface spécifique élevée caractérisée par un très grand rapport surface/volume ou surface/poids.

Les MWCNTs sont des tubes concentriques comme les « poupées russes ». L'espacement entre deux tubes est de l'ordre 0,34 nm, ce qui est comparable à la structure du graphite. En général, le diamètre interne d'un nanotube multiparois est de l'ordre de 2 nm, alors que les diamètres extérieurs peuvent aller de 20 nm à 100 nm selon le nombre de parois. Les longueurs des tubes varient de quelques centaines de nanomètres à plusieurs microns.

Il a été rapporté que les mesures de conductivité sur des MWCNTs isolés montrent que chaque tube possède ses propres caractéristiques électriques [88], conduisant à un comportement métallique ou non. Par ailleurs, la largeur de la bande interdite des nanotubes semi-conducteurs est inversement proportionnelle à leur diamètre extérieur. Lorsque le diamètre augmente, leurs unidimensionnalités deviennent moins distinctes et leurs propriétés électroniques s'approchent de plus en plus à celle du graphène [89]. Néanmoins, la présence des défauts peut éventuellement diminuer la conductivité des nanotubes [90].

IV-3-1-2 Le graphène comme matrice conductrice

Le graphène est un arrangement bidimensionnel, d'épaisseur monoatomique composé d'atomes de carbone disposés suivant un réseau en nid d'abeilles reliés entre eux par des liaisons covalentes (**Figure 4.18**).

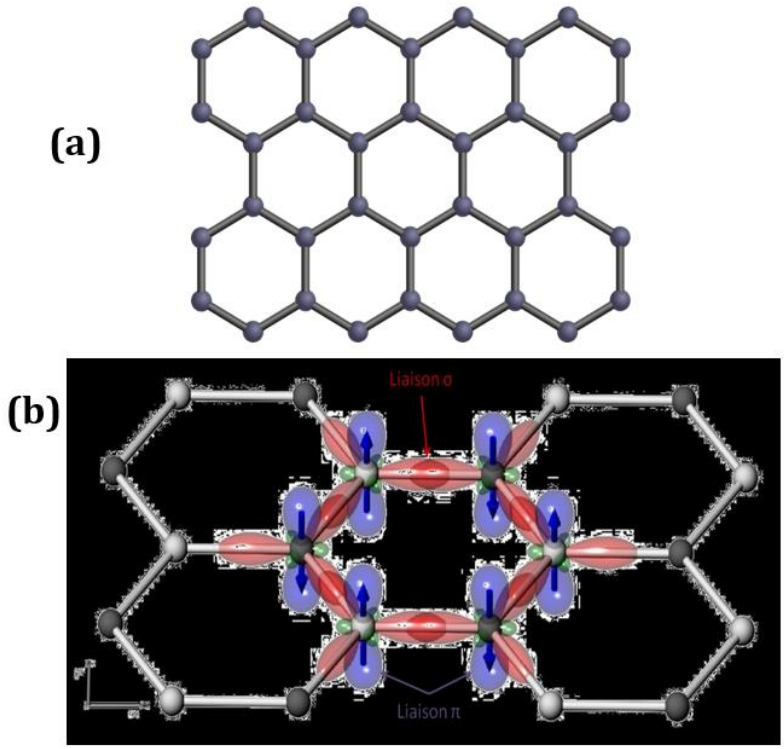


Figure 4.18 : (a) Structure du graphène, (b) Diagramme schématique des liaisons σ dans le plan de graphène et des orbitales π perpendiculaire à ce plan

Historiquement, c'est en 2004 que des feuillets monocouches de graphène ont été isolés et observés pour la première fois par Novoselov en travaillant avec Geim [91]. C'est à partir d'une technique assez simple, à savoir une exfoliation mécanique en utilisant un ruban adhésif sur un échantillon de graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG). La répétition de l'opération permet d'obtenir du graphite de plus en plus fin jusqu'à l'obtention de graphène monocouche. Grâce à ces échantillons, ils découvrent ses propriétés exceptionnelles en particulier les propriétés de transport des électrons et leur forte mobilité dans le plan. Ces travaux ont été récompensés en 2010 par le prix Nobel de physique.

Au sens strict du terme, le graphène est un plan d'atomes de carbone structurés en 2D. Néanmoins, la notion de graphène multicouches correspond à un empilement de plusieurs couches, est adoptée dans la littérature jusqu'à un empilement de 10 couches. Au-delà de ce nombre, on parle de graphite. Par ailleurs, la configuration électronique externe du carbone est $2s^2$ $2p^2$, avec quatre électrons de valence. Dans la structure du graphène, l'orbitale s et deux orbitales p d'un atome de C présente une hybridation sp^2.

Chaque atome de carbone du graphène est lié et pointent à trois autres atomes à travers des liaisons σ (*chevauchement frontal*) d'orbitales hybrides sp^2 (**Figure 4.18.b**) ces liaisons sont très fortes. Le quatrième électron, de l'orbitale $2p_z$ perpendiculaires au plan du graphène (*chevauchement latéral*), forment des liaisons π qui sont responsables de la conduction électronique parallèle au plan.

La structure électronique du graphène, unique en son genre, lui confère des propriétés électroniques remarquables. Et l'une de ces propriétés remarquables est la très grande mobilité électronique observée. Celle-ci pouvant atteindre 230 000 $cm^2/(V.s)$ à température ambiante pour un graphène monocouche [92], soit environ 200 fois la mobilité atteinte dans le silicium. La valeur de la mobilité des électrons peut être affectée d'une part par les propriétés structurales du graphène, notamment la présence de défauts, de ridules, le nombre de couches et, d'autre part, par son environnement (nature du substrat).

En outre, le graphène possède une stabilité mécanique, une conductivité thermique élevée et une transparence optique. Toutes ces propriétés fascinantes font du graphène un matériau idéal qui n'existe pas dans la nature.

Par ailleurs, les propriétés de détection chimique du graphène ont été étudiées la première fois il y a une dizaine d'années. Une variation de signal électrique a été observée, par le changement de la concentration du milieu, lors de l'adsorption et désorption des molécules de gaz [93]. Depuis ces observations, le graphène et ses dérivés, notamment l'oxyde de graphène (GO), l'oxyde de graphène réduit (rGO) et les composites à base de graphène ont été largement utilisés pour étudier les propriétés de détection chimique [94]–[96].

IV-3-2 Elaboration des nanocomposites PANI-CNT

Les polymères conducteurs organiques sont également des matériaux utilisés pour la détection des gaz polluants. En effet, l'interaction des produits chimiques polaires sur la surface sensible, lors de l'adsorption à température ambiante, conduit à des échanges

électroniques entre la molécule de gaz et la surface du polymère [97] et donc à des modulations de la conductivité de la couche sensible [98].

Les nanocomposites à base de polyaniline et de nanotubes de carbones ont été beaucoup étudiés pour les applications dans le domaine capteurs de gaz. Quelques exemples de capteur de gaz à base de polyaniline associée aux CNTs sont présentés dans le **Tableau 4.3**.

Tableau 4.3 : Quelques exemples de capteurs à base de PANI-MWCNT

Polymère organique	**Types de CNTs**	**Types de gaz détecté**	**Méthode de fonctionnalisation**	**Limite de détection**	**Temps de réponse (s)**	**Référence**
PANI	MWCNT	Triéthylamine	Polymérisation (composite)	500 ppb	200-400	[99]
PANI	MWCNT	NH_3	traitement plasma oxygène radiofréquence	0-100 ppm	-	[100]
PANI	MWCNT	H_2	polymérisation oxydative chimique in situ de l'aniline	2,72-4,08 atm	-	[101]
PANI	MWCNT	NH_3	Polymérisation in situ	0,2-15 ppm	10-120	[102]
PANI	MWCNT	CO	procédé de polymérisation oxydative chimique in situ	500-1000 ppm	76-105	[103]

IV-3-3 Elaboration des nanocomposites V_2O_5-rGO

On peut définir un nanocomposite comme étant un matériau solide multiphases où l'une des phases a au moins une dimension inférieure à 100 nm. Dans notre cas, un nanocomposite sensible V_2O_5-rGO, sera un oxyde métallique nanostructuré puis fonctionnalisé avec de l'oxyde de graphène réduit (rGO) pour lui amplifier les propriétés de détection de gaz.

Ces matériaux combinent d'un côté la sensibilité mais la faible conductivité électrique de la matrice V_2O_5 et de l'autre les propriétés électriques du rGO et sa grande sensibilité à beaucoup de gaz.

L'association des oxydes métalliques et du graphène et ses dérivés a conduit à l'élaboration de quelques matériaux nanocomposites qui ont été intensivement étudiés. On peut citer parmi ces travaux, K. Rajesh et al. [104] qui ont synthétisé des capteurs électrochimiques à base de nanotubes de V_2O_5 intercalés dans l'oxyde de graphène réduit. La détection électrochimique du 3,5-dichlorophénol (DCp), qui est potentiellement dangereux, a révélé une grande sensibilité et une sélectivité à une concentration de l'ordre du nanomolaire.

M. Kodu et al. [105] ont préparé un capteur à base de graphène-V_2O_5. Dans ce cas, le graphène a été fonctionnalisés avec du V_2O_5 par croissance CVD. Ce capteur a permis la détection de NH_3 à température ambiante. Comparé au graphène non fonctionnalisé, le nanocomposite présente une amélioration de sensibilité de réversibilité et de temps de réponse.

V. S. Bhati et al. [106] ont déposé de l'oxyde de graphène réduit sur un film mince de V_2O_5 pour améliorer les propriétés de détection du gaz NO_2. Ce type de synthèse a favorisé la formation de plusieurs hétérojonctions p-n. La détection de NO_2 a révélé un maximum de réponse à 100 ppm à une température de 150°C et le nanocomposite a démontré une sensibilité supérieure d'environ 61% par rapport à V_2O_5 non décoré.

Référence bibliographiques de la partie I :

[1] « Joint Committee for Guides in Metrology (BIPM) International Vocabulary of Metrology-Basic and General Concepts and Associated terms (VIM 3rd edition) JCGM 200: (2012) 1-92 ».

[2] F. Ménil, « Microcapteurs de gaz (Chap 1) », Ed.Lavoisier, Paris (2008).

[3] « F. Ménil, C. Lucat, H. Debéda, The thick-film route to selective gas sensors, Sensors and Actuators B, B 24-25 (1995) 415-420 ».

[4] « F. Ménil, M. Susbielles, H. Debéda, C. Lucat, P. Tardy, Evidence of a correlation between the non-linearity of chemical sensors, Sensors and Actuators B 106 (2005) 407–423 ».

[5] « R. Lalauze, C. Pijolat, A NEW APPROACH TO SELECTIVE DETECTION OF' GAS BY AN SnO_2 SOLID-STATE SENSOR, Sensors and Actuators, 5 (1984) 55 - 63 ».

[6] « R. Lalauze, N. Bui, C. Pijolat, INTERPRETATION OF THE ELECTRICAL PROPERTIES OF A SnO_2 GAS SENSOR AFTER TREATMENT WITH SULFUR DIOXIDE, Sensors and Actuators, 6, (1984) 119-125 ».

[7] « A. Pauly, M. Dubois, J. Brunet, L. Spinelle, A. Ndiaye, K. Guérin, C. Varenne, A.S. Vinogradov, A.Yu Klyushin, An innovative gas sensor system designed Part II, Sensors and Actuators B 173 (2012) 652– 658 ».

[8] « J. Brunet, M. Dubois, A. Pauly, L. Spinelle, A. Ndiaye, K. Guérin, C. Varenne, B. Lauron, An innovative gas sensor system designed from a sensitive organic Part I, Sensors and Actuators B 173 (2012) 659– 667 ».

[9] « J-L. Gurtler, A. Féménias, J. Blondy, Production de bioénergies Agriculture Energies 2030, Centre d'études et de prospective — Service de la statistique et de la prospective, Décembre (2009) ».

[10] « E. Ryckebosch, M. Drouillon, H. Vervaeren, Techniques for transformation of biogas to biomethane, biomass and bioenergy 35, (2011), 1633-1645 ».

[11] « A. Schnürer et Å. Jarvis, Microbiological handbook for biogas plants, Swedish Gas Center Report 207, (2010) ».

[12] « A. M. Buswell, H. F. Mueller *Ind. Eng. Chem.* 1952, 44, 3, 550-552.

[13] « Boyle, W.C. Energy Recovery from Sanitary Landfills—A Review. In Microbiol Energy Conversion; Schlegel, H.G., Barnea, S., Eds.; Pergamon Press: Oxford, UK, 1976; pp. 119–138 ».

[14] « L. Bailón Allegue et J. Hinge, Report Biogas and bio-syngas upgrading, Danish Technological Institute, (2012) ».

[15] « S. Pommier, D. Chenu, M. Quintard, X. Lefebvre, Biotechnology and Bioengineering, Vol. 97, (2007), 473-482 »

[16] «J.A. Lima Amarante, BIOMÉTHANISATION DES DÉCHETS PUTRESCIBLES MUNICIPAUX – TECHNOLOGIES DISPONIBLES ET ENJEUX POUR LE QUÉBEC, Rapport, (2010), QUEBEC »

[17] « INRS, Fiche toxicologique N°16 : Ammoniac et solutions aqueuses, (édition 2007) ».

Références bibliographiques de la partie I

[18] « INRS, Fiche toxicologique N°16 : Ammoniac et solutions acqueuses, (édition 2018) ».

[19] « INERIS, rapport final : Seuils de Toxicité Aiguë Ammoniac (NH3), (édition 2003) ».

[20] « NEC Directive status report 2012, European Environment Agency ».

[21] « INERIS, rapport final : Seuils de Toxicité Aiguë Hydrogène sulfuré (H2S), (édition 2000) ».

[22] « INRS, Fiche toxicologique N°32 : Sulfure d'hydrogène, (édition 2014) ».

[23] « FICHE RESUMEE TOXICO ECOTOXICO CHIMIQUE FRTEC N°6* Famille : Composés soufrés inorganiques (2009) ».

[24] « INRS, fiche MétroPol 013, Ammoniac et sels d'ammonium, mars 2008 ».

[25] « P.L. Searle, The Berthelot or indolphenol reaction and its use in the analytical chemistry of nitrogen, a review, Analyst 109 (1984) 549-568 ».

[26] [https://www.lcsqa.org/system/files/rapport_lcsqa_2014_nh3-odeurs_vf.pdf]

[27] « Y. Li, F. Huang, Q. Zhang, Z. Gu, Solvothermal synthesis of nanocrystalline cadmium sulfide, JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 35 (2000) 5933 – 5937 »

[28] « Institut National de Recherche et de Sécurité INRS, Détecteurs portables de gaz et de vapeurs, Edition INRS ED 6088, Février (2011) ».

[29] « Thèse doctorat, V. Demarne, Réalisation d'un capteur de gaz intégré sur silicium. Etude des mécanismes physico-chimiques liés au fonctionnement de ces capteurs, dans le cas de couches minces du dioxyde d'étain pur et dopé, EPFL Lausanne, (1991) ».

[30] « HDR, J. BRUNET, Développment de microcapteurs chimiques sélectifs à base de matériaux moléculaires : stratégies pour la surveillance de la qualité de l'air, Université Blaise Pascal, (2017) ».

[31] « G. Wang, Y. Ji, X. Huang, X. Yang, P.I. Gouma, M. Dudley, Fabrication and Characterization of Polycrystalline WO_3 Nanofibers and Their Application for Ammonia Sensing, J. Phys. Chem. B, 110, (2006) 23777-23782 ».

[32] « A.K. Prasad, P.I. Gouma, D.J. Kubinski, J.H. Visser, R.E. Soltis, P.J. Schmitz, Reactively sputtered MoO_3 films for ammonia sensing, Thin Solid Films 436 (2003) 46–51 ».

[33] « J. Huang, J. Wang, C. Gu, K. Yu, F. Meng, J. Liu, A novel highly sensitive gas ionization sensor for ammonia detection, Sensors and Actuators A 150 (2009) 218–223 ».

[34] « Y.M. Zhao, Y.Q. Zhu, Room temperature ammonia sensing properties of$W_{18}O_{49}$ nanowires, Sensors and Actuators B 137 (2009) 27–31 ».

[35] « J. Zhang, Z. Qin, D. Zeng, C. Xie, Metal-oxide-semiconductor based gas sensors: screening, preparation, and integration, Phys. Chem. Chem. Phys. 19 (2017) 6313-6329 ».

[36] « E. Llobet, J. Brunet, A. Pauly, A. Ndiaye, C. Varenne, Nanomaterials for the Selective Detection of Hydrogen Sulfide in Air, Sensors 17 (2017) 391-410 ».

[37] « D. Kwak, Y. Lei, R. Maric, Ammonia gas sensors: A comprehensive review, Talanta 204 (2019) 713-730 ».

Références bibliographiques de la partie I

[38] « J.J. Miasik, A. Hooper,B.C. Tofield, Conducting polymer gas sensors, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1Phys. Chem. Condens. Phases. 82 (1986) 1117–1126 ».

[39] « J. Janata, M. Josowicz, Conducting polymers in electronic chemical sensors, Nature Matererials. 2 (2002) 19–24 ».

[40] « R. Balint, N.J. Cassidy, S.H. Cartmell, Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering, Acta Biomaterialia 10 (2014) 2341–2353 ».

[41] « Y. Wang, W. Jia, T. Strout, A. Schempf, H. Zhang, B. Li, J. Cui, Y. Lei, Ammonia Gas Sensor Using Polypyrrole-Coated TiO_2/ZnO Nanofibers, Electroanalysis 21 (2009) 1432–1438 ».

[42] « Y. Wang, W. Jia, T. Strout, Y. Ding, Y. Lei, Preparation, Characterization and Sensitive Gas Sensing of Conductive Core-sheath TiO_2-PEDOT Nanocables, Sensors 9 (2009) 6752-6763 ».

[43] « R.S. Andre, D. Kwak, Q. Dong, W. Zhong, D.S. Correa, L.H.C. Mattoso, Y. Lei, Sensitive and Selective NH_3 Monitoring at Room Temperature Using ZnO Ceramic Nanofibers, Sensors 18 (2018) 1–13 ».

[44] « R.S. Andre, J. Chen, D. Kwak, D.S. Correa, L.H.C. Mattoso, Y. Lei, A flexible and disposable poly(sodium 4-styrenesulfonate)/polyaniline coated glass microfiber paper for sensitive and selective detection of ammonia at room temperature, Synthetic Metals 233 (2017) 22–27 ».

[45] « H. Yoon, Current Trends in Sensors Based on Conducting Polymer Nanomaterials, Nanomaterials 3 (2013) 524–549 ».

[46] « J. Hodgkinson, R.P. Tatam, Optical gas sensing: a review, Meas.Sci.Technol. 24 (2013) 1-95 ».

[47] « I. Deportes, Rapport final, Programme de recherche de l'ADEME sur les émissions atmosphériques du compostage, (Juillet 2012) ».

[48] « A.S. Bolokang, D.E. Motaung, Reduction-oxidation of V_2O_5-WO_3 nanostructured by ball milling and annealing: Their improved H_2S gas sensing performance, Applied Surface Science 473 (2019) 164–173 ».

[49] « L. Mai, L. Xu, Q. Gao, C. Han, B. Hu, Y. Pi, Single beta-$AgVO_3$ Nanowire H_2S Sensor, Nano Lett. 10, (2010) 2604–2608 ».

[50] « J. Huotari, R. Bjorklund, J. Lappalainen, A. Lloyd Spetz, Pulsed Laser Deposited Nanostructured Vanadium Oxide Thin Films Characterized as Ammonia Sensors, Sensors and Actuators B 217 (2015) 22–29 ».

[51] « K. Schneider, Point defect structure and gas sensing properties of V_2O_5 thin films deposited by rf reactive sputtering, XV International Scientific Conference on Optoelectronic and Electronic Sensors (COE) (2018) 1-4 ».

[52] W. H. Brattain et J. Bardeen, « Surface Properties of Germanium », *Bell Syst. Tech. J.*, vol. 32, n° 1, janv. (1953) 1-41.

[53] N. Tagushi, « Japanese Patent Application, N° 45-38200 ». (1962).

[54] M. Dupeux, « Structure des matériaux solides », in *AIDE-MEMOIRE-Science des matériaux*, Dunod, (2015) 17-57.

Références bibliographiques de la partie I

[55] « F. Ménil, C. Pijolat, C. Lucat, et A. Pauly, « Capteurs résistifs », in Microcapteurs de gaz, Ed.Lavoisier, Paris (2008) 163-209 ».

[56] G. Asch, *Les capteurs en instrumentation industrielle*, Dunod. (1987).

[57] « M. Debliquy: Capteurs de gaz à semi-conducteur, Techniques de l'Ingénieur, (2006) ».

[58] « D.E.Williams KFEP: Classification of reactives sites on the surface of polycristalline tin dioxide. J Chem Soc, Faraday Trans, 94: (1998) 3493-3500 ».

[59] « G.Korotcenkov: Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice? Materilas Science and Engineering, B: (2007) 1-23. ».

[60] A. Gurlo, « Interplay between O_2 and SnO_2: Oxygen Ionosorption and Spectroscopic Evidence for Adsorbed Oxygen », *ChemPhysChem*, vol. 7, n° 10, (2006) 2041-2052.

[61] « D.Khol: Surface processes in the detection of reducing gases with SnO_2-based devices. Sensors and Actuators 18 (1989) 71-113 ».

[62] F. Ménil, *Microcapteurs de gaz*, Ed.Lavoisier, Paris (2008).

[63] « X. Wang, Sinclair S. Yee, W. Patrick Carey, "Transition between neck-controlled and grain-boundary-controlled sensitivity of metal-oxide gas sensors", Sensors and Actuators B 24-25, (1995) 454-457 ».

[64] « C. Xu, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe, "Grain size effects on gas sensitivity of porous Sn02-based elements", Sensors and Actuators B. 3, (1991) 147-155 ».

[65] « Thèse de doctorat : C. Tropis "Analyse et Optimisation des performances d'un capteur de gaz à base de SnO_2 nanoparticulaire : Application à la détection de CO et CO_2", Université Toulous III-Paul Sabatier, (2009) ».

[66] « M. Liu, B. Su, Y. Tang, X. Jiang, A. Yu, Recent Advances in Nanostructured Vanadium Oxides and Composites for Energy Conversion,-Advanced_Energy_Materials, (2017), 1-34 ».

[67] « W. Jin, B. Dong, W. Chen, C. Zhao, L. Mai, Y. Dai, Synthesis and gas sensing properties of Fe_2O_3 nanoparticles activated V_2O_5 nanotubes,/ Sensors and Actuators B 145 (2010) 211–215 ».

[68] « A.A. Mane, P.S. Maldar, S.H. Dabhole, S.A. Nikam, A.V. Maholkar, Effect of substrate temperature on physicochemical and gas sensing properties of sprayed orthorhombic V_2O_5 thin films, Measurement 131 (2019) 223–234 ».

[69] « M. Wu, X. Zhang, S. Gao, X. Cheng, Z. Rong, Y. Xu, H. Zhao, L. Huo, Construction of monodisperse vanadium pentoxide hollow spheres via a facile route and triethylamine sensing property, CrystEngComm, 15, (2013) 10123-10131 ».

[70] « I. Lykissa, S-Y. Li, M. Ramzan, S. Chakraborty, R. Ahuja, C.G. Granqvist, G.A. Niklasson, Electronic density-of-states of amorphous vanadium pentoxide films: Electrochemical data and density functional theory calculations, Journal of Applied Physics, 115; 18, (2014), 1-16 ».

[71] « D.O. Scanlon, G.W. Watson, D.J. Payne, G.R. Atkinson, R.G. Egdell, D.S.L. Law, Theoretical and Experimental Study of the Electronic Structures of MoO_3 and MoO_2, J. Phys. Chem. C , 114, (2010) 4636–4645 ».

Références bibliographiques de la partie I

[72] « Thèse de doctorat: Mounir Gaidi "Films minces de SnO_2 dopés au platine ou au palladium et utilisés pour la détection des gaz polluants : analyses in-situ des corrélations entre la réponse électrique et le comportement des agrégats métalliques" l'INP de Grenoble, (1999) ».

[73] « M.T. Greiner, L. Chai, M.G. Helander, W-M. Tang, Z-H. Lu, Transition Metal Oxide Work Functions: The Influence of Cation Oxidation State and Oxygen Vacancies, Adv. Funct. Mater. , 22, (2012), 4557–4568 ».

[74] « C.K. Chiang, C.R. Fincher JR, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, A.G. MacDiarmid, Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene, Physical Review Letters 39 (1977) 1098-1101. » .

[75] « Thèse de doctorat: S. Carquigny "Conception, caractérisation et mise en oeuvre de matériaux organiques conducteurs pour le développement de capteurs de gaz pour l'environnement", L'Ecole de Mines de Douai et l'Université de Lille 1, (2011) ».

[76] « M. Defranceshi : Polymères organiques conducteurs, influence de la chimie, de la formulation et de la structuration; Techniques de l'ingénieur, (2013) ».

[77] « Thesis by M. Śniechowski, Structure and dynamics of conducting polyaniline based compounds, Université Joseph Fourier, (2005) ».

[78] P. Vignolo, R. Farchioni, et G. Grosso, « Tight-Binding Effective Hamiltonians for the Electronic States of Polyaniline Chains », *Phys. Status Solidi B*, vol. 223, n° 3, (2001) 853-866.

[79] F. F. Runge, « Ueber einige Producte der Steinkohlendestillation », *Ann. Phys.*, vol. 108, n° 20-25, (1834) 308-328.

[80] « H. Letheby, M.B, M.A, Ph.D, On the Production of a Blue Substance by the Electrolpsis of Sulyhate of Aniline, J. Chem. Soc., 15, (1862), 161-163 ».

[81] « A.G Green et A.E. Woodhead, Aniline black and allied compounds. Part I, J. Chem. Soc Trans., 97, (1910), 2388-2403 ».

[82] « W. S. Huang, B. D.Humphrey, A, G. MacDiarmid, Polyaniline, a Novel Conducting: Polymer Morphology and Chemistry of its Oxidation and Reduction in Aqueous Electrolytes, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 82, (1986) 2385-2400 ».

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

[84] « Thèse de doctorat: N. El Kamchi "Synthèse et propriétés électroniques de nanocomposites à base de polyaniline Application à la réalisation d'un micro-capteur organique électronique d'ammoniac et au blindage électromagnétique dans les bandes X et Ku", Ecoles de Mines de Douai et Université de Lille 1, (2012) ».

[85] « Z. Wu, X. Chen, S. Zhu, Z. Zhou, Y. Yao, W. Quan, B. Liu, "Enhanced sensitivity of ammonia sensor using graphene/ polyaniline nanocomposite", Sensors and Actuators B 178 (2013) 485– 493 ».

[86] « H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl et R. E. Smalley, C60: Buckminsterfullerene. Nature, 318 (1985) 162-163. » .

[87] « S. Iijima, Helical microtubules of graphite carbon, Nature, 354 (1991) 56-58 ».

Références bibliographiques de la partie I

[88] « H. Dai, E.W. Wong, C.M. Lieber, Probing Electrical Transport in Nanomaterials: Conductivity of Individual Carbon Nanotubes, Science, New Series, Vol. 272, No. 5261 (1996), 523-526 ».

[89] « R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, Physical properties of carbon nanotubes. Imperial college press, (1998) ».

[90] « J-C. Charlier, X. Blase, S. Roche, Electronic and transport properties of nanotubes, Rev. Mod. Phys., Vol. 79, No. 2, (2007), 677-732 ».

[91] « K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V Dubonos, I. V Grigorieva, and a a Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, Science 306, (2004) 666-669 ».

[92] K. I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H.L. Stormer, « Ultrahigh electron mobility in suspended graphene », *Solid State Commun.*, vol. 146, n° 9-10, (2008) 351-355.

[93] « F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson et K. S. Novoselov, Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene, nature materials, VOL 6, (2007) 652-655 ».

[94] « Yang, G., Lee, C., Kim, J., Ren, F., Pearton, S.J.: Flexible graphene- based chemical sensors on paper substrates. Phys. Chem. Chem. Phys. 15, (2013) 1798-1801 ».

[95] « Choi, Y.R., Yoon, Y.-G., Choi, K.S., Kang, J.H., Shim, Y.-S., Kim, Y.H., Chang, H.J., Lee, J.-H., Park, C.R., Kim, S.Y., Jang, H.W.: Role of oxygen functional groups in graphene oxide for reversible room-temperature NO_2 sensing. Carbon 91, (2015) 178-187 ».

[96] « Choi, S.-J., Kim, S.-J., Kim, I.-D.: Ultrafast optical reduction of graphene oxide sheets on colorless polyimide film for wearable chemical sensors. NPG Asia Mater. 8, e315 (2016) 1-10 ».

[97] « M.C.Petty, R. Casalini, Gas sensing for the 21st century: The case for organic thin films, ENGINEERING SCIENCE ANI) EDUCATION JOURNAL, JUNE (2001) 99-105 ».

[98] « S. Carquigny, J-B. Sanchez, F. Berger, B. Lakard, F. Lallemand, Ammonia gas sensor based on electrosynthesized polypyrrole films, Talanta 78 (2009) 199–206 ».

[99] « Y Li, H. Wang, X. Cao, M. Yuan, M. Yang, A composite of polyelectrolyte-grafted multi-walled carbon nanotubes and in situ polymerized polyaniline for the detection of low concentration triethylamine vapor, Nanotechnology 19, 015503, (2008) ».

[100] « K.-P. Yoo, K-H. Kwon, N-K. Min, M.J. Lee, Effects of O_2 plasma treatment on NH_3 sensing characteristics of multiwall carbon nanotube/polyaniline composite films, Sensors and Actuators B 143 (2009) 333–340 ».

[101] « S. Srivastava, S.S. Sharma, S. Kumar, S. Agrawal, M. Singh, Y.K. Vijay, Characterization of gas sensing behavior of multi walled carbon nanotube polyaniline composite films, international journal of hydrogen energy 34 (2009) 8444-8450 ».

[102] « L. He, Y. Jia, F. Meng, M. Li, J. Liu, Gas sensors for ammonia detection based on polyaniline-coated multi-wall carbon nanotubes, Materials Science and Engineering B 163 (2009) 76–81 ».

[103] « A. Roy, A. Ray, P. Sadhukhan, K. Naskar, G. Lal, R. Bhar, C. Sinha, S. Das, Polyaniline-multiwalled carbon nanotube (PANI-MWCNT): Room temperature resistive carbon monoxide (CO) sensor, Synthetic Metals 245 (2018) 182–189 ».

Références bibliographiques de la partie I

[104] « K. Rajesh, J. Santhanalakshmi, Design and development of graphene intercalated V_2O_5 nanosheets based electrochemical sensors for effective determination of potentially hazardous 3,5-Dichlorophenol, Materials Chemistry and Physics 199 (2017) 497-507 ».

[105] « M. Kodu, A. Berholts, T. Kahro, M. Kook, P. Ritslaid, H. Seemen, T. Avarmaa, H. Alles, R. Jaaniso, Graphene functionalised by laser-ablated V_2O_5 for a highly sensitive NH_3 sensor, Beilstein J. Nanotechnol. 8, (2017) 571–578 ».

[106] « V.S. Bhati, D. Sheela, B. Roul, R. Raliya, P. Biswas, M. Kumar, M.S. Roy, K.K. Nanda, S.B. Krupanidhi, M. Kumar, NO_2 gas sensing performance enhancement based on reduced graphene oxide decorated V_2O_5 thin film, Nanotechnology, vol.30, 22 (2019) 1-21 ».

Références bibliographiques de la partie I

2è PARTIE :

Méthodologie d'élaboration d'un capteur

Chapitre V : Techniques expérimentales

V-1 La spectroscopie Raman

V-2 La diffraction des rayons X (DRX)

V-3 La spectroscopie d'adsorption

V-3-1 La spectroscopie d'adsorption UV-visible

V-3-2 La spectroscopie d'absorption Infrarouge

V-4 Spectroscopie Photoélectronique à Rayonnement X (XPS)

V-5 Caractérisation morphologique par microscope électronique

V-5-1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

V-5-2 Microscopie électronique à transmission (MET)

V-6 Caractérisation électrique courant-tension I-V

Chapitre VI : Synthèse et caractérisation de nanohybrides et composites à base de polyaniline

VI-1 Synthèse et caractérisation des matériaux précurseurs

VI-1-1 Synthèse de la polyaniline

VI-1-2 Fonctionnalisation covalente des nanotubes de carbone par la méthode acide

VI-1-3 Caractérisation physico-chimique des matériaux sensibles

VI-1-3-1 Spectroscopie Raman

VI-1-3-2 Spectroscopie d'absorption UV-visible

VI-1-3-3 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

VI-1-3-4 Caractérisation électrique (I-V)

VI-2 Synthèse *in-situ* et caractérisation de nanohybrides PANI-f-MWCNTs

VI-2-1 Protocole expérimentale de la synthèse in-situ

VI-2-2 Caractérisation du nanohybride PANI-f-MWCNTs

VI-2-2-1 Etude par spectroscopie d'absorption UV-visible

VI-2-2-2 Caractérisation par spectroscopie Photoélectronique à Rayonnement X (XPS)

VI-2-2-3 Caractérisations morphologiques par MEB

VI-2-2-4 Caractérisation électrique (I-V)

VI-3 Elaboration des composites à matrice polymères (PANI-MWCNT /PMMA/PS)

VI-3-1 Protocole expérimentale de la synthèse des précurseurs (PMMA et PS)

VI-3-2 Préparation des composites à matrice polymères

VI-3-3 Caractérisation du composite PANI-MWCNT/PMMA/PS

VI-3-3-1 Caractérisation du composite par InfraRouge

VI-3-3-2 Caractérisation du composite par MEB

VI-3-3-3 Caractérisation électrique I-V des composites

VI-4 Réalisation des capteurs résistifs à base de nanohybrides (PANI-f-MWCNT) et de composite (PANI-MWCNT/PMMA/PS)

VI-4-1 Type de support utilisé et géométrie

VI-4-2 Méthode et procédure de dépôt de la couche sensible

VI-5 Bilan

Chapitre VII : Elaboration et caractérisation d'oxyde de vanadium (V_2O_5) nanostructuré avec ou sans support d'oxyde de graphène réduit (rGO)

VII-1 Protocole de réduction de l'oxyde de graphène par voie chimique

VII-2 Elaboration et caractérisation des V_2O_5 nanostructurés avec et sans support de germination

VII-2-1 Synthèse de V_2O_5 avec rGO par voie solvothermale

VII-2-2 Caractérisation structurales et morphologiques des V_2O_5 nanostructurés en présence du support rGO

VII-2-2-1 Analyse de la structure par DRX

VII-2-2-2 Etude par spectroscopie Raman

VII-2-2-3 Caractérisation de la surface par XPS

VII-2-2-4 Caractérisation morphologiques par MET

VII-2-2-5 Caractérisation électrique (I-V)

VII-3 Synthèse et caractérisation de nanoparticules de V_2O_5 sans support de germination

VII-3-1 Synthèse de V_2O_5 nanostructuré par voie solvothermale

VII-3-2 Caractérisation physico-chimique de V_2O_5 nanostructurés

VII-3-2-1 Analyse de la structure par DRX

VII-3-2-2 Etude par spectroscopie Raman

VII-3-2-3 Caractérisation de la surface par XPS

VII-3-2-4 Caractérisation morphologiques par MET

VII-3-2-5 Caractérisation électrique (I-V)

VII-4 Bilan

Références bibliographiques de la partie II

Comme nous l'avons introduit dans la première partie, cette thèse va porter sur les capteurs de gaz résistifs à base de polymère conducteur et d'oxyde métallique. Nous allons donc présenter, dans cette deuxième partie, la synthèse et la caractérisation physico-chimique des matériaux sensibles préalablement choisis. Dans le premier chapitre, nous allons brièvement présenter les techniques de caractérisation. Puis, dans le second chapitre, la conception des nanocomposites à base de polyaniline sera détaillée. Dans ce chapitre nous nous focaliserons d'abord sur l'élaboration des nanohybrides (PANI/MWCNT) et dans un deuxième temps sur les composites (PANI/MWCNT/PMMA/PS). Quant au dernier chapitre de cette partie, nous allons y présenter la méthode choisie pour nanostructurer les oxydes métalliques (V_2O_5).

Au-delà des méthodologies, il convient également d'être attentif à la caractérisation de ces matériaux. En effet, les matériaux de base notamment la polyaniline et le pentoxyde de vanadium sont les éléments clés dans les structures sensibles puisqu'ils amènent la sensibilité aux gaz cibles (NH_3 et H_2S). De ce fait, l'ajout de nanocarbones dans le premier cas (hybrides à base de PANI) va améliorer l'interaction électronique entre les élements constituants les nanocomposites et le transfert des charges avec les gaz cibles mais va permettre aussi de gagner en surface spécifiques tandis que l'utilisation des matrices polymères (PMMA/PS) comme support va permettre d'améliorer la structure (mécanique) du PANI. Les différentes caractérisations physico-chimiques vont ainsi nous permettre de valider en amont la structure chimique de l'élément sensible ainsi que les propriétés qui sont essentielles aux performances d'un capteur.

Dans le deuxième cas (nanoparticules à base de V_2O_5), l'ajout de nanocarbones permet d'évaluer l'influence que peut avoir un support à base de rGO sur la nanostructuration de V_2O_5. En d'autres termes, est ce que le fait d'utiliser un support de germination de grande surface spécifique à un rôle sur la nanostructuration par rapport à un cas sans support.

Chapitre V : Techniques expérimentales

Chapitre VI : Synthèse et caractérisation de nanohybrides et composites à base de polyaniline

Chapitre VII : Elaboration et caractérisation d'oxyde de vanadium (V_2O_5) nanostructuré avec ou sans support d'oxyde de graphène réduit (rGO)

Chapitre V : Techniques expérimentales

V-1 La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique de caractérisation des matériaux qui se base sur la diffusion inélastique suite à une interaction entre une source incidente (qui peut être des photons) et un matériau. Cette diffusion inélastique donne lieu à l'émission de photons d'énergie inferieure (décalage Raman Stockes) ou supérieure (décalage Raman anti-Stockes) au photon incident. De par sa rapidité de mise en œuvre (pas ou peu de préparation) et le fait d'être non-destructive, la spectroscopie Raman a, historiquement, joué un rôle important dans l'étude des matériaux carbonés de type graphitique.

Pour les matériaux carbonés elle permet notamment d'accéder à des nombreuses informations dont l'état de désordre du carbone, difficilement appréciable par d'autres techniques de caractérisation lorsqu'il augmente. Cependant, elle permet aussi de trouver des informations sur: la taille des cristallites, la présence d'hybridation sp^2-sp^3, la présence d'impuretés, le nombre de couches de graphène, le diamètre des nanotubes, la chiralité, le comportement métallique ou semi-conducteur etc [1].

Les spectres Raman des produits carbonés comportent généralement plusieurs bandes caractéristiques notées D (pour désordre), G (pour graphite) et 2D (pour second ordre de la bande D) en fonction des modes de vibration qu'elles caractérisent. Lorsqu'on utilise une longueur d'onde d'excitation située dans le visible, les pics D et G correspondent à des modes de vibrations associés à des carbones hybridés sp^2.

La bande D peut être même liée au mode de respiration, également appelée RBM (*Radial Breathing Mode*), des cycles à six carbones du graphite [2] dans le cas des DWCNTs. La bande G est quant à elle due au mode de vibration d'élongation de la liaison C-C entre les paires de carbones sp^2 aussi bien dans les cycles que dans les chaînes. Et la bande 2D, également dénommée G', correspond à la second résonance de la bande D relative aux plans de graphène. Ainsi la combinaison de la forme, l'intensité et la position de la bande 2D, peut permettre de renseigner sur le nombre de couches de graphène.

Dans notre cas, les paramètres importants du spectre permettant de caractériser les carbones sont le rapport I_D/I_G, les positions des bandes D et G et leurs profils (la largeur à mi-hauteur) mais aussi des RBM dans les cas des nanotubes de carbone mono parois.

Nous avons déposé nos échantillons sur une lamelle en verre. Les spectres Raman de notre étude ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre Raman Jobin-Yvon T64000 utilisé à température ambiante. La source de radiation est un laser à Argon réglé à une longueur d'onde de 514,5 nm. Le laser a été utilisé à faible puissance (< 50 mW) afin d'éviter la décomposition de l'échantillon sous le faisceau.

Cette technique nous sera utile pour caractériser les matériaux sensibles notamment ceux contenant des nanotubes de carbone. Elle nous permettra aussi de mettre en évidence de la fonctionnalisation puisqu'elle est sensible à la rupture de liaisons ainsi qu'à la formation de nouvelles liaisons.

V-2 La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation structurale des matériaux. Le principe général repose sur l'interaction entre l'échantillon et les rayons X et sur l'enregistrement de l'intensité du rayonnement diffusé en fonction de l'orientation dans l'espace.

Les rayons X constituent une onde électromagnétique qui interagit avec le nuage électronique des atomes. Comme dans le cas de la spectroscopie Raman, plusieurs types d'interactions se produisent, mais seule la diffusion élastique est exploitée. En diffraction X, les rayons X "rebondissent" sur le nuage électronique puis sont diffusés dans toutes les directions de l'espace, en conservant la même énergie et la même longueur d'onde que le rayon incident. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, le flux de photons X sera important ou au contraire très faible. Ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction des rayons X. L'intensité des pics diffractés est enregistrée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau. Alors que la spectroscopie FTIR permet une identification directe des liaisons chimiques constitutives du matériau, la DRX renseigne sur ses propriétés cristallographiques. En utilisant la loi de Bragg, il est possible de prédire la position des pics correspondants aux interférences constructives, appelés "pics de diffraction" [3]:

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

avec d la distance interréticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques,

θ le demi-angle de déviation,

n l'ordre de réflexion (nombre entier),

et λ la longueur d'onde des rayons X.

En connaissant la position des principaux pics de diffraction, il est donc possible de remonter à la distance interréticulaire d, notion importante dans la caractérisation des matériaux carbonés.

Un autre paramètre peut être déduit des diffractogrammes : la longueur de cohérence perpendiculairement à l'axe de croissance Lc, qui est le reflet de la taille des cristallites parallèlement à l'axe de croissance.
Celle-ci est calculée à partir de la formule de Scherrer [4]:

$$Lc = \frac{K.\lambda}{\Delta\theta.\cos\theta}$$

avec λ la longueur d'onde des rayons X,

$\Delta\theta$ la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction,

θ le demi-angle de déviation,

et K un facteur multiplicatif généralement pris égal à 0,9.

L'identification de nos composés a été réalisée à partir de diffractogrammes de poudres. Ces derniers ont été enregistrés à l'aide du diffractomètre Philips X'Pert suivant une géométrie de Bragg-Brentano. Le goniomètre positionne l'échantillon qui subit une rotation à vitesse angulaire constante. La radiation Kα1 du cuivre (λ = 1,5405 Å) sélectionnée à l'aide d'un monochromateur arrière à lame de graphite a été utilisée. Le rayonnement issu du tube de rayons X est diffracté par l'échantillon puis capté par un détecteur. L'ensemble est piloté par un ordinateur ce qui permet l'acquisition des données et leur représentation graphique sous forme d'un tracé en continu. L'enregistrement est réalisé en mode continu avec un temps d'acquisition total de 1200 s.

Cette technique nous sera utile pour caractériser la cristallinité des matériaux sensibles notamment les oxydes métalliques qui peuvent se présenter sous différentes morphologies ou phases cristallines. Elle permettra ainsi d'identifier les phases cristallines obtenues et nous permettra aussi de mettre en évidence de la formation de nanocomposite.

V-3 La spectroscopie d'absorption

V-3-1 La spectroscopie d'absorption UV-visible

La spectrométrie d'absorption UV-visible est utilisée généralement pour les molécules en solution mais elle est aussi réalisable en films minces. Cette absorption est régie par la loi de Beer-Lambert qui établit la relation existante entre l'intensité transmise I et l'intensité incidente I_0 et qui est décrite par la relation suivante [5]:

$$\mathbf{I = I_0 e^{-KCL}}$$

I : l'intensité transmise
I_0 : l'intensité incidente
K : constante de proportionnalité
C : concentration molaire
L : épaisseur de la solution traversée par le flux lumineux

Ainsi, le phénomène d'absorption ne peut être évalué que par le rapport entre intensité transmise et incidente I et I_0 du faisceau. L'absorbance (A) ou la densité optique se définit alors par :

$$\mathbf{A = \log_{10} (I_0/I) = \varepsilon Cl}$$

Où ε est le coefficient d'extinction molaire, qui s'exprime de façon différente selon les unités choisies pour exprimer la concentration.

Le spectre UV-visible d'un matériau en solution est présenté comme la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde (λ) de la lumière incidente. Le spectre

est enregistré à partir d'une solution de concentration disposée dans une cuve d'épaisseur calibrée.

Les spectres UV-visibles ont été enregistrés sur un spectromètre Lambda 2S Perkin-Elmer et en utilisant une cellule de verre en quartz d'une longueur de trajet de 10 mm avec de l'acétonitrile comme solvant. La fenêtre de longueur d'onde était de 200-800 nm et les concentrations des solutions étaient de 0.02 mM.

Cette technique, sera dans notre cas utile pour caractériser les matériaux sensibles contenant du PANI ou des nanotubes de carbone qui présentent des bandes spécifiques caractéristiques de leurs transitions dans des gammes de longueur d'ondes bien définies. Pour la PANI par exemple, elle pourra nous permettre d'associer les bandes (issues des transitions) à la nature du produit obtenu puisque la forme conductrice de la PANI présente des bandes d'absorption complètement différentes de la forme non conductrice.

V-3-2 La spectroscopie d'absorption Infrarouge

La spectroscopie Infrarouge concerne l'absorption de radiations qui provoquent des transitions entre les niveaux d'énergie de vibration et de rotation de la molécule. Les niveaux d'énergie sollicités sont ceux des énergies de vibration des liaisons moléculaires. Le domaine de l'IR s'étend d'environ 700 nm à environ 50 µm ; on y distingue trois intervalles : l'IR proche, l'IR moyen et l'IR lointain.

En spectroscopie infrarouge, les longueurs d'onde utilisées en analyse sont celles qui vont de 2,5 µm à 25 µm. Cela correspond à une gamme de nombre d'onde généralement utilisée est 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1}, ou encore à des énergies plus faibles variant de 2 $kJ{\cdot}mol^{-1}$ à 40 $kJ{\cdot}mol^{-1}$ (soit des longueurs d'onde de 2, 5 m à 50 m).

La substance étudiée dans la spectroscopie Infrarouge reçoit un rayonnement électromagnétique. Certaines radiations sont absorbées par la molécule.

La spectroscopie infrarouge (IR) fournit un moyen de déceler les groupements fonctionnels présents dans une molécule parce qu'elle détecte les élongations et les

déformations des liaisons. Elle est particulièrement adaptée pour la détection de liaisons asymétriques qu'on trouve dans les groupes fonctionnels tels O-H, C=O, NH_2 par exemple.

Dans notre études les spectres de spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) sont enregistrés en mode de réflexion totale atténuée (ATR) en utilisant un spectromètre Nicolet 5700 FTIR dans la région IR moyenne 4000-400 cm^{-1} avec un nombre de scans de 124 et une résolution de 4 cm^{-1}.

V-4 Spectroscopie Photoélectronique à Rayonnement X (XPS)

Le principe de la spectroscopie de photoélectrons X repose sur la mesure de l'énergie cinétique des photoélectrons éjectés d'un échantillon sous l'impact des rayons X d'énergie hν connue et de l'ordre de quelques keV. Cet effet photoélectrique ne se produit que lorsqu'un matériau est irradié par un rayonnement X, et si l'énergie de ce rayonnement est suffisante, une partie des électrons du matériau est émise et le bilan énergétique peut s'écrire [6]:

$$\mathbf{h\nu = E_c + E_l + \Phi_v}$$

avec : hν l'énergie des photons incidents

E_l l'énergie de liaison de l'électron avec le noyau

E_c l'énergie cinétique de l'électron émis

Φ_v le travail de sortie

La spectroscopie XPS est également une technique permettant d'obtenir des informations sur la composition chimique de la surface d'un matériau. La chimie de surface est en effet une propriété très importante lorsque l'on considère les interactions entre gaz et matériau. La surface étant la première zone de contact entre ces deux espèces, il est donc primordial d'en connaître la composition chimique.

Cette technique d'analyse non destructive permet de détecter tous les éléments à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium. Elle s'applique aux matériaux aussi bien conducteurs qu'isolants et présente une limite de détection de l'ordre de 0,2 % atomique. D'une façon générale, les informations obtenues sont représentatives des premières couches atomiques, soit une épaisseur de l'ordre de 10 nm. Les mesures présentées dans ce manuscrit ont été réalisées au laboratoire, en collaboration avec l'équipe surfaces et interfaces. Les résultats ont été obtenus dans une enceinte ultravide équipée d'une source de rayons X (anode double Al/Mg) et d'un analyseur d'électrons hémisphérique OMICRON EA125. La source X utilisée est la raie Kα du magnésium (1253,6 eV) avec un angle d'incidence de 50°.

Dans notre étude, cette technique de caractérisation nous permettra de comprendre l'état de surface des matériaux sensibles pour mieux prendre en compte les mécanismes d'interaction mis en jeu. Elle permettra, par exemple dans le cas des oxydes, de caractériser les produits synthétisés par rapport aux produits commerciaux et de valider ainsi le mode de synthèse. Elle permettra ainsi de comparer la composition chimique des matériaux synthétisés par rapport aux produits commerciaux. Dans le cas des nanohybrides à base de PANI, elle peut nous permettre de mettre en évidence la formation de nanocomposite puisqu'elle est sensible à la rupture de liaisons ainsi qu'à la formation de nouvelles liaisons.

V-5 Caractérisation morphologique par microscope électronique

V-5-1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est un outil d'investigation fréquemment utilisé lors d'études ou d'expertises de matériaux. Cette technique permet de fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide lorsqu'elle est associée à la microanalyse par énergie dispersive des rayons X. Dans ce type d'appareil, l'énergie incidente est véhiculée par un faisceau d'électrons focalisés sur la cible.

L'utilisation d'un faisceau électronique permet ainsi une résolution qui se situe entre 0,4 et 20 nm, soit un grossissement 500 fois plus important que le meilleur microscope optique. Sous l'impact du faisceau électronique, la matière interagit avec le faisceau d'électrons et il en résulte l'émission de plusieurs types de particules tels que les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés, les électrons Auger, une émission rayon X et enfin une cathodoluminescence.

Afin d'obtenir une image exploitable, l'échantillon doit être idéalement conducteur. Cependant l'étude d'autres types de matériaux n'est pas exclue (espèces biologiques ou matériaux isolants). Dans ce cas, il est possible que des électrons s'accumulent sur la surface lors de l'observation et qu'ils ne soient pas évacués efficacement. Ce phénomène appelé « charge », provoque une surbrillance qui perturbe l'observation. Il est alors nécessaire dans ce dernier cas de procéder à une étape de métallisation par un dépôt d'or par pulvérisation cathodique, ou un dépôt de carbone par évaporation sous vide primaire d'un fil de carbone. De façon générale, le dépôt de carbone est utilisé pour une analyse par microsonde électronique et celui d'or pour l'obtention d'images de grande qualité.

Dans notre étude, les images MEB présentées ont été obtenues grâce au microscopie électronique à balayge de type Zeiss Supra 55 VP accessible au centre Matériaux et Mécanique avancés (2MAtech) à Aubière (63).

V-5-2 Microscopie électronique à transmission (MET)

En microscopie à transmission, le faisceau électronique traverse l'échantillon interagit avec les atomes constituant ce dernier, et produit différentes sortes de rayonnement. Les observations portent essentiellement sur le faisceau transmis, mais l'analyse des rayonnements X émis apportent des informations complémentaires sur la composition de l'échantillon. D'une manière plus marginale, il est aussi possible d'étudier les rayonnements émis de type électron secondaire, rétrodiffusé, Auger, ou encore le cathodoluminescence.

Le principe du microscope électronique en transmission peut être compris à partir de celui d'un microscope photonique classique : une gerbe d'électrons est condensée sur une partie d'échantillon (de l'ordre de quelques nanomètres au dixième de millimètre). Une lentille magnétique permet de former une image de l'objet avec les électrons qui interagissent fortement avec la matière traversée. L'échantillon doit être très mince, de 10 à 100 nm. Les électrons sont repris par un jeu de lentilles formant une image agrandie de l'objet.

L'amélioration des performances par rapport à un microscope optique s'explique par la très faible longueur de l'onde associée à l'électron accéléré : elle est de l'ordre de 1 picomètre (10^{-12} m) contre 500 à 800 nm pour les photons de la lumière visible.

Un faisceau d'électrons, extraits d'un filament (tungstène ou, pour une meilleure cohérence, LaB_6) par chauffage (ou effet de champ) et accélérés par une forte tension (de l'ordre de 50.000 à 3.000.000 V) au niveau du canon, est focalisé par des champs magnétiques de l'ordre du tesla. Les électrons du faisceau peuvent être traités soit comme des particules, soit comme des ondes.

La MET apporte plus de détails à la structure et est parfois complémentaire au MEB. En ce sens, elle apporte plus d'informations sur le volume, la cristallinité, la structure (cœur-coquille) et permet d'avoir une meilleure résolution (jusqu'à 0.1nm).

Dans notre étude, ces deux techniques de caractérisation (MEB et MET) nous permettent d'étudier la morphologie de nos structures sensibles. Puisque nos matériaux sont constituer de nano éléments, elles nous permettront ainsi d'apprécier leurs faibles dimensions dans l'optique de mieux comprendre leur réponse au gaz, puisque les réponses des éléments sensibles peuvent être exacerbées avec des matériaux nanostructurés en tant que éléments sensible pour capteur.

V-6 Caractérisation électrique I-V

Le banc de mesure utilisé pour relever les caractéristiques courant-tension est constitué essentiellement d'un porte substrat relié directement au banc de mesure

automatique équipé d'un multimètre de « KEITHLEY 2636 SYSTEM SourceMeter ». Ce dernier applique une tension V sur la structure et mesure directement le courant qui la traverse. Les résultats sont directement enregistrés puis visualisés par un programme LabVIEW.

Les mesures électriques ont été enregistrées à température ambiante dans une configuration à deux points. Les graphes I-V ont été obtenus dans la plage -1 à 1 V avec une tension de pas de 0,01 V. Des mesures en fonction de la température des capteurs ont été effectuées en adaptant la chambre de mesure à l'aide d'un cryostat (rempli d'azote liquide) permettant de mesurer à des températures entre 100 à 500 K (*chap. 4*).

Cette technique de caractérisation est l'un des éléments principaux puisque nous allons, dans cette étude, développer des capteurs résistifs. Ainsi la caractérisation électrique sera un élément primordial avant de pouvoir valider l'utilisation d'un matériau comme élément sensible.

Chapitre VI : Synthèse et caractérisation de nanohybrides et composites à base de polyaniline

L'aniline (≥99,5%, Aldrich), le peroxydisulfate d'ammonium (98%, Aldrich) et le HCl (35%, Aldrich) sont utilisés lors de la synthèse de la polyaniline. Les MWCNTs (95%, Helix Material Solutions) et les acides (H_2SO_4 et HNO_3, Aldrich) sont utilisés pour la fonctionnalisation covalente des MWCNTs. Les monomères MMA (99%, Aldrich) et styrène (99%, Aldrich), le BPO (benzoyl peroxide) (75%, Aldrich) et le p-toluidine (90%, Aldrich) sont utilisés lors de la synthèse du poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) et du polystyrène (PS).

*Ce **Tableau 6.1** regroupe l'ensemble des précurseurs et solvants utilisés lors de la synthèse des matériaux dans cette partie. Les réactifs et solvants sont utilisés comme tel sans purification ni traitement présynthèse.*

Tableau 6.1 : réactifs et solvants utilisés pour la préparation des matériaux sensibles

Précurseur	**Sigle**	**Masse Molaire (g/mol)**	**Densité g/ml**	**Fournisseur**	**Température de fusion (°C)**	**Température d'ébullition (°C)**
Aniline (≥99,5%)	Ani	93,1	1,02	Sigma Aldrich	-6	184
Peroxydisulfate d'ammonium (98%)	APS	228,19	-	Sigma Aldrich	120	-
Acide Chlorhydrique (35%)	HCl	36,46	1,19	Sigma Aldrich	-30	48
Nanotube de carbone multi parois (95%)	MWCNTs	12	-	Helix materials solutions	-	-
Acide sulfurique (97%)	H_2SO_4	98,07	1,83	Sigma Aldrich	<3	337
Acide nitrique (90%)	HNO_3	63,01	1,4	Sigma Aldrich	-41,6	121
Méthacrylate de méthyle	MMA	100,11	0,94	Sigma Aldrich	-48	100,5
Styrène		104,15	0,91	Sigma Aldrich	-30,6	145,14
Peroxyde de benzoyle	BPO	242,3	-	Sigma Aldrich	105	Explose
P-toluidine	-	195,2	1,05	Sigma Aldrich	-	-
Acétonitrile	ACN	41,05	0,786	Sigma Aldrich	-48	81-82

VI-1 Elaboration et caractérisation des matériaux précurseurs

VI-1-1 Synthèse et caractérisation de la polyaniline

VI-1-1-1 Synthèse de la polyaniline

La synthèse de la polyaniline s'effectue généralement par deux voies différentes de synthèse : la méthode électrochimique et la méthode chimique. La première peut être faite par méthode galvanostatique (courant constant), potentiostatique (potentiel constant). Généralement, un montage électrochimique classique à trois électrodes dans lequel l'électrode de travail sert de support de polymérisation est utilisé. Quant à la synthèse par voie chimique, qui est la plus ancienne et la plus couramment utilisée [7], elle requiert l'utilisation des trois réactifs : l'aniline (le monomère) de formule brute ($C_6H_5NH_2$), un acide (le dopant) et un oxydant (l'amorceur).

La polyaniline peut être préparée sous ses formes éméraldine-base (PANI-EB) et sel d'éméraldine (PANI-ES) qui est sa forme conductrice.

Nous avons uniquement synthétisé la polyaniline sous sa forme conductrice. En effet, cette polyaniline sera utilisée pour la détection de gaz utilisant une transduction résistive. Ce qui veut dire que lors de la détection nous nous focaliserons sur les réactions s'accompagnant d'un transfert de charge avec le gaz dans un sens ou dans l'autre. Ainsi, la forme adéquate pour notre application est celle conductrice de la polyaniline.

Nous avons synthétisé la polyaniline en ayant recours à la polymérisation oxydative de l'aniline dans un milieu aqueux acidifié comme décrit par Stejskal *et al.* [8]. Les acides les plus usuels sont l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide sulfurique (H_2SO_4). Nous avons opté pour l'acide chlorhydrique pour doper la PANI et l'obtenir sous sa forme conductrice. Il existe aussi plusieurs oxydants pour amorcer cette polymérisation, mais ici nous nous limiterons à l'utilisation du persulfate d'ammonium $(NH_4)_2S_2O_8$ (APS) comme oxydant pour notre synthèse.

Nous avons ainsi préparé deux solutions : l'une contenant le persulfate d'ammonium $(NH_4)_2S_2O_8$ (5,754 g) dissous dans 40 ml de HCl à 1M (solution oxydante) et

l'autre contenant l'aniline (2,555 g) également dissoute dans 40 ml de HCl à 1M qui forme ainsi le chlorhydrate d'aniline (solution monomère). La polymérisation a été amorcée par l'ajout lent de la solution d'oxydant à celle du monomère (**Figure 6.1**) et elle se manifeste par un changement de coloration et une élévation de température.

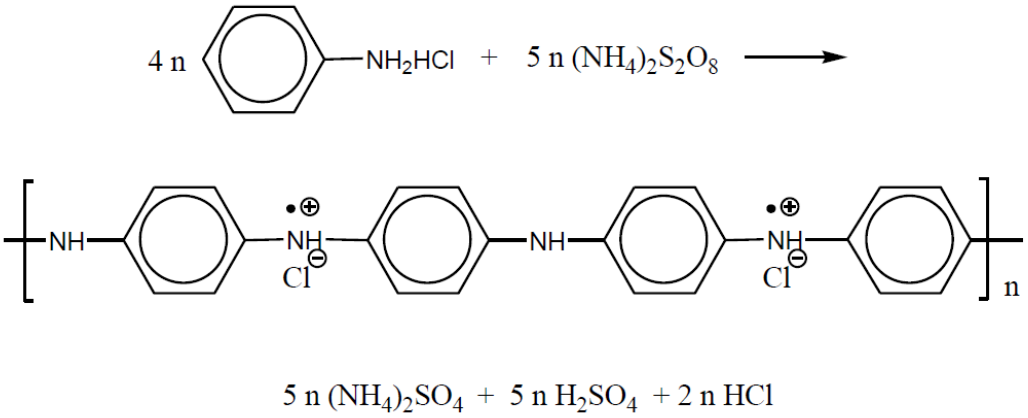


Figure 6.1 : Polymérisation oxydative du chlorhydrate d'aniline avec le persulfate d'ammonium

Les conditions opératoires de la synthèse sont : une température inférieure à 5 °C avec un bain froid, dont le but est de limiter les réactions parasites, et le maintien du pH du mélange (pH < 2) qui permet de favoriser les conditions nécessaires à l'obtention *in fine* de la forme conductrice de la PANI. Il est aussi à noter que le maintien à basse température est important dans les premiers instants car l'oxydation de l'aniline est rapide et exothermique.

Après le mélange de l'oxydant et du monomère, il apparaît une coloration verte au bout de quelques minutes. Un précipité de polyaniline se forme, alors que les oligomères à courte chaîne restent en solution, le mélange devenant plus visqueux. Au bout de 24h de réaction, la PANI est extraite du milieu réactionnel par filtration puis lavée avec 200 ml de HCl à 0,5M et avec la même quantité d'éthanol jusqu'à ce que le filtrat devienne incolore. Le produit filtré et lavé ainsi obtenu est séché pendant 24h à l'air.

Cette synthèse nous a permis d'obtenir une poudre de polyaniline sous sa forme conductrice dopée HCl conforme à celle obtenue avec le même protocole et rapportée

dans la littérature. La PANI obtenue est insoluble, ce qui implique une mise en œuvre difficile pour tout développement industriel.

VI-1-1-2 Caractérisation de la polyaniline

VI-1-1-2-1 Caractérisation de la PANI par Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman appliquée au polymère conducteur peut être utile pour notamment étudier ses propriétés. Dans le cas de la PANI par exemple, elle permet de caractériser les différentes formes de PANI en liaison avec leur dopage et leur conductivité [9]. Le spectre Raman de la polyaniline en poudre est présenté sur la **Figure 6.2**. Nous observons tous les pics caractéristiques de la polyaniline dopée. Parmi ces pics on retrouve les bandes attribuées aux liaisons C-C et C=C à 1556 cm^{-1} et 1594 cm^{-1} caractéristiques des vibrations dans les cycles quinoïdes et semi-quinoïdes.

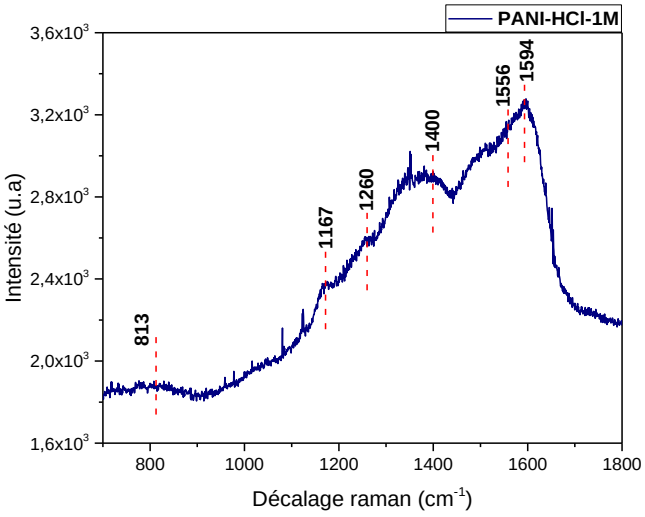


Figure 6.2 : Spectre Raman de la polyaniline dopée avec HCl

Puis nous avons les bandes vers 1400 cm^{-1} et 1260 cm^{-1} dues respectivement aux oxazines protonées et aux élongations des unités polaroniques. Et enfin les pics 1167 cm^{-1} et 813 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations de la liaison C-H des cycles quinoïdes et aux déformations des cycles benzénoïdes [10], [11]. L'obtention de ces pics

et notamment ceux correspondant aux oxazines protonés et aux élongations des unités polaroniques permettent de confirmer l'obtention de la PANI sous sa forme conductrice [12].

VI-1-1-2-2 Caractérisation de la PANI par Spectroscopie d'absorption UV-visible

Comme la technique précédente, la spectroscopie UV-visible permet aussi de caractériser l'état d'oxydation, fortement lié à la conductivité, en se basant sur les bandes d'absorption et leurs intensités. La courbe d'absorption UV-Visible de la polyaniline (**Figure 6.3**) est dominée par deux bandes d'absorption à 376, 445 nm et une large bande qui s'étend de 700 nm jusqu'au proche infrarouge.

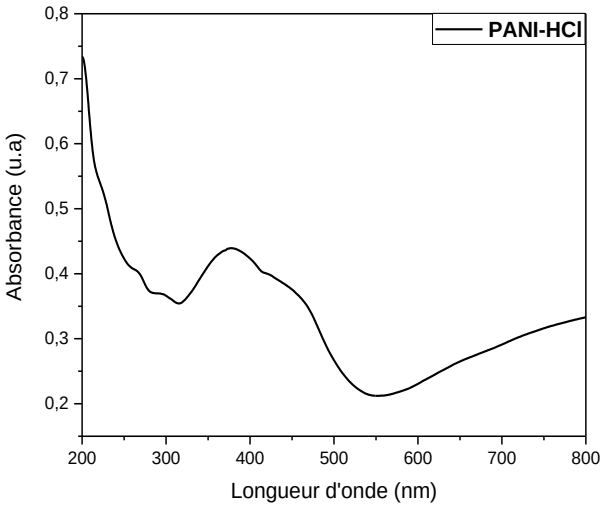


Figure 6.3 : Spectre UV-visible de la polyaniline dopée avec HCl

Les deux bandes aux alentours de 376 nm et 445 nm peuvent être attribuées aux transitions π-π* et aux transitions polaroniques π* centrées sur les cycles benzénoïdes, respectivement [13]. La troisième bande dans la région de l'infrarouge est issue des espèces cationiques chargées, connue comme transition polaronique π-localisée [14]. En effet, cette large bande peut être causée par le transfert de charge interbandes des cycles benzénoïdes aux cycles quinoïdes [15]. Cette courbe (avec une bande caractéristique

centrée vers 800 nm qui est par ailleurs la limite de l'appareil utilisé) est caractéristique de la PANI sous sa forme conductrice qui diffère de sa forme non-conductrice (non-dopée) qui cette dernière possède une bande centrée plutôt vers 600 nm [16], [17].

VI-1-1-2-3 Caractérisation de la PANI par Microscopique Electronique à Balayage (MEB)

Les images MEB de la polyaniline sont présentées sur la **Figure 6.4**. Une vue globale (**Figure 6.4.a**) montre la PANI comme une structure granulaire avec des agrégats. Cependant un plus fort grossissement de l'image **(a)** indique un réseau de nanofibres courtes qui se sont regroupés pour former des agrégats. Les fibres possédent des diamètres de l'ordre d'une centaine de nanomètre (≤100 nm).

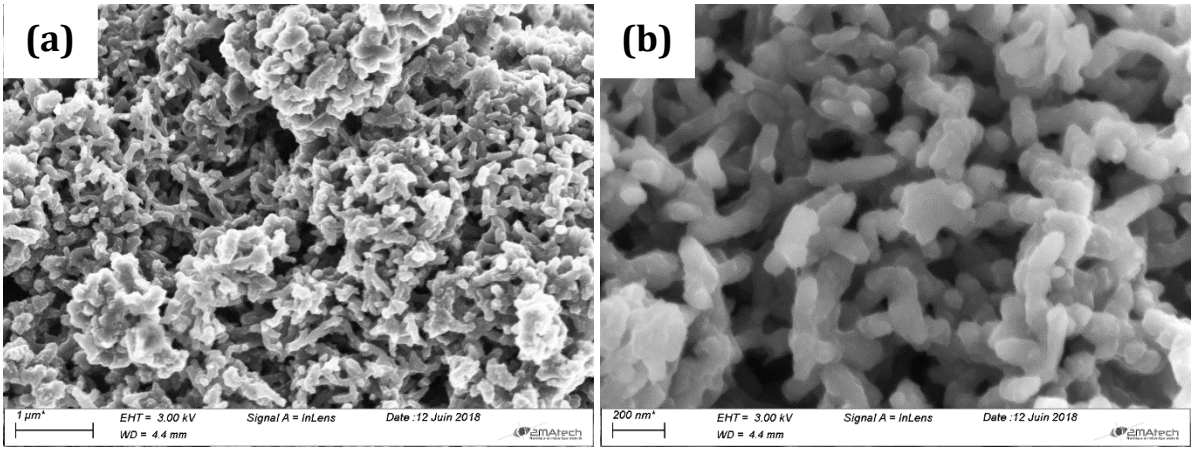


Figure 6.4 : Images MEB de la polyaniline à différents grossissements

Lors de la synthèse de la PANI, différentes morphologies (nanotubes, nanofibres, nanodisques etc.) peuvent être obtenues selon les conditions de synthèse [18]–[20]. Cependant cette morphologie à l'état d'agrégats de fibres comme on l'observe sur l'image **(b)** est souvent observée [21]. Elle serait due à un mécanisme à deux étapes : i) une formation de nanofibres dans les premiers instants de la polymérisation et ii) une croissance sur les nanofibres précédemment formées [22]. Cette morphologie en forme

d'agrégats est importante pour la détection parce qu'elle favorise une plus grande surface d'échange du fait de sa porosité (**Figure 6.4.a**).

VI-1-1-2-4 Caractérisation électrique (I-V) de la PANI

La **Figure 6.5** présente les caractéristiques courant-tension (I-V) de la PANI. On y voit une caractéristique linéaire qui indique un comportement ohmique, traduisant le fait que les charges peuvent se déplacer librement dans la PANI à travers les électrodes interdigitées [23]. Cette analyse est importante pour l'étude des interactions gaz-solide, car, cette interaction est régie par un échange électronique. Ainsi, le libre parcours des charges entre les matériaux sensibles et les électrodes facilite la mesure de la quantité de gaz en contact avec la couche sensible.

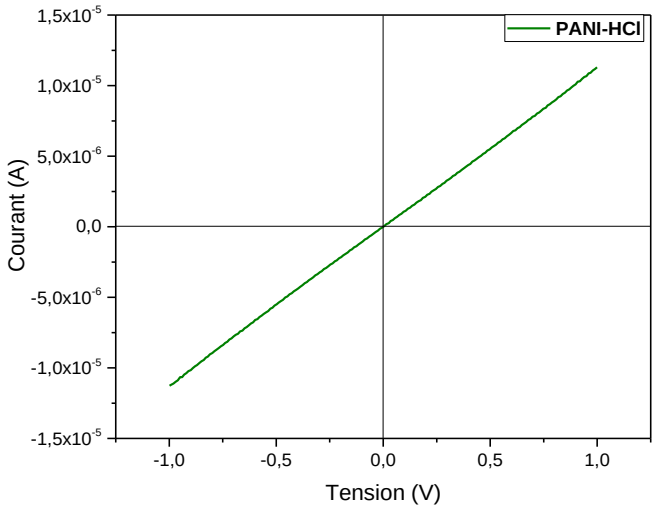


Figure 6.5 : Caractérisation électrique I-V de la polyaniline (PANI-HCl)

Dans le cas de la PANI, une déviation par rapport à la linéarité (i.e. caractéristique I-V non linéaire) peut être observée lorsque qu'on augmente la tension [24]. Cependant dans notre cas, même si la mesure a été faite entre -1V et +1V, cette linéarité a pu être vérifiée aussi en appliquant des tensions supérieures (± 50V), montrant que la structure est parfaitement ohmique.

VI-1-2 Synthèse et caractérisation des MWCNTs par fonctionnalisation covalente via la méthode acide

VI-1-2-1 Synthèse des MWCNTs oxydés (MWCNTS-Ox)

Comme indiqué dans la première partie, les nanotubes peuvent représenter une matrice conductrice présentant une grande surface spécifique du matériau sensible.

Pour créer une interaction forte entre les nanotubes de carbone et la polyaniline et ainsi obtenir un nanohybride plus performant que les précurseurs, il est conseiller de fonctionnaliser les nanotubes de carbone. Cette fonctionnalisation covalente va permettre de créer des sites d'interaction ou d'accroche pour la PANI. Parmi les procédés de fonctionnalisation, l'oxydation et la fluoration sont les plus couramment utilisées dans la littérature [25].

Nous avons procédé à la fonctionnalisation en milieu acide des nanotubes de carbone qui consiste à l'oxydation des parois générant des groupements fonctionnels tels que –OH, -COOH, -C=O. [26].

Les premiers exemples de cette fonctionnalisation sont basés sur l'oxydation à chaud par l'acide nitrique concentré ou par le mélange H_2SO_4/HNO_3 (**Figure 6.6**). De telles oxydations en phase liquide induisent la formation sur les parois de groupement de type carboxyle, hydroxyle et carbonyle [27]–[29].

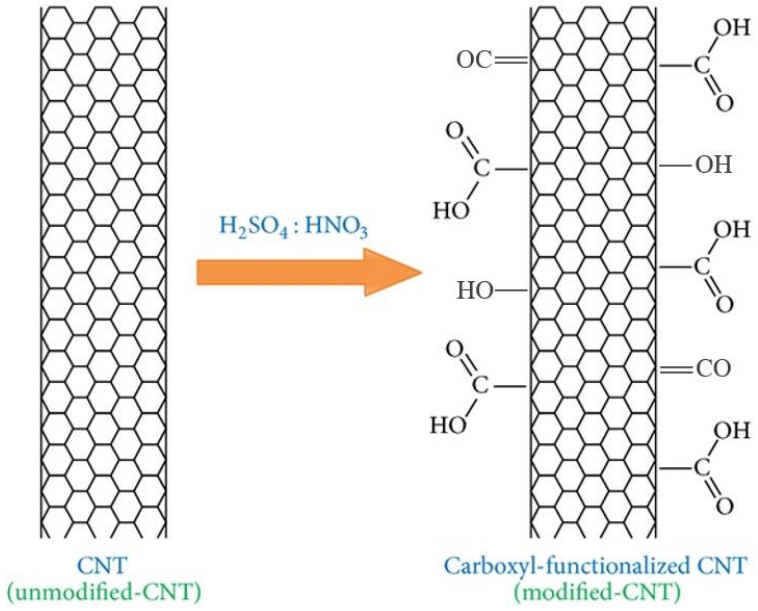


Figure 6.6 : Fonctionnalisation covalente des nanotubes de carbone par un mélange d'acide H_2SO_4/HNO_3 [11]

Nous avons réalisé la réaction d'oxydation des nanotubes de carbone dans 75 ml d'acide sulfurique (H_2SO_4, 2M) et 25 ml d'acide nitrique (HNO_3, 2M). Dans ce mélange d'acides, nous avons rajouté 150 mg de nanotubes de carbone. Ensuite, le réacteur a été chauffé à 70°C sous agitation magnétique pendant 8h. Et à la fin, après filtration et rinçage (abondamment) à l'eau distillée, nous avons récupéré le produit, que nous avons ensuite séché ensuite à 100°C sous l'air. Dans la suite, nous appellerons ces nanotubes fonctionnalisés par voie acide par « MWCNTs-Ox ».

Les groupements oxygénés issus de l'oxydation vont servir de points d'accroches pour la polyaniline lors de la synthèse *in-situ* des nanohybrides. D'autre part, l'oxydation des nanotubes va permettre une meilleure dispersion dans les solvants [29],[30].

VI-1-2-2 Caractérisation physico-chimique des MWCNTs oxydés (MWCNTs-Ox)

VI-1-2-2-1 Caractérisation des MWCNTs-Ox par spectroscopie Raman

Comme évoqué précédemment, la spectroscopie Raman permet de recueillir des informations sur l'état de surface des matériaux carbonés. La fonctionnalisation ayant pour but d'incorporer des groupements réactifs à la surface, cette technique s'avère adéquate et fortement utile pour mettre en évidence la fonctionnalisation. La **Figure 6.7** montre les spectres Raman de nanotubes de carbone avant et après l'oxydation avec les acides. Ces spectres ont été obtenus sur des échantillons en forme poudre.

On retrouve bien les bandes D et G caractéristiques des nanotubes de carbone [31], [32]. Les positions des bandes pour les nanotubes de carbone oxydés sont à 1350 cm^{-1} pour la D et 1580 cm^{-1} pour la bande G.

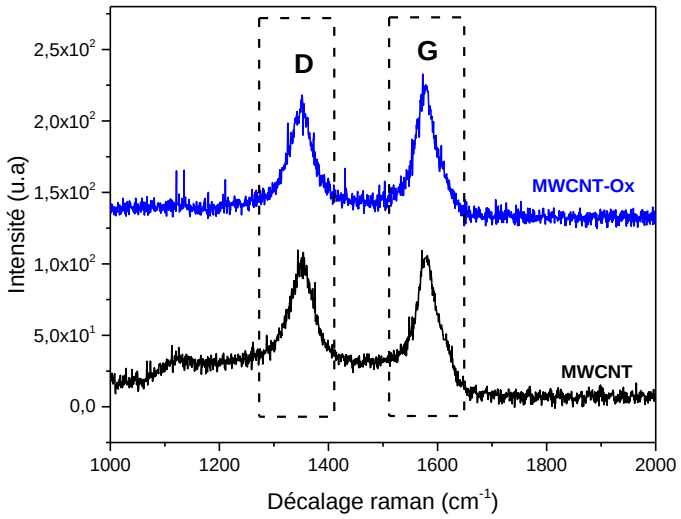


Figure 6.7 : Spectres Raman sur poudres des nanotubes de carbone multiparois (MWCNT) commerciale et après oxydation (MWCNTs-Ox)

Afin de pouvoir déterminer le rapport I_D/I_G, nous avons procédé au préalable à un ajustement numérique du spectre expérimental et sa déconvolution. Nous avons obtenu une valeur de 1,05 pour le rapport I_D/I_G du MWCNT vierge et 1,16 après oxydation des nanotubes (MWCNTs-Ox). L'accroissement de ce rapport est dû à l'augmentation des défauts sur les parois des nanotubes. Cette augmentation des défauts s'explique par la rupture des liaisons C-C qui se voient impliquer dans des groupements oxygénés. Cette augmentation est certes faible, mais elle résulte des conditions de fonctionnalisation douce (comparées à d'autres méthodes agressives qui peuvent entrainer la destruction de la structure [33]) qui permettent de garantir la non destruction du squelette carboné et ainsi conserver les propriétés.

VI-1-2-2-2 Caractérisation des MWCNTs-Ox par Spectroscopie d'absorption UV-visible

Nous avons poursuivi, par la suite, avec la caractérisation des nanotubes de carbones oxydés (MWCNTs-Ox) par la spectroscopie d'absorption UV-visible. Pour cela une dispersion (1 mg de MWCNTs-Ox dans 20 mL d'acétonitrile) a été préparée puis mélangée aux ultrasons pendant 15 minutes.

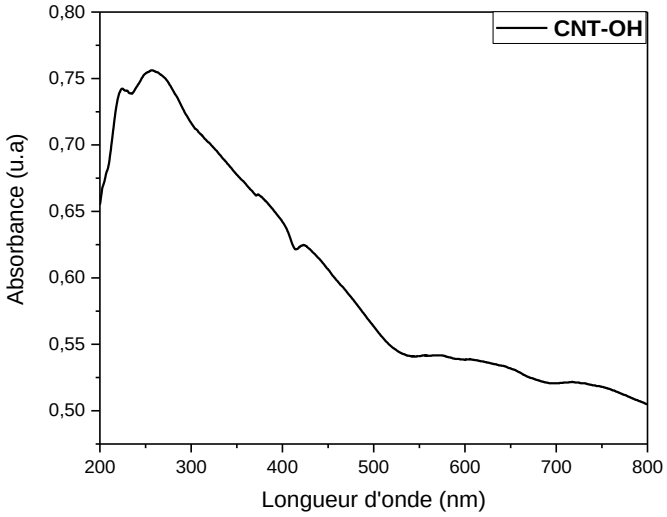


Figure 6.8 : Spectre UV-visible des nanotubes de carbone fonctionnalisés avec les acides en suspension dans l'acétonitrile

La **Figure 6.8** illustre le spectre UV-visible des nanotubes de carbone oxydés à l'aide du mélange d'acide. L'absorbance de la solution montre un maximum entre 200 et 300 nm et diminue progressivement de l'UltraViolet vers le proche InfraRouge. Ceci est dû en partie à la diffusion, en particulier dans la plage de longueurs d'onde inférieures [34]–[36]. Ce spectre est caractéristique de l'absorption des MWCNTs.

VI-1-2-2-3 Caractérisation des MWCNTS-Ox par microscopique Electronique à Balayage (MEB)

Comme les matériaux sont conducteurs, nous n'avons pas eu à procéder à l'étape de métallisation pour le MEB. Les matériaux ont été juste déposés sur une feuille en cuivre.

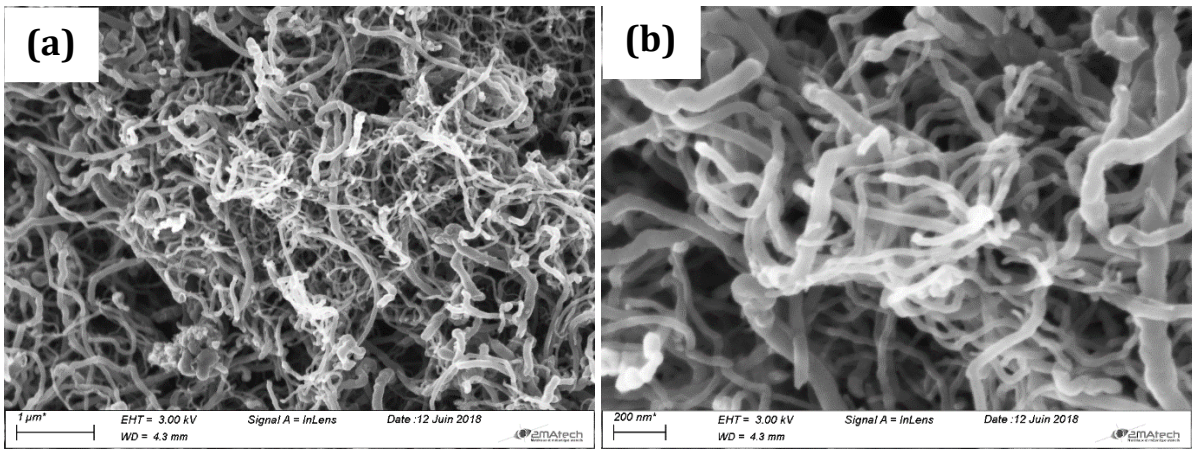


Figure 6.9 : Images MEB des nanotubes de carbone oxydés à différents grossissement (a et b)

L'analyse de ces images MEB (**Figure 6.9**) nous permet d'illustrer les morphologies des matériaux précurseurs. Nous avons pris les précautions de diluer la concentration des acides (H_2SO_4 et HNO_3) à 2M. Le but était d'une part de minimiser les dégâts sur les nanotubes afin de préserver leurs performances et, d'autre part, de pouvoir générer les groupements oxygénés. Une étude a montré que les tubes ainsi obtenus

étaient légèrement raccourcis par cette méthode de traitement dans des conditions agressives (solutions très concentrées) [37].

VI-1-2-2-4 Caractérisation électrique (I-V) des MWCNTs-Ox

Les caractéristiques électriques des MWCNTs et MWCNTs–Ox sont présentées dans la **Figure 6.10**. Comme précédemment, cette courbe montre que les dispositifs capteurs présentent des caractéristiques courant-tension linéaires indiquant un comportement ohmique.

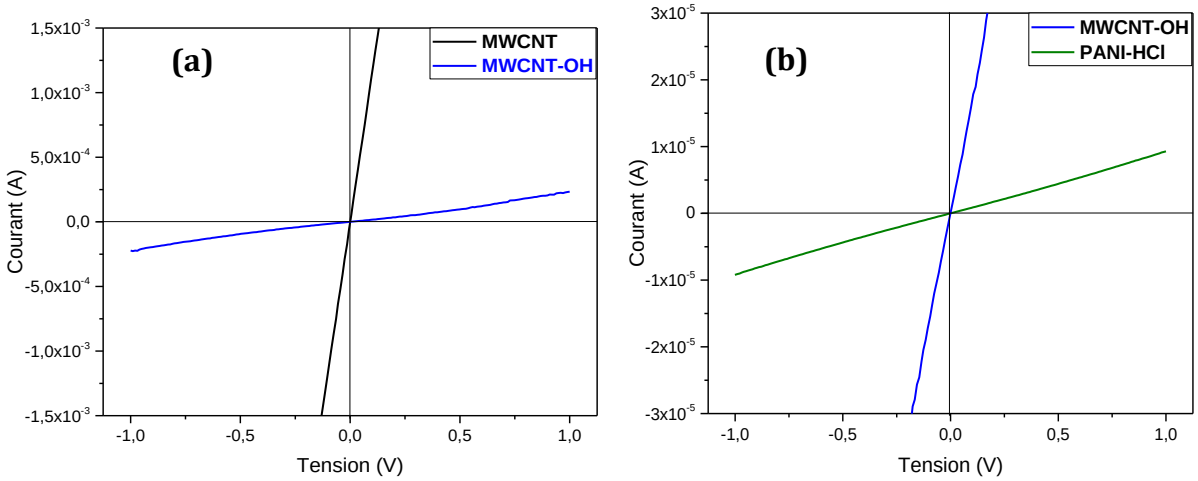


Figure 6.10 : Caractérisations électriques I-V des MWCNT vierges et oxydés (a) et MWCNT-OH et PANI-HCl (b)

Cette analyse est importante pour l'étude des interactions gaz-solide, car, cette interaction est régie par un échange électronique. Ainsi, le libre parcours des charges entre les matériaux sensibles et les électrodes facilite la mesure de la quantité de gaz en contact avec la couche sensible.

Par ailleurs, l'analyse comparative de la conductivité des matériaux a montré que les matériaux sensibles ont des conductivités différentes. En effet, la valeur de la pente de la droite obtenue, correspondant à un caractère ohmique, est d'autant plus importante que la résistivité électrique du matériau est faible. Dans la **Figure 6.10.a**, on observe que les nanotubes de carbone oxydés possèdent une conductivité inférieure à celle des nanotubes vierges. Cela s'explique par le fait qu'en fonctionnalisant les nanotubes de

façon covalente on a altéré légèrement le squelette en rompant les liaisons C-C pour y incorporer des groupements interrompant ainsi la délocalisation π. Ce phénomène complique ainsi le nombre de chemins de conduction et diminue ainsi la conductivité [38]. Mais, malgré cette diminution de conductivité, les MWCNT-OH possèdent une conductivité supérieure à celles de la polyaniline dopée (**Figure 6.10.b**).

VI-2 Synthèse *in-situ* de nanohybrides PANI-f-MWCNTs

VI-2-1 Protocole expérimental de la synthèse in-situ

Pour augmenter la surface spécifique de notre matériau sensible (la PANI) en l'immobilisant sur la surface de ces nanotubes, nous avons opté pour la méthode de synthèse de polymérisation oxydative *in-situ* de la polyaniline et de nanotubes de carbone fonctionnalisés dans le but de favoriser l'accroche et de garantir la stabilité du nanohybride.

Pour ce faire, nous nous sommes inspirés de l'étude menées par S. Abdulla et al. [39]. La procédure de la synthèse *in-situ* s'est déroulée en quelques étapes et est illustrée dans la **Figure 6.11**.

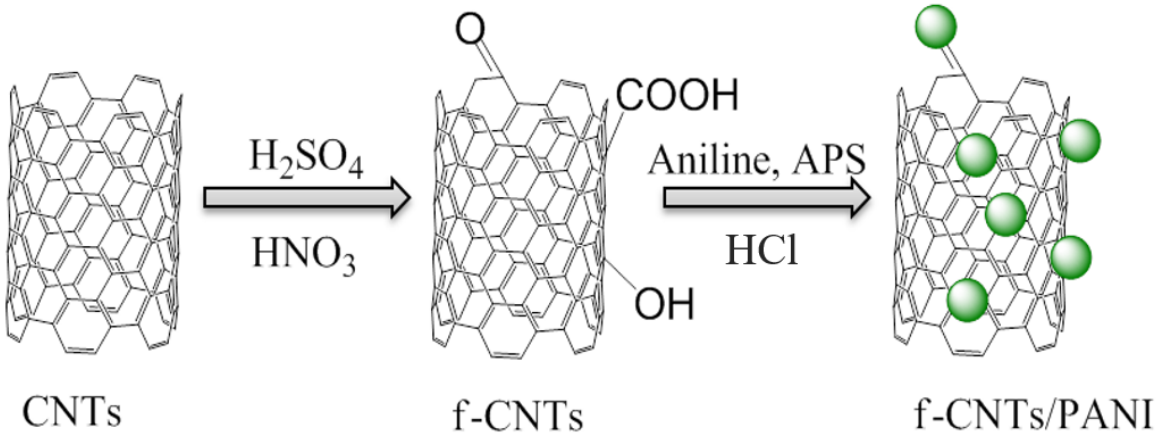


Figure 6.11 : Protocole de synthèse in-situ du nanohybride (PANI-f-MWCNT)

Dans un premier temps nous avons pesé 1,29 mmol de MWCNTs-Ox. Puis ces MWCNT-Ox ont été mélangés avec 2,74 mmol d'aniline et 20 ml d'acide chlorhydrique HCl

(35%) à 1M. La solution a été placée sous agitation magnétique à une température compris entre 0-5°C, pendant 3 heures. C'est au bout de 12h d'agitation que nous avons rajouté la solution d'amorçage de la polymérisation, 2,45 mmol d'APS (persulfate d'ammonium $(NH_4)_2S_2O_8$) dissout dans 20 ml d'acide (HCl) (35%) à 1M. Le mélange réactionnel a été maintenu à une température de 0-5°C pendant 3 heures. Et enfin le nanohybride (PANI-f-MWCNT) (**Figure 6.11**) a été obtenu en filtrant et lavant le produit avec l'eau distillée et de l'éthanol. Le matériau obtenu sous forme de poudre a été séché sous vide à température ambiante.

VI-2-2 Caractérisation du nanohybride PANI-f-MWCNT

Après la synthèse du nanohybride, nous avons effectué quelques caractérisations physico-chimiques pour déterminer la composition et la morphologie du matériau obtenu.

VI-2-2-1 Etude par spectroscopie d'absorption UV-visible

La **Figure 6.12** illustre le spectre d'absorption UV-visible du nanohybride et des deux matériaux précurseurs. Les dispersions ont été préparés en ajoutant les précurseurs (PANI : 1 mg, MWCNTs : 1 mg et PANI-f-MWCNT : 1 mg) dans 20 mL d'acétonitrile suivi d'un traitement aux ultrasons pendant 15 minutes. Contrairement au spectre des MWCNTs –OH où la seule bande visible était située vers 250 nm, dans le cadre du nanohybride on observe l'apparition de nouvelles bandes caractéristiques de la PANI.

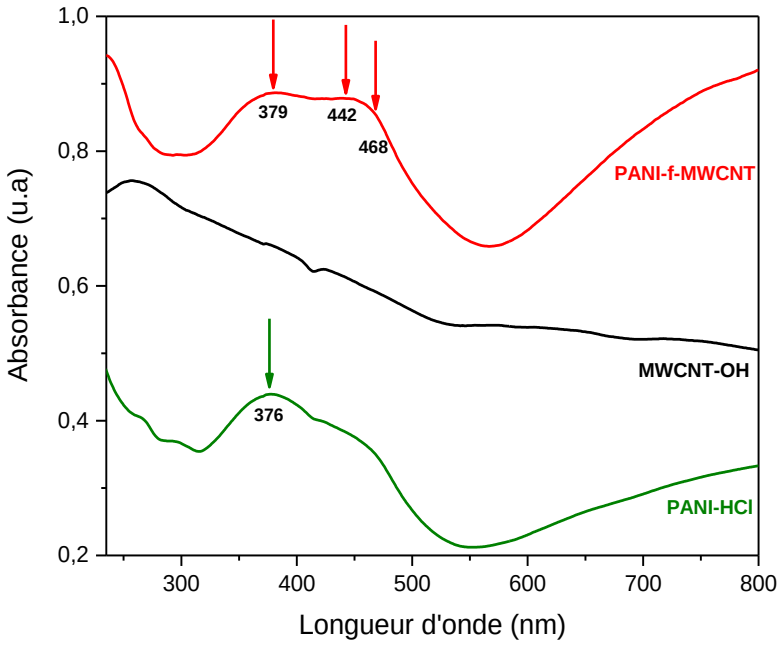


Figure 6.12 : Spectres UV-visible du nanohybride (PANI-f-MWCNT) et des précurseurs (PANI-HCl et MWCNT-OH)

Le spectre d'absorption du PANI-f-MWCNT (courbe rouge) possède toutes les bandes caractéristiques de la polyaniline, à 379 nm, 442 nm et une large bande à partir de 700 nm. Ces bandes sont associées aux transitions π-π*, polaron- π* et polaron- π, respectivement. Nous avons constaté que la bande d'absorption correspondant à la transition π-π* du nanohybride était décalée de 3 nm vers l'IR par rapport à ce qui est observé sur la PANI. La très large bande centrée vers 800 nm révèle la forme hautement dopée de la PANI dans le nanohybride synthétisé. Une bande d'absorption supplémentaire du PANI-f-MWCNT apparait à environ 468 nm, ce qui peut provenir de l'état électronique induit par le dopage résultant des interactions entre les sites imine de la PANI et les groupements carboxyle dans MWCNT-OH. Cette bande est à l'interaction entre les couches de MWCNT-OH et PANI facilite la délocalisation des électrons dans le nanohybride et permet ainsi d'améliorer sa conductivité [40]–[42].

VI-2-2-2 Etude par spectroscopie Photoélectronique à Rayonnement X (XPS)

L'analyse de la composition chimique a été effectuée sur un film de PANI-f-MWCNTs déposé sur une pastille en carbone. La **Figure 6.13** montre le spectre XPS obtenu pour le nanohybride PANI-f-MWCNTs. Le spectre générique montre la présence des éléments suivants: oxygène (O1s : 532 eV), azote (N1s : 399 eV), carbone (C1s : 284,5 eV) et chlore (Cl2p : 197 eV). Pour une meilleure analyse de la structure, les pics correspondants au carbone et à l'azote sont détaillés dans la **Figure 6.14**.

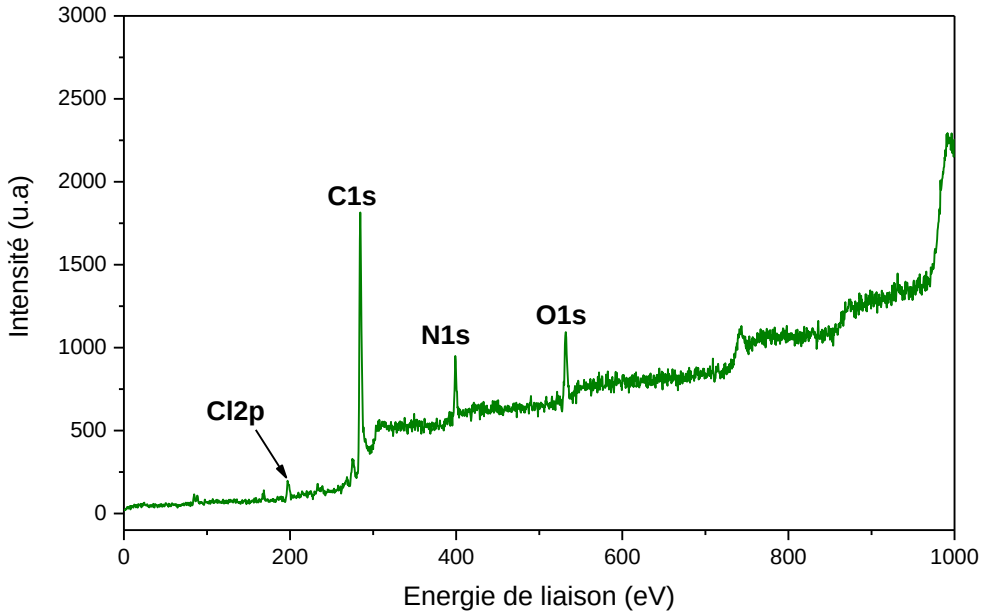


Figure 6.13 : Spectre globale XPS du nanohybride PANI-f-MWCNT

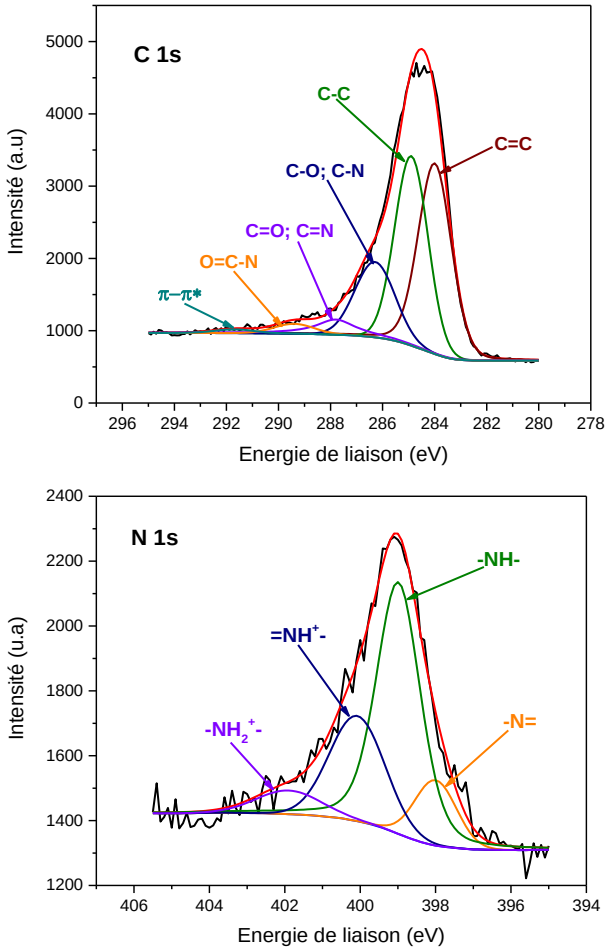


Figure 6.14 : Déconvolution des contributions du spectre XPS de la couche du nanohybride (PANI-f-MWCNT), raies C_{1s} et N_{1s}

Les pics C1s de la **Figure 6.14** représentent les atomes de carbone de la PANI et des MWCNTs partiellement oxydés quant aux N1s ils représentent les atomes d'azote de la polyaniline. Après avoir déconvoluer le C1s, plusieurs pics ont apparus à 284 eV (carbones C=C hybridés sp^2), à 284,9 eV (carbones C-C hybridés sp^3), à 286,3 eV (C-O/C-N), 287,8 eV (C=O/C=N), 289,5 eV (O=C-N) et 291,8 eV (transition π-π*). Nous avons remarqué que la liaison (O=C-N), qui ne se trouvait pas dans les deux précurseurs, existe dans le nanohybride.

Pour les contributions du seuil N1s, la plupart des sites sont sous la forme de groupements amine (-NH-) et imine (=N-) notamment les pics (-NH- ; $=NH^+$- et $=NH_2^+$-) centrés à 399, 401,1 et 402 eV respectivement. La forte présence de ces groupes imine suggère une polymérisation réussie de l'aniline. En outre, la contribution des espèces

d'azote chargées positivement montre le niveau de dopage élevé du nanohybride (PANI-f-MWCNT) [43], [44].

VI-2-2-3 Caractérisations morphologiques par MEB du nanohybride PANI-f-MWCNT

Nous avons vu dans les parties (*VI-1-1-2-3* et *VI-1-2-2-3*) que la morphologie des matériaux précurseurs synthétisés correspondait à celle de la littérature [45], [46]. Des nanotubes de taille variable d'une part et un réseau de nanofibres courtes entrecroisées pour la PANI d'autre part, ont été observés.

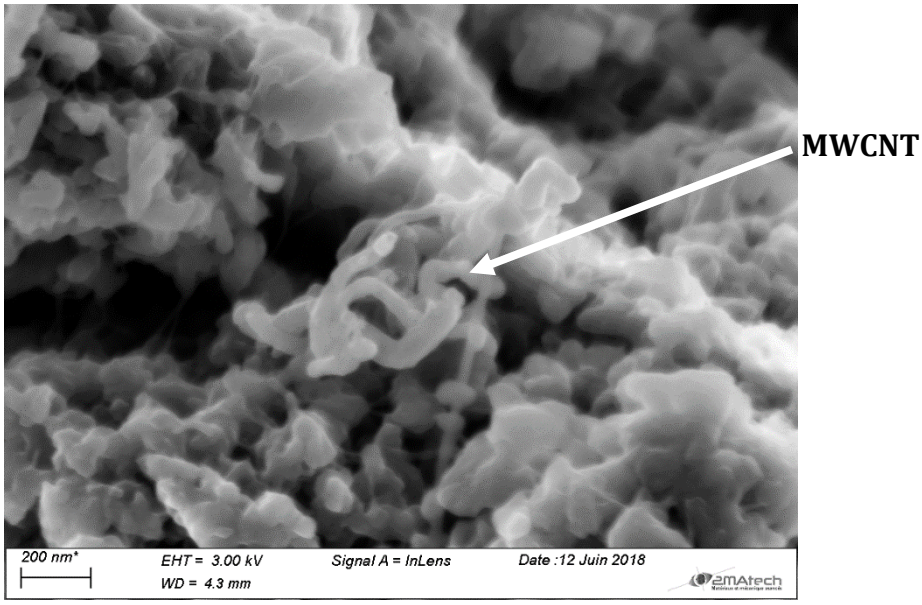


Figure 6.15 : Images MEB du nanohybride (PANI-f-MWCNT)

Le dépôt de la polyaniline sur les nanotubes de carbone multiparois a conduit au cliché MEB de la **Figure 6.15** ci-dessus. Les MWCNTs, en plus faible quantité par rapport à la polyaniline, sont incorporés dans la couche de la PANI.

VI-2-2-4 Caractérisation électrique (I-V) du nanohybride PANI-f-MWCNT

Nous avons finalement eu recourt à la caractérisation électrique I-V pour vérifier l'apport de conductivité des MWCNTs dans le nanohybride (PANI-f-MWCNT) par rapport à la PANI seule.

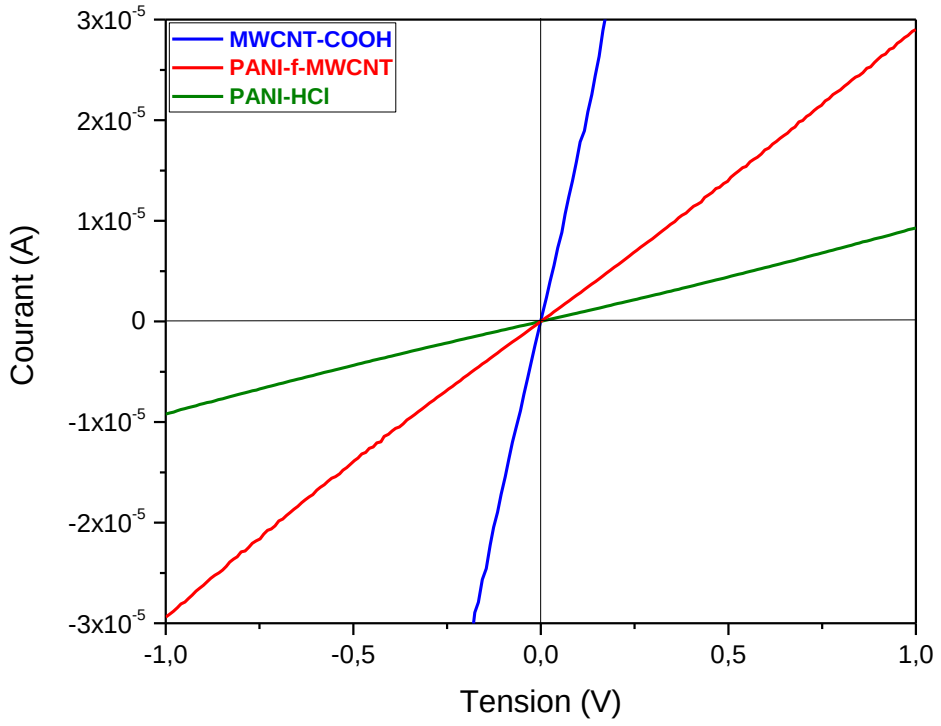


Figure 6.16 : Caractérisation électrique I-V du nanohybride par rapport aux deux matériaux précurseurs.

La **Figure 6.16** illustre les courbes I-V des deux matériaux précurseurs PANI et MWCNT-COOH et du nanohybride (PANI-f-MWCNT) synthétisé à partir de ces derniers. On aperçoit premièrement sur la courbe rouge, qui représente celui du nanohybride, qu'on obtient une linéarité signature d'un caractère ohmique.

Nous pouvons également remarquer que la conductivité du nanohybride est plus élevée par rapport à celle de la polyaniline.

VI-3 Elaboration des composites à matrices polymères

Nous avons donc obtenu un nanocomposite composé de polyaniline incluant des nanotubes de carbone, permettant d'augmenter la surface spécifique. D'autres polymères vont être employer comme matrice de support pour le nanocomposite. Ces polymères sont le polystyrène (PS) et le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), tous deux insensibles aux gaz à tester et qui sont isolants.

L'intérêt d'utiliser ces deux polymères vient du fait que la PANI n'est soluble dans aucun solvant. Cela veut dire que après dépôt, elle n'est pas stable mécaniquement car on obtient des craquelures sur la surface des films du matériau déposé. Nous avons donc choisi le PMMA pour ses propriétés mécaniques pour obtenir un dépôt stable dans le temps. En outre, le polystyrène possède des performances mécaniques mais, il est surtout connu pour son hydrophobicité. Cette propriété peut être utile car, les capteurs que nous allons fabriquer seront tester dans un environnement humide. C'est pour diminuer l'effet de l'humidité sur le matériau sensible que nous l'avons utilisé en tant que matériau support et inerte vis-à-vis des gaz toxiques.

Dans cette partie les polymères non conducteurs PMMA et PS seront utilisés comme matrice de polymères pour incorporer de la PANI.

VI-3-1 Protocole expérimental de la synthèse des précurseurs (PMMA et PS)

PMMA: 20 ml du monomère de MMA ont été mélangés avec 20 mg de Peroxyde de benzoyle (BPO) et 160 mg de p-toluidine. Ce mélange est ensuite chauffé sous agitation pour atteindre 90°C. La polymérisation commence à se produire après 20 à 30 minutes d'agitation à 90°C. Peu de temps après (5 à 10 minutes), le PMMA formé peut être soit isolé, soit utilisé sous sa forme aqueuse pour une réaction ultérieure.

PS: 10 ml du monomère de styrène ont été mélangés avec 100 mg de peroxyde de benzoyle et 160 mg de p-toluidine. Ce mélange est ensuite chauffé sous agitation pour

atteindre 90°C. La polymérisation débute après 30 minutes d'agitation à 90°C. A ce stade, le PS obtenu peut être soit isolé, soit utilisé pour une réaction ultérieure.

VI-3-2 Préparation des composites à matrice de polymères

Synthèse de mélanges PMMA/PS : Dans un ballon, 0,5 ml de PMMA (65 mg) et 0,5 ml de PS (65 mg) sont mélangés dans de l'acétone (1 ml) et soumis à une sonification pendant 20 minutes à température ambiante. Le polymère mousseux de PMMA/PS résultant est ensuite recueilli et chauffé à 75°C. Le mélange visqueux commence à se former après 10 minutes de chauffage sous agitation. Le mélange résultant peut être utilisé dans les étapes suivantes.

Synthèse de composite PANI/PMMA/PS/MWCNT: Dans un ballon, 1 ml du mélange PMMA/PS dans de l'acétone est traité par ultrasons pendant 20 minutes à température ambiante. Le polymère mousseux de PMMA/PS résultant est ensuite recueilli et 0,5 ml d'une solution de MWCNT-Ox (1 mg de MWCNT-Ox dispersée dans 10 ml d'acétonitrile) correspondant à 0,7% en masse (MWCNT) sont injectés dans la solution de polymère sous sonification. Le pourcentage massique des nanotubes de carbone dans le mélange de polymères (PMMA/PS) a été fixé à 3,5% (5 mg de MWCNT), 7% (10 mg de MWCNT) et 10% (15 mg de MWCNT) de MWCNT massique. Le mélange gris / noir obtenu est soumis à une sonification pendant 15 min et on l'injecte avec précaution dans le mélange sous sonification 0,5 ml de PANI (20 mg dispersés dans 1 ml d'acétonitrile) et on effectue 15 minutes supplémentaires de sonification. Cela correspond à environ 3,3 à 3,6% en poids de PANI dans les composites. Le mélange résultant est ensuite chauffé à 90 ° C pendant 10 minutes et conduit à un mélange vert visqueux après évaporation du solvant.

Ce dernier est ensuite traité avec un protocole précis alternant chauffage et ultrasons pour assurer une meilleure dispersion et la stabilité du mélange. Le protocole choisi pour préparer notre composite est présenté sur le schéma de la **Figure 6.17**. Le

protocole 2, ne donnant pas de résultats fiables ni de dispersions stables, les matériaux qui en sont issues n'ont pas été testés.

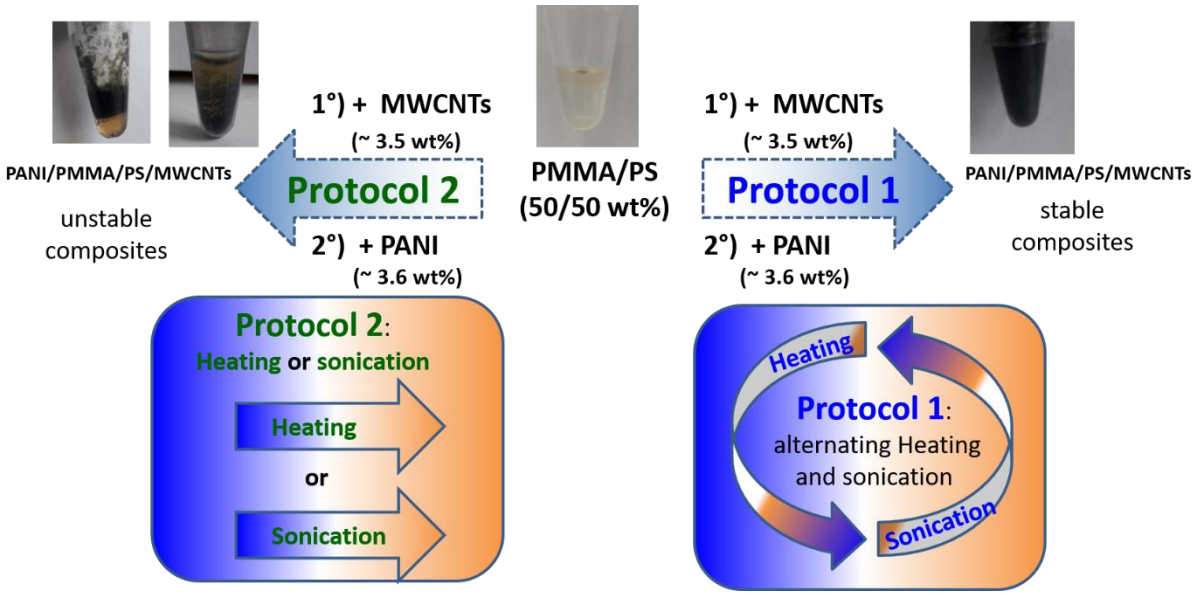


Figure 6.17 : Schéma sur la préparation des composites illustrant les protocoles qui permettent de préparer les films composites

.

Dans ce protocole, l'alternance chauffage / ultrason a pour but de favoriser la dispersion des CNTs et de la PANI. En effet ces deux matériaux étant insolubles dans les solvants classiques ils sont aussi difficilement solubles dans le mélange de polymères. La sonification permet surtout la dispersion tandis que le chauffage amorce et finalise la polymérisation.

Dans la suite de ce rapport la dénomination PANI-MWCNT/PS/PMMA fera référence au composite ayant 3,5% en masse de MWCNT et 3,6% de PANI.

VI-3-3 Caractérisation du composite PANI-MWCNT/PMMA/PS

VI-3-3-1 Caractérisation du composite par InfraRouge

Le spectre IR du composite PANI/PMMA/PS/MWCNT est représenté sur la **Figure 6.18** et, à titre de comparaison, les données pour les autres polymères constituant le composite sont également présentées. Des bandes de vibration caractéristiques sont enregistrées pour la PANI. La présence de bandes intenses entre 1450-1530 cm^{-1} et entre 1540 et 1600 cm^{-1} dans le spectre de la PANI est attribuée aux vibrations des cycles aromatiques (C=C) des unités benzonoïdes et quinonoïdes dans la PANI respectivement [47]–[50]. Les vibrations de déformation hors du plan et dans le plan des C-H se trouvent dans la région 750-850 cm^{-1} et 1085-1200 cm^{-1}. Le fait que l'intensité de la bande quinoïde à 1600 cm^{-1} soit plus faible que celle de la bande benzénoïde à 1500 cm^{-1} confirme que la conjugaison sous forme de sel d'éméraldine du fait du dopage acide de la polyaniline est plus faible. Cependant, comme déjà mentionné, la bande caractéristique de la forme protonée conductrice de PANI est observée à 1243 cm^{-1} et est affectée à une vibration d'élongation dans la structure de type polaron [51]. Les bandes caractéristiques observées dans les spectres PANI à 1240 cm^{-1} et 1380 cm^{-1} peuvent être affectées aux vibrations d'élongation C=N et C–N [47]. La bande à 3228 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison N-H.

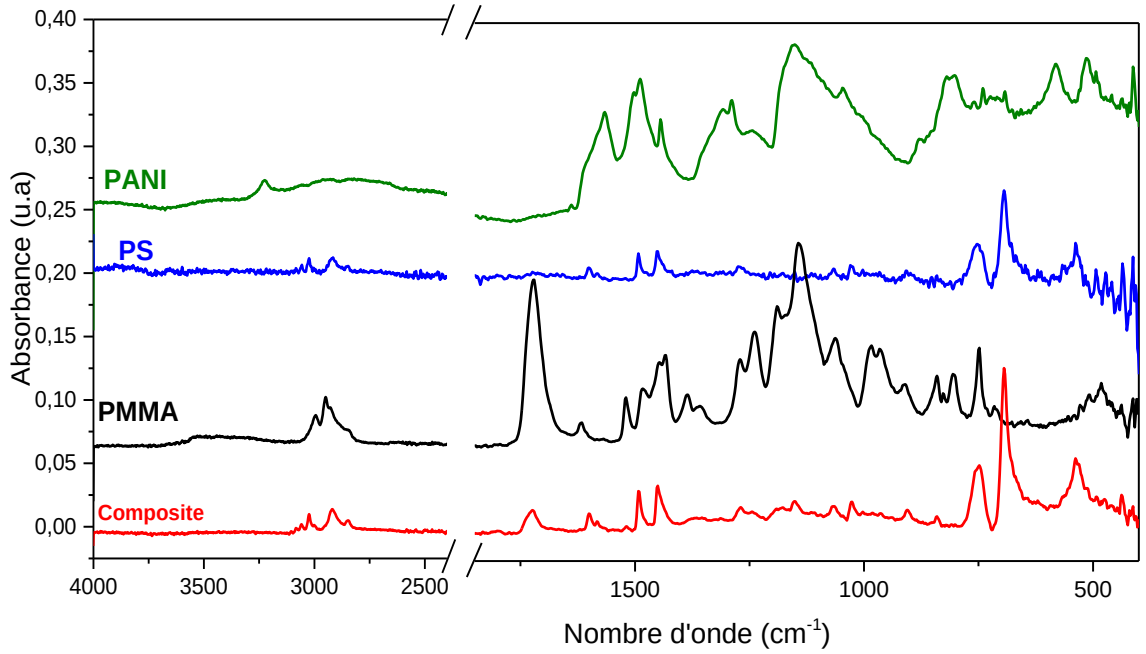


Figure 6.18 : Spectres InfraRouge du composite, PMMA, PS et de la PANI

D'après les remarques précédentes concernant le manque de solubilité et d'infusibilité de PANI [52], nous avons préparé des composites polymères à base de PANI, PMMA, PS et MWCNT. Dans cette synthèse, la PANI est l'élément principal, les mélanges PMMA/PS sont supposés servir de matrice polymère capable de rigidifier la structure de détection tout en conservant les propriétés du PANI. Les MWCNTs sont ajoutés pour assurer une bonne conductivité pour les mélanges PMMA/PS en permettant un chemin de conduction supplémentaire. La bande caractéristique à 1722 cm^{-1} dans les composites PANI/PMMA/PS/MWCNT est attribuée aux modes de vibration d'élongation C=O pour les groupements carboxyliques et carbonyles du PMMA. Le pic à 692 cm^{-1} est attribué à la présence de PS dans la matrice, tandis que le plus grand à 748 cm^{-1} est une superposition de PMMA et de PS (du mélange PMMA/PS). Il convient de noter ici que les MWCNT ne sont pas visibles car ils sont enfouis dans la matrice. Malheureusement les pics caractéristiques de la PANI, qui nous intéressent le plus, tombent dans la région où la matrice PMMA/PS présente des pics intenses rendant difficile l'attribution des pics de la PANI. Dans la région 2800-3200 cm^{-1}, nous pouvons identifier des pics (> 3000 cm^{-1}) représentant les vibrations d'élongation des liaisons C_{sp^2}-H (PS) et celles (<3000cm^{-1}) représentant les vibrations d'élongations des liaisons C_{sp^3}-H (PMMA).

VI-3-3-2 Caractérisation du composite par MEB

L'analyse MEB a été réalisée sur des composites polymères qui serviront de matériaux sensibles pour les capteurs. À des fins de comparaison, la polyaniline a également été caractérisée par MEB et présentée à la **Figure 6.19-(A)**. Sur cette figure, la PANI est organisée sous forme de fibres mais des agrégats de morphologie différente de celle des fibres étaient également présents dans les échantillons dans une certaine mesure. Une telle morphologie a déjà été observée pour la PANI synthétisée en milieu acide [8], [53]. Les fibres ont généralement des diamètres moyens de 100 nm mais elles peuvent se regrouper pour former des agrégats de plus grande taille (de l'ordre de quelques ~ µm). Sur la **Figure 6.19-(B)**, les micrographies MEB de PANI/PMMA/MWCNT (50/50) sont illustrées et nous pouvons identifier distinctement deux zones correspondant à la structure PANI et PMMA.

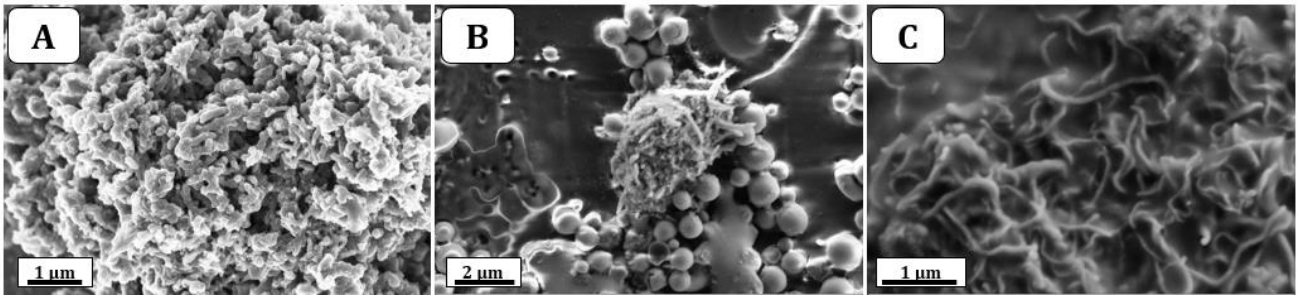


Figure 6.19 : Images MEB de la polyaniline pure (A), PANI-MWCNTs/PMMA (B) et du composite PANI-MWCNTs/PMMA/PS (C)

La PANI forme des îlots (de couleur noire) sur les clichés tandis que le PMMA est plutôt présenté comme une surface lisse (de couleur grise). Les particules de PS sont en quelque sorte intégrées à la matrice de PMMA. Sur la **Figure 6.19-(C)**, les images MEB représentent des structures dans lesquelles des îlots PANI sont visibles à la surface de la matrice polymère. Le PMMA apparait sous forme de tapis (gris) et le PS sous forme de structures sphériques (blanc). La morphologie suggère que tous les éléments sont présents avec la PANI et qu'ils agissent en synergie comme une surface unique donnant

lieu à une structure mécaniquement stable. Cette morphologie est différente de celle de Rozik et al. [54] puisqu'ils ont mis en évidence une augmentation de l'interaction due à la réduction de la taille des domaines si la PANI est ajoutée au mélange PS / PMMA. Un résultat qui tient compte du rôle joué par le pluronic, le PANI jouant le rôle de compatibilisant mécanique entre le PS et le PMMA.

Il est aussi à noter que les MWCNT sont difficilement identifiables sur ces clichés du fait du faible grossissement certes mais aussi du fait qu'ils peuvent être masqués dans la matrice polymère. Lors des séances de MEB, des essais à plus forts grossissements se sont avérés compliqués certainement à cause du caractère isolant de la matrice polymère (PPMA/PS).

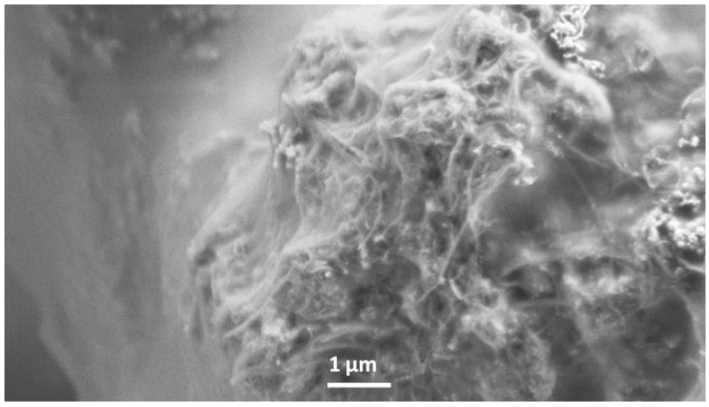


Figure 6.20 : Cliché supplémentaire réalisé sur une structure à base de PMMA/MWCNT montrant que les CNTs sont bien enfouis dans la matrice polymère.

Un cliché supplémentaire a donc été réalisé sur un échantillon du mélange PMMA/MWCNT indiquant que les MWCNT sont bien enfouis dans le polymère. Ce qui veut dire que même si le PANI apparait comme un îlot sur la surface du composite, la conduction pourra être assurée par la PANI et les MWCNT tous deux incorporés dans la matrice.

VI-3-3-3 Caractérisation électrique I-V des composites

La **Figure 6.21** représente les courbes caractéristiques obtenues à température ambiante des composites en faisant varier la quantité de MWCNT dans les matériaux synthétisés. Les composites à base de PANI ont été déposés sur des électrodes interdigitées pour réaliser les caractéristiques courant-tension. Les caractéristiques courant – tension (I – V) ont été acquises dans la plage de mesure -1 à +1 V. Tous les composites à base de PANI présentent un comportement ohmique parfait. Ce comportement ohmique linéaire indique clairement que les porteurs de charge sont capables de s'écouler facilement entre les électrodes en platine à travers le réseau de matériau sensible.

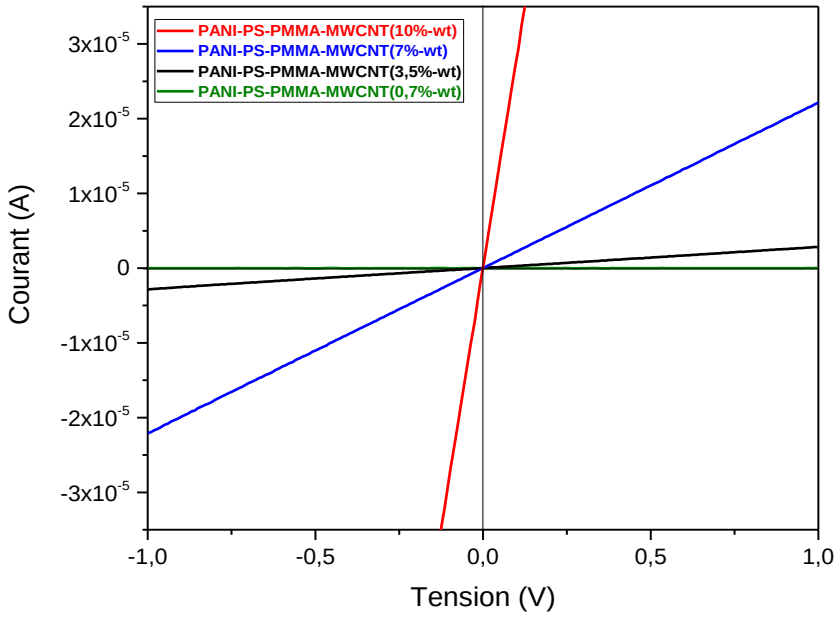


Figure 6.21 : Caractérisation électrique I-V du composite (PANI-PS-PMMA-MWCNT) à différentes teneurs massiques de MWCNT

La conductivité augmente avec le taux de MWCNTs dans le composite. Lorsque la teneur en MWCNT est plus élevée (10%), la résistivité observée est diminuée. Cependant dans une telle configuration, la conductivité était dominée par la composante MWCNT. Pour la suite de l'étude, nous avons choisi d'expérimenter les composites

PANI/PMMA/PS/MWCNT dans lesquels le pourcentage massique en MWCNT est compris entre 3,5 et 4%, ce qui correspond à un pourcentage pondéral en PANI de 3,5% en moyenne.

VI-4 Réalisation des capteurs résistifs à base de nanohybrides (PANI-f-MWCNT) et de composite (PANI-MWCNT/PMMA/PS)

Après avoir caractérisé les matériaux synthétisés au préalable, nous avons procédé à la réalisation du dispositif de capteur résistifs en utilisant sur un support bien spécifique.

VI-4-1 Type de support utilisé et géométrie

Le type de support que nous avons choisi est un support pour transducteur résistif (**Figure 6.22**), généralement utilisés dans la conception des capteurs résistifs.

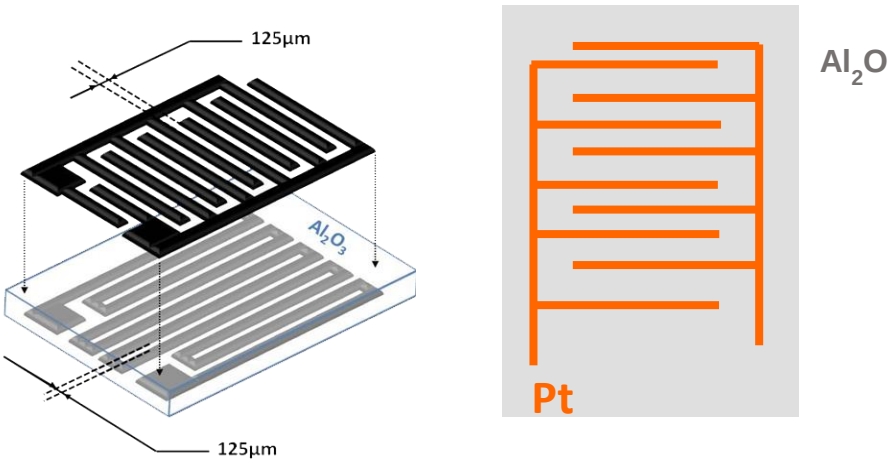


Figure 6.22 : Transducteur résistif composé d'électrodes interdigitées en platine sur un support en alumine

Le support est composé d'un substrat en alumine (Al_2O_3) sur lequel sont sérigraphiées des électrodes interdigitées en platine (Pt). La distance qui sépare deux électrodes est de 125 µm. Ce type de transducteur est équipé d'une résistance chauffante en platine du côté arrière.

VI-4-2 Méthode et procédure de dépôts de la couche sensible

La méthode de dépôt avec laquelle nous avons déposé les matériaux sensibles est le drop-casting. Le drop-casting est une méthode très simple qui consiste à déposer goutte à goutte sur le matériau en solution. Elle présente l'avantage d'être très simple à mettre en œuvre mais l'inconvénient majeur réside dans le fait qu'elle ne permet pas de réaliser des structures homogènes ou de contrôler l'épaisseur. Cependant elle semble adaptée à la réalisation des films lorsque les matériaux de base sont insolubles ou des dispersions.

La procédure que nous avons suivie est la suivante. Tout d'abord nous avons mélangé les matériaux sensibles dans un solvant adéquat (solvant dans lequel la meilleure dispersion est obtenue). Après quelques minutes passées dans un bain à ultrason, une dispersion du matériau dans le solvant est obtenue. Puis, nous avons effectué le dépôt goutte à goutte par drop-casting. Ensuite nous avons chauffé le transducteur à la température d'ébullition du solvant. L'évaporation du solvant, permet ainsi de former un film du matériau sensible à la surface du transducteur.

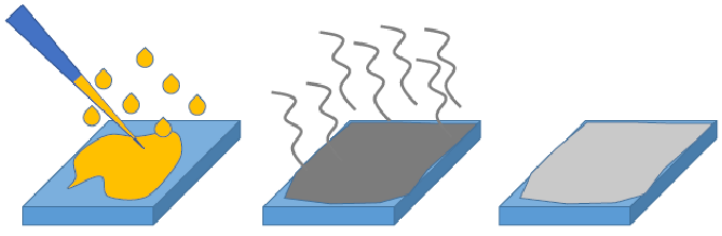


Figure 6.23 : Schéma illustrant la méthode utilisée drop-casting

Certes, l'épaisseur de la couche est difficile à contrôler avec cette méthode, mais elle dépend de la concentration de la dispersion. En effet, plus la concentration est élevée plus le dépôt sera épais et plus la résistance sera faible. On peut ainsi jouer sur la concentration et le nombre de gouttes pour cibler une gamme de résistance. Mais le principal inconvénient de cette méthode réside dans la faible uniformité du dépôt sur le substrat après l'évaporation du solvant.

Ce procédé de dépôt est appliqué à tous les matériaux sensibles que nous avons synthétisés. Comme vous l'aurez remarqué, dans cette étude les matériaux synthétisés sont généralement des poudres insolubles dans les solvants classiques. De ce fait elles seront préparées sous forme de dispersion pour envisager leurs dépôts sur les supports résistifs. Mais il faut savoir que dans une dispersion la quantité de matériaux est difficilement appréciable dans un volume prélevé de cette dispersion. Ainsi pour élaborer ces capteurs, nous travaillerons plus avec une gamme de valeurs de résistance plutôt qu'avec des quantités fixes de matériaux (en volume ou en concentrations).

VI-5 Bilan

Des matériaux sensibles à base de polyaniline ont été synthétisés et caractérisés. Pour cela, la PANI et les nanotubes de carbone oxydés (MWCNT-Ox) ont d'abord été synthétisés comme précurseurs, et, ensuite utilisés pour fabriquer des matériaux hybrides PANI/MWCNT-Ox et matériaux composites à base de PANI sur support polymère.

Tout d'abord nous avons synthétisé la polyaniline, puis oxydés des nanotubes de carbone avec un mélange de deux acides (H_2SO_4/HNO_3). La polyaniline est connue pour sa sensibilité à certains gaz toxiques, notamment l'ammoniac. Afin d'améliorer la performance de détection de la PANI, nous avons effectué une synthèse par polymérisation oxydative *in-situ* de la polyaniline et des nanotubes de carbone fonctionnalisés avec de l'acide. L'objectif visé à travers cette fonctionnalisation est d'augmenter la conductivité, le nombre des sites actifs grâce à la grande surface spécifique

des MWCNT et ainsi améliorer la sensibilité et les temps de réponses vis-à-vis des gaz ciblés.

Après avoir synthétisé ces matériaux, nous les avons caractérisés afin de vérifier la structure, la composition et la morphologie du nanohybride obtenue. L'XPS a révélé, que le nanohybride présente bien les composants de la PANI et du MWCNT. L'adsorption UV-visible nous a également montré qu'il y a des interactions entre la PANI et le MWCNT. La présence des MWCNT contribue à augmenter la conductivité électronique du matériau nanohybride.

Afin de pallier aux problèmes liés à l'insolubilité, l'instabilité et l'infusibilité de la polyaniline, nous avons utilisé d'autres polymères comme supports. Ces polymères utilisés sont le polystyrène et le poly(méthacrylate de méthyle), qui sont tous les deux isolants et insensibles aux gaz. Le PMMA possède des performances mécaniques qui, a priori, pourront améliorer la stabilité mécanique des dépôts. Le PS possède également des performances mécaniques mais aussi un caractère hydrophobe. Ces deux propriétés seront à priori utiles pour améliorer les performances des structures sensibles aux gaz dans le milieu de tests.

Et enfin, les matériaux ont été déposés par drop-casting sur des électrodes interdigitées pour la caractérisation électrique. Les courbes I-V, des matériaux à savoir les deux précurseurs, le nanohybride et les composites polymères à base de PANI ont démontré un comportement ohmique. Nous verrons dans la partie suivante le comportement de ces matériaux vis-à-vis des gaz.

Chapitre VII :

Elaboration et caractérisation d'oxyde de vanadium (V_2O_5) nanostructuré avec ou sans support d'oxyde de graphène réduit (rGO)

Dans cette partie nous allons décrire la préparation des matériaux semi-conducteurs à base d'oxyde métalliques. Nous verrons ainsi la nanostructuration de l'oxyde de vanadium (V_2O_5) par méthode solvothermale simple et l'efficacité de la synthèse en présence de graphène pour la réalisation des structures sensibles destinées à la détection du sulfure d'hydrogène (H_2S).

VII-1 Protocole de réduction de l'oxyde de graphène par voie chimique

Il est important de rappeler ici que malgré toutes les propriétés physiques ou chimiques du graphène, sa phase oxydée, l'oxyde de graphène (GO) est un matériau qui a une conductivité électronique très faible voire isolant. Ainsi, la réduction va augmenter la conductivité de l'oxyde de graphène en réduisant les groupements fonctionnels oxygénés [55]. La réduction de l'oxyde de graphène a été ainsi effectuée dans des conditions modérées pour ne pas enlever tous les groupements oxygénés et ainsi créer beaucoup des défauts qui pourraient réduire les performances du graphène.

Nous avons effectué cette réduction par voie chimique avec un agent chimique qui est l'hydrazine monohydrate ($NH_2NH_2.H_2O$). En effet, la réduction du graphite par l'hydrazine était connue avant la découverte du graphène (2004) [56]. Cependant Stankovich et al. [57], ont publié en 2005, pour la première fois l'utilisation de l'hydrazine pour la réduction de l'oxyde de graphène.

Ainsi, en s'inspirant de l'une des études menées par l'équipe de Stankovich, nous avons effectué notre réduction [58]. Une dispersion de 100 mg d'oxyde de graphène (GO) dans 100 mL d'eau distillée assistée par ultrason a été réalisée. Puis, nous avons rajouté 1 mL d'hydrazine monohydrate dans la dispersion. Enfin, nous avons chauffé sous reflux à 100°C la solution pendant 24 heures afin d'effectuer la réduction graduellement. Une solution noire a finalement été obtenue que nous avons filtrée, lavée à l'eau distillée puis à l'éthanol et séchée à 80°C. Nous verrons dans la partie caractérisation électrique, si l'oxyde graphène réduit (rGO) obtenu possède une conductivité électrique suffisante.

VII-2 Elaboration et caractérisation des V_2O_5 nanostructurés avec et sans support de germination rGO

Parmi les méthodes de nanostructuration de la littérature[59]–[61], la synthèse par voie solvothermale a été adoptée pour notre travail. La nanostructuration de V_2O_5 avec ou sans l'oxyde de graphène réduit se fera *in-situ* par voie solvothermale.

Dans la suite de cette section nous allons présenter les étapes de la synthèse, en utilisant un précurseur à base de vanadium. Dans cette synthèse solvothermale deux voies seront testées:

A°) une première qui va évaluer le rôle d'un support catalytique à base de rGO comme site de germination pour amorcer la formation de nanoparticules, en utilisant bien entendu le même précurseur.

B°) une deuxième qui consiste en la synthèse solvothermale simple utilisant l'oxytripropoxyde de vanadium comme précurseur.

Cette première voie permet d'abord d'évaluer le rôle d'un support sur la nanostructuration et ensuite l'influence des feuillets de l'oxyde de graphène réduit (rGO) comme support pour gagner en surface spécifique.

VII-2-1 Synthèse de V_2O_5 avec le rGO par voie solvothermale

Cette synthèse solvothermale peut être simplement réalisée en utilisant un précurseur mais elle peut aussi être réalisée en ajoutant un support de germination et un précurseur pour ainsi évaluer le rôle des sites de germination et leurs influences sur le type de nanostructure. L'utilisation du graphène comme site de germination est documentée dans la littérature [62]–[65].

Nous avons effectué cette synthèse à partir des travaux rapportés par J. Cheng et al. [66] dans lequel les auteurs ont travaillé avec 2% massique (rGO) pour avoir une amélioration des propriétés recherchées (électrochimique). Afin d'améliorer et surtout d'étudier le rôle de ce support à base de rGO sur la synthèse des nanoparticules de V_2O_5 ou de leur nanostructuration, nous avons effectué plusieurs tests en faisant varier la quantité de rGO.

Le protocole de synthèse s'est déroulé comme suit ; nous avons préparé deux solutions, la première solution contenant de l'oxyde de graphène (rGO) (2%/4%/6%wt) qui correspond à (20mg/40mg/60mg) dispersé dans de l'éthanol et la deuxième solution contenant 1ml de l'oxytripropoxyde de vanadium ($OV(OC_3H_7)_3$ Sigma Aldrich 98%) également dispersé avec de l'éthanol. Après une dispersion aux ultrasons et une agitation magnétique, nous avons mélangé les deux solutions puis effectuer une agitation magnétique. Le mélange a ensuite été transféré dans un réacteur autoclave hydrothermique en acier inoxydable avec une chambre intérieur en téflon, déposé dans une étuve à 170°C pendant 1,5 jour. A la sortie de l'étuve, nous avons filtré, lavé avec de l'eau distillé et de l'éthanol et séché le solide à 80°C. Afin d'obtenir le produit final, nous avons effectué un recuit à 300°C sous l'air (**Figure 7.1**).

Figure 7.1 : De gauche à droite, photos de l'étuve et du réacteur autoclave employés lors de la synthèse des échantillons

VII-2-2 Caractérisation structurales et morphologiques des V_2O_5 en présence de support rGO

Le produit final a été caractérisé afin de vérifier si nous avons obtenu une germination des nanoparticules de V_2O_5 sur les feuillets de rGO. Le deuxième point que nous allons vérifier est la conductivité électrique des nanocomposites synthétisés par rapport au V_2O_5 commercial. Pour ce faire, des caractérisations structurales, morphologiques et électriques des différents nanocomposites et des produits commerciaux seront réalisés.

VII-2-2-1 Analyse de la structure par DRX

Nous avons commencé par étudier les structures des nanocomposites par rapport au V_2O_5 commercial et au rGO. Pour ce faire, nous avons procédé à une analyse de la structure des matériaux par Diffraction des Rayons X (DRX) (**Figure 7.2**). Les phases nanocomposites possèdent les mêmes raies de diffraction que le V_2O_5 commercial. Cela veut dire que nous avons obtenu la phase d'oxyde vanadium souhaitée et dans une structure orthorhombique [67].

Cependant, nous pouvons observer dans la **Figure 7.2** que tous les nanocomposites ne présentent pas les pics larges caractéristiques de l'oxyde de graphène. Plusieurs raisons peuvent être à l'origine de cette observation, mais nous verrons les résultats des autres techniques de caractérisation notamment la spectroscopie Raman avant de donner notre interprétation. Quant au pic qui apparaît à $2\theta=28°$ sur les diffractogrammes des nanocomposites (4%rGO et 6%rGO), il s'agit probablement d'une impureté sur la poudre.

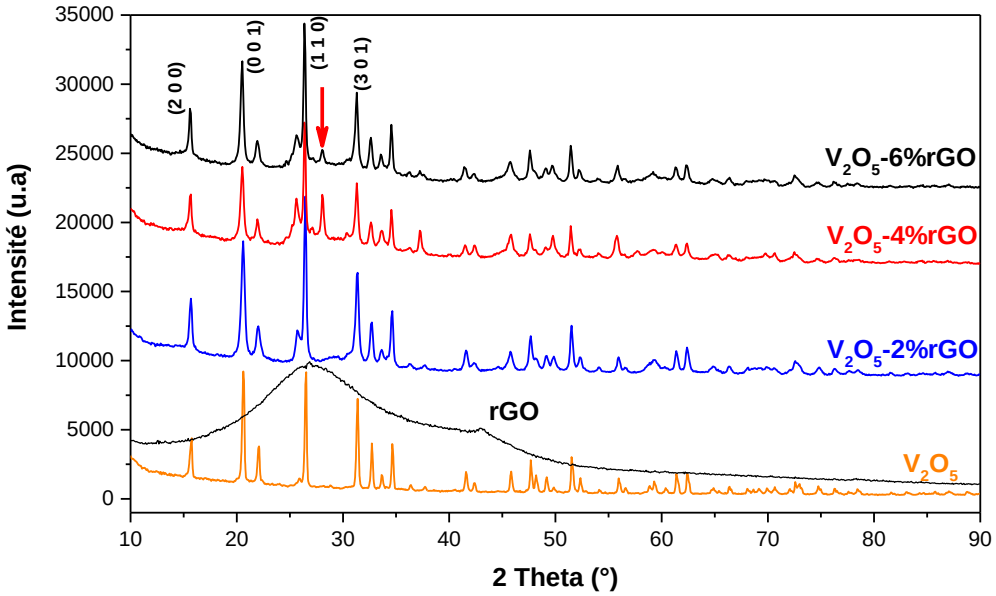


Figure 7.2 : Diffractogrammes du V_2O_5, du rGO et des nanocomposites à différents pourcentages de rGO

D'un autre côté, un zoom sur les pics 200, 001, 110 et 301 montre un léger décalage des pics sur les diffractogrammes DRX des nanocomposites. La **Figure 7.3** montre les décalages des pics entre le V_2O_5 commercial et les différentes nanocomposites (V_2O_5-%rGO). Ils augmentent avec la quantité de rGO dans les nanocomposites.

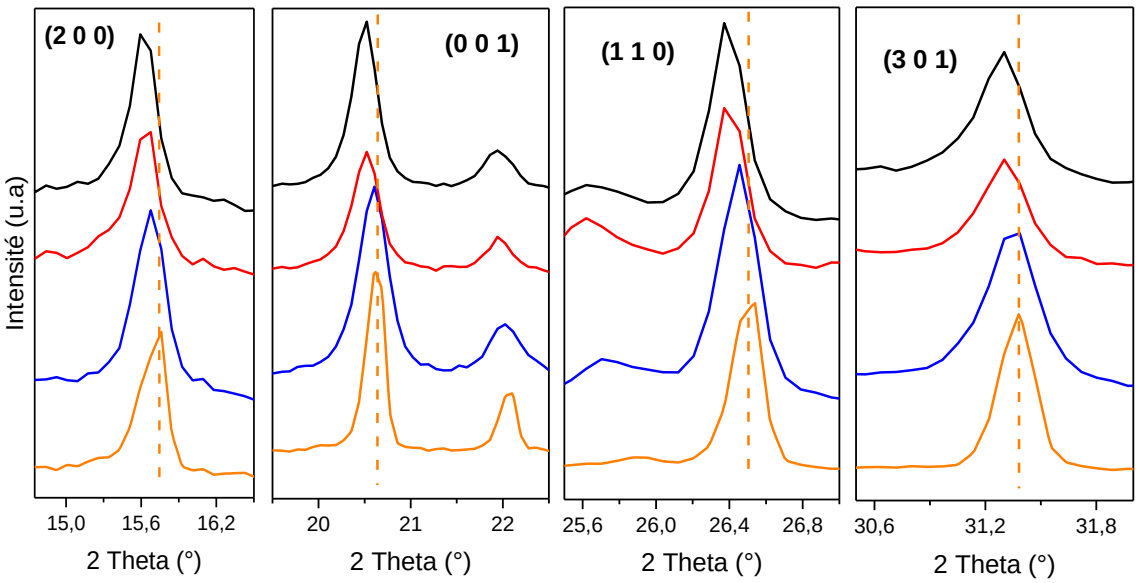


Figure 7.3 : Zoom sur quelques pics de diffraction DRX sélectionnés pour comparer le décalage entre les pics.

Ce décalage des pics pourrait s'expliquer par une augmentation de la distance interlamellaire entre les feuillets du V_2O_5. Nous verrons par microscopie électronique à transmission (MET), si ce que nous décrivons correspond à la morphologie réelle des matériaux synthétisés. D'après cette analyse par DRX, on ne peut pas affirmer de façon certaine, la présence de rGO après la synthèse. Cette absence peut être due à la faible teneur employée pour cette synthèse ou à une décomposition durant la synthèse. Le caractère désordonné du rGO ne facilite pas son observation en DRX. Regardons à présent les autres techniques de caractérisation pour essayer de trouver l'origine de cette absence.

VII-2-2-2 Etude par spectroscopie Raman

Dans le but de caractériser le V_2O_5 nanostructuré mais aussi de vérifier, la présence ou non de l'oxyde de graphène réduit dans la structure des différents nanocomposites, nous les avons caractérisés avec la spectroscopie Raman, très sensible au carbone.

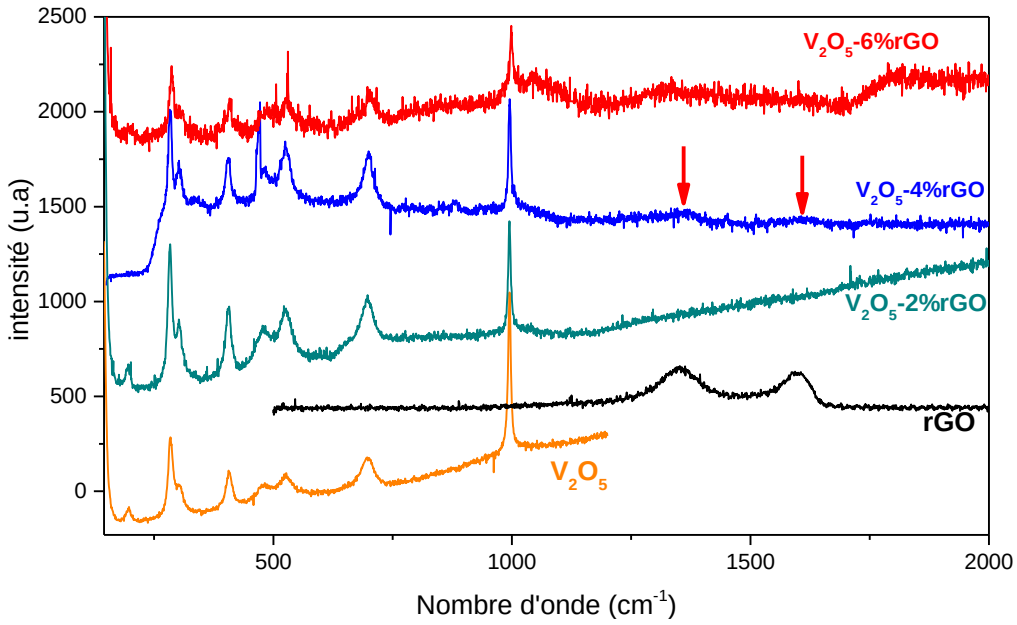


Figure 7.4 : Spectres Raman du V_2O_5 commercial, du rGO et des nanocomposites à différents pourcentages de rGO

Tout d'abord, la **Figure 7.4** révèle que les spectres Raman des nanocomposites présentent les mêmes bandes que le V_2O_5 commercial [68]. Ce qui montre qu'on retrouve bien la phase orthorhombique du V_2O_5 dans les nanocomposites. L'attribution des pics sera présentée en détails dans la partie (**VII-3-2-2**).

Par ailleurs, on observe également sur la **Figure 7.4** que les spectres des nanocomposites à 2%wt, 4%wt et 6%wt de rGO ne présentent pas clairement les bandes de vibration D et G caractéristique du rGO attendus vers 1350 cm^{-1} (D) et 1585 cm^{-1} (G). Et, comme les résultats des caractérisations ne nous permettent de conclure sur ces semblants de pics, nous pouvons dire que comme précédemment on ne peut statuer sur la présence de rGO après la synthèse avec une meilleure sensibilité. Ceci va dans le sens des résultats de DRX indiquant que le rGO n'est pas présent dans la structure des nanocomposites. Donc si le rGO est présent, il l'est à l'état de traces.

D'un autre côté, nous avons remarqué que, comme les résultats de la DRX, les nanocomposites synthétisés présentent toutes les mêmes bandes de vibration que le V_2O_5 commercial.

VII-2-2-3 Caractérisation par XPS

Afin de déterminer les compositions chimiques des nanocomposites, nous avons caractérisé les matériaux synthétisés par spectroscopie XPS.

La **Figure 7.5** présente les spectres XPS des différents nanocomposites. Tous les spectres généraux des nanocomposites montrent la présence de carbone dans la composition. En effet, on constate bien qu'après déconvolution des pics C1s, il y a une présence de rGO dans la composition. En effet, la déconvolution a révélé les liaisons C-C et C=C (~ 284,2 eV), C-N et C-OH (~ 285,1 eV), ainsi que C-O-C, C=O et O-C=O. Ces derniers pics correspondent aux groupements fonctionnels oxygénés du rGO tels que le carbonyle et le carboxyle. L'intensité faible des pics des groupements fonctionnels oxygénés est due à la réduction de l'oxyde de graphène. La liaison C-N est due à l'hydrazine avec laquelle nous avons réduit le GO.

En outre, le rapport C/V a été évalué pour chaque nanocomposite. Le **Tableau 7.1** révèle que, d'une part, le rapport n'est pas proportionnel au taux de rGO présent dans le nanocomposite. D'autre part, après avoir comparé avec le V_2O_5 commercial, on remarque que le rapport C/V, due à la contamination de la poudre ou au carbone du support sur lequel est déposé la poudre, est proche de celui du nanocomposites (2%rGO). Ce qui pourrait signifier qu'il n'y a plus de rGO dans la structure ou très peu, à l'état trace.

Par ailleurs, comme nous l'avons mentionné dans le chapitre quatre de la première partie, le vanadium peut avoir plusieurs états d'oxydation. La variation des états d'oxydation du V_2O_5 ($5+ \rightarrow 4+$) est issue des défauts engendrés par les changements de structure (nanostructuration, fonctionnalisation…). Nous avons donc également déterminé le rapport de V^{4+}/V^{5+} pour évaluer la quantité de défauts dans chaque nanocomposite et pour le V_2O_5 commercial (**Tableau 7.2**). Le rapport V^{4+}/V^{5+} augmente avec le taux de rGO présent dans le nanocomposite. Autrement dit, les défauts augmentent par l'incorporation de la matrice carbonée.

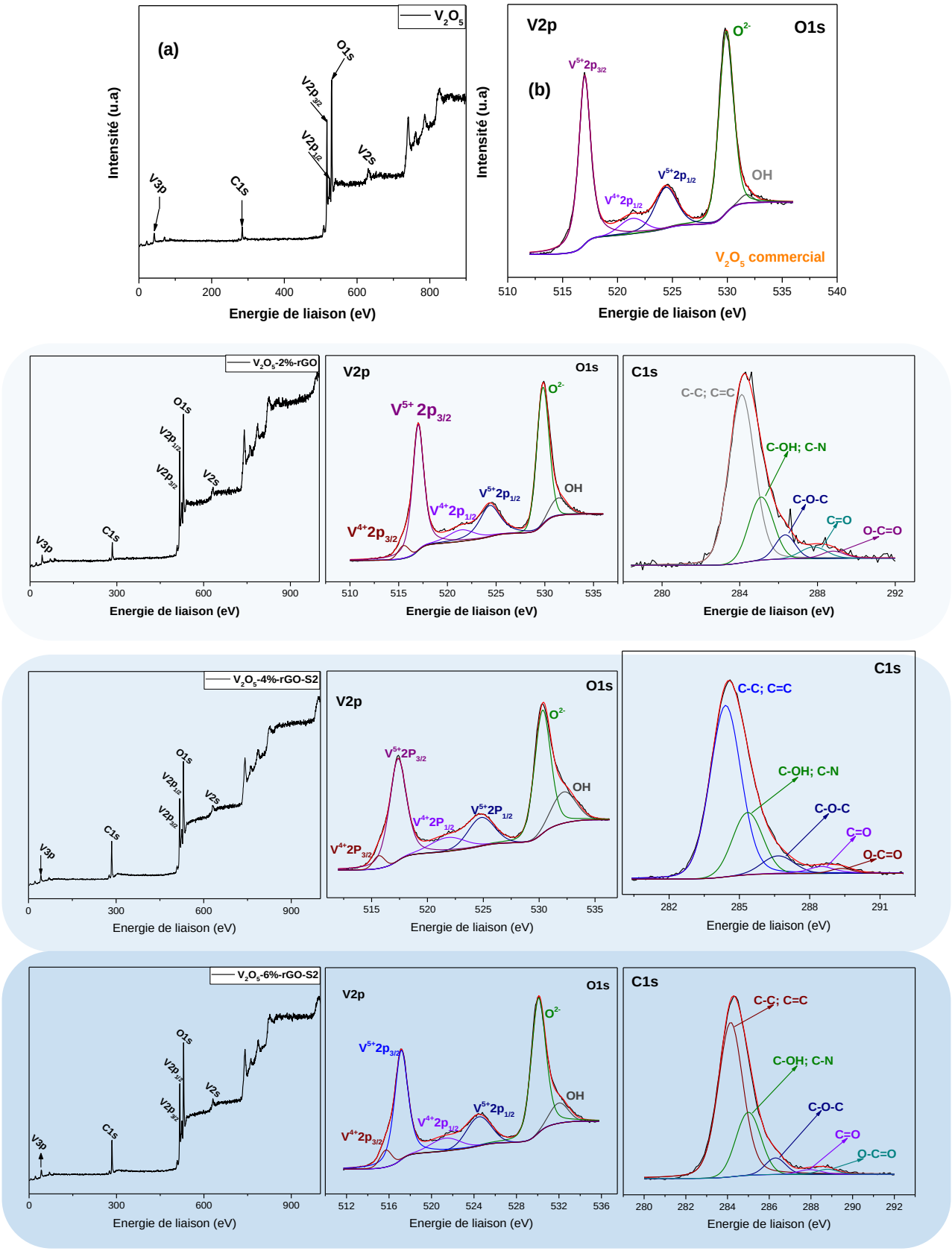


Figure 7.5 : Spectre XPS d'analyse complète et de haute résolution de V2p-O1s et C1s du V_2O_5 commercial et des nanocomposites (V_2O_5-2% ; 4% ; 6%rGO)

Tableau 7.1 : Rapport C/V des spectres XPS de V_2O_5 commercial et des différents nanocomposites

Matériaux	R = C/V
V_2O_5-commercial	0,11
V_2O_5-2%rGO	0,16
V_2O_5-4%rGO	0,43
V_2O_5-6%rGO	0,38

Tableau 7.2 : Rapport V^{4+}/V^{5+} des spectres XPS de V_2O_5 commercial et des différents nanocomposites

Matériaux	R = V^{4+}/V^{5+}
V_2O_5-commercial	0,104
V_2O_5-2%rGO	0,194
V_2O_5-4%rGO	0,219
V_2O_5-6%rGO	0,237

Cela pourrait s'expliquer par le fait que le rGO, présent initialement dans la structure, réduit le V_2O_5. Cette réduction expliquerait non seulement l'augmentation des défauts de la composante V_2O_5 mais aussi la décomposition du carbone par oxydation du carbone générant ainsi CO et CO_2 en accord avec le très faible taux de C.

VII-2-2-4 Caractérisation morphologiques par MET

Pour évaluer la morphologie des matériaux synthétisés, nous avons eu recourt au MET (**Figure 7.6**).

En effet, le graphène n'est présent que dans le nanocomposite V_2O_5-2%rGO dans lequel on peut identifier les feuillets de rGO sur lesquels sont greffés des nanoparticules de V_2O_5 de 100 nm de diamètre (**Figure 7.6.a, b, c**). Mais ces feuillets de rGO sur les images (**Figure 7.6.a, b, c**) sont difficilement localisables dans la structure. Ce qui va dans le sens

des constatations précédentes qui montraient une absence de rGO ou une présence à l'état de traces difficilement quantifiables.

Pour ce qui est des deux autres nanocomposites (4%rGO et 6%rGO), on ne voit plus des feuillets d'oxyde de graphène réduit dans la structure (**Figure 7.6.d, e, f, g, h, i**). On remarque également sur ces deux nanocomposites, un agglomérat noir sur lequel sont greffés aux alentours des feuillets de V_2O_5. Sur le nanocomposite (V_2O_5-6%rGO) le diamètre de cet amas noir augmente et les feuillets autour diminuent en dimensions. Le diamètre de ces agglomérats noirs passe de 300 nm (V_2O_5-4%rGO) à plus de 400 nm (V_2O_5-6%rGO), cela pourrait s'expliquer par le fait que ce point noir en forme de cercle consomme les feuillets autour de lui. Ces images confirment les résultats de DRX et de spectroscopie Raman, sur l'absence du carbone dans la structure.

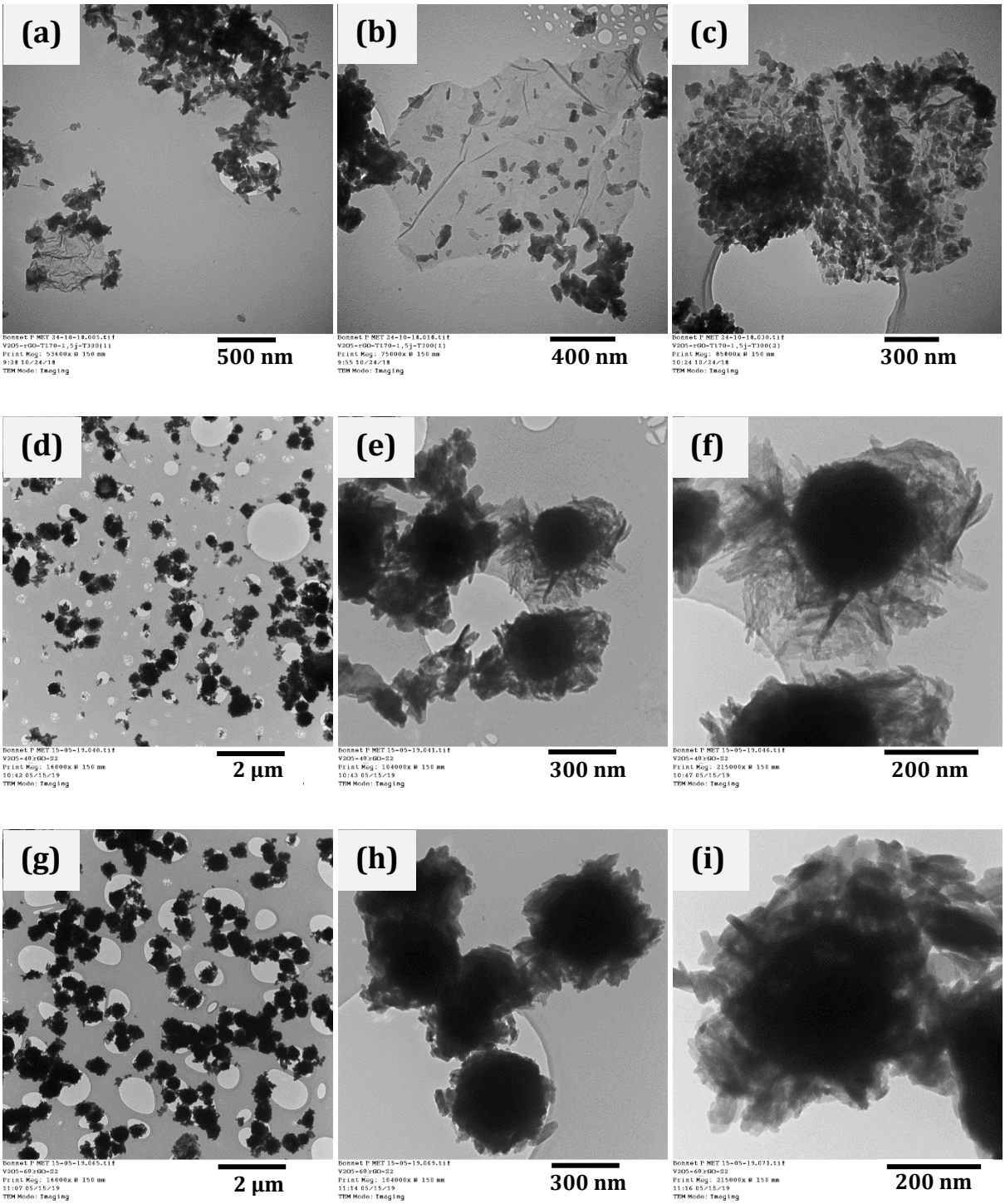
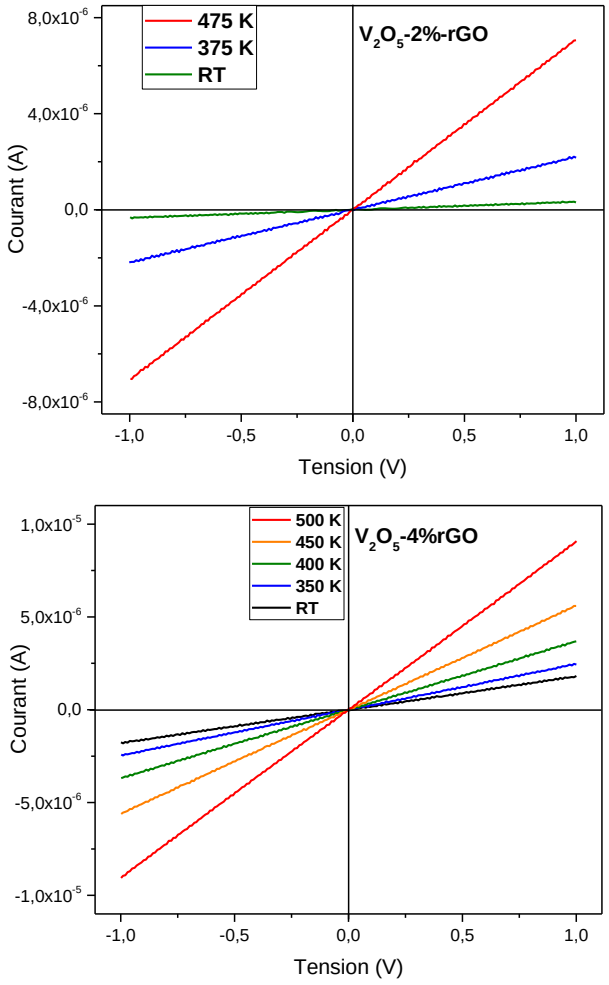


Figure 7.6 : Images MET des nanocomposites : V_2O_5-2%rGO (a, b et c), V_2O_5-4%rGO (d, e et f) et V_2O_5-6%rGO (g, h et i) à différents grossissements.

VII-2-2-5 Caractérisation électrique (I-V)

Nous avons effectué la caractérisation électrique en dernier car c'est une étape importante avant les tests aux gaz. En effet, la détection de gaz est basée sur un processus d'échange électronique entre le gaz et le matériau sensible. Pour mesurer cet échange électronique, il faut qu'il y ait une mobilité électronique au sein du matériau sensible afin que la transduction se fasse correctement. Pour ce faire, nous avons fait une caractérisation électrique à température variable par une mesure de type courant-tension I-V.



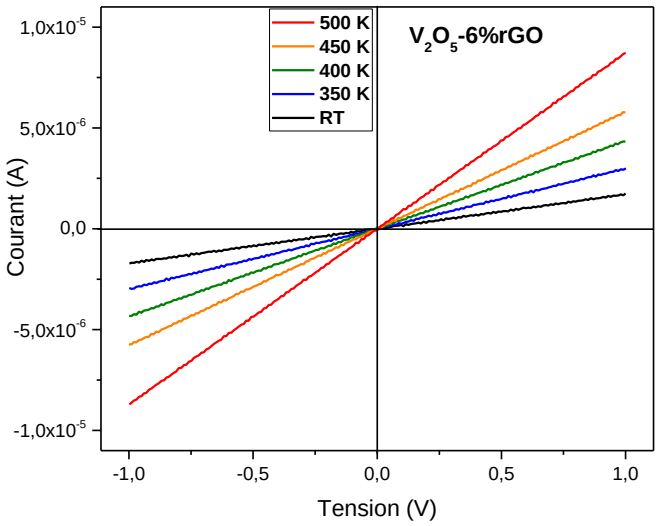


Figure 7.7 : Caractérisation électrique I-V à différentes températures des différents nanocomposites.

Les courbes I-V de la **Figure 7.7** montrent le comportement du courant sur une gamme de tension entre -1 à 1V. Les courbes linéaires obtenues démontrent le caractère ohmique des trois nanocomposites synthétisés. On remarque également que les pentes de chaque courbe (représentant la conductivité électrique) augmentent avec la température. Ceci est caractéristique de l'effet semi-conducteur présenté par le matériau sensible.

Nous avons vu dans la partie précédente de ce chapitre que l'oxyde de graphène réduit n'était plus présent, ou à l'état de traces, dans les nanocomposites. Dans cette partie nous allons étudier la nanostructuration (direct) sans oxyde de graphène réduit.

VII-3 Synthèse et caractérisation de nanoparticules de V_2O_5 sans support de germination

Dans cette section du chapitre, nous allons détailler la nanostructuration du V_2O_5 par la méthode solvothermale conventionnelle.

VII-3-1 Synthèse de V_2O_5 nanostructuré par voie solvothermale

Il existe plusieurs méthodes pour nanostructurer les oxydes métalliques et ces méthodes peuvent donner divers types de nanostructures. La nanostructuration génère des défauts, au sein de la structure, dont la concentration n'est pas fixe et varie selon la méthode d'élaboration et les traitements thermiques effectués post élaboration. Par ailleurs, l'émergence des nanostructures a permis de contourner les barrières rencontrées avec les matériaux massifs.

Parmi les méthodes de nanostructuration de la littérature, la synthèse par voie solvothermale a été adoptée pour notre travail. Elle présente ainsi l'avantage de pouvoir synthétiser et nanostructurer in-situ des matériaux partant d'un précurseur et de limiter ainsi les étapes de préparation de nanostructures.

Dans la suite de cette section nous allons présenter les étapes de la synthèse des nanoparticules de V_2O_5.

Le protocole de synthèse est strictement le même qu'avec rGO (partie VII.2.1) à la différence qu'il n'y a pas d'ajout de rGO et que seul le précurseur est utilisé.

Après la sortie du réacteur autoclave, de l'étuve, nous avons récupéré puis filtré à vide le produit obtenu. Ensuite nous l'avons lavé le produit après filtration à l'eau distillée et à l'éthanol. Puis nous avons procédé à la fin à un séchage du produit à 80°C pendant la nuit et une heure de recuit à 300°C.

VII-3-2 Caractérisation physico-chimique de V_2O_5 nanostructurés

La poudre obtenue a été caractérisé par plusieurs techniques de caractérisation pour vérifier la structure et la morphologie que nous avons obtenues et surtout si nous avons obtenu la bonne phase de V_2O_5. Par ailleurs, nous avons également effectué les

mêmes caractérisations sur un produit commercial de V_2O_5 non traité, afin de comparer la phase nanostructurée et la phase commerciale microstructurée.

VII-3-2-1 Analyse de la structure par DRX

La **Figure 7.8** présente le diffractogramme du V_2O_5 obtenu par méthode solvothermale et pour la comparaison, le diffractogramme du V_2O_5 commercial est aussi présenté. Les deux matériaux ont bien les mêmes structures cristallines puisqu'on obtient les mêmes raies de diffraction. Ainsi, la phase nanostructurée cristallise dans une structure orthorhombique [67].

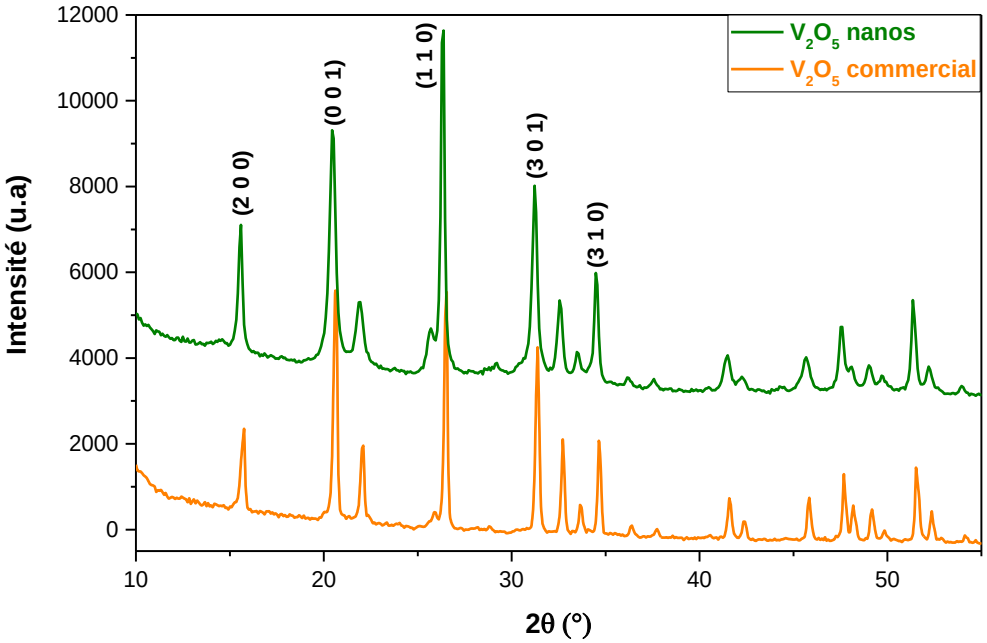


Figure 7.8 : Diffractogrammes du V_2O_5 nanostructurés (vert) et du V_2O_5 commercial (orange)

Après avoir normalisé les intensités des deux diffractogrammes sur le pic (001), on remarque que les largeurs des pics ne sont pas identiques sur les deux phases. Afin de quantifier ces différences de largeurs, la largeur à mi-hauteur des pics FWHM (*full width at half maximum*) a été calculée (**Tableau 7.3**). On remarque dans le **Tableau 7.3** que les largeurs à mi-hauteur de la phase nanostructurée sont plus grandes (sauf pour le 002 et

110) que celles du V_2O_5 commercial. Cette largeur des pics de diffraction par rapport au matériau commercial peut être attribuée à la réduction des tailles des cristallites [72], [73].

Tableau 7.3 : Largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction des V_2O_5 commercial et nanostructuré

	FWHM (2 0 0)	FWHM (0 0 1)	FWHM (1 1 0)	FWHM (3 0 1)
V_2O_5-commercial	0,2678	0,2395	0,2059	0,2393
V_2O_5-nanos	0,2342	0,3567	0,2073	0,3040

En outre, un zoom sur les pics 200, 001, 110 et 301 (**Figure 7.9**), montre aussi un léger décalage des pics de diffraction du V_2O_5 nanostructuré vers les bas angles. Cela est dû aux contraintes s'appliquant sur la maille élémentaire. En effet, ces contraintes liées à la taille nanométrique induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), et vont faire varier les distances interréticulaires (d) et donc décaler la position des pics. Un autre exemple qui appuie cette interprétation est la modification chimique due à l'insertion d'un atome dans la maille, on parle de dilatation de maille qui donne un pic à des angles plus faibles. L'équipe de H-S. Kim a publié une étude qui démontre cet effet [74]. Ils ont étudié un matériau similaire au V_2O_5, en l'occurrence un oxyde de métaux de transition à structure lamellaire, MoO_3 et ont obtenus des décalages des pics de diffraction après nanostructuration et exfoliation de leur matériau. Lors de l'insertion-désertion du lithium dans la structure un décalage des pics est aussi observé. Nous avons donc quantifié cet écart, en prenant comme référence les pics du V_2O_5 commercial ; et un écart des pics vers les bas angles est cohérent (**Figure 7.9**). Nous verrons par la suite, si la microscopie électronique confirme ces résultats.

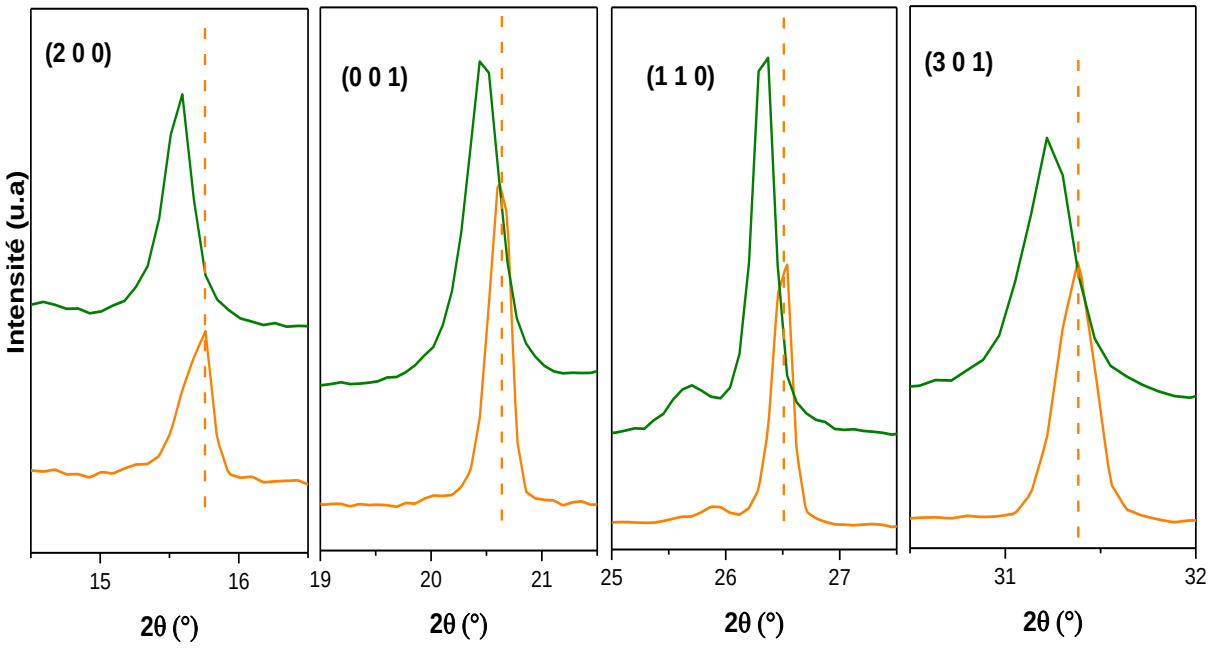


Figure 7.9 : Zoom sur quelques pics de diffraction DRX sélectionnés pour mettre en évidence un décalage éventuel

VII-3-2-2 Etude par spectroscopie Raman

Afin de confirmer l'influence de la nanostructuration sur la structure du V_2O_5, une étude par spectroscopie Raman a été également entreprise. Il existe trois différentes liaison de V-O dans la structure de V_2O_5 : V-O_1, V-O_2 et V-O_3 qui représentent la projection sur un des plan de V_2O_5 afin de mieux visualiser les différentes vibrations conduisant au spectre Raman (**Figure 7.10**) [75].

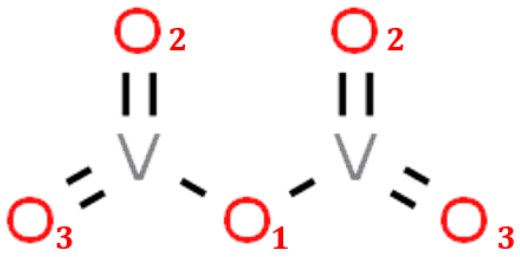


Figure 7.10 : Localisation des atomes d'oxygène dans l'environnement du V_2O_5

La **Figure 7.11** représente les spectres Raman obtenus pour les deux oxydes de vanadium (commercial et nanostructurés). Tout d'abord, on remarque que la phase nanostructurée possède les mêmes bandes de vibration que celle commerciale. Ceci est en bon accord avec les résultats obtenus par diffractions des rayons X.

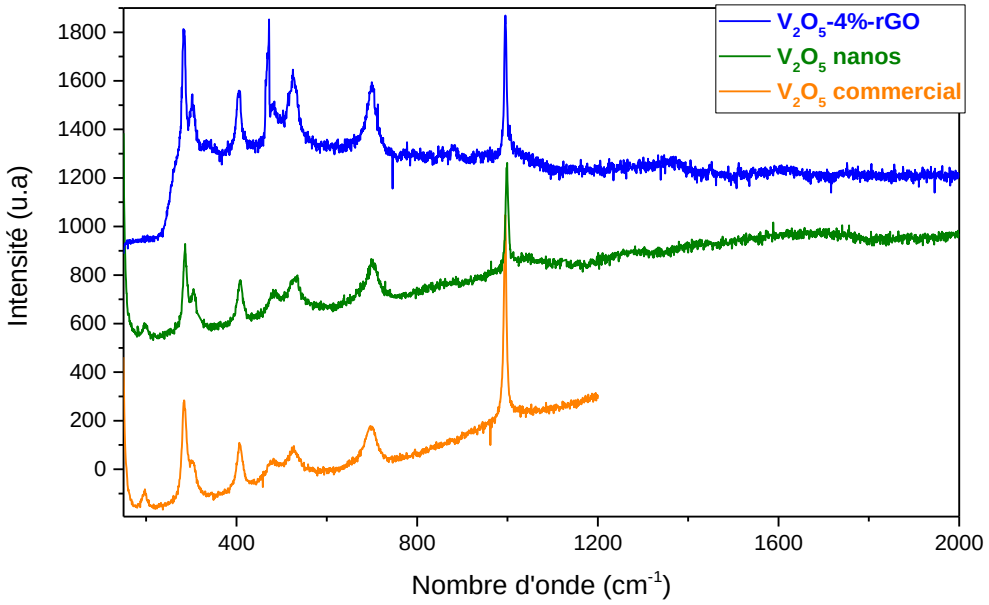


Figure 7.11 : Spectres Raman du nanocomposite (V_2O_5-4%rGO) (bleu), du V_2O_5 nanostructurés (vert) et commercial (orange)

En effet les bandes à 197 cm^{-1}, 286 cm^{-1}, 304 cm^{-1}, 407 cm^{-1}, 484 cm^{-1}, 529 cm^{-1}, 702 cm^{-1} et 998 cm^{-1} correspondent aux vibrations de la structure lamellaire du V_2O_5 orthorhombique. Les attributions de ces bandes de vibrations respectives sont les suivantes : la bande à 197 cm^{-1} est lié aux vibrations $[VO_5]$-$[VO_5]$ associés au structure lamellaire; les bandes à 286 cm^{-1} et 407 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations des liaisons O_3-V=O et V-O_3-V; les bandes à 304 cm^{-1} et 484 cm^{-1} correspondent aux vibrations des liaisons impliquant V-O_3 et aux vibrations de flexion de la liaison V-O_2-V respectivement; la bande à 529 cm^{-1} est liée aux vibrations d'élongation de la liaison V-O_3 dues aux atomes d'oxygène à bords partagés entre trois pyramides VO_5 ; 702 cm^{-1} est attribué aux vibrations d'étirement de la liaison V-O_2 due aux atomes d'oxygène partagés en coin en communs avec deux pyramides VO_5 et la bande 998 cm^{-1} correspond aux

vibrations des doubles liaisons (V=O) impliquant l'oxygène terminal non-partagé [76]–[78].

VII-3-2-3 Caractérisation de la surface par XPS

Dans le but d'analyser de manière approfondie l'effet de la nanostructuration sur l'oxyde de vanadium (V_2O_5) et *in-fine* comprendre les performances de détection de gaz de ce dernier, nous avons entrepris une caractérisation de la surface du matériau par XPS ex-situ.

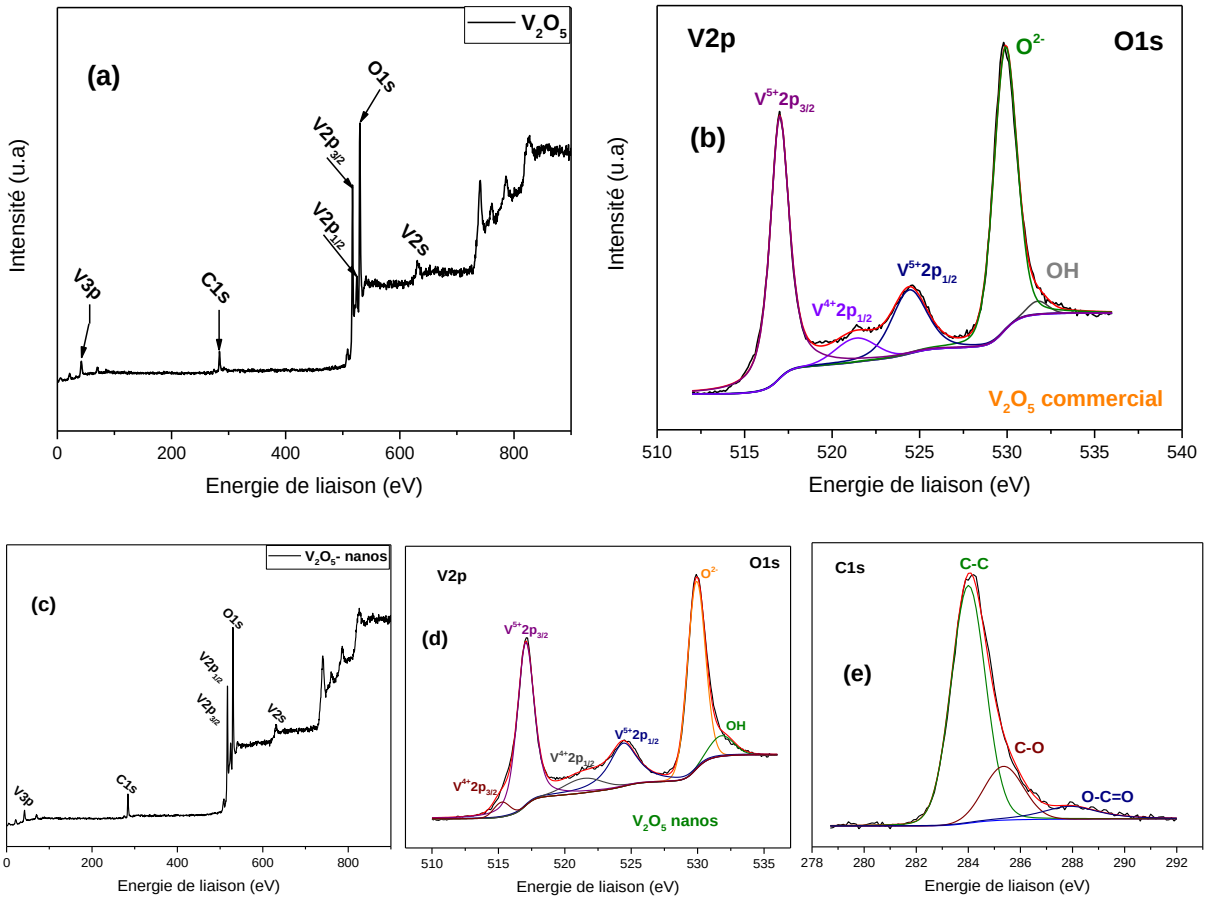


Figure 7.11 : Spectre XPS d'analyse complète et de haute résolution de V2p-O1s du (a, b) V_2O_5 commercial et V2p-O1s, C1s (c, d et e) V_2O_5 nanostructuré

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre quatre de la première partie, le vanadium a plusieurs états d'oxydation, engendrés par la nanostructuration qui génère

des défauts au sein du matériau. En effet, ces défauts stœchiométriques (lacunes en oxygène) peuvent conduire le V_2O_5 à des teneurs en V^4, le pentoxyde de vanadium étant la forme la plus oxydée du vanadium avec un degré d'oxydation V^{5+}.

On remarque clairement dans les spectres des deux phases de V_2O_5 de la **Figure 7.11**, les pics correspondants au vanadium (V), à l'oxygène (O) et au carbone (C). La présence du carbone dans les films à une énergie de liaison de 284 eV (**Figure 7.11 (a et c)**), est due à la contamination superficielle lors de la manipulation du film [79]. La **Figure 7.11 (b et d)** présente la déconvolution du scan limité du spectre XPS de V2p-O1s. On remarque que le V2p a deux composantes : une aux énergies de liaison plus faibles correspondant $V2p_{3/2}$ et une autre aux énergies plus élevées correspondant à $V2p_{1/2}$. La déconvolution montre que chacune de ces composantes sont elles-mêmes composées de deux pics qui sont attribués aux deux états d'oxydation V^{4+} et V^{5+}, sauf pour le cas du V_2O_5 commercial qui ne possède pas de $V^{4+}3p_{3/2}$. La présence des pics V^{5+} plus intenses que V^{4+} démontre qu'une phase V_2O_5 est obtenue et que l'augmentation des lacunes en oxygène fait augmenter parallèlement les V^{4+}. Le rapport V^{4+}/V^{5+} du V_2O_5 commercial est de 0,10 (**Figure 7.11.b**). Pour la phase nanostructurée (**Figure 7.11.d**), le rapport V^{4+}/V^{5+} s'établit à 0,16. On remarque bien l'augmentation du taux de V^{4+} due aux défauts engendrés par le traitement thermique et la nanostructuration [80]–[83]. La **Figure 7.11.e** montre la déconvolution du spectre carbone C1s ; les liaisons carbone oxygène (C-C, C-O et O-C=O) sont aussi attribuées à la contamination de la surface [84].

VII-3-2-4 Caractérisation morphologiques par MET

Une analyse morphologique par MET a été effectuée (**Figure 7.12**). Les clichés MET mettent en évidence la nanostructuration de l'oxyde de vanadium par le traitement solvothermal effectué. En effet, les observations ont montré qu'on obtient un amas de nanoparticules de V_2O_5 après le traitement.

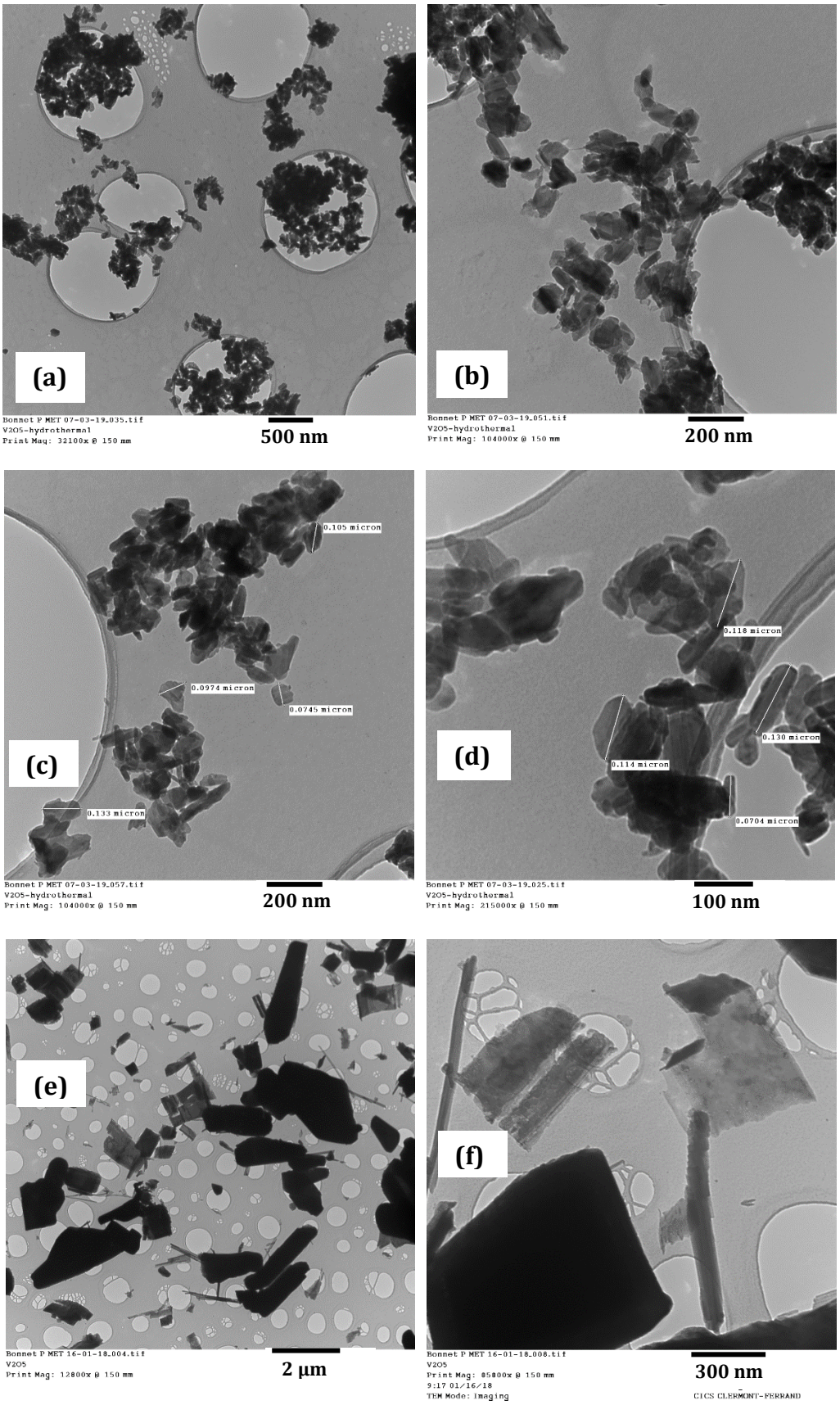


Figure 7.12 : Images MET du V_2O_5 nanostructuré (a, b, c et d) et du V_2O_5 commercial (e et f) avec différentes grossissements

Dans la **Figure 7.12.a, b, c et d**, on remarque que ces nanoparticules d'oxyde de vanadium forment un agglomérat de petites particules agglomérées les unes sur les autres. La caractérisation morphologique du V_2O_5 commercial (**Figure 7.12.e, f**) par rapport au V_2O_5 nanostructuré nous a montré qu'on est passé d'une structure cristallisée avec des particules de l'ordre de quelques micromètres à des nanoparticules (~100 nm). Ainsi, ces résultats confirment les observations sur les précédentes méthodes de caractérisations notamment DRX et XPS. En outre, avec cette méthode de synthèse, une nanostructuration des particules est obtenue mais aussi une exfoliation partielle des feuillets (**Figure 7.12.d**).

VII-1-2-5 Caractérisation électrique (I-V)

Les courbes I-V de la **Figure 7.13** illustre le caractéristique électrique mesurée sur une gamme de tension de -1 à +1 V à différentes températures (température ambiante, 400 K et 500 K. On observe sur les courbes (**Figure 7.13.a et b**) un comportement linéaire qui démontre le caractère ohmique des matériaux déposés. La résistance diminue quand la température augmente, démontrant ainsi la nature semi-conducteur du pentoxyde de vanadium (**Figure 7.13.a et b**) [85]–[87].

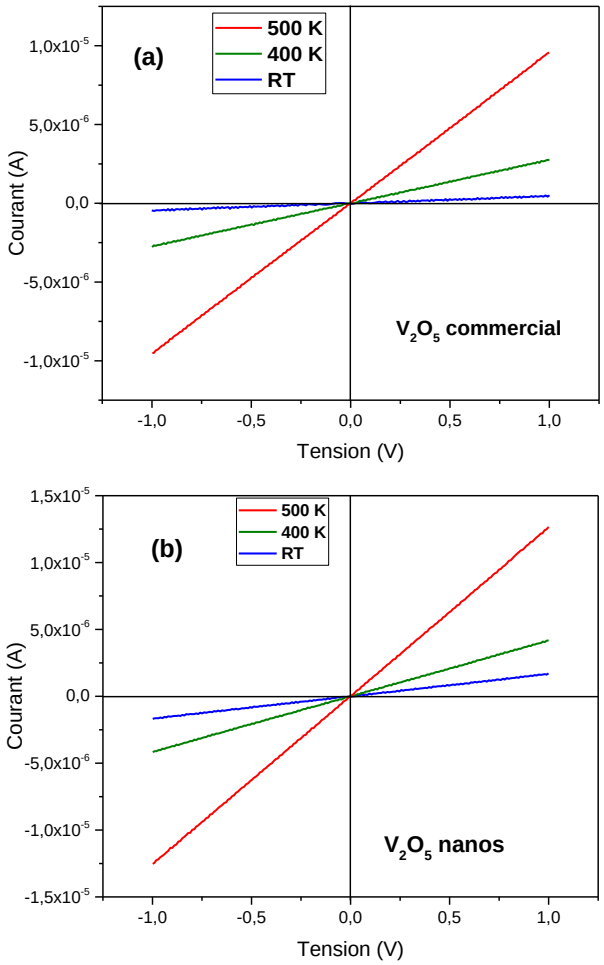


Figure 7.13 : Caractérisation électrique I-V à différentes températures du V_2O_5 commercial (a) et nanostructuré (b)

Pour conclure les résultats de ce deux méthodes synthèse (avec et sans support de germination rGO), on peut dire que la nanostructuration est possible avec ou sans graphène comme support de germination. Néanmoins, la présence de C permet d'ajuster le rapport V^{4+}/V^{5+}, avec un impact potentiel sur l'interaction avec les gaz ciblés.

Ainsi, nous verrons dans la troisième partie de ce manuscrit, le comportement de ces matériaux sensibles, obtenus avec ces deux méthodes, vis-à-vis de gaz cibles.

VII-4 Bilan

L'oxyde de vanadium (V_2O_5) est utilisé dans divers domaines d'application, selon les propriétés exploitées. Plusieurs types de morphologies aux dimensions nanométriques peuvent être obtenus grâce à des méthodes d'élaboration variées.

Nous avons vu que la synthèse de nanoparticules de V_2O_5 germinées sur des feuillets de rGO par voie solvothermale était une méthode d'élaboration économique et écologique. Ainsi, trois nanocomposites (V_2O_5-2%rGO), (V_2O_5-4%rGO) et (V_2O_5-6%rGO) ont été synthétisés avec la méthode solvothermale en utilisant un précurseur liquide de V_2O_5 (l'oxytripropoxyde de vanadium). Les résultats des caractérisations, notamment celle de DRX, RAMAN, MET, ont montré que les oxydes de graphène réduit (rGO) n'étaient pas présents dans la structure ou présent à l'état de traces. Les caractérisations électriques démontrent un caractère semi-conducteur, qui pourra être mis à profit à travers un échange électronique avec le gaz. Par conséquent, afin de pouvoir comparer *a posteriori* les performances de gaz, nous avons effectué une synthèse sans l'oxyde de graphène.

C'est pour cette raison que, nous avons aussi synthétisé des nanoparticules de V_2O_5 en utilisant la même méthode mais sans rGO. La diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman nous ont confirmé qu'on obtenait bien la structure cristalline de la phase V_2O_5 et que les pics étaient plus larges comparés au V_2O_5 commercial. Ceci étant signe de nanostructuration du matériau. L'analyse XPS nous a démontré qu'on obtenait peu des défauts par l'apparition de l'état d'oxydation V^{4+}. Enfin, la microscopie électronique à transmission nous a confirmé qu'on obtenait des nanoparticules de V_2O_5 avec un diamètre moyen de 100 nm.

La méthode de dépôt pour ces matériaux a été exactement le même que celui du chapitre 6. Sauf que pour ce cas-ci nous avons préparé la dispersion du matériau dans de l'éthanol.

Nous avons effectué une caractérisation électrique par une mesure courant-tension (I-V). Les courbes linéaires obtenues démontrent bien que les capteurs ont un

comportement semi-conducteur c'est-à-dire que les charges circulent facilement entre les matériaux sensibles et les électrodes interdigitées en platine.

Nous disposons de V_2O_5 de nature différentes, c'est-à-dire micrométrique et nanométrique, avec un rapport V^{4+}/V^{5+} qui semble ajustable par l'ajout de graphène. Les tests aux gaz seront interprétés sur la base de ces différences.

Références bibliographiques de la partie II

Références bibliographiques de la partie II :

[1] « M.S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, R. Saito, Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy, Nano Lett. 10, (2010) 751–758 ».

[2] P. Puech, A. Bassil, J. Gonzalez, C. Power, E. Flahaut, S. Barrau, P. Demont, C. Lacabanne, E. Perez, W.S. Bacsa, « Similarities in the Raman RBM and D bands in double-wall carbon nanotubes », *Phys. Rev. B*, vol. 72, n° 15, (2005) 155436-155441.

[3] « M. Siegbahn, La réflexion et la réfraction des rayons X, J. Phys. Radium, 6 (7), (1925) 228-231 ».

[4] E. F. Bertaut, « Raies de Debye–Scherrer et repartition des dimensions des domaines de Bragg dans les poudres polycristallines », *Acta Crystallogr.*, vol. 3, n° 1, (1950) 14-18.

[5] « D. F. Swineharf, The Beer-Lambert Law, Volume 39, Number 7, July (1962) 333-335 ».

[6] « G. Monier, thése de doctorat, Nanostructuration de surfaces de GaAs : oxydation et nitruration, Université Blaise Pascal, (2011) ».

[7] « N. Gospodinova, L. Terlemezyan, CONDUCTING POLYMERS PREPARED BY OXIDATIVE POLYMERIZATION: POLYANILINE, Prog. Polym. Sci., Vol. 23, (1998) 1443–1484 ».

[8] « J. Stejskal, R. G. Gilbert, POLYANILINE. PREPARATION OF A CONDUCTING POLYMER (IUPAC Technical Report), Pure Appl. Chem., Vol. 74, No. 5, (2002) 857–867 ».

[9] « M.A.C. Mazzeu, L.K. Faria, M.R. Baldan, M.C. Rezende, E.S. Gonçalves, Influence of reaction time on the structure of polyaniline synthesized on a pre-pilot scale, Brazilian Journal of Chemical Engineering, 35 (2018) 123-130 ».

[10] « I. Sedenkova, M. Trchova, J. Stejskal, Thermal degradation of polyaniline films prepared in solutions of strong andweak acids and in water – FTIR and Raman spectroscopic studies, Polymer Degradation and Stability 93 (2008) 2147–2157 ».

[11] « P. Xu, Q. Tang, H. Chen, B. He, Insights of close contact between polyaniline and FTO substrate for enhanced photovoltaic performances of dye-sensitized solar cells, Electrochimica Acta 125 (2014) 163–169 ».

[12] G. M. do Nascimento et M. L. A. Temperini, « Studies on the resonance Raman spectra of polyaniline obtained with near-IR excitation », *J. Raman Spectrosc.*, vol. 39, n° 7, (2008) 772-778.

[13] « Q. Tang, J. Wu, X. Sun, Q Li, J. Lin, Shape and Size Control of Oriented Polyaniline Microstructure by a Self-Assembly Method, Langmuir 25(9), (2009) 5253–5257 ».

[14] « P. Anilkumar and M. Jayakannan, New Renewable Resource Amphiphilic Molecular Design for Size-Controlled and Highly Ordered Polyaniline Nanofibers, Langmuir 22, (2006) 5952-5957 ».

[15] « C. D. G. Minto, A. S. Vaughan, Orientation and conductivity in polyaniline: 1, Polymer Vol. 38 ,11, (1997) 2683-2688 ».

[16] « B.S. Flavel, J. Yu, J.G. Shapter, J.S. Quinton, Patterned polyaniline & carbon nanotube–polyaniline composites on silicon, Soft Matter, 5 (2009) 164-72 ».

[17] J. Huang, S. Virji, B. H. Weiller, et R. B. Kaner, « Nanostructured Polyaniline Sensors », *Chem. – Eur. J.*, vol. 10, n° 6, (2004) 1314-1319.

Références bibliographiques de la partie II

[18] « E. N Konyushenko, J. Stejskal, I. Sedenkova, M. Trchova, I. Sapurina, M. Cieslar, J. Prokes, Polyaniline nanotubes: conditions of formation, Polym Int 55: (2006) 31–39 ».

[19] « M. Trchová et J. Stejskal, Polyaniline: The infrared spectroscopy of conducting polymer nanotubes (IUPAC Technical Report), Pure Appl. Chem., Vol. 83, No. 10, (2011) 1803–1817 ».

[20] « X. Wang, Y. Li, Y. Zhao, J. Liu, S. Tang, W. Feng, Synthesis of PANI nanostructures with various morphologies from fibers to micromats to disks doped with salicylic acid, Synthetic Metals 160 (2010) 2008–2014 ».

[21] « J. Huang, R.B. Kaner, A General Chemical Route to Polyaniline Nanofibers, Journal of the American Chemical Society, 126 (2004) 851-855 ».

[22] J. Huang et R. B. Kaner, « Nanofiber Formation in the Chemical Polymerization of Aniline: A Mechanistic Study », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 43, n° 43, (2004) 5817-5821.

[23] « A. Ndiaye, P. Bonnet, A. Pauly, M. Dubois, J. Brunet, C. Varenne, K. Guerin, B. Lauron, Noncovalent Functionalization of Single-Wall Carbon Nanotubes for the Elaboration of Gas Sensor Dedicated to BTX Type Gases: The Case of Toluene, J. Phys. Chem. C 117, (2013) 20217−20228 ».

[24] « D. Patidar, N. Jain, N.S. Saxena, K. Sharma, T.P. Sharma, Electrical Properties of CdS/Polyaniline Heterojunction, Brazilian Journal of Physics, 36 (2006) 1210-1212 ».

[25] S. Campidelli, S. S. Wong, et M. Prato, « Functionalized Carbon Nanotubes: (X-CNTs) », in *Carbon Meta-Nanotubes*, M. Monthioux, Éd. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, (2011) 113-161.

[26] P. Singh, S. Campidelli, S. Giordani, D. Bonifazi, A. Bianco, et M. Prato, « Organic functionalisation and characterisation of single-walled carbon nanotubes », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, n° 8, (2009) 2214-2230.

[27] « W. Maiaugree, S. Pimanpang, W. Jarernboon, V. Amornkitbamrung, Influence of Acid Modification Multiwall Carbon Nanotube Counter Electrodes on the Glass and Flexible Dye-Sensitized Solar Cell Performance, International Journal of Photoenergy, Vol. (2016) 1-10 ».

[28] « L. Thi Mai Hoa, Characterization of multi-walled carbon nanotubes functionalized by amixture of HNO_3/H_2SO_4, Diamond & Related Materials 89 (2018) 43–51 ».

[29] « F. Avile´s, J.V. Cauich-Rodrí guez, L. Moo-Tah, A. May-Pat, R. Vargas-Coronado, Evaluation of mild acid oxidation treatments for MWCNT functionalization, CARBON 47 (2009) 2970–2975 ».

[30] « E. Najafi, J-Y. Kim, S-H. Han, K. Shin, UV-ozone treatment of multi-walled carbon nanotubesfor enhanced organic solvent dispersion, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 284–285 (2006) 373–378 ».

[31] « V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis, Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes, Carbon 46 (2008) 833–840 ».

[32] « S. Osswald, M. Havel, Y. Gogotsi, Monitoring oxidation of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy, J. Raman Spectrosc. 38 (2007) 728–736 ».

[33] J. Zhang, H. Zou, Q. Qing, Y. Yang, Q. Li, Z. Liu, X. Guo, Z. Du, « Effect of Chemical Oxidation on the Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes », *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, n° 16, (2003) 3712-3718.

Références bibliographiques de la partie II

[34] « J. Yu, N Grossiord, Cor E. Koning, J. Loos, Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubesin aqueous surfactant solution, Carbon 45 (2007) 618–623 ».

[35] « N. Grossiord, O. Regev, J. Loos, J. Meuldijk, C.E. Koning, Time-Dependent Study of the Exfoliation Process of Carbon Nanotubes in Aqueous Dispersions by Using UV-Visible Spectroscopy, Anal. Chem. 77, (2005) 5135-5139 ».

[36] « S. Attal, R. Thiruvengadathan, O. Regev, Determination of the Concentration of Single-Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Dispersions Using UV-Visible Absorption Spectroscopy, Anal. Chem. 78, (2006) 8098-8104 ».

[37] « J. Liu, A. G. Rinzler, H. Dai, J.H. Hafner, R.K. Bradley, P.J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C.B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y-S. Shon, T.R. Lee, D.T. Colbert, R.E. Smalley, Fullerene Pipes, Science 280 (5367), (1998) 1253-1256 ».

[38] « E. Bekyarova, M. E. Itkis, N. Cabrera, B. Zhao, A. Yu, J. Gao, R. C. Haddon, Electronic Properties of Single-Walled Carbon Nanotube Networks, J. AM. CHEM. SOC. 127, (2005) 5990-5995 ».

[39] « S. Abdulla, T. L. Mathew, B. Pullithadathil, Highly sensitive, room temperature gas sensor based onpolyaniline-multiwalled carbon nanotubes (PANI/MWCNTs) nanocomposite for trace-level ammonia detection, Sensors and Actuators B 221 (2015) 1523–1534 ».

[40] « A. Choudhury, P. Kar, Doping effect of carboxylic acid group functionalized multi-walled carbon nanotube on polyaniline, Composites: Part B 42 (2011) 1641–1647 ».

[41] « H. Zhang, H. X. Li, H. M. Cheng, Water-Soluble Multiwalled Carbon Nanotubes Functionalized with Sulfonated Polyaniline, J. Phys. Chem. B 110, (2006) 9095-9099 ».

[42] « L. Shi, R-P. Liang, J-D. Qiu, Controllable deposition of platinum nanoparticles on polyaniline-functionalized carbon nanotubes, J. Mater. Chem., 22, (2012) 17196–17203 ».

[43] « T.I.T. Okpalugo, P. Papakonstantinou, H. Murphy, J. McLaughlin, N.M.D. Brown, High resolution XPS characterization of chemical functionalised MWCNTs and SWCNTs, Carbon 43 (2005) 153–161 ».

[44] « R.V. Salvatierra, G. Zitzer, S.-A. Savu, A.P. Alves, A.J.G. Zarbin, T.Chassé, M.B. Casu, M.L.M. Rocco, Carbon nanotube/polyaniline nanocomposites: Electronic structure, doping level and morphology investigations, Synthetic Metals 203 (2015) 16-21 ».

[45] N.-R. Chiou et A. J. Epstein, « Polyaniline Nanofibers Prepared by Dilute Polymerization », *Adv. Mater.*, vol. 17, n° 13, (2005) 1679-1683.

[46] X. Zhang et S. K. Manohar, « Polyaniline nanofibers: chemical synthesis using surfactants », *Chem. Commun.*, vol. 0, n° 20, (2004) 2360-2361.

[47] « F. Yakuphanoglu, E. Basaran, B. F. Senkal, E. Sezer, Electrical and Optical Properties of an Organic Semiconductor Based on Polyaniline, J. Phys. Chem. B 110, (2006) 16908-16913 ».

[48] « M.A.C. Mazzeu, L.K. Faria, M.R. Baldan, M.C. Rezende, E.S. Gonçalves, Influence of reaction time on the structure of polyaniline, Brazilian J. of Chem Eng, 35 (2018) 123-30 ».

[49] « Y. Furukawa, F. Ueda, Y. Hyodo, I. Harada, T. Nakajima, T. Kawagoe, Vibrational spectra and structure of polyaniline, Macromolecules, 21 (1988) 1297-305 ».

Références bibliographiques de la partie II

[50] « Z. Ping, In situ FTIR–attenuated total reflection spectroscopic investigations on the base–acid transitions of polyaniline, J. Chem. Soc., Faraday Trans.,92, (1996) 3063-3067 ».

[51] « M.I. Boyer, S. Quillard, E. Rebourt, G. Louarn, J.P. Buisson, A. Monkman, S. Lefrant, Vibrational Analysis of Polyaniline: A Model Compound Approach, The Journal of Physical Chemistry B, 102 (1998) 7382-92. » .

[52] « M. Tabellout, K. Fatyeyeva, P.Y. Baillif, J.F. Bardeau, A.A. Pud, The influence of the polymer matrix on the dielectric and electrical properties, Journal of Non-Crystalline Solids, 351 (2005) 2835-2841 ».

[53] « J. Stejskal, I. Sapurina, M. Trchová, E.N. Konyushenko, Oxidation of Aniline: Polyaniline Granules, Nanotubes, and Oligoaniline Microspheres, Macromolecules, 41 (2008) 3530-3536 » .

[54] « N.N. Rozik, A.I. Khalaf, A.A. Ward, Studies the behaviors of polyaniline on the properties of PS/PMMA blends, Proc IMechE, Part L: J. Materials: Design and Applications, 230 (2016) 526-36 » .

[55] D. Yang, A. Velamakanni, G. Bozoklu, S. Park, M. Stoller, R.D. Piner, S. Stankovich, I. Jung, D.A. Field, C.A. Ventrice.Jr, R.S. Ruoff, « Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy », *Carbon*, vol. 47, (2009) 145-152.

[56] « N.A Kotov, I. Dekany, J.H. Fendler, Ultrathin graphite oxide– polyelectrolyte composites prepared by self-assembly: transition between conductive and non-conductive states. Adv Mater; 8 (8) (1996) 637–641. » .

[57] « S. Stankovich, R.D. Piner, X. Chen, N. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide, J Mater Chem; 16 (2): (2006) 155–158 ».

[58] « S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, Carbon 45 (2007) 1558–1565 ».

[59] Y. Mao, T.-J. Park, F. Zhang, H. Zhou, et S. S. Wong, « Environmentally Friendly Methodologies of Nanostructure Synthesis », *Small*, vol. 3, n° 7, (2007) 1122-1139.

[60] Y.-F. Sun, S-B. Liu, F-L. Meng, J-Y. Liu, Z. Jin, L-T. Kong, J-H. Liu, « Metal Oxide Nanostructures and Their Gas Sensing Properties: A Review », *Sensors*, vol. 12, n° 3, (2012) 2610-2631.

[61] Y. Xia, J. A. Rogers, K. E. Paul, et G. M. Whitesides, « Unconventional Methods for Fabricating and Patterning Nanostructures », *Chem. Rev.*, vol. 99, n° 7, (1999) 1823-1848.

[62] M. K. Singh, E. Titus, R. Krishna, G. Goncalves, P.A.A.P. Marques, J. Gracio, « Direct Nucleation of Silver Nanoparticles on Graphene Sheet », *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 12, n° 8, (2012) 6731-6736.

[63] N. S. Ahmed, O. Azizi, A. El-Boher, J. Gahl, et S. Bok, « Facile Synthesis and Characterization of Reduced Graphene Oxide Produced with Green and Conventional Reductants », *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 7, n° 11, (2018) 173-179.

[64] J.-Y. Kim, K.-H. Kim, S.-B. Yoon, H.-K. Kim, S.-H. Park, et K.-B. Kim, « In situ chemical synthesis of ruthenium oxide/reduced graphene oxide nanocomposites for electrochemical capacitor applications », *Nanoscale*, vol. 5, n° 15, (2013) 6804-6811.

Références bibliographiques de la partie II

[65] B. A. Vessalli, C. A. Zito, T. M. Perfecto, D. P. Volanti, et T. Mazon, « ZnO nanorods/graphene oxide sheets prepared by chemical bath deposition for volatile organic compounds detection », *J. Alloys Compd.*, vol. 696, (2017) 996-1003.

[66] « J. Cheng, B. Wang, Huolin L. Xin, G. Yang, H. Cai, F. Nie, H. Huang, Self-assembled V_2O_5 nanosheets-reduced graphene oxide hierarchical nanocomposite as a high-performance cathode material for lithium ion batteries, J. Mater. Chem. A, 1, (2013) 10814–10820 ».

[67] « H. Liu, W. Yang, Ultralong single crystalline V_2O_5 nanowire/graphene composite fabricated by a facile green approach and its lithium storage behavior, Energy Environ. Sci., 4, (2011) 4000–4008 ».

[68] M. Shanmugam, A. Alsalme, A. Alghamdi, et R. Jayavel, « Enhanced Photocatalytic Performance of the Graphene-V_2O_5 Nanocomposite in the Degradation of Methylene Blue Dye under Direct Sunlight », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, n° 27, (2015) 14905-14911.

[69] N. T. K. Thanh, N. Maclean, et S. Mahiddine, « Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution », *Chem. Rev.*, vol. 114, n° 15, (2014) 7610-7630.

[70] B. Liu, S-H. Yu, L. Li, F. Zhang, Q. Zhang, M. Yoshimura, P. Shen, « Nanorod-Direct Oriented Attachment Growth and Promoted Crystallization Processes Evidenced in Case of $ZnWO_4$ », *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, n° 9, (2004) 2788-2792.

[71] H. Zhang, D. Yang, X. Ma, Y. Ji, J. Xu, et D. Que, « Synthesis of flower-like ZnO nanostructures by an organic-free hydrothermal process », *Nanotechnology*, vol. 15, n° 5, (2004) 622-626.

[72] « J.L. Guimaraes, M. Abbate, S.B. Betim, M.C.M. Alves, Preparation and characterization of TiO_2 and V_2O_5 nanoparticles produced by ball-milling, Journal of Alloys and Compounds 352 (2003) 16–20 ».

[73] « A. Venkatesan, N. K. Chandar, S. Arjunan, K. N. Marimuthu, R. M. Kumar, R. Jayavel, Structural, morphological and optical properties of highly monodispersed PEG capped V_2O_5 nanoparticles synthesized through a non-aqueous route, Materials Letters 91 (2013) 228–231 ».

[74] « H-S. Kim, J.B. Cook, H. Lin, J. S. Ko, S. H. Tolbert, V. Ozolins, B. Dunn, Oxygen vacancies enhance pseudocapacitive charge storage properties of MoO_{3-x}, NATURE MATERIALS, VOL.16, (2017) 454-462 ».

[75] « R. Baddour-Hadjean, J. P. Pereira-Ramos, C. Navone, M. Smirnov, Raman Microspectrometry Study of Electrochemical Lithium Intercalation into Sputtered Crystalline V_2O_5 Thin Films, Chem. Mater. 20, (2008) 1916–1923 ».

[76] « S. Zhan, Y. Wei, X. Bie, C. Wang, F. Du, G. Chen, F. Hu, Structural and electrochemical properties of Al3+ doped V2O5 nanoparticles, Journal of Alloys and Compounds 502 (2010) 92–96 ».

[77] « W.G. Menezes, D.M. Reis, T.M. Benedetti, M.M. Oliveira, J.F. Soares, R.M. Torresi, A.J.G. Zarbin, V_2O_5 nanoparticles obtained from a synthetic bariandite-like vanadium oxide, Journal of Colloid and Interface Science 337 (2009) 586–593 ».

[78] « Y. Zhang, J. Zheng, Q. Wang, S. Zhang, T. Hu, C. Meng, One-step hydrothermal preparation of $(NH_4)_2V_3O_8$/carbon composites and conversion to porous V_2O_5 nanoparticles as supercapacitor electrode with excellent pseudocapacitive capability, Applied Surface Science 423 (2017) 728–742 ».

Références bibliographiques de la partie II

[79] « J. ´Swiatowska-Mrowiecka, V. Maurice, S. Zanna, L. Klein, P. Marcus, XPS study of Li ion intercalation in V_2O_5 thin films prepared by thermal oxidation of vanadium metal, Electrochimica Acta 52 (2007) 5644–5653 ».

[80] « A.V. Raghu, K.K. Karuppanan, B. Pullithadathil, Highly Sensitive, Temperature-Independent Oxygen Gas Sensor Based on Anatase TiO_2 Nanoparticle grafted, 2D mixed valent VO_x nanoflakelets, ACS Sens., 3, (2018) 1811−1821 ».

[81] « C.-C. Wang, K.C. Chen, F.S. Shieu, H.C. Shih, Characterization and photoluminescence of V_2O_5@Pt core-shell nanostructures as fabricated by atomic layer deposition, Chemical Physics Letters 729 (2019) 24–29 ».

[82] « L.R. Bhat, S. Vedantham, U.M. Krishnan, J.B.B. Rayappan, A non-enzymatic two step catalytic reduction of methylglyoxal by nanostructured V_2O_5 modified electrode, Biosensors and Bioelectronics 103 (2018) 143–150 ».

[83] « W. Sun, G. Gao, K. Zhang, Y. Liu, G.Wu, Self-assembled 3D N-CNFs/V_2O_5 aerogels with core/shell nanostructures through vacancies control and seets growth as an outstanding supercapacitor electrode material, Carbon 132 (2018) 667-677 ».

[84] « J. Swiatowska-Mrowiecka, V. Maurice, S. Zanna, L. Klein, P. Marcus, XPS study of Li ion intercalation in V_2O_5 thin films prepared by thermal oxidation of vanadium metal, Electrochimica Acta 52 (2007) 5644–5653 ».

[85] « I. Pradeep, E.R. Kumar, N. Suriyanarayanan, C. Srinivas, M.V.K. Mehar, Effects of doping concentration on structural, morphological, optical and electrical properties of tungsten doped V_2O_5 nanorods, Ceramics International 44 (2018) 7098–7109 ».

[86] « N.S. kumar, M.S. Raman, J. Chandrasekaran, R. Priya, M. Chavali, R. Suresh, Effect of post-growth annealing on the structural, optical and electrical properties of V_2O_5 nanorods and its fabrication, characterization of V_2O_5/p-Si junction diode, Materials Science in Semiconductor Processing 41 (2016) 497–507 ».

[87] « R. Thangarasu, N. Senthilkumar, B. Babu, K. Mohanraj, J. Chandrasekaran, O.N. Balasundaram, Structural, Optical, Morphological and Electrical Properties of V_2O_5 Nanorods and its Ag/n-V_2O_5/p-Si/Ag diode application, Journal of Advanced Physics Vol. 7, (2018) 1–7 ».

Références bibliographiques de la partie II

Références bibliographiques de la partie II

3è PARTIE :

Evaluation des performances des capteurs de gaz : Application à la détection aux gaz NH_3 et H_2S

Chapitre VIII : Détection de l'ammoniac (NH_3)

VIII-1 Protocole de mesure

VIII-1-1 Protocole de mesure pour évaluer les capteurs

VIII-1-2 Description de la chambre d'exposition

VIII-2 Performances capteur des matériaux précurseurs et celle du nanohybride (PANI-f-MWCNT) pour la détection du NH_3

VIII-2-1 Réponses des capteurs à l'exposition au NH_3

VIII-2-2 Discussions des résultats

VIII-3 Performances capteur du nanohybride (PANI-f-MWCNT) et du composite polymère (PANI-MWCNT/PS/PMMA)

VIII-3-1 Réponses des capteurs à l'exposition au NH_3

VIII-3-2 Discussions des résultats obtenus

VIII-4 Etude de la sensibilité du composite polymère vis-à-vis du NH_3 dans un milieu humide

VIII-4-1 Réponses du capteur à l'exposition au NH_3

VIII-4-2 Discussions des résultats

VIII-5 Performances capteur du composite polymère vis-à-vis des basses concentrations en NH_3: stabilité, sélectivité du capteur aux gaz interférents dans la méthanisation

VIII-6 Bilan

Chapitre IX : Détection du sulfure d'hydrogène (H_2S)

IX-1 Comparaison des performances de détection des capteurs au gaz H_2S

IX-1-1 Réponses des capteurs et discussions des performances des matériaux précurseurs

IX-1-2 Réponses des capteurs et discussions des résultats de détections des différents nanocomposites.

IX-2 Comparaison des réponses des nanocomposites et des nanoparticules de V_2O_5

IX-2-1 Résultats de test au gaz des nanocomposites et des nanoparticules V_2O_5 en fonction de la température

IX-2-2 Etude comparative des sensibilités des capteurs en fonction de la température de test.

IX-3 Etude de la sensibilité du capteur à base nanoparticules de V_2O_5 dans un milieu humide

IX-4 Etude de la sélectivité du capteur H_2S aux différents gaz interférents dans la méthanisation

IX-5 Bilan

Références bibliographique de la partie III

Partie 3 :

Dans cette dernière partie nous allons présenter et discuter les résultats des tests aux gaz (NH_3 et H_2S). Cette partie portera sur l'évaluation des performances capteurs des matériaux synthétisés et sera composée de deux chapitres. Dans le premier, nous présenterons d'abord succinctement le protocole de mesures et la chambre d'exposition. Les résultats sur la détection de l'ammoniac (NH_3) par les matériaux à base de polyaniline (PANI) seront ensuite présentés et discutés. Quant au deuxième chapitre, nous présenterons la détection du sulfure d'hydrogène (H_2S) par les nanocomposites de V_2O_5-rGO synthétisés par voie solvothermale. Nous verrons dans ce chapitre les paramètres que nous avons modifiés pour obtenir les conditions optimales de tests afin d'avoir le plus de sensibilité.

En plus des résultats de sensibilité de ces matériaux vis-à-vis de ces deux gaz toxiques, nous verrons à la fin de chaque chapitre l'étude sur la sélectivité et l'humidité des matériaux à base de PANI et des nanoparticules de V_2O_5 vis-à-vis de l'ammoniac et du sulfure d'hydrogène respectivement.

Chapitre VIII : Détection de l'ammoniac (NH_3)

Chapitre IX : Détection du sulfure d'hydrogène (H_2S)

Chapitre VIII :

Détection de l'ammoniac (NH_3)

VIII-1 Protocole de mesure

VIII-1-1 Protocole de mesure pour évaluer les capteurs

Nous avons défini un protocole de mesure unique pour tous les tests au gaz NH_3 afin de pouvoir comparer et classer les capteurs en fonction de leurs performances.

Ce protocole consiste en une succession de cycles de soumission alternant exposition au gaz et exposition à l'air zéro. Dans un cycle type, le gaz à une certaine concentration est introduit dans la cellule de mesure pendant une durée définie pour interagir avec le matériau sensible puis chassé de la cellule en envoyant de l'air zéro. Avant les tests sous gaz il est parfois nécessaire de passer par une étape de stabilisation. Ainsi pour nous, chaque cycle d'exposition au gaz est précédé par une période d'observation pour évaluer la stabilité de la résistance de base du capteur aux conditions de température et d'humidité choisies.

Le détail de ce protocole est illustré sur la **Figure 8.1** et un exemple concret est illustré dans la **Figure 8.2**.

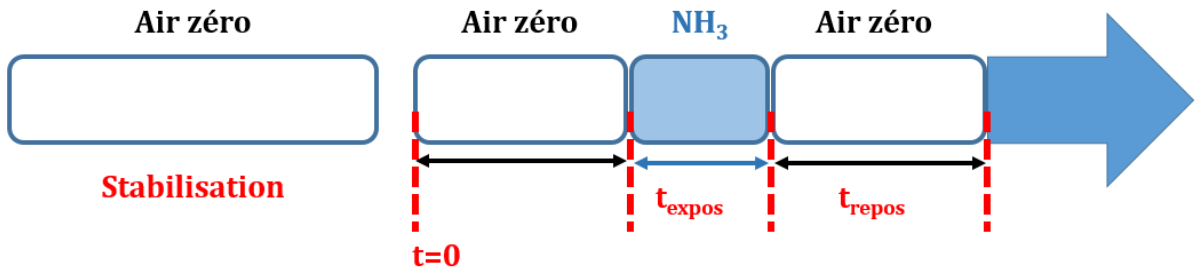


Figure 8.1 : Protocole d'exposition des capteurs d'ammoniac

Pour le cas des matériaux sensibles à base de polyaniline soumis à l'ammoniac, les conditions de tests étaient : température ambiante et humidité relative à des taux définis et mesurés directement puis que la polyaniline est très sensible à l'humidité. Pour les

capteurs résistifs (c'est le cas pour notre étude), durant chaque cycle d'exposition, la résistance R est continuellement mesurée et enregistrée à des intervalles de 30 secondes.

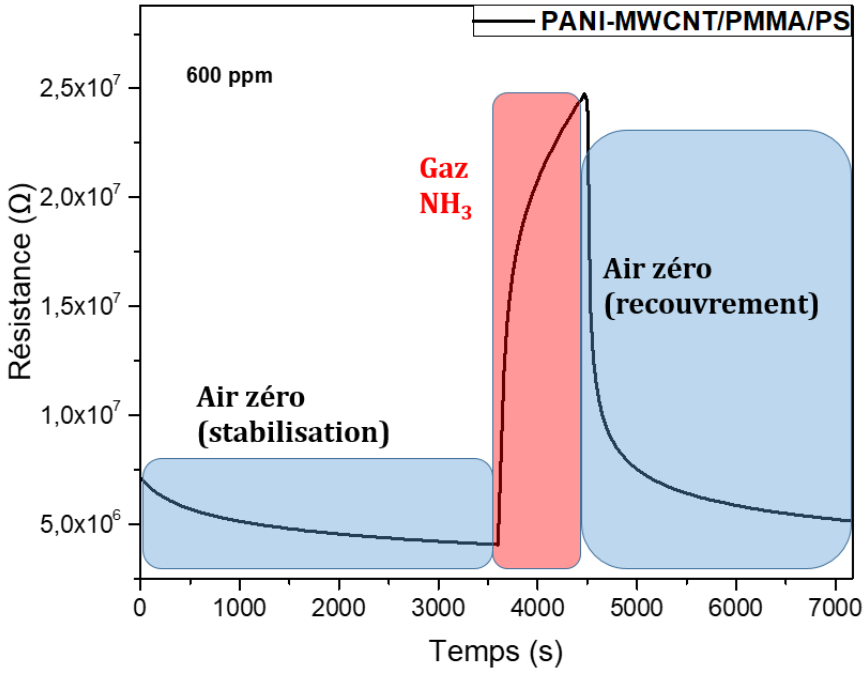


Figure 8.2 : Exemple d'un cycle d'exposition de NH_3 à une concentration de 600 ppm

Dans un premier temps, le capteur est exposé pendant un temps défini sous air sec ou humide appelé air zéro (non pollué) pour déterminer la résistance initiale R_0. Le capteur est ensuite exposé pendant un temps noté t_{expos}, à une concentration fixe d'ammoniac. Il en résulte une variation de résistance (en l'occurrence une augmentation de résistance dans le cas présenté à la **Figure 8.2**). A la fin de l'exposition de l'ammoniac, on injecte de nouveau l'air zéro pendant un temps de repos noté t_{repos} afin de purger le gaz qui se trouve dans la chambre de test et rétablir la résistance initiale (R_0). L'ensemble de ces trois étapes constituent ce qu'on appelle un cycle de test.

VIII-1-2 Description de la chambre d'exposition

La chambre d'exposition est un dispositif qui permet de reproduire différentes conditions réelles rencontrées dans l'air extérieur ou intérieur (température, humidité

relative et concentration en polluant). Ainsi, dans le cadre de notre étude, nous avons développé et mis en place des dispositifs expérimentaux permettant d'exposer le capteur au gaz toxique et de mesurer ses différentes caractéristiques. Un exemple de banc de test, contenant la ligne fluidique et les différents blocs de ce banc, est présenté sur la **Figure 8.3**.

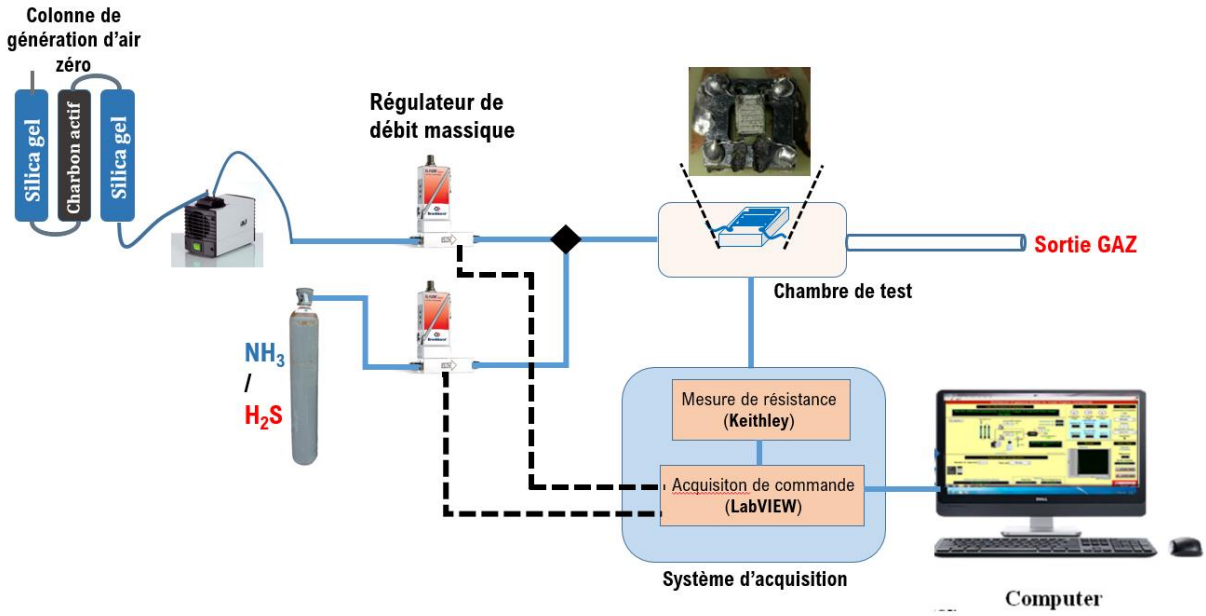


Figure 8.3 : Schéma du dispositif expérimental de tests aux gaz

La chambre d'exposition choisie, en téflon est de forme parallélépipède. Elle possède 4 portes-échantillons pour les capteurs et deux ouvertures, pour l'entrée et la sortie de gaz. La plage d'utilisation en températures se situe entre la température ambiante et 225°C pour une humidité relative comprise entre 3% et 80%.

Le gaz qui entre dans la chambre d'exposition est un mélange généré par dilution du gaz polluant provenant d'une bouteille avec de l'air. Cet air est asséché par deux cartouches de desséchant (silica gel) et purifié au passage dans une cartouche de charbon actif. Ce montage composé de trois cartouches permet d'obtenir un air sec (environ 2-3% d'humidité) débarrassé de toutes molécules pouvant interférer avec les gaz cibles. Le flux du mélange gazeux est ajusté à raison de 0,5 L/minute au moyen des régulateurs de débit massique (RDM).

L'ensemble du dispositif est commandé par un pilotage automatisé de l'enceinte via une interface «LabVIEW». Ce dispositif permet de piloter les cycles d'expositions au gaz et l'acquisition de données.

VIII-2 Performances capteur des matériaux précurseurs et du nanohybride (PANI-f-MWCNT) pour la détection du NH_3

Dans cette deuxième partie, nous allons comparer les performances de détections des matériaux précurseurs à savoir la polyaniline et les nanotubes de carbone multi parois oxydés (MWCNT-OH) à celle du nanohybride composé de PANI déposée sur des nanotubes de carbone (PANI-f-MWCNT). En comparant les réponses électriques de ces matériaux sensibles nous serons attentifs à la sensibilité, le temps de réponse et de recouvrement.

Sauf indication contraire, les mesures pour l'ammoniac ont été faites à température ambiante et avec une humidité relative (air zéro) de 3%. Pour toutes les expériences concernant l'ammoniac (chapitre VIII), le temps d'exposition est de 15 minutes pour un temps de recouvrement fixé à 45 minutes.

VIII-2-1 Réponses des capteurs à l'exposition au NH_3

Il est important de rappeler que, selon certaines études [1]–[3], le comportement de la polyaniline en présence d'ammoniac dépend de son mode de synthèse, des conditions d'utilisation, du dopant, du solvant et bien entendu du polymère (ou matrice) associé à la PANI. Nous avons choisi de travailler sur les matériaux sensibles impliquant la PANI seule mais aussi associée à plusieurs matrices devant conduire à l'augmentation de la surface spécifique d'exposition. Il est donc nécessaire de tester l'ensemble des matériaux impliqués dans la préparation du composite. Pour cette raison aussi bien les précurseurs que le nanohybride ont été tous exposés au gaz et les réponses évaluées afin de déterminer l'efficacité des matériaux sensibles. Cette évaluation nous permet ainsi de

trouver le capteur (matériau sensible associé au transducteur) le plus adapté à notre application, selon les critères de sensibilité, de temps de réponse et recouvrement.

La **Figure 8.4** représente les réponses de chaque capteur exposé à des concentrations croissantes d'ammoniac (**Figure 8.4.a, b et c**) et montre en particulier l'évolution de la résistance en fonction du temps. Ces mesures ont été effectuées sous air sec à une humidité relative d'environ 3%.

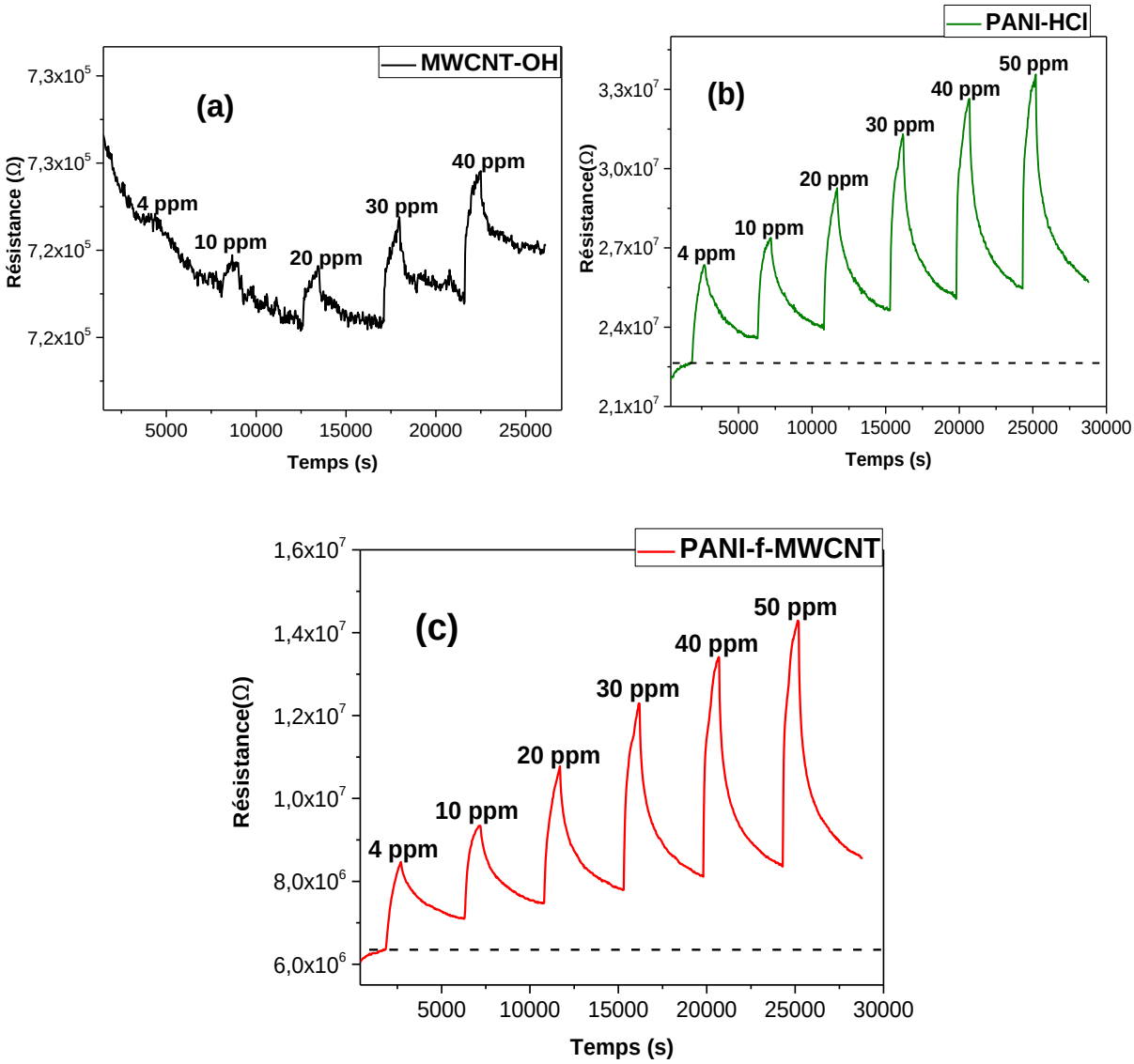


Figure 8.4 : Réponses des capteurs (a) MWCNT-OH, (b) PANI et (c) PANI-f-MWCNT exposés à une concentration croissante en NH_3

Sur ces trois courbes, on voit bien que la résistance augmente lors de l'exposition à l'ammoniac. En regardant dans le détail, nous pouvons voir pour les MWCNT-OH (**Figure 8.4.a**), que hormis le fait que le signal soit bruité les nanotubes de carbones multi parois oxydés présentent des réponses de très faible amplitude. En outre, ils ne sont sensibles qu'à partir de 10 ppm avec un rapport signal sur bruit (S/B) très faible. Tandis que la PANI et le nanohybride PANI-f-MWCNT détectent facilement une concentration de 4 ppm de NH_3 (**Figure 8.4.b et c**). Les allures des capteurs (**Figure 8.4.a, b et c**) sont similaires indiquant un même type de dopage. Sachant que le NH_3 est un gaz réducteur et que la PANI, les MWCNTs et le nanohybride PANI-f-MWCNTs se comportent comme un semi-conducteur de type p, ce résultat était attendu.

Sur les courbes **b et c** de la **Figure 8.4,** on voit que les variations de résistances sont du même ordre de grandeur. Afin de comparer les performances capteurs de ces deux matériaux, nous avons choisi d'évaluer $\Delta R/R_0$ correspondant aux tests effectués. Les courbes de réponse des deux matériaux qui répondent le mieux à l'ammoniac à savoir la PANI et le nanohybride sont représenté sur la **Figure 8.5**. Sur cette courbe on voit que le nanohybride est plus sensible que la PANI mais la différence est légère. Cette légère différence peut être attribuée au gain de surface dû au MWCNTs.

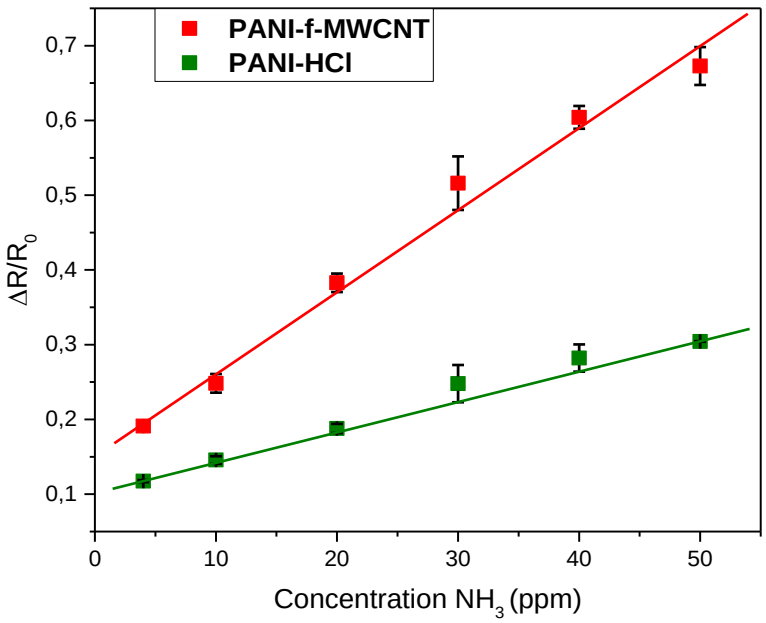


Figure 8.5 : Courbes d'étalonnage des capteurs à base de PANI et le PANI-f-MWCNT

Il est important de rappeler que la réponse d'un capteur peut-être calculée avec plusieurs méthodes notamment le ($\Delta R=R_{gaz}-R_0$) ou le ($\Delta R/R_0= (R_{gaz}-R_0)/R_0$). Le ($\Delta R$) représente la différence la résistance sous exposition au gaz pendant un temps fixé (R_{gaz} : correspondant à la résistance sous exposition au gaz) et la résistance sous air zéro (R_0 : correspondant à la résistance sous air zéro), et, le ($\Delta R/R_0$) représente le rapport ΔR sur R_0.

VIII-2-2 Interprétations des résultats

Sur les courbes de la **Figure 8.4**, les différences au niveau des valeurs de la ligne de base des capteurs proviennent des différences de conductivité électronique de base entre les MWCNT les nanohybrides et la PANI. Ce résultat corrobore avec ce qui nous avons obtenus dans les caractérisation électrique (I-V) du chapitre 6 (**Figure 6.10**).

Dans la **Figure 8.4.a** le signal de MWCNT-OH est bruité et le capteur n'est sensible qu'à partir d'une concentration d'ammoniac de 10 ppm. En effet, comme nous l'avons rappelé dans le chapitre 6 de la deuxième partie, les nanotubes de carbone sont des matériaux très sensibles à plusieurs gaz notamment à la vapeur d'eau. Malgré cette hypersensibilité, les MWCNT-OH peuvent ne pas être sensibles dans les situations ou les transferts de charge (échanges d'électrons) entre gaz et matériau ne sont pas significatifs pour donner une variation de résistance mesurable. C'est le cas entre les nanotubes de carbone et le NH_3 [4] où les transferts de charge sont très faibles, ce qui se traduit ainsi par une absence de réponse mesurable à basse concentration.

Quant aux deux autres capteurs exposés à l'ammoniac, la PANI et le nanohybride (PANI-f-MWCNT) (**Figure 8.4.b et c**), ils présentent un signal net avec une résistance qui augmente sous exposition au NH_3. Avant de rentrer dans les détails, il est nécessaire de préciser le mode d'interaction entre la PANI et l'ammoniac. Cette interaction peut être simplement envisagée au moyen des réactions acido-basiques illustrées dans les équations suivantes:

PANI (EB) + acide → PANI (ES) (Dopage)

- cette réaction entraine une augmentation de la conductivité (R diminue), elle est aussi utilisée pour doper la forme du PANI non conductrice.

  PANI (ES) + Base → PANI (EB) (Dédopage)

- cette réaction entraine une diminution de la conductivité (R augmente), elle est aussi utilisée pour "dédoper" la PANI conductrice.

L'ammoniac étant une base, sa réaction avec les sels d'émeraldine peut être considérer comme un "dédopage" conduisant à une augmentation de la résistance. Comme expliqué dans le chapitre 4 de la partie 1, la polyaniline non dopée connue sous le nom d'éméraldine base (EB : forme non conductrice) peut être transformée en sels d'éméraldine (ES : forme conductrice) par dopage à l'acide, lesquels sels constituent la forme conductrice de la polyaniline; la **Figure 8.6** illustre cette transformation. Le dopage à l'acide crée les sites actifs qui sont les hydrogènes à la surface du PANI.

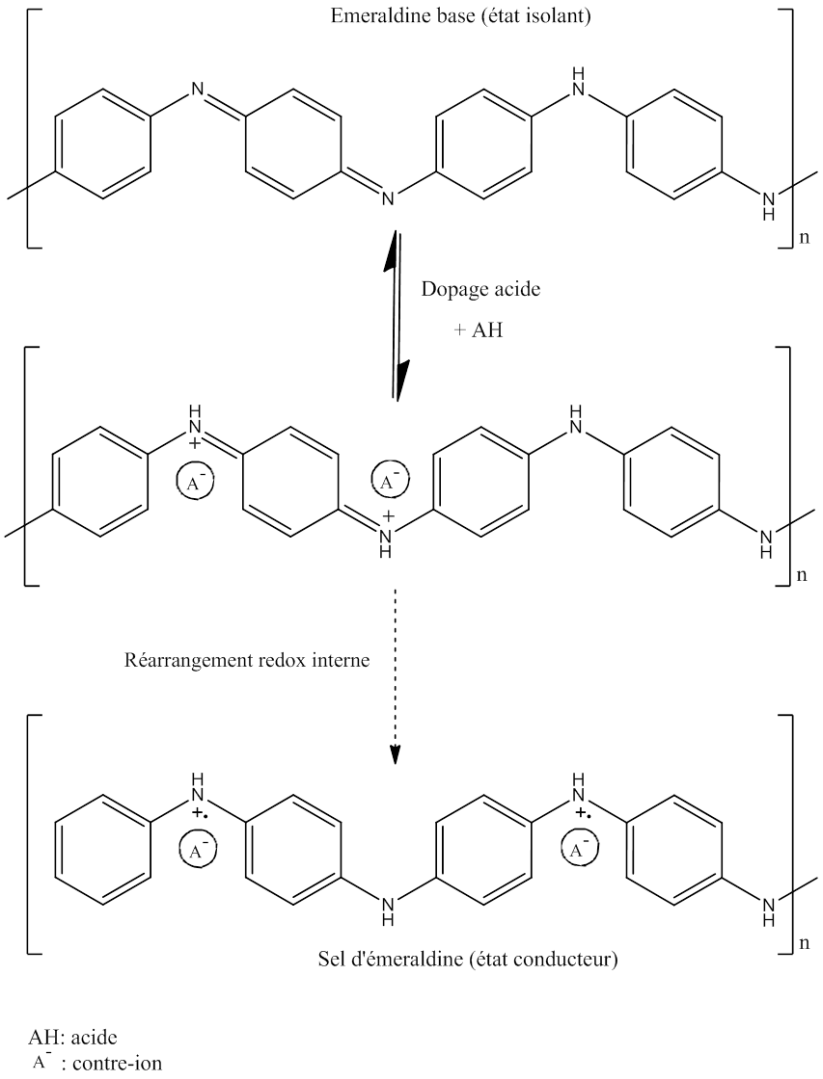


Figure 8.6 : Structure chimique de la polyaniline : transformation de l'éméraldine base (isolant) en sels d'éméraldine (conducteur) par protonation à l'acide [5]

Cette réaction est cependant réversible et représente même la réaction de base qui permet d'expliquer les phénomènes de variation de résistance. En effet cette réaction peut être résumée comme suit:

a) La protonation (ajout de protons) de l'éméraldine base (isolant: résistance très élevée) permet de le transformer en sel d'éméraldine (conducteur: résistance faible).

b) Et la déprotonation (retrait de protons) des sels d'éméraldine permet de les transformer en éméraldine base. C'est à dire la réaction inverse.

La **Figure 8.7** illustre cette réactivité dans le cas de la polyaniline exposée à l'ammoniac. En effet le NH_3 va jouer le rôle de consommateur de protons (déficit en proton) favorisant la déprotonation de la PANI, causant ainsi l'augmentation de résistance (comme observé sur les courbes de réponse à l'ammoniac).

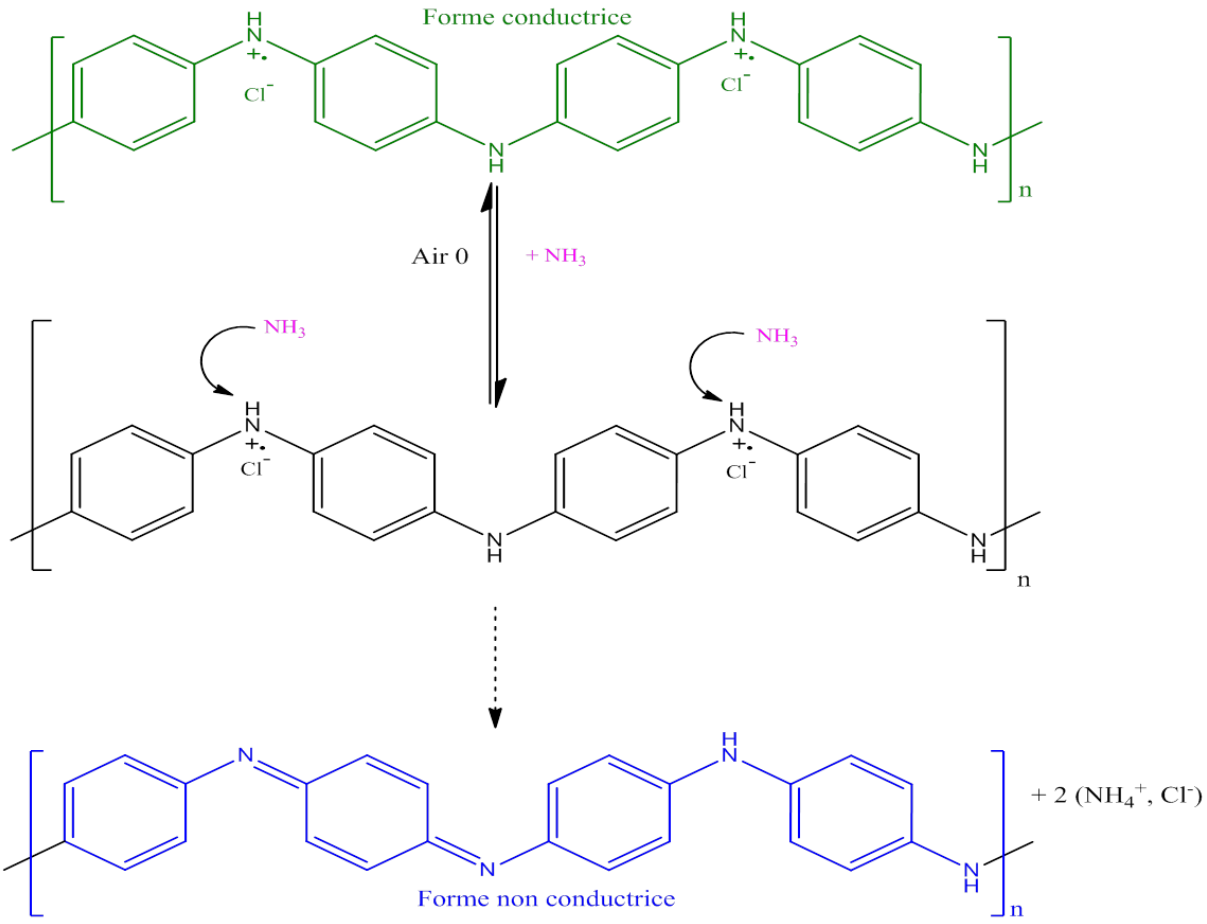


Figure 8.7 : Schéma illustrant la variation de la conductivité du capteur lors de l'exposition au NH_3

Ce schéma synoptique illustre la variation de conductivité du capteur exposé à l'ammoniac, un gaz réducteur [6]. Une interaction avec un matériau semi-conducteur de type p il va enlever des charges (électrons/protons) et ainsi diminuer la conductivité de ce matériau. Et, lors d'une interaction avec un matériau de type n il va céder des charges et ainsi augmenter sa conductivité. Sur le schéma de la **Figure 8.7**, on observe que les molécules NH_3 viennent interagir et enlèvent les protons à la surface du dépôt.

Après que les molécules de NH_3 aient réagi avec les protons à la surface du PANI, la conductivité électronique du capteur diminue. Par conséquent, la résistance augmente et on obtient un signal tel que celui de la **Figure 8.4**.

Maintenant qu'on a expliqué ce qui se passe en termes de réactivités, revenons à nos résultats de la **Figure 8.4**.

Dans la mesure des réponses de ces deux matériaux sensibles, on observe qu'après chaque exposition d'ammoniac, la résistance initiale n'est pas restaurée lors du balayage avec l'air zéro. Cela s'explique par le fait que nous avons travaillé dans des conditions assez proches de la réalité c'est-à-dire qu'à température ambiante et surtout avec une purge de la chambre d'exposition avec de l'air contrairement à ce qui est rapporté dans la plupart des articles de la littérature [7], [8] où une purge à l'azote est effectuée pour revenir à la ligne de base. A cela il faut aussi ajouter que lorsque la PANI réagit avec le NH_3 en formant du NH_4^+ dans une réaction sensée être réversible, la réaction inverse (décomposition de NH_4^+) qui libère un proton et du NH_3, peut être incomplète (si les ions NH_4^+ sont par exemple inaccessibles ou restent piégés dans la structure sensible) causant ainsi un non-retour à la ligne de base.

Globalement, les deux capteurs (**Figure 8.4.b et c**) répondent correctement en présence d'ammoniac. Mais, c'est l'analyse de la sensibilité de ces deux capteurs qui montre bien la différence entre le nanohybride et la polyaniline (**Figure 8.5**). En effet, on peut observer que la courbe d'étalonnage du nanohybride est nettement supérieure à celle du nanohybride. Cela est certainement dû aux MWCNT-OH présents dans la matrice de PANI, qui contribue à augmenter la réponse du matériau certainement par un gain de surface.

L'autre critère d'évaluation d'un capteur est le temps de réponse. Nous avons seulement évalué, les deux capteurs qui répondent le mieux en présence d'ammoniac, sur ce critère. Le protocole de travail implique un temps d'exposition au gaz. En effet la valeur finale de la réponse correspondant à l'équilibre réactionnel qui pourrait permettre de déterminer un temps de réponse à 90 % de la réponse n'est pas connue. Notre protocole est plus associé à la cinétique de la réaction entre la structure sensible et l'ammoniac.

Nous avons ensuite testé l'influence de l'humidité sur le capteur qui présentait la meilleure réponse vis-à-vis de NH_3. Ainsi, différents taux d'humidité relative ont pu être testés. La **Figure 8.8** représente la réponse, du capteur à base de nanohybride, en fonction de l'humidité relative pour une concentration fixe de 30 ppm d'ammoniac.

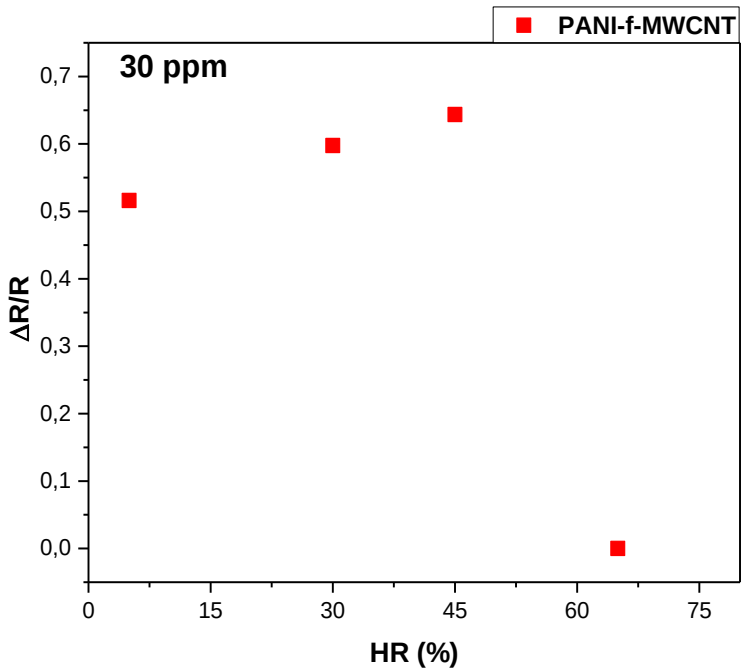


Figure 8.8 : Réponse du nanohybride exposé à 30 ppm de NH_3 pour différents taux d'humidité relative

Nous avons effectué quatre mesures à des taux d'humidité relative (HR) différents (3%, 30%, 45% et 65%). On remarque sur la **Figure 8.8** que la réponse du capteur croit avec l'augmentation d'humidité de 3% à 45%. Les molécules d'eau adsorbées augmentent le nombre de protons à la surface du matériau [9] et donc le nombre de sites actifs. Au délà de 45 % d'humidité relative, la réponse diminue progressivement jusqu'à ce que le capteur soit complétement insensible à 65% HR. L'humidité relative optimale pour laquelle le capteur présente la plus grande réponse à l'ammoniac est donc 45%.

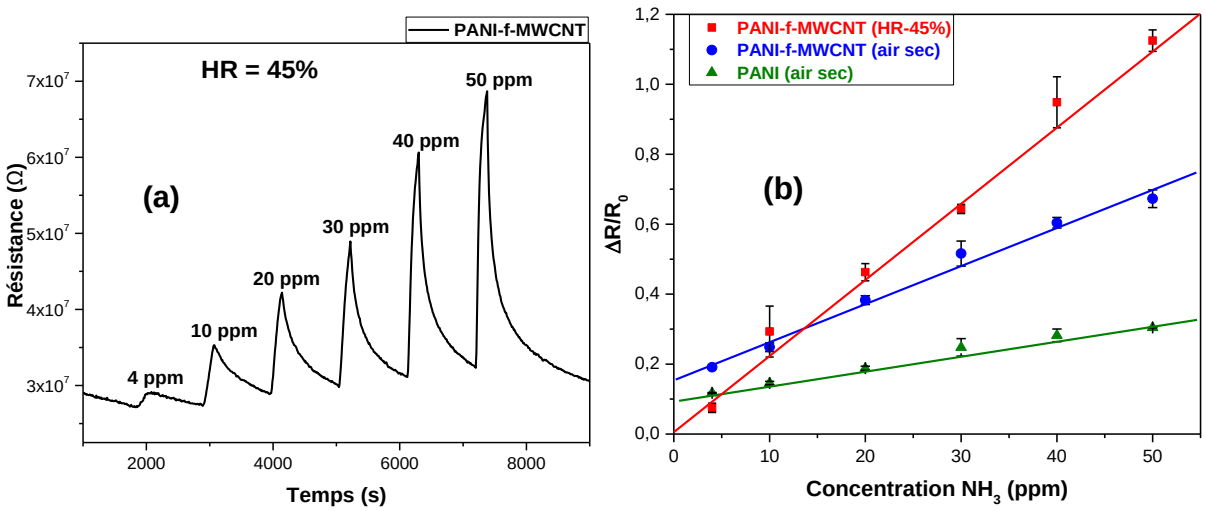


Figure 8.9 : (a) Réponse du capteur à base de nanohybride exposés au NH_3 à 45% d'humidité relative et (b) courbes d'étalonnage des différents capteurs

Afin de pouvoir comparer les performances de détection du nanohybride en présence ou non d'humidité relative, nous avons tracé la courbe d'étalonnage de ces derniers. La **Figure 8.9** montre la réponse du capteur à base de matériau nanohybride exposé au NH_3 à 45% d'humidité relative (**Figure 8.9.a**) ainsi que les courbes d'étalonnage des capteurs à base de nanohybride (avec et sans humidité) et de PANI également (**Figure 8.9.b**).

On observe d'abord sur la coube **(Figure 8.9.a)** qu'on obtient une variation de conductivité et des cycles réversibles. Pour la courbe d'étalonnage **(Figure 8.9.b)**, on remarque qu'à 4 ppm de NH_3 une réponse plus faible que les autres capteurs est obtenue. Cela s'explique par le fait qu'à 4 ppm sous une humidité relative de 45%, la concentration de gaz est négligeable par rapport à la vapeur d'eau présente dans la chambre. Un signal faible est alors enregistré par rapport aux autres capteurs testés à très faible humidité (3%). Mais à 10 ppm on voit que la réponse du capteur en présence de 45% d'humidité est supérieure et augmente progressivement.

Ce capteur obtenu est sensible et stable mais répond sous humidité relative jusqu'à 45%, au-delà, il opère difficilement voire pas du tout. Nous rappelons que ces capteurs sont destinés à être implémentés dans des usines de méthanisation et l'humidité relative

dans ce type d'usine est assez élevée. Ainsi, afin que les matériaux synthétisés soient sensibles au-delà de 45% d'humidité, nous avons ajouté un polymère hydrophobe, le polystyrène, pour que le matériau soit moins sensible à l'humidité. Nous avons également ajouté dans le composite polymère du PMMA pour obtenir un dépôt stable et homogène mécaniquement. Nous verrons dans la partie suivante l'apport de ces deux polymères en comparant le composite polymère et le nanohybride.

VIII-3 Performances capteur du nanohybride (PANI-f-MWCNT) et du composite polymère (PANI-MWCNT/PS/PMMA)

Dans cette troisième partie, la comparaison des performances de détection va se poursuivre. Cette fois nous allons comparer les performances du nanohybride (PANI-f-MWCNT) et celle du composite polymère (PANI-MWCNT/PS/PMMA) synthétisé et présenté dans le chapitre 6 de la deuxième partie. Pour rappel, Le PANI-MWCNT/PS/PMMA fait référence au composite ayant 3,5% en masse de MWCNT et 3,6% en masse de PANI le reste étant le mélange PMMA/PS tandis que dans le PANI-f-MWCNT on a 2% en masse de MWCNT et 98% en masse de PANI.

Nous verrons également à l'issue de cette partie, l'apport de ces deux polymères support sur la réalisation et le développement d'un capteur pour la détection de NH_3.

VIII-3-1 Réponses des capteurs à l'exposition au NH_3

VIII-3-1-1 Réponses du capteur composite polymère à l'ammoniac

Il est important de rappeler ici que ces capteurs sont destinés à une application dans une usine de méthanisation. Dans ces usines, lors de la production de biogaz, une

grande quantité de gaz toxique y est produite aussi. C'est pourquoi nous avons testé des concentrations faibles comme élevées d'ammoniac (NH_3).

De ce fait, nous avons testé nos structures capteurs à des concentrations de NH_3 variant de 50 ppm à 600 ppm pour vérifier si le même comportement pour le composite polymère est obtenu. Au-delà de 50 ppm on retrouve également, comme on peut l'observer sur la **Figure 8.10**, un signal avec un recouvrement de la résistance initiale presque total.

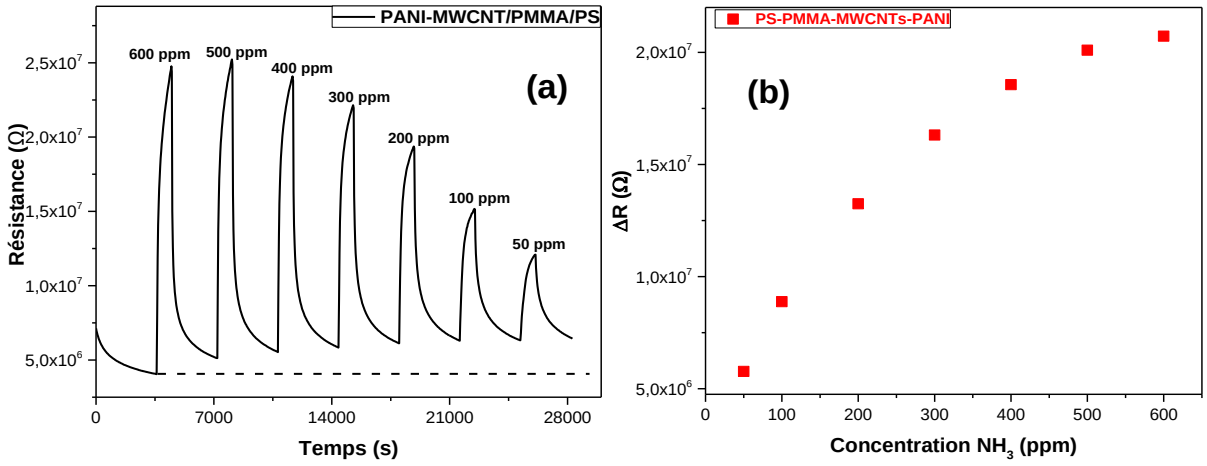


Figure 8.10 : (a) Réponse du composite polymère à l'ammoniac (50-600 ppm) et (b) la courbe d'étalonnage

Mais, on remarque que malgré les réponses satisfaisantes obtenues les réponses n'évoluent plus très sensiblement à partir de 300 ppm. En effet, la réponse du composite polymère augmente avec la concentration de NH_3 imposée de 50 ppm à 300 ppm. Mais à partir de 300 ppm les variations de résistance entre les expositions qui se succèdent ont tendance à s'amoindrir et commencent même à stagner vers 600ppm (**Figure 8.10.b**).

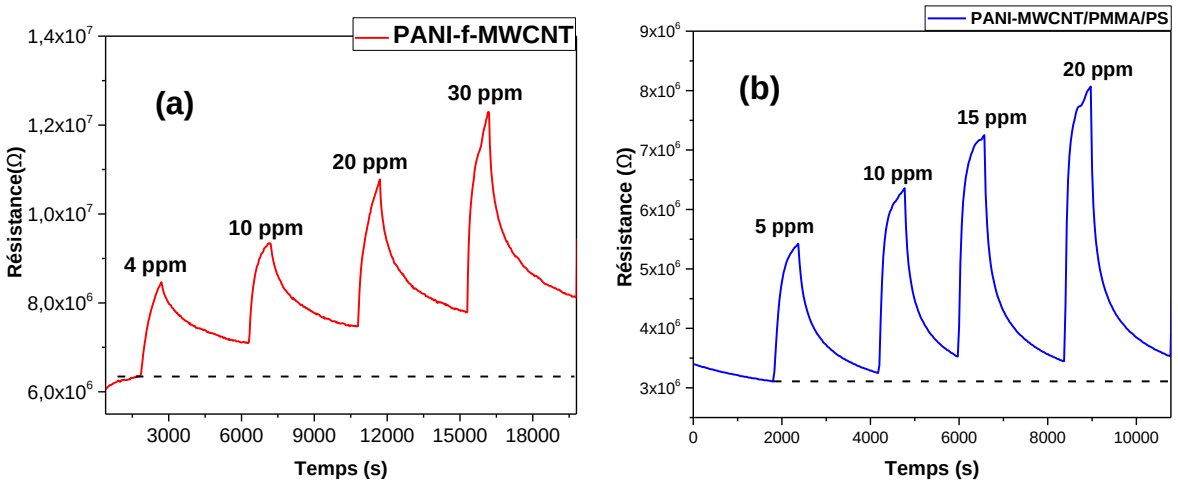
Ces résultats montrent la limite de détection du composite polymère vers les hautes concentrations. Par ailleurs, comme nous l'avons rappelé dans le chapitre 2 de la première partie, il existe une valeur limite d'exposition à court terme (VLCT) pour les personnes qui manipulent ou sont exposés à NH_3. Cette valeur est de 20 ppm en France et 50 ppm dans l'union européen. Comme l'intérêt premier de ces capteurs est la sécurité,

nous avons décidé de travailler aux basses concentrations permettant également de faire la comparaison avec le capteur à base de nanohybride.

VIII-3-1-2 Comparaison des réponses entre le composite polymère et le nanohybride vis-à-vis de l'ammoniac

Les courbes de la **Figure 8.11** représentent les réponses des capteurs exposés à NH_3 à température ambiante pour le nanohybride (**Figure 8.11.a**) et le composite polymère (PANI-MWCNT/PMMA/PS) (**Figure 8.11.b**) à des concentrations inferieures à 50 ppm. Afin de comparer leurs performances, les courbes d'étalonnage de ces deux expositions ont été tracées sur la **Figure 8.5.c**. Ces mesures ont également été effectuées sous air sec avec un très faible taux d'humidité (~ 3%).

Le composite polymère (PANI-MWCNT/PMMA/PS) (**Figure 8.11.b**) présente un meilleur signal en présence de l'ammoniac (NH_3) que le nanohybride (**Figure 8.11.a**). A la fin de l'exposition à l'ammoniac, on voit que lors du balayage à l'air zéro, le recouvrement ou le retour de la résistance du composite polymère à son état initial se fait beaucoup plus rapidement que le nanohybride. En outre, la courbe d'étalonnage montre que la sensibilité du composite polymère est plus élevée que celle du nanohybride (**Figure 8.11.c**).



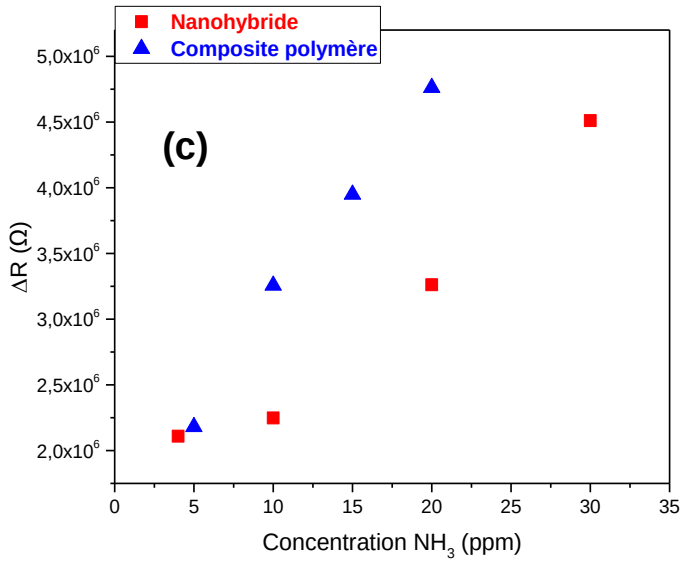


Figure 8.11 : Réponses des capteurs (a) nanohybride (PANI-f-MWCNT) et (b) composite polymère (PANI-MWCNT/PMMA/PS) en présence de faibles concentrations en ammoniac, et (c) courbe d'étalonnage des deux réponses

Par ailleurs, il est important de souligner que l'allure des signaux sont les mêmes pour les deux capteurs. Dans les deux structures, seule la PANI est sensible au gaz ammoniac.

VIII-3-2 Interprétations des résultats obtenus

Dans la **Figure 8.11**, nous avons repris le capteur de la section précédente (***VIII-2***) qui avait la meilleure performance de détection et un autre dans lequel nous avons rajouté deux polymères (PS et PMMA). Comme nous l'avons expliqué dans la partie précédente (PARTIE 2), ces deux polymères ont un rôle de support dans le capteur puisqu'ils ne sont pas sensibles au gaz et sont aussi isolants. L'intérêt d'utiliser ces polymères est de combiner les performances mécaniques du PMMA et les propriétés hydrophobes que possède le PS.

Afin d'obtenir une couche homogène et mécaniquement stable, les matériaux sensibles tels que la PANI et les MWCNT-OH sont imprégnés dans les mélanges des deux polymères support. Ces matériaux sensibles forment également des îlots à la surface du composite polymère (***cf. Partie.2-VI-3-3***). Ainsi, les molécules d'ammoniac réagissent facilement avec ces îlots sur la couche de polymère et le transfert de charge transite via

les MWCNTs incorporés qui permettent de faciliter le transport dans le volume de la matrice. Par conséquent l'air zéro élimine facilement les molécules adsorbées à la surface de la couche.

Pour le cas du composite polymère (**Figure 8.10.a**) lorsque nous avons testé le capteur à des concentrations de l'ordre de 50-600 ppm (pour les raisons évoquées précédemment), nous avons obtenu un signal électrique propre et réversible. La courbe d'étalonnage nous a montré que l'intensité des pics est proportionnelle à la concentration de gaz injecté (**Figure 8.10.b**).

Toutefois, dans les réacteurs qui produisent ces types gaz toxiques ainsi que dans les usines dans lesquelles ils se trouvent, l'humidité est un peu plus élevée que la moyenne. Ainsi, nous verrons dans la partie suivante l'influence de l'humidité sur le capteur d'ammoniac synthétisé.

Il peut être surprenant de voir que le composite où la concentration en masse en PANI est plus faible (3,5%) soit plus sensible que le nanohybride (>90%). Mais même si le PANI est l'élément sensible, la structure du composite est associée à une surface spécifique plus importante et ainsi fournir plus de sites d'adsorption.

VIII-4 Etude de la sensibilité du composite polymère vis-à-vis du NH_3 dans un milieu humide

Nous allons voir ici l'influence de l'humidité relative sur le capteur identifié comme le plus performant à savoir PANI-MWCNT/PMMA/PS et le comparer avec le matériau de base, la PANI, sous humidité.

VIII-4-1 Réponses du capteur à l'exposition au NH_3

La **Figure 8.12** présente la réponse du PANI pure et celle du composite polymère en présence de 300 ppm de NH_3 à différentes humidités relatives (10 à 70%). Les deux courbes ont presque les mêmes allures. Tout d'abord nous avons une courte phase stable

de 10 à 20% d'humidité et à partir de 20% jusqu'à 40% les réponses des deux capteurs croissent avec l'augmentation de l'humidité relative. La réponse de la PANI va diminuer progressivement à partir de 40% jusqu'à atteindre à 70% son plus bas niveau donnant alors des réponses très faibles et donc peu fiables.

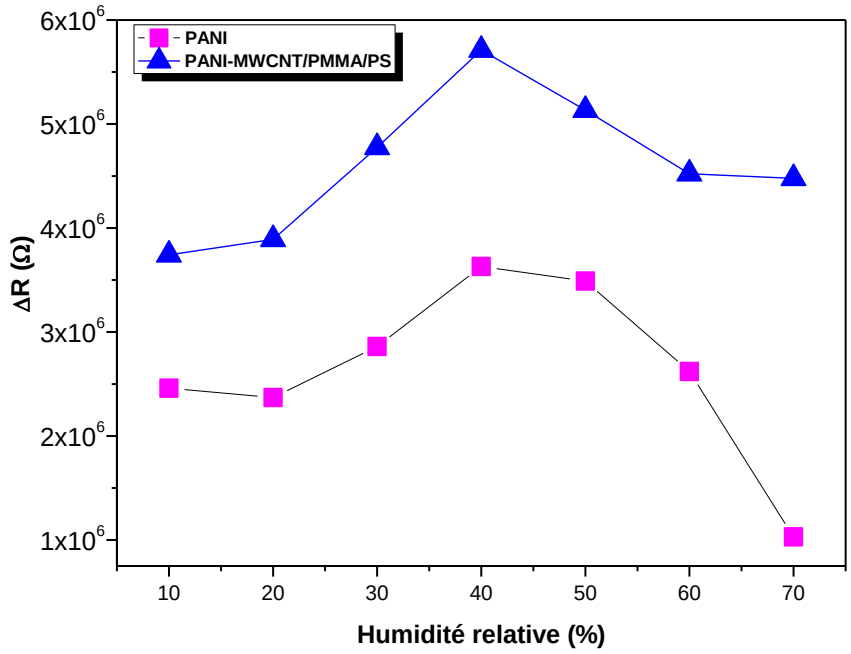


Figure 8.12 : Réponse des capteurs PANI pure et composite polymère à base de PANI à 300 ppm d'ammoniac (NH_3) à différents taux d'humidité relative

Dans le cas du composite polymère, on observe une légère baisse de 40% à 60% d'humidité, ensuite les réponses sont stables à 60% et 70%. Ceci démontre l'effet du polystyrène qui rend le capteur à base de composite polymère partiellement insensible à l'humidité relative

VIII-4-2 Interprétations des résultats

Les variations des réponses des deux capteurs PANI et composite polymère (PANI-MWCNT/PMMA/PS) sous l'effet de l'humidité sont dues au mécanisme d'échange des protons entre le polymère et la vapeur d'eau (H_2O) adsorbée à la surface de la couche. En effet, il existe une compétition entre le H_2O et NH_3 pour interagir avec les protons à la surface de la PANI. Cette compétition de transfert de protons peut être décrite par la réaction d'acido-basique suivante [10]:

$PANI\text{-}NH^+ + NH_3 \leftrightarrow PANI + NH_4^+$ (1)

$PANI\text{-}NH_2^+ + H_2O \leftrightarrow PANI\text{-}NH + H_3O^+$ (2)

On observe sur la figure que la réponse du composite polymère vis-à-vis du NH_3 est amplifiée par rapport à la PANI lors de l'exposition dans un milieu humide. En outre, on observe que les deux courbes des capteurs augmentent légèrement jusqu'à 40% d'humidité relative puis diminuent. Cette diminution plus drastique pour la PANI que pour le composite polymère, démontrant que le PS-PMMA-MWCNT-PANI présente une résistance acceptable à l'action de l'humidité. Ceci est confirmé par l'évolution de la réponse lors de l'augmentation de l'humidité de la **Figure 8.12**. En fait, nous pouvons constater que, si la réponse du capteur PS-PMMA-MWCNT-PANI tend à se stabiliser lorsque l'humidité relative atteint les 70%, elle continue à diminuer pour la PANI seule, ce qui entraîne une perte dramatique des réponses. Ces résultats confirment les propriétés du PS qui diminuent l'interférence due à l'humidité relative mais aussi la stabilité mécanique de la couche qui est apporté par le PMMA. Enfin, la présence des MWCNTs garantit le transport efficace des charges dans le volume jusqu'aux électrodes.

Les performances de ce composite telles que, son aptitude à fournir des réponses en milieu très humide sans se dégrader, sont aussi de bons points qui démontrent que ce composite polymère s'adapte bien à notre cahier des charges dans le but de mettre au point des capteurs pour les réacteurs de bio méthanisation.

Tableau 8.1 : Récapitulatif des performances des capteurs d'ammoniac testés à température ambiante

Matériaux	**Concentration**	**Réponse ($\Delta R/R_0$)**	**$T_{réaction}$**	**$T_{recouvrement}$**
PANI-MWCNT/PMMA/PS	10 ppm	0,95	2 minutes	≈12,5 minutes
PANI-f-MWCNT	10 ppm	0,25	6 minutes	>30 minutes
PANI	10 ppm	0,15	8 minutes	>37 minutes

Comme on peut voir sur le **Tableau 8.1**, le composite polymère constitue le capteur d'ammoniac le plus performant en terme de détection que nous ayons synthétisé. Il est plus apte à être utilisé dans une usine de méthanisation par rapport aux capteurs (PANI-f-MWCNT et PANI). En effet, pour une concentration de 10 ppm beaucoup plus faible que la valeur limite d'exposition pour une personne, le composite polymère fournit une réponse supérieure de 4 à 6 fois à la PANI ou au nanohybride. En outre, on atteint 90% de cette réponse en un temps de réaction de 2 minutes alors que les deux autres matériaux sensibles donnent des réponses équivalentes en un temps de réaction de 6 ou 8 minutes. Ce capteur peut être sensible jusqu'à une concentration de 830 ppb qui est en-dessous du seuil de détection olfactif.

C'est en partant de ces résultats que nous avons sélectionné le capteur à base de composite polymère pour évaluer son aptitude à être sélectif aux gaz interférents dans la production de la méthanisation.

VIII-5 Performances capteur du composite polymère vis-à-vis des basses concentrations en NH_3: stabilité, sélectivité du capteur aux gaz interférents dans la méthanisation

Afin d'évaluer la stabilité et la répétabilité des réponses de ce capteur à base de composite nous l'avons testé dans des conditions particulières. Nous avons pour cela testé ce composite a des séquences d'exposition comme suit:

- séquences A et C dans lesquelles le capteur est exposé à des concentrations de NH3 croissantes de 5 ppm -->10 ppm -->15 ppm -->20 ppm .

- séquences B et D dans lesquelles le capteur est exposé à des concentrations de NH3 décroissantes mais dans le désordre c'est à dire 20 ppm -->10 ppm -->15 ppm -->5 ppm.

Les résultats sont présentés dans la figure suivante (**Figure 8.13**).

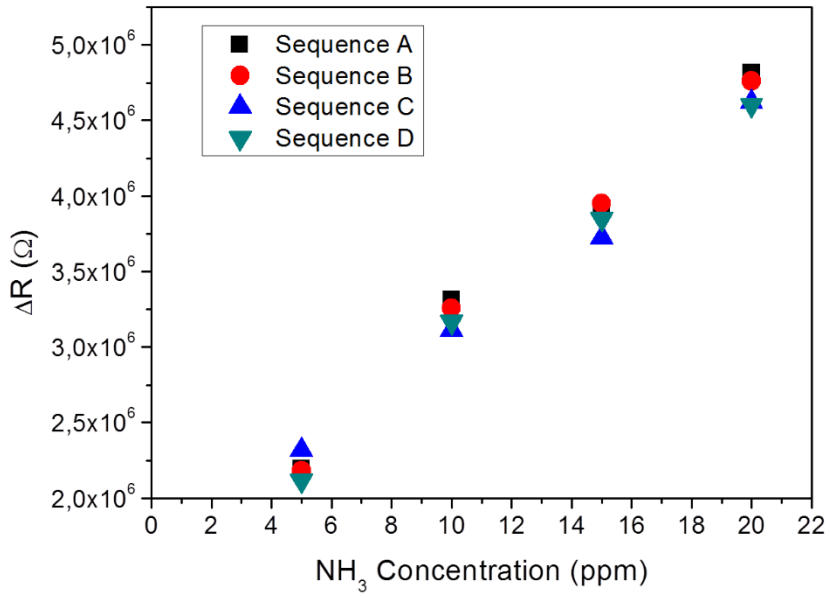


Figure 8.13 : Réponses du capteur à des séquences d'exposition spécifiques en modes croissantes et décroissantes de 5 et 20 ppm

Ce résultat montrant des variations de résistance presque parfaitement superposables entre les séquences croissantes et décroissantes est le signe que les réponses sont stables et répétables. Ceci est bon résultat au vue des objectifs que nous nous sommes fixé à savoir un capteur fiable et stable.

Outre la sensibilité, la sélectivité est également un paramètre important pour le contrôle des performances des capteurs de gaz. C'est également l'objectif principal de la thèse. Pour ce faire, nous avons testé la réponse du capteur le plus performant, à savoir le composite polymère PANI-MWCNT/PMMA/PS, en présence des différents gaz toxiques produits lors de la méthanisation, à savoir le monoxyde de carbone (CO), le sulfure d'hydrogène (H_2S), le benzène et le toluène.

Ainsi, dans le cadre de notre travail, la réactivité du composite polymère PANI-MWCNT/PMMA/PS a également été étudiée. La **Figure 8.14** présente l'histogramme de sélectivité du matériau sensible en présence de ces gaz. Le capteur présente une réponse hautement sélective à l'ammoniac et une réponse négligeable, à une concentration plus élevée, pour les autres gaz comme nous pouvons l'observer sur la **Figure 8.14**. Cela montre que le composite polymère à base polyaniline est sensible et présente une

sélectivité partielle vis-à-vis de l'ammoniac et qu'il s'adapte bien à notre cahier des charges.

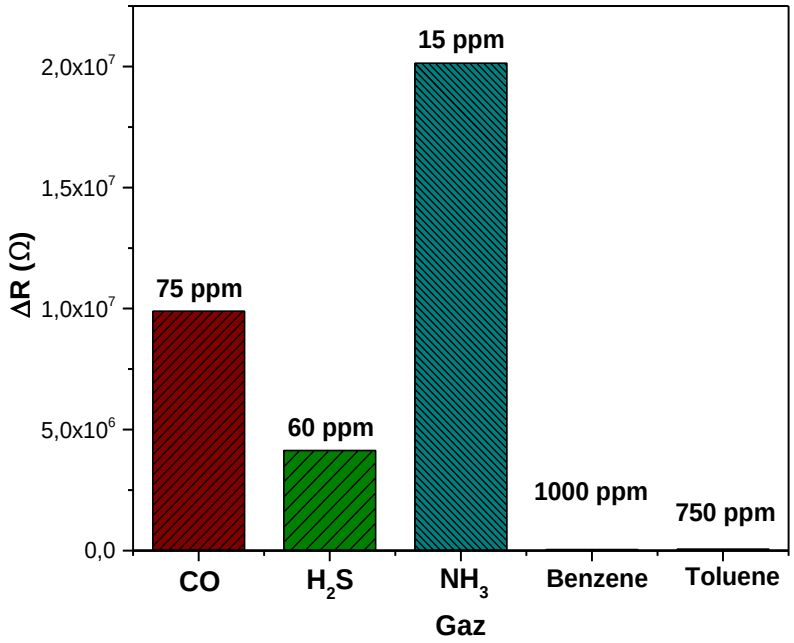


Figure 8.14 : Histogramme de sélectivité du capteur composite polymère vis-à-vis des différents gaz présents lors de la méthanisation

Pour les composés organiques volatils (COVs), la très faible réponse du capteur aux très grandes concentrations (> 750 ppm) permet de considérer la réponse de ces interférents comme négligeable. Concernant le CO, le fait que la réponse du capteur vis-à-vis de l'ammoniac (à basse concentration) reste élevée par rapport à celle de cet interférent combiné au fait que cet interférent est absent dans la majorité des productions de biogaz (**Tableau 2.1** du chapitre 2) nous permet d'envisager l'utilisation de ce capteur composite avec un risque très faible d'être gêner par le CO. Concernant le H_2S par contre, même si la réponse du capteur vis-à-vis de l'ammoniac est élevée, compte tenu du fait qu'il est produit en quantité non négligeable, il serait plus prudent d'envisager l'utilisation de filtre en amont du capteur ou d'un autre capteur (de H_2S) en parallèle pour une utilisation sereine.

VIII-6 Bilan

Pour conclure ce chapitre sur la détection d'ammoniac, nous avons tout d'abord présenté le protocole de mesure adopté durant cette thèse puis comparé un par un les matériaux sensibles pour ne retenir que le plus performant.

Nous avons vu que les matériaux précurseurs du nanohybride étaient intrinséquement sensibles à l'ammoniac. Mais après les avoir évalués sur les critères de performances de capteurs notamment la sensibilité, nous avons remarqué que le nanohybride avait une réponse plus élevée et par conséquent une sensibilité plus grande à l'ammoniac.

Ensuite le nanohybride a été comparé avec un autre capteur qui est constitué du nanohybride et de deux polymères (PS et PMMA). Ces derniers isolants et aussi insensibles au gaz, ont pour objectif de rendre la couche déposée plus stable mécaniquement (PMMA) et de diminuer l'influence de l'humidité (PS) lors de l'exposition à l'ammoniac. En effet, dans les réacteurs de biométhanisation une quantité élevée de gaz toxiques à effet létal est produite et le milieu est très humide (>50%). C'est dans l'optique de rapprocher des conditions réelles, que nous avons augmenté les concentrations exposées dans la chambre de test. Ainsi, une meilleure performance a été obtenue grâce à cette stabilité mécanique et la répartition homogène des éléments sensibles dans la matrice assurant un transfert de charges optimal. En outre, les tests à différents taux d'humidité ont démontré la stabilité des réponses à l'ammoniac quelles que soient les conditions.

Nous avons évalué, en dernier, la sélectivité du composite polymère à l'ammoniac dans le contexte proche de la réalité. Le capteur est partiellement sélectif pour 15 ppm de NH_3 et a donné des réponses négligeables, avec des concentrations élevées, pour les autres gaz toxiques notamment les COVs.

Chapitre IX :

Détection du sulfure d'hydrogène (H_2S)

IX-1 Comparaison des performances de détection des capteurs au gaz H_2S

Dans la première partie de ce chapitre, nous allons comparer les performances de détections obtenues pour les matériaux précurseurs et les différents nanocomposites à base de pentoxyde de vanadium et d'oxyde de graphène réduit. Pour une première comparaison des matériaux sensibles, les tests seront réalisés à une température de 200°C.

Sauf indication contraire, les mesures pour le H_2S ont été faites avec une humidité relative (air zéro) de 3%. Pour toutes les expériences concernant le H_2S (chapitre IX), le temps d'exposition est de 10 minutes pour un temps de recouvrement fixé à 30 minutes.

IX-1-1 Réponses des capteurs et discussions des performances des matériaux précurseurs

La **Figure 9.1** présente les réponses du V_2O_5-bulk en poudre (commercial) (**Figure 9.1.a**) et du rGO (**Figure 9.1.b**). Ces réponses représentent les variations de la résistance des capteurs en fonction du temps sous exposition au H_2S à 200°C. Il est important de préciser ici que les tests ont été réalisés également à des températures inférieures à 200°C (~130°C), mais nous avons obtenu lors de l'exposition au gaz H_2S, à cette température (130°C), un signal bruité difficilement exploitable.

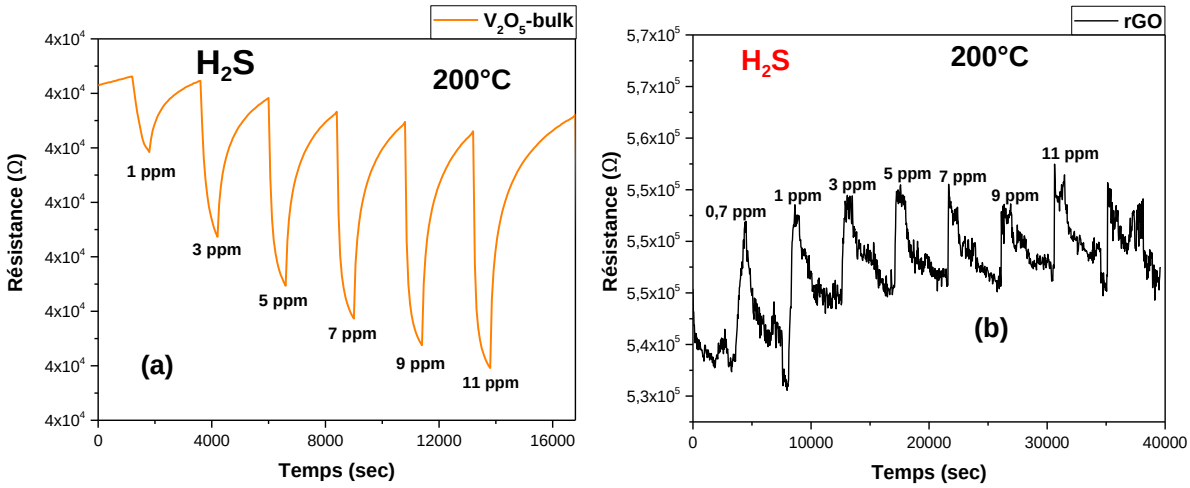


Figure 9.1 : Réponses des capteurs à base de (a) V_2O_5 et (b) rGO exposés au H_2S à 200°C

Pour comprendre l'évolution de résistance lorsque ce type capteur est exposé au gaz H_2S, il faut se référer aux mécanismes. Ainsi, comme expliqué dans le chapitre 4 de la première partie, avant l'exposition au gaz, il y a une étape de chimisorption d'oxygène issu de l'air qui se réalise au préalable. Cette chimisorption induit la création en surface d'oxygène chimisorbés (majoritairement (O^-) aux températures de fonctionnement supérieure à 150°C) par extraction d'électron de la bande conduction de l'oxyde métallique.

L'hydrogène sulfuré est connu pour être un gaz réducteur. Par conséquent, dès que le gaz est introduit dans la chambre d'exposition, un état stationnaire s'établit entre l'adsorption d'oxygène et la consommation d'oxygène adsorbé. En effet, comme on peut le voir sur le schéma de la **Figure 9.2**, le H_2S s'oxyde en réagissant avec les oxygènes adsorbés à la surface et en réinjectant des électrons dans la bande de conduction. Il en résulte une réduction des barrières de potentiel et une augmentation de la conductivité électronique de l'oxyde V_2O_5. Cette augmentation de conductivité du V_2O_5, vis-à-vis d'un gaz réducteur tel que H_2S, démontre que c'est un semi-conducteur de type n.

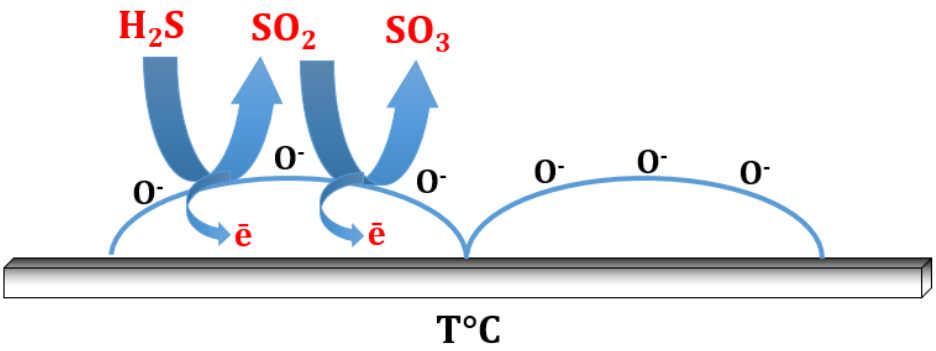


Figure 9.2 : Schéma illustrant le mécanisme entre H_2S et la surface de V_2O_5

$$H_2S + 3O^-_{ads} \rightarrow SO_2 + H_2O + 3\bar{e} \qquad (1)$$

$$SO_2 + O^-_{ads} \rightarrow SO_3 + \bar{e} \qquad (2)$$

Les équations (1) et (2) schématisent le mécanisme qui s'opère entre le H_2S et les oxygènes adsorbés à la surface du V_2O_5. Tout d'abord sur l'équation de réaction (1) le H_2S réagit avec trois oxygènes adsorbés ce qui produit ensuite du dioxyde de soufre (SO_2) et injecte trois électrons dans la bande de conduction. Ensuite, comme le SO_2 n'est pas stable et réagit encore avec un oxygène à la surface dans la réaction (2). Formant du trioxyde de soufre (SO_3) et injecte encore un électron dans la bande de conduction [11].

Ainsi, on remarque qu'une seule molécule de H_2S réagit avec quatre oxygènes adsorbés à la surface mettant en relief l'importance des oxygènes à la surface pour la sensibilité du capteur.

On observe une variation de la résistance sur les deux courbes de la **Figure 9.1**. On remarque tout d'abord, que les résistances des deux capteurs V_2O_5 et rGO n'ont pas les mêmes évolutions. En effet, le sulfure d'hydrogène étant un gaz réducteur, quand ce dernier est au contact avec un semi-conducteur (SC) de type n il lui cède des électrons et sa conductivité augmente. Pour un semi-conducteur de type p, le H_2S lui prend des électrons ce qui diminue sa conductivité. Par conséquent, l'oxyde de graphène réduit se comporte comme un SC de type p et au contact du H_2S sa résistance augmente.

En outre, le signal du rGO exposé au H_2S est beaucoup moins net que celui du V_2O_5-bulk. En effet, les nanocarbones, notamment l'oxyde de graphène réduit (rGO), possédant une large surface spécifique. Cette spécificité leur procure une sensibilité à une large gamme de gaz, mais aussi par rapport à l'humidité [12], [13].

Il est important de rappeler que nous avons dilué le gaz H_2S ou purger la chambre de tests avec de l'air sec contenant une humidité relative d'environ 2-3%. Ainsi, le rGO est sensible même à une humidité très faible, d'où le signal très bruité et quasi inexploitable. En effet, comme avec les CNTs, pour le rGO il y a peu de transfert de charge avec le gaz H_2S.

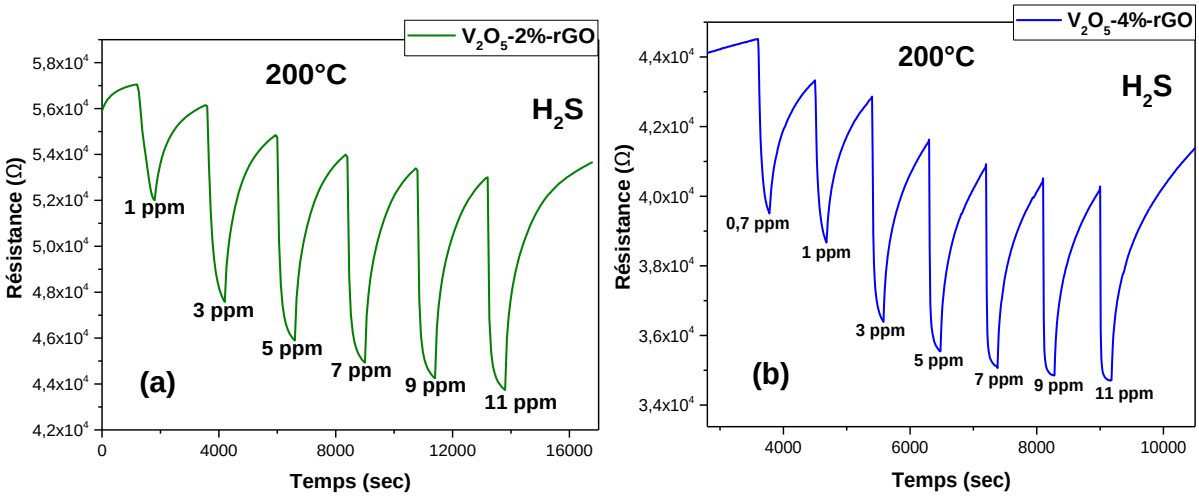
D'autre part, sur la **Figure 9.1.a**, on remarque un signal net, réversible pour le pentoxyde de vanadium bulk, démontrant la sensibilité du V_2O_5 vis-à-vis du gaz H_2S à 200°C. Celle-ci étant la température minimale de test pour le V_2O_5 car en deçà de cette température le signal devient trop bruité. En général, selon la littérature, le V_2O_5 est testé à des températures plus élevées que 200°C [14].

Nous verrons dans la partie suivante, la sensibilité de ces capteurs à base de matériaux précurseurs, dans la comparaison de l'ensemble des courbes d'étalonnage.

IX-1-2 Réponses des capteurs et discussions des résultats de détection des différents nanocomposites.

Afin de pouvoir comparer les performances des capteurs, nous avons également testé les nanocomposites à 200°C. Ainsi, la **Figure 9.3** montre les réponses des nanocomposites V_2O_5-2%rGO (**Figure 9.3.a**), V_2O_5-4%rGO (**Figure 9.3.b**) et V_2O_5-6%rGO (**Figure 9.3.c**) exposés au sulfure d'hydrogène à 200°C.

Ainsi, nous avons injecté dans la chambre d'exposition une concentration allant de 0,7 ppm à 11 ppm de sulfure d'hydrogène. Puis, nous avons obtenu les réponses des capteurs, qui représentent la variation de la résistance en fonction du temps, ainsi qu'une réversibilité au gaz H_2S.



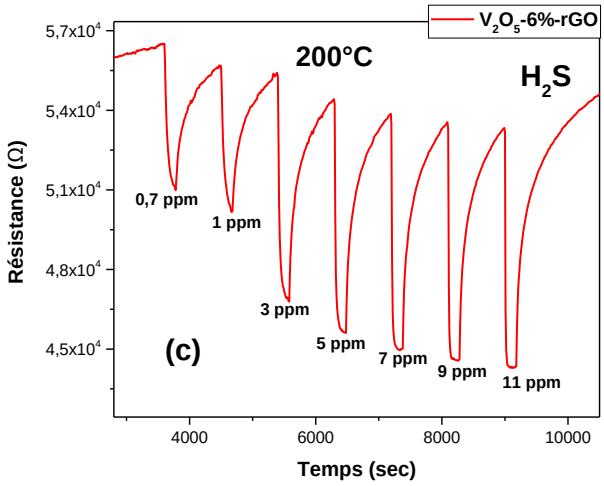


Figure 9.3 : Réponses des différents nanocomposites (a) V_2O_5-2%rGO, (b) V_2O_5-4%rGO et (c) V_2O_5-6%rGO exposés au H_2S à 200°C

Cette sensibilité est illustrée par les courbes d'étalonnage de la **Figure 9.4**. On peut observer, à première vue, que les capteurs à base de nanocomposites V_2O_5/rGO (2%rGO, 4%rGO et 6%rGO), sont plus sensibles pour les mêmes concentrations et dans les mêmes conditions de tests que ceux des précurseurs. On remarque également qu'il y a une différence de sensibilité entre les différents nanocomposites synthétisés. En effet, on peut voir sur la **Figure 9.4** qu'à partir de 3 ppm de H_2S, la sensibilité du nanocomposite (V_2O_5-4%rGO) commence à diminuer légèrement. Alors que les deux autres nanocomposites (2%rGO et 6%rGO) voient leur rapport $\Delta R/R_0$ à augmenter légèrement.

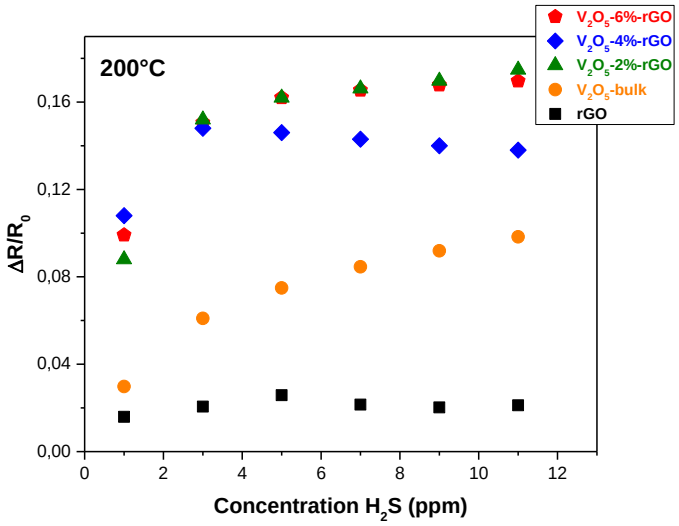


Figure 9.4 : Courbes d'étalonnage des réponses des matériaux précurseurs et des différents nanocomposites

Les résultats ci-dessus, mettent en évidence la meilleure sensibilité des nanocomposites au gaz H_2S par rapport aux matériaux précurseurs. Afin d'appuyer ces résultats, nous avons calculé le temps de réponse et de recouvrement de chaque capteur et les résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau 9.1**.

Tableau 9.1 : Temps de réponses et de recouvrement des capteurs de gaz H_2S à 200°C

	V_2O_5-bulk	**V_2O_5-2%rGO**	**V_2O_5-4%rGO**	**V_2O_5-6%rGO**
Temps de réponse	≈ 8 minutes	≈ 4 minutes	≈ 50 secondes	≈ 45 secondes
Temps de recouvrement	≈ 15 minutes	≈ 12 minutes	≈ 6 minutes	≈ 5 minutes

Nous remarquons que les résultats des temps de réponse et de recouvrement vont dans le sens de la sensibilité obtenue précédemment avec un effet bénéfique de la nanostructuration ; ces temps sont significativement diminués. Ainsi, nous pouvons affirmer que les nanocomposites synthétisés sont bien plus performants que leurs précurseurs.

Nous avons vu dans la *partie 2-Chap 7* que l'oxyde de graphène réduit n'apparaissait pas dans la structure des nanocomposites ou était présent à l'état de traces, nous avions synthétisé parallèlement des nanoparticules de V_2O_5 sans le rGO. Nous avons donc, par la suite, testé les nanoparticules de V_2O_5 pour vérifier si le mode de nanostructuration impactait les performances de détections. En d'autres termes, si l'effet de germination sur rGO est impactant, de même que le rapport V^{4+}/V^{5+} changé par la présence de carbone lors de la synthèse.

IX-2 Comparaison des réponses des nanocomposites et des nanoparticules de V_2O_5

IX-2-1 Résultats de test au gaz des nanocomposites et des nanoparticules V_2O_5 en fonction de la température

Les résultats que nous avons obtenus après les tests au gaz H_2S, sont présentés dans la **Figure 9.5**. Durant ces tests, nous avons fait varier un paramètre important, à savoir la température (130°C, 160°C et 200°C). L'activation thermique pour la détection a été étudiée pour tous les nanocomposites et nanoparticules sauf pour V_2O_5-2%rGO.

Sur la **Figure 9.5**, nous avons illustré les réponses des capteurs en fonction des températures de test sur chaque courbe. Avant de rentrer dans les détails, on remarque sur les courbes, représentant la variation de la résistance en fonction du temps et de la concentration, que les nanoparticules de V_2O_5 donnent des signaux plus nets en se basant uniquement sur l'allure et la formation des paliers. Pour les nanocomposites (V_2O_5-rGO), l'allure de leurs signaux s'affine avec l'augmentation de la température de test.

Nous rappelons que l'activation thermique est importante dans ce type de capteurs à oxyde métallique. En effet, comme rappelé dans la partie IX-1-1, pour réagir avec les gaz, il est indispensable pour le V_2O_5 de contenir des oxygènes chimisorbés. Cette chimisorption est thermiquement activée (>150°C) pour favoriser le mécanisme avec le gaz H_2S.

C'est pourquoi, nous avons testé les capteurs à ces trois températures afin d'obtenir les meilleures performances et, *in fine*, se positionner par rapport à la littérature.

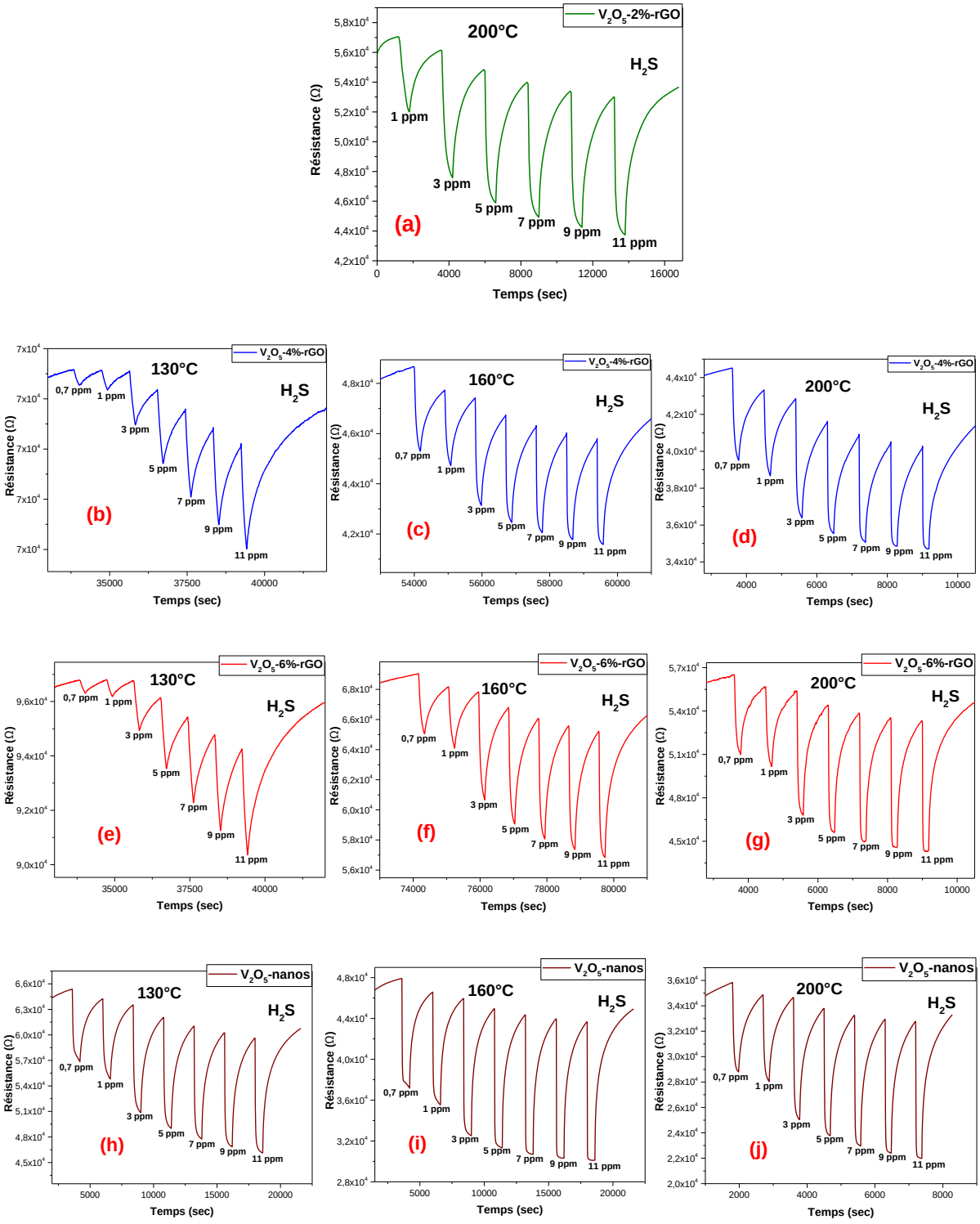


Figure 9.5 : Les réponses des nanocomposites (V_2O_5-rGO) et nanoparticules de V_2O_5 exposés au H_2S à 130°C, 160°C et 200°C.

IX-2-2 Etude comparative des sensibilités des capteurs en fonction de la température.

Afin d'évaluer les performances des capteurs à base de nanocomposites et de nanoparticules de V_2O_5 et surtout obtenir la température optimale. Nous avons tracé les courbes d'étalonnage des capteurs pour chaque température.

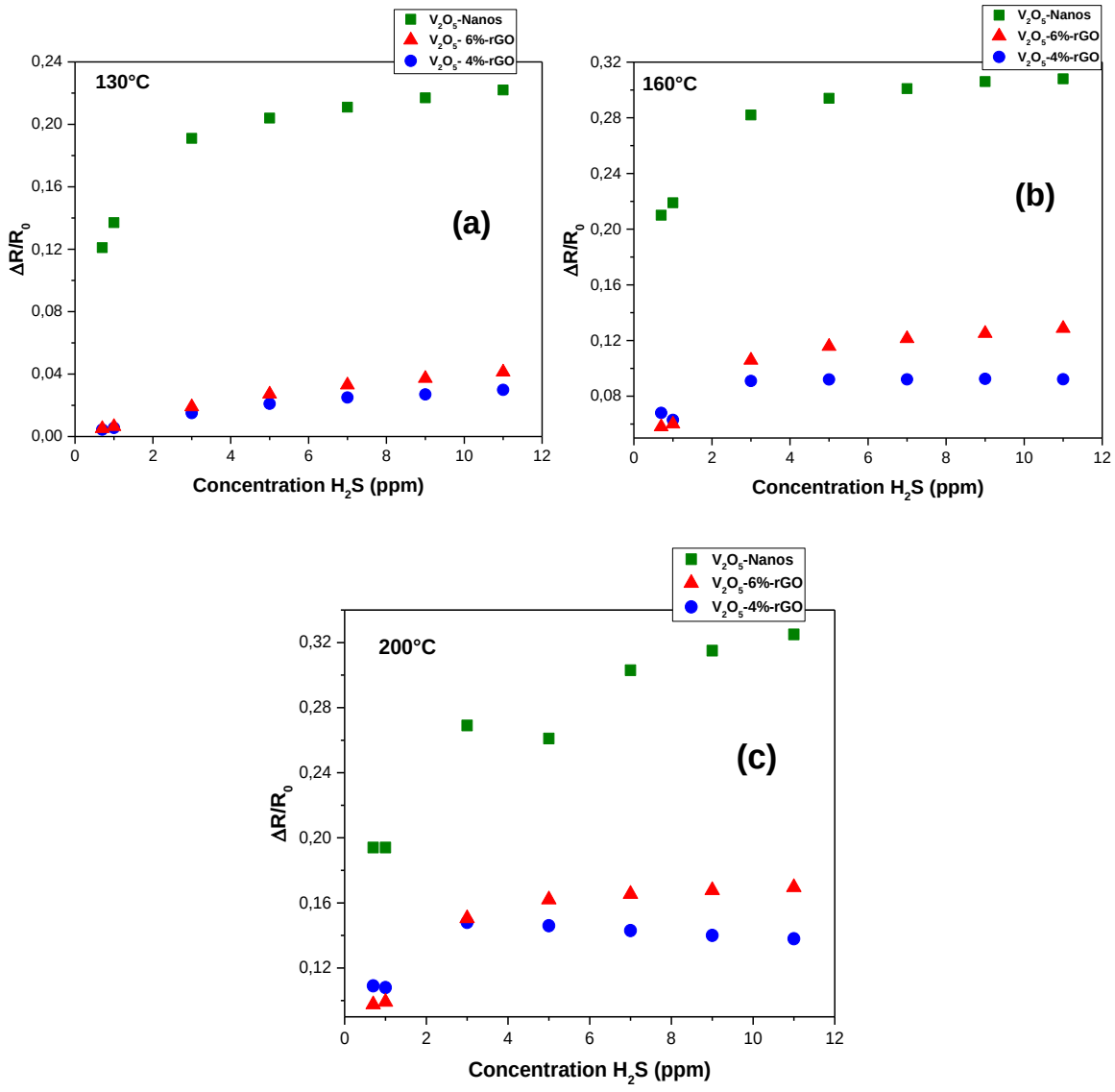


Figure 9.6 : Courbes d'étalonnages des réponses des nanocomposites et des nanoparticules de V_2O_5 exposés au H_2S à 130°C, 160°C et 200°C.

La **Figure 9.6** montre toutes les courbes d'étalonnages des nanocomposites (V_2O_5-4%rGO), (V_2O_5-6%rGO) et des nanoparticules de V_2O_5 pour chaque température testée. Les nanoparticules de V_2O_5 sont beaucoup plus sensibles que le nanocomposites à base de V_2O_5 et rGO pour toutes les températures testées.

Ainsi, comme discuté dans le *chapitre 7 de la partie 2*, les nanoparticules de V_2O_5 dans les nanocomposites sont réduits chimiquement par l'oxyde de graphène réduit lors du traitement solvothermal. Cette réduction du V_2O_5 pourrait s'accompagner d'une décomposition par oxydation de l'oxyde de graphène réduit, puisqu'on ne le voit pas même au MET.

Pour la sensibilité des nanocomposites, on remarque que le V_2O_5-6%rGO est légèrement plus sensible au sulfure d'hydrogène (H_2S) que le V_2O_5-4%rGO. Par ailleurs, afin d'obtenir la température optimale par laquelle les capteurs présentent la sensibilité la plus élevée, la courbe d'étalonnage des capteurs pour une concentration de H_2S (7 ppm) a été tracée (**Figure 9.7**).

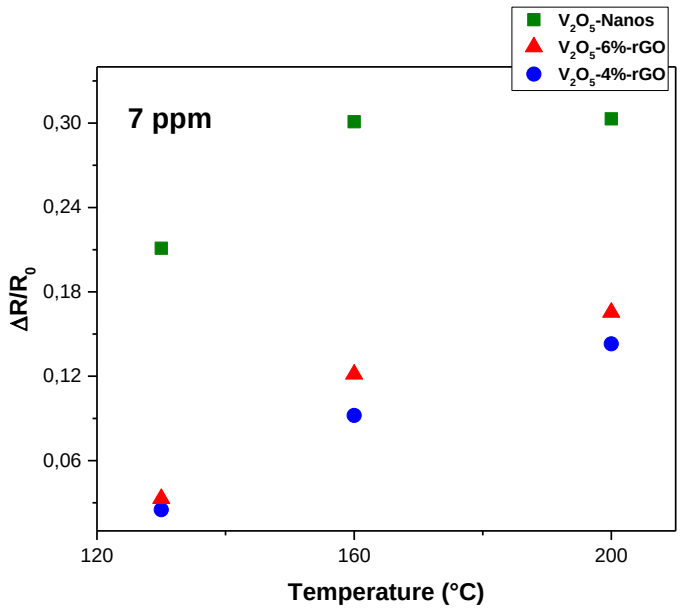


Figure 9.7 : Courbe d'étalonnage en fonction de la température des capteurs exposés au H_2S

La **Figure 9.7** montre les réponses capteurs, exprimés en $\Delta R/R_0$, en fonction de la température de test pour une concentration de H_2S à 7 ppm. On observe sur la courbe que d'une part, les nanoparticules V_2O_5 sont beaucoup plus sensibles au gaz H_2S que les nanocomposites. D'autre part, la sensibilité du capteur V_2O_5-nanos est quasiment stable à partir de 160°C, ce qui nous permet de définir cette température comme la température optimale.

Tableau 9.2 : Récapitulatif des performances des capteurs à base de nanocomposites et nanoparticules de V_2O_5

Matériaux	Concentration	Température	τ_{res}	τ_{rec}	Seuil de Detection	Sensibilité $\Delta R/R_0$
V_2O_5 bulk	5 ppm	200°C	6 min	11 min	-	0,075
V_2O_5-Nanostructuré	5 ppm	160°C	~ 45 s	~15 min	~ 80 ppb	0,294
V_2O_5-4%rGO	5 ppm	160°C	~ 60 s	~ 8 min	~ 80 ppb	0,092
V_2O_5-6%rGO	5 ppm	160°C	~ 80 s	~8 min	~ 80 ppb	0,1158

Avec : τ_{res} et τ_{rec} temps de réponse et de recouvrement respectivement.

Le **Tableau 9.2** dresse l'ensemble des performances des capteurs à base de nanocomposites (V_2O_5-rGO) et de nanoparticules de V_2O_5. On peut lire dans ce tableau que le capteur le plus performant pour la détection du sulfure d'hydrogène est celui réalisé avec V_2O_5-Nanostructuré. On remarque également qu'en passant du V_2O_5 bulk à nanostructuré, on obtient pour la température de 160°C quatre fois plus de réponses que le bulk en seulement 45 secondes. Cela met en évidence l'importance de la nanostructuration pour les propriétés de détection des capteurs. La surface d'échange avec le gaz est amplifiée par la dimension nanométrique.

L'idée initiale d'utiliser le graphène reposait sur sa surface spéficique élevée, combinée à une accroche de V_2O_5 sur les fonctions oxygénées résiduelles. La germination des nanoparticules de V_2O_5 devait être optimale. Nous avons bien obtenu V_2O_5 un nanostructuré mais l'apport du graphène n'est pas déterminant. En effet, une synthèse

équivalente sans graphène conduit aussi à une taille nanométrique et à des performances capteurs intéressantes.

Le rapport V^{4+}/V^{5+} est augmenté du fait de l'oxydation du carbone lorsqu'il est présent. En d'autres termes, des oxygènes sont consommés. H_2S étant réducteur, cette réduction préalable du V_2O_5 par le rGO n'est clairement pas favorable. Nos tests au gaz le démontrent. Cette série de mesures conforte néanmoins le mécanisme pressenti d'interaction V_2O_5/H_2S.

La suite du chapitre va porter seulement sur le capteur le plus performant pour la détection du H_2S, à savoir les nanoparticules de V_2O_5.

IX-3 Etude de la sensibilité du capteur à base nanoparticules de V_2O_5 dans un milieu humide

Comme le capteur à base de nanoparticules de V_2O_5 avait les meilleures performances de détection, nous avons poursuivi avec ce dernier en le testant dans un milieu humide. Ainsi, la **Figure 9.8**, illustre l'évolution des réponses du capteur testé sous 10 ppm de H_2S à 160°C à différents taux d'humidité relative (HR) de (10% à 70%).

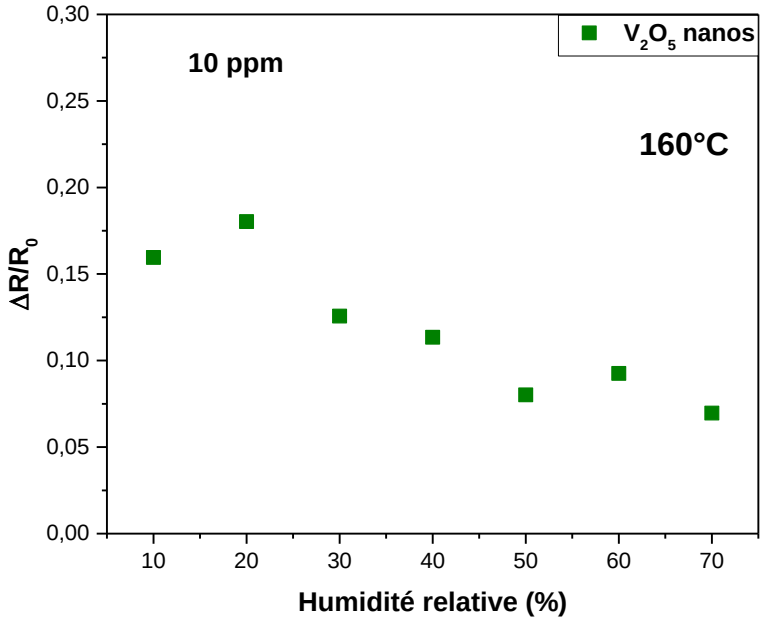


Figure 9.8 : Réponse des nanoparticules de V_2O_5 à 10 ppm de H_2S à différentes taux d'humidité relative

Sur la **Figure 9.8**, de 10% à 20% d'humidité relative conduisent à une légère augmentation de la réponse du capteur. Puis de 20% à 50% d'humidité relative nous avons une diminution progressive de la réponse. Et, à partir de 50% d'humidité jusqu'à 70%, les réponses obtenues sont quasiment constantes en variant dans un faible intervalle. Cela montre la stabilité du capteur à base de nanoparticules de V_2O_5 vis-à-vis de l'humidité.

IX-4 Etude de la sélectivité du capteur H_2S aux différents gaz interférents dans la méthanisation

La sélectivité des nanoparticules V_2O_5 a été évaluée en exposant ce dernier à différents gaz toxiques, produits lors du processus de biométhanisation et majoritaires après les biogaz (CH_4 et CO_2). Ainsi, nous avons injecté dans l'atmosphère de la chambre de test des gaz interférents et nous les avons testés avec le même protocole. Les concentrations de gaz testés sont de 0,7 ppm pour le cas sulfure d'hydrogène qui est le gaz principal à détecter et pour les autres gaz interférents nous avons testé des très grandes concentrations de l'ordre de 100 ppm.

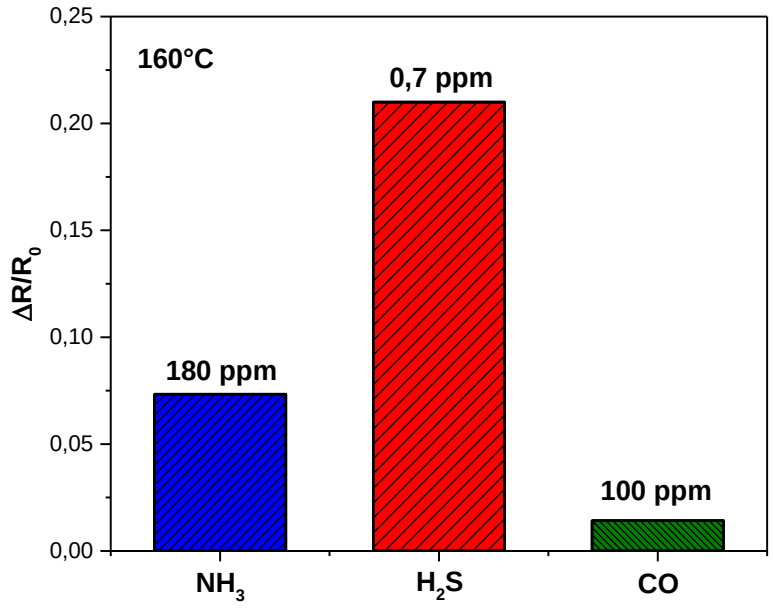


Figure 9.9 : Histogramme de sélectivité du capteur à base de V_2O_5 nanostructuré exposé à NH_3, H_2S et CO

Les résultats de ces tests sont présentés sur la **Figure 9.9**. On remarque clairement qu'avec seulement moins de 1 ppm de sulfure d'hydrogène (0,7 ppm) on obtient une réponse beaucoup plus important que 180 ppm d'ammoniac ou 100 ppm de monoxyde de carbone. Les valeurs de $\Delta R/R_0$ sont maximales pour ces deux gaz à ces concentrations. Ces résultats démontrent qu'une faible teneur de H_2S peut être identifiée par le capteur parmi différents gaz interférents même à des concentrations élevées. Ceci constitue un point très fort dans nos objectifs.

IX-5 Bilan

Dans ce chapitre, nous avons évalué les performances de détection des matériaux sensibles à base d'oxyde métallique au gaz H_2S. Ces capteurs que nous avons testés étaient, d'une part, à base de nanocomposites avec une proportion massique en graphène oxydé réduit croissante (2 wt%, 4 wt% et 6 wt%), et d'autre part, à base de nanoparticules de V_2O_5 seuls.

Les capteurs à base de nanocomposites sont plus sensibles plus performants que les matériaux précurseurs à savoir le V_2O_5 bulk et le rGO. Le V_2O_5 bulk n'étant pas sensible à des températures inférieures à 200°C (comme l'attestent les signaux bruités), nous avons testé les matériaux précurseurs qu'à 200°C.

Lors des expositions au H_2S en faisant varier la température de test pour les nanocomposites et les nanoparticules de V_2O_5 (130°C, 160°C et 200°C), les réponses tracées sous forme de courbes de calibration nous ont démontré que la sensibilité augmentait avec la température en relation avec l'étape préalable de chimisorption de l'oxygène. En outre, les nanocomposites étaient moins sensible que les nanoparticules de V_2O_5. Cela a montré d'une part, que la nanostructuration exacerbe les performances de détection de V_2O_5 et, d'autre part, que l'oxyde de graphène réduit qui n'apparaissent pas dans les nanocomposites, ou présent à l'état de traces, pourrait diminuer les performances des nanoparticules de V_2O_5 en abaissant le V^{4+}/V^{5+}. Cette réduction s'opère lors de la synthèse du V_2O_5 sur graphène ; celui-ci subit une décomposition oxydative en CO_2 et CO.

Le rappor V^{4+}/V^{5+} semble être donc ajustable selon la teneur en graphène. Cela pourrait s'avérer intéressant pour la détection d'un gaz oxydant comme NO_2. Pour H_2S, réducteur, l'effet est négatif mais conforte le mécanisme d'interaction au gaz H_2S.

Par la suite, afin d'obtenir la température de test optimale pour nos capteurs au gaz H_2S, nous avons tracé, pour une concentration donnée (7 ppm), les réponses en fonctions de la température. Le capteur le plus performant, V_2O_5-nanométrique a montré des réponses similaires pour les températures 160°C et 200°C. Et, c'est en ce sens, que nous avons opté pour la température optimale de 160°C. La comparaison entre les différents capteurs testés à 160°C a montré que les nanoparticules de V_2O_5 sont non seulement beaucoup plus sensibles mais présentent aussi un temps de réponse de moins d'une minute (45 secondes).

L'analyse des performances des capteurs oriente vers V_2O_5 nanostructuré. Enfin, pour répondre à l'objectif de cette thèse qui est de développer des capteurs sélectifs, des tests aux gaz interférents formés dans une usine de biométhanisation ont été réalisés. Les gaz toxiques produits majoritairement en grande quantité pendant le processus de biométhanisation sont l'ammoniac, le sulfure d'hydrogène et le monoxyde de carbone. Exposés à 0,7 ppm de H_2S, les nanoparticules fournissent déjà une réponse plus élevée que 180 ppm de NH_3 ou 100 ppm de CO. Cet objectif du cahier des charges initial est parfaitement atteint. Seul bémol reste l'utilisation de ce capteur qui nécessite de travailler à 160°C, une température de travail inenvisageable dans un bioréacteur qui produit du méthane.

Références bibliographique de la partie 3

Références bibliographique de la partie 3 :

[1] « H. Tai, Y. Jiang, G. Xie, J. Yu, X. Chen, Z. Ying, Influence of polymerization temperature on NH_3 response of PANI/TiO_2 thin film gas sensor, Sensors and Actuators B 129 (2008) 319–326 ».

[2] « M. Matsuguchi, J. Io, G. Sugiyama, Y. Sakai, Effect of NH_3 gas on the electrical conductivity of polyaniline blend films, Synthetic Metals 128 (2002) 15–19 ».

[3] « P. P. Sengupta, B. Adhikari, Influence of polymerization condition on the electricalconductivity and gas sensing properties of polyaniline, Materials Science and Engineering A 459 (2007) 278–285 ».

[4] « H. Chang, J.D. Lee, S.M. Lee, Y.H. Lee, Adsorption of NH_3 and NO_2 molecules on carbon nanotubes, Applied Physics Letters, 79 (2001) 3863-3865 ».

[5] E. Llorens, E. Armelin, M. del Mar Pérez-Madrigal, L. del Valle, C. Alemán, et J. Puiggalí, « Nanomembranes and Nanofibers from Biodegradable Conducting Polymers », *Polymers*, vol. 5, n° 3, (2013) 1115-1157.

[6] « H. Hu, M. Trejo, M.E. Nicho, J.M. Saniger, A. Garcia-Valenzuela, Adsorption kinetics of optochemical NH_3 gas sensingwith semiconductor polyaniline, Sensors and Actuators B 82 (2002) 14-23 ».

[7] « R.S. Andre, F.M. Shimizu, C.M. Miyazaki, A. Riul.Jr, D. Manzani, S.J.L. Ribeiro, O.N. Oliveira.Jr, L.H.C. Mattuso, D.S. Correa, Hybrid layer-by-layer (LbL) films of polyaniline, graphene oxide andzinc oxide to detect ammonia, Sensors and Actuators B 238 (2017) 795–801 ».

[8] « U. V. Patil, Niranjan S. Ramgir, A. K. Debnath, N. Karmakar, D.K. Aswal, D.C. Kothari, S.K. Gupta, NH_3 sensing properties polyaniline: TiO_2 nanorods heterostructure, AIP Conference Proceedings 1731, (2016) 1-3 ».

[9] « M. Matsuguchi, A. Okamoto, Y. Sakai, Effect of humidity on NH_3 gas sensitivity of polyaniline blend films, Sensors and Actuators B 94 (2003) 46–52 »

[10] « S. Jain, S. Chakane, A.B. Samui, V.N. Krishnamurthy, S.V. Bhoraskar, Humidity sensing with weak acid-doped polyaniline and its composites, Sensors and Actuators B: Chemical, 96 (2003) 124-129. » .

[11] « K. Wetchakun, T. Samerjai, N. Tamaekong, C. Liewhiran, C. Siriwong, V. Kruefu, Semiconducting metal oxides as sensors for environmentally hazardous gases, Sensors and Actuators B 160 (2011) 580– 591 ».

[12] « G.S. Kulkarni, K. Reddy, Z. Zhong, X. Fan, Graphene nanoelectronic heterodyne sensor for rapid and sensitive vapour detection, Nature communications; 5: 4376, (2014) 1-7 ».

[13] « H. Bi, K. Yin, X. Xie, J. Ji, S. Wan, L. Sun, M. Terrones, M.S. Dresselhaus, Ultrahigh humidity sensitivity of graphene oxide, Scientific reports; 3: 2714, (2013) 1-7 ».

Références bibliographique de la partie 3

[14] « W. Jin, S. Yan, L. An, W. Chen, S. Yang, C. Zhao, Y. Dai, Enhancement of ethanol gas sensing response based on ordered V_2O_5 nanowire microyarns, Sensors and Actuators B 206 (2015) 284–290 ».

Références bibliographique de la partie 3

Conclusions générales et perspectives

L'objectif de cette thèse étant de développer des capteurs sélectifs à l'ammoniac (NH_3) et au sulfure d'hydrogène (H_2S), nous avons initialement orienté l'étude sur deux types de matériaux, chacun étant dédié à un gaz en particulier. Chaque direction d'études menait à un type de capteur sensible et partiellement sélectif à un gaz cible. L'étude bibliographique nous a permis de situer notre travail dans l'état actuel de la recherche et de dresser un cahier des charges à suivre pour la détection de ces deux gaz (NH_3 & H_2S) dans le contexte de la méthanisation industrielle.

Nous avons ainsi opté pour deux types de matériaux en l'occurrence, V_2O_5 pour la détection de H_2S et la polyaniline (PANI) pour NH_3.

Dans son cheminement, ce travail de thèse a, dans un premier temps, porté sur les procédés de synthèse des matériaux sensibles et leurs caractérisations physico-chimiques. Nous les avons nanostructurés ou mélangés avec des matériaux nanocarbonés afin de respectivement augmenter la surface spécifique et d'améliorer la conduction et ainsi exacerber les performances de détection des capteurs. Ainsi, les caractérisations ont été orientées sur la composition chimique, la structure et la morphologie des matériaux obtenus.

En outre, afin d'améliorer la résistance mécanique et diminuer l'effet néfaste de l'humidité, les matériaux sensibles ont été incorporés à des polymères.

Une fois cette première phase validée, la suite de ce travail a porté sur l'évaluation des performances de détection des matériaux synthétisés vis-à-vis des gaz cibles. Pour cela nous avons évalué, la sensibilité, la stabilité des réponses dans un milieu où l'humidité relative varie et la sélectivité des capteurs quand ils sont exposés à des gaz interférents en l'occurrence CO et les COVs. Nous avons également étudié d'autres critères d'évaluation des capteurs chimiques qui sont : le temps de réponses et de recouvrement et, pour le cas du capteur à base d'oxyde métallique (V_2O_5), nous avons optimisé la température de test.

La synthèse des matériaux sensibles ont permis de disposer des nanohybrides à base de polyaniline fonctionnalisés sur des nanotubes de carbone c'est-à-dire le (PANI-f-

MWCNT), incorporés ou non dans des polymères support (PS et PMMA) isolants et insensibles aux gaz. Ces polymères support ont joué deux rôles : rendre moins sensible le capteur à l'humidité relative grâce au caractère hydrophobe du polystyrène (PS) et procurer au composite polymère obtenu une stabilité mécanique grâce au PMMA. Les caractérisations électriques I-V ont montré que le composite polymère avait un comportement ohmique, c'est-à-dire que les charges peuvent se déplacer aisément entre le matériau sensible et les électrodes interdigitées qui servent la transduction. L'importance de rajouter des MWCNTS pour optimiser la conduction au sein de cette matrice a clairement été mise en évidence.

D'autre part, nous avons synthétisé des nanoparticules à base de pentoxyde de vanadium (V_2O_5) par une méthode solvothermale. En effet, l'objectif ici était de nanostructurer pour gagner en surface et augmenter le nombre de sites actifs pour la détection des gaz. Pour cela la synthèse solvothermale a été mise en œuvre avec ou sans support de germination en graphène pour voir l'influence que pouvait avoir une matrice à grande surface spécifique sur la nanostructuration. Après avoir synthétisé les nanocomposites à différents taux de rGO (2%wt, 4%wt et 6%wt), nous les avons caractérisé pour étudier leurs structures. Contre toute attente, les carbones n'étaient plus présents dans la structure des nanocomposites, ou présent à l'état de traces. Et ces résultats ont été démontrés par spectroscopie Raman très sensible au carbone. Par la suite, afin de pouvoir comparer les deux composés, tant sur la structure que sur les performances de détection au gaz, nous avons, parallèlement, effectué la même synthèse sans ajouter de graphène. Nous avons obtenu des nanoparticules de V_2O_5 nanométriques. La différence tient aussi dans le rapport V^{4+}/V^{5+}. Le carbone est probablement décomposé au contact du V_2O_5 en croissance. L'oxydation du C en CO et CO_2 gazeux principalement entraine une consommation d'oxygène dans V_2O_5 et une augmentation du rapport V^{4+}/V^{5+}; l'oxyde est réduit.

Après la synthèse des matériaux sensibles, nous les avons testés au gaz, le composite polymère à base PANI à l'ammoniac et les nanocomposites ainsi que les nanoparticules de V_2O_5 au H_2S.

Tout d'abord, le composite polymère est sensible à NH_3 à température ambiante et il s'avère plus sensible que le nanohybride qui bénéficie pourtant d'une matrice à grande

surface spécifique. Les tests au gaz pour étudier l'effet de l'humidité sur les capteurs ont montré des réponses des capteurs peu perturbées par l'humidité au regard de leur stabilité en humidités relatives variables. Ceci peut être en partie attribué à l'introduction de polymères hydrophobes dans la matrice du composite. C'est sur un intervalle de 10% à 70% d'humidité relative que ce composite a été testé. Les réponses obtenues ont montré une légère variation de réponse mais reste globalement stable. La stabilité du film souligne l'effet bénéfique des polymères sans trop influer négativement sur la sensibilité du capteur puisque ces polymères sont des isolants. Ainsi, les polymères apportent de bonnes propriétés mécaniques et de stabilité en milieu humide à notre composite et facilite la mise en œuvre sous forme de films stables respectant ainsi le cahier des charges fixé. Nous avons évalué le domaine d'utilisation du capteur en le testant à basses (5 ppm à 20 ppm de NH_3) et à hautes concentrations (50 ppm à 600 ppm). Le seuil de détection est de l'ordre de 830 ppb d'ammoniac. Enfin, pour répondre à la problématique de la thèse, nous avons testé la sélectivité du capteur à l'ammoniac ; il s'avère partiellement sélectif vis-à-vis du NH_3.

Pour les tests au sulfure d'hydrogène les réponses des nanocomposites (2%wt, 4%wt et 6%wt) et celles des nanoparticules de V_2O_5 ont été comparées. Les réponses des nanoparticules étaient plus élevées par rapport à celles des nanocomposites. La température optimale de test pour les nanoparticules de V_2O_5 a été trouvée à 160°C avec un temps de réponse de moins d'une minute. Sous humidité relative, les réponses obtenues dans une large gamme d'humidités (10% à 65% HR) diminuaient légèrement. Finalement, nous avons exposé le capteur à d'autres gaz potentiellement interférents pour tester la sélectivité du capteur vis-à-vis de H_2S, une sélectivité partielle est obtenue avec une réponse élevée avec le H_2S et faible pour les autres gaz interférents (à 180 ppm et 100 ppm pour NH_3 et CO, respectivement).

Globalement, nous avons synthétisé deux matériaux : i) sensibles aux gaz auxquels ils étaient initialement destinés, ii) stables dans un milieu avec une forte variation d'humidité et enfin iii) partiellement sélectifs. La stratégie et les choix initiaux ont été validés.

Au terme de cette thèse, les perspectives et compléments à ajouter sont les suivants:

- Mesures des surfaces spécifiques des matériaux sensibles (PANI et V_2O_5) afin de les relier aux performances de détection. C'est une perspective à court terme.
- Complément d'études des nanocomposites pour comprendre l'absence du graphène dans la structure et l'attribuer à la décomposition oxydative.
- Pour les oxydes, d'autres types de nanostructuration peuvent être envisagés. Le but sera de réduire la température opératoire (160 °C) de ce capteur qui certes est basse par rapport à d'autres oxydes qui opèrent à des températures de 300°C mais qui reste quand même élevée pour le développement de capteurs à bas coût.
- Pour les composites à base de PANI, le focus sera certes sur la synthèse en privilégiant des voies avec un minimum d'étapes et la mise en forme mais aussi en termes d'étendue (gamme) de mesures, de temps de réponse et enfin de stabilité à très long terme (durée de vie).
- Le rapport V^{4+}/V^{5+} ajustable par la quantité de graphène présent lors de la synthèse solvothermale n'a pas été exploité pour un gaz réducteur comme H_2S. Il serait intéressant de tester un gaz oxydant comme NO_2.
- La plus ambitieuse perspective est d'envisager une utilisation du capteur à base de PANI (composite) puisqu'il est partiellement sélectif, et sensible à température ambiante pour éventuellement penser à un test en conditions réelles dans un bioréacteur conçu dans l'axe GePEB de l'institut Pascal.

Résumé :

La thèse vise au développement de microsystèmes capteurs de gaz sélectifs à l'ammoniac (NH_3) et au sulfure d'hydrogène (H_2S). Ces capteurs sont destinés au contrôle, à la gestion de la production et la sécurité dans les usines de méthanisation. Pour ce faire, deux types de capteurs chimiques utilisant des matériaux sensibles différents ont été investigués pour la détection des gaz. L'objectif premier est la mise en œuvre des matériaux sensibles capables de réagir avec les molécules gazeuses et la caractérisation physico-chimique des matériaux. Ainsi, notre choix s'est focalisé sur un composite polymère à base polyaniline (PANI) de nanotubes de carbone multiparois et de deux polymères pour la mise en forme et la stabilisation (PANI-MWCNT/PS/PMMA) pour la détection de NH_3. Quant à la détection de H_2S, nous avons opté pour des nanoparticules d'oxyde métallique (V_2O_5).Ces matériaux ont été synthétisés, et exposés aux gaz en définissant un protocole de mesure pour évaluer leurs performances. L'évaluation des performances de détection de ces capteurs a montré qu'ils présentent une sensibilité et une stabilité de réponses même en milieu humide. De plus, chacun des matériaux a également montré une sélectivité partielle vis-à-vis de gaz cible et une certaine indépendance vis-à-vis de gaz interférents.

Abstract :

The thesis aims to develop microsystems gas sensors for selective detection of ammonia (NH_3) and hydrogen sulfide (H_2S). These sensors are dedicated to the control and production as well as security in the management of anaerobic digestion plants dedicated to bio-energy production. To do this, two types of chemical sensors were used for gas sensing. The first objective is the development of sensitive materials able to react with gaseous molecules and the physico-chemical characterization of matérials. Thus our choice focused on a polyaniline-based polymer composite (PANI-MWCNT/PS/PMMA) for the detection of NH_3 and metal oxide (V_2O_5) nanoparticles for the detection of H_2S. These materials were synthesized and exposed to gases to evaluate their sensors performances. Such an evaluation has given a proof that these materials were the best choice to respond positively to the target gases since they have shown higher sensitivity and stable responses even in a humid environment. In addition, these materials also showed a partial selectivity towards target gas.

Mots clés : Capteurs de gaz ; Nanostructuration ; Nanocarbones ; Interactions gaz/solide ; Caractérisations physico-chimiques ; Composites polymères.