



**HAL**  
open science

# Développement de capteurs électroniques à base de matériaux nanocomposites conducteurs pour la mesure du nitrate d'ammonium particulaire

Mohamed Lamine Boukhenane

► **To cite this version:**

Mohamed Lamine Boukhenane. Développement de capteurs électroniques à base de matériaux nanocomposites conducteurs pour la mesure du nitrate d'ammonium particulaire. Chimie analytique. Ecole nationale supérieure Mines-Télécom Lille Douai, 2020. Français. NNT : 2020MTLD0017 . tel-03256243

**HAL Id: tel-03256243**

**<https://theses.hal.science/tel-03256243>**

Submitted on 10 Jun 2021

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

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

## **THESE**

Présentée en vue d'obtenir le grade de

## **DOCTEUR**

en

Spécialité : Chimie théorique, physique, analytique

Discipline : Optique et lasers, physico-chimie, atmosphère

par

**Mohamed Lamine BOUKHENANE**

Doctorat de l'université de Lille délivré par IMT Lille Douai

Titre de la thèse :

### **Développement de capteurs électroniques à base de matériaux nanocomposites conducteurs pour la mesure du nitrate d'ammonium particulaire**

Soutenue le 18/12/2020 devant le jury composé de :

Jérémie SOULESTIN	<i>Professeur, IMT Lille Douai</i>	<b>Président</b>
Marc DEBLIQUY	<i>Professeur, Université de Mons (BE)</i>	<b>Rapporteur</b>
Boris LAKARD	<i>Professeur, Université de Franche-Comté</i>	<b>Rapporteur</b>
Suzanne CRUMEYROLLE	<i>Maître de conférences, Université de Lille</i>	<b>Examinatrice</b>
Sophie GENERMONT	<i>Chargée de recherche, INRAE</i>	<b>Examinatrice</b>
Patrice CODDEVILLE	<i>Professeur, IMT Lille Douai</i>	<b>Directeur de thèse</b>
Nathalie REDON	<i>Maître assistante, IMT Lille Douai</i>	<b>Encadrante</b>
Antoine PIERART	<i>Ingénieur, ADEME</i>	<b>Invité</b>

Laboratoire d'accueil :

CERI Energie Environnement, UR Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement (SAGE)  
Ecole doctorale SMRE 104 (Lille, UPHF, Centrale Lille, IMT Lille Douai)



Avec le soutien financier de



## Remerciement

Ce travail n'aurait jamais vu le jour si je n'avais pas reçu le soutien et l'aide de plusieurs personnes qui méritent toute ma reconnaissance. Je tiens tout d'abord à remercier vivement l'ADEME et la Région Hauts-de-France d'avoir cofinancé cette thèse. Je remercie également l'IMT Lille Douai, en particulier CERI Energie Environnement de m'avoir accueilli si chaleureusement dans ses locaux et offert les meilleures conditions pour le déroulement de ma thèse.

Je voudrais ensuite remercier le professeur Jérémie Soulestin d'avoir présidé le jury de soutenance. Je remercie également les professeurs Marc Debliquy et Boris Lakard d'avoir rapporté mon manuscrit. J'adresse aussi mes vifs remerciements aux autres membres du jury, Suzanne Crumeyrolle et Sophie Genermont. J'ai énormément apprécié les échanges et les remarques pertinentes au cours de ma soutenance.

Ma profonde gratitude va à mon directeur de thèse Patrice Coddeville et mon encadrante Nathalie Redon pour leurs conseils et expertises dont j'avais besoin pour affiner ma réflexion et amener mon travail à un niveau supérieur. Je remercie également Antoine Pierart, le référent ADEME, d'avoir suivi cette thèse et d'être membre du comité de pilotage.

Je remercie bien sûr tous les enseignants-chercheurs du CERI Energie Environnement, en particulier Jean-Luc Wojkiewicz, Caroline Duc et Esperanza Perdrix pour les échanges fructueux. Je remercie également Thomas Fagniez, Benoît Herbin, Vincent Gaudion et Laurence Depelchin de m'avoir aidé à réaliser mes expérimentations.

Un spécial remerciement à tous mes collègues avec qui j'ai partagé de bons moments, en particulier Edilène, David, Paul, Asma, Ahmed, Hicham, Alexandre, Cylia et Maria. Sans oublier mes amis qui m'ont aidé de près ou de loin, en particulier Amandine, Koceila, Sidahmed et Hicham.

Enfin, un énorme remerciement à toute ma famille car je n'aurais pas pu terminer cette thèse sans leur soutien moral, en particulier celui de ma mère qui m'a donné le courage et la motivation. Elle était toujours ma source d'inspiration et mon exemple dans la vie. *“Cette réussite est dédiée à elle et à l'âme de mon père”*.

**M-L BOUKHENANE**

## Table des matières

Table des matières .....	4
Liste des figures.....	8
Liste des tableaux .....	12
Liste des annexes.....	13
<b>Introduction générale.....</b>	<b>15</b>
<b>Chapitre 1 : Etat de l'art, contexte et sujet de thèse.....</b>	<b>22</b>
1. La pollution atmosphérique particulaire.....	23
1.1. Formation et évolution des particules .....	23
1.2. Enjeux environnementaux et sanitaires .....	24
1.3. Réglementation .....	25
1.4. Variabilités spatiales et saisonnières des PM <sub>10</sub> , PM <sub>2,5</sub> .....	26
2. Nitrate d'ammonium particulaire .....	29
2.1. Propriétés physiques et chimiques .....	29
2.2. Formation de nitrate d'ammonium particulaire dans l'atmosphère.....	30
2.3. Méthodes d'analyse de la composition chimique des particules .....	33
2.3.1. Méthode indirecte (analyse différée).....	33
2.3.2. Méthodes directes par analyseurs automatiques .....	33
2.4. Méthodes de mesure de la concentration massique .....	36
2.4.1. Mesure indirecte par gravimétrie .....	36
2.4.2. Mesures directes automatiques.....	36
2.5. Equilibre thermodynamique NH <sub>4</sub> NO <sub>3(s)</sub> -NH <sub>3(g)</sub> -HNO <sub>3(g)</sub> .....	37
2.6. Méthodes de mesure d'ammoniac et de l'acide nitrique gazeux .....	40
2.6.1. Méthodes indirectes.....	41
2.6.2. Méthodes directes par analyseurs automatiques .....	41
3. Capteurs pour la mesure des polluants particuliers et gazeux .....	43
3.1. Principe de fonctionnement des capteurs de particules .....	43
3.2. Evaluation des capteurs de particules à l'échelle laboratoire et sur le terrain .....	45
3.3. Capteurs de gaz .....	46
3.4. Capteurs pour la mesure d'ammoniac gazeux .....	49
4. Les polymères conducteurs pour le développement de capteurs de gaz .....	54
4.1. Généralités .....	54

4.2. Structure électronique des PCI.....	57
4.3. Dopage des polymères conducteurs.....	57
4.4. Capteurs de gaz à base de polymères conducteurs .....	60
4.5. La polyaniline pour la détection d’ammoniac gazeux .....	61
4.5.1. Synthèse et propriétés de la polyaniline .....	61
4.5.2. Dopage acide-base de la polyaniline .....	64
4.5.3. Capteurs d’ammoniac gazeux à base de la polyaniline.....	66
5. Objectif de la thèse et stratégie de recherche .....	71
<b>Chapitre 2 : Synthèse des surfaces sensibles et protocoles de qualification métrologique des capteurs .....</b>	<b>75</b>
1. Choix des surfaces sensibles à l’ammoniac gazeux .....	76
2. Synthèse et propriétés des surfaces sensibles à l’ammoniac gazeux.....	79
2.1. Dopage et mise en solution de la PANI .....	79
2.2. Synthèse et propriétés des nanocomposites PANI(CSA)/PU .....	80
3. Réalisation physique des capteurs .....	83
3.1. Paramètres influençant la mesure de la résistance électrique des capteurs.....	83
3.1.1. Supports de dépôt, nature et forme des contacts .....	84
3.1.2. Méthode de dépôt et géométrie des surfaces sensibles .....	85
3.2. Préparation des films minces PANI(CSA)/PU .....	86
4. Qualification métrologique des capteurs sous ammoniac gazeux .....	87
4.1. Protocole de qualification métrologique des capteurs sous ammoniac gazeux .....	88
4.2. Evaluation des performances métrologiques des capteurs.....	89
4.3. Banc expérimental de qualification métrologique des capteurs de gaz .....	93
5. Qualification métrologique des capteurs sous nitrate d’ammonium particulaire .....	104
5.1. Banc de génération et décomposition des particules en conditions contrôlées.....	105
5.2. Qualification de la génération des particules .....	109
5.3. Décomposition thermique des particules de nitrates d’ammonium.....	113
5.3.1. Taux et cinétique de décomposition des particules de nitrate d’ammonium ...	113
5.3.2. Estimation du temps de décomposition des particules.....	116
5.3.3. Estimation des concentrations en ammoniac gazeux libéré .....	116
5.4. Protocole d’exposition des capteurs aux particules de nitrate d’ammonium.....	119
6. Conclusion.....	120
<b>Chapitre 3 : Détection d’ammoniac gazeux, résultats et discussions.....</b>	<b>123</b>
1. Détection d’ammoniac gazeux .....	124

1.1. Réponse des capteurs sous ammoniac dans les conditions environnementales standards .....	125
1.2. Calibration des capteurs et sensibilité à l'ammoniac .....	127
1.3. Calcul des limites de détection ( $L_D$ ) et de quantification ( $L_Q$ ).....	129
1.4. Répétabilité et reproductibilité.....	131
1.5. Effet de la température sur la sensibilité des capteurs .....	133
1.6. Effet de l'humidité sur la résistance initiale des capteurs et leur sensibilité à l'ammoniac .....	137
1.6.1. Effet de l'humidité sur la résistance initiale des capteurs .....	137
1.6.2. Effet de l'humidité sur la sensibilité des capteurs à l'ammoniac .....	140
1.6.3. Conclusion.....	144
2. Etude d'interférence de l'acide nitrique gazeux $HNO_3$ .....	144
2.1. Réponse des capteurs au $HNO_3$ à température ambiante .....	145
2.2. Réponse des capteurs au $HNO_3$ à 50°C .....	147
3. Conclusion .....	149
<b>Chapitre 4 : Détection du nitrate d'ammonium particulaire, résultats et discussions</b> .....	<b>152</b>
1. Rappel des protocoles de caractérisation des capteurs .....	153
2. Caractérisation des capteurs en mode statique .....	154
3. Estimation de la concentration d'ammoniac produit .....	156
4. Caractérisation des capteurs en mode dynamique .....	157
4.1. Caractérisation des capteurs à température ambiante .....	158
4.2. Caractérisation des capteurs à 50°C.....	159
5. Conclusion .....	164
<b>Conclusion et perspectives</b> .....	<b>167</b>
Annexes.....	173
Glossaire.....	183
Valorisation scientifique .....	185
Références.....	186



## Liste des figures

<b>Figure 1.1</b> : Modes de formation des particules atmosphériques.....	24
<b>Figure 1.2</b> : Concentrations des PM <sub>10</sub> , PM <sub>2,5</sub> et ratio PM <sub>2,5</sub> /PM <sub>10</sub> à Pékin, Islamabad, et Suning en été 2016 et hiver 2017 .....	26
<b>Figure 1.3</b> : Espèces chimiques présentes dans les PM <sub>2,5</sub> et leurs contributions (5 villes européennes : Barcelone, Marseille, Gênes, Venise, Thessalonique) entre 2011-2012.....	28
<b>Figure 1.4</b> : Composition chimique des particules fines dans 4 villes françaises (épisode de pollution particulaire de mi-février 2018).....	32
<b>Figure 1.5</b> : Composition chimique des PM <sub>2,5</sub> reconstituée par le modèle IMPROVE et contribution du nitrate d'ammonium (Pékin 2011).....	32
<b>Figure 1.6</b> : Représentation schématique d'un AMS .....	34
<b>Figure 1.7</b> : Influence de la température sur la constante de dissociation de NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> .....	39
<b>Figure 1.8</b> : Temps d'évaporation des particules de NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> en fonction du diamètre.....	40
<b>Figure 1.9</b> : Principe de fonctionnement et paramètres critiques du capteur de particules 'Sharp GP2Y'. PT et IRED représentent le phototransistor et la diode émettrice infrarouge respectivement.....	44
<b>Figure 1.10</b> : Principe du capteur chimique de gaz.....	47
<b>Figure 1.11</b> : Schéma simplifié d'un capteur catalytique (perle catalytique) .....	52
<b>Figure 1.12</b> : Formes de conductivité électrique dans les polymères conducteurs .....	55
<b>Figure 1.13</b> : Exemples de quelques polymères conducteurs .....	56
<b>Figure 1.14</b> : Représentation dans la théorie de bandes des différents matériaux: isolant, conducteur (métal), et semi-conducteur .....	57
<b>Figure 1.15</b> : Dopage du polyacétyle et génération de solitons.....	58
<b>Figure 1.16</b> : Bandes électroniques et structures chimiques (a) non dopé; (b) polaron; (c) bipolaron (d) des états complètement dopés de polypyrrole (PPy).....	59
<b>Figure 1.17</b> : Structure de la polyaniline ( $0 \leq y \leq 1$ ).....	61
<b>Figure 1.18</b> : Dopage redox de la polyaniline .....	64
<b>Figure 1.19</b> : Formes redox de la polyaniline avec ses états dopés.....	65
<b>Figure 1.20</b> : Principe de détection de l'ammoniac avec la polyaniline .....	66
<b>Figure 2.1</b> : Mécanisme réactionnel de l'ammoniac gazeux (NH <sub>3</sub> ) avec la PANI.....	76
<b>Figure 2.2</b> : Schéma représentatif de nanofibres de PANI dispersées dans la matrice polyuréthane (PU) .....	79
<b>Figure 2.3</b> : La structure moléculaire probable du composite PANI-EB/ PU.....	81
<b>Figure 2.4</b> : Conductivité électrique des matériaux PANI(CSA)/PU en fonction de la température.....	82
<b>Figure 2.5</b> : Images MEB des matériaux PANI(CSA)/PU.....	83
<b>Figure 2.6</b> : Evolution des supports, nature et forme des contacts, nombre de capteurs .....	85
<b>Figure 2.7</b> : A)- Capteur chimio-résistif d'ammoniac à base de PANI ; B)- Support de dépôt utilisé dans le cadre de cette étude .....	86
<b>Figure 2.8</b> : Evolution de la résistance initiale des capteurs (PANI <sub>50%</sub> /PU) .....	87
<b>Figure 2.9</b> : Démarche suivie pour la qualification des capteurs sous ammoniac gazeux .....	88
<b>Figure 2.10</b> : Réponse typique d'un capteur d'ammoniac .....	89

<b>Figure 2.11</b> : Réponse relative du capteur PANI <sub>75%</sub> /PU et évolution de la concentration en ammoniac dans la chambre d'exposition à une concentration de consigne de 100 ppb .....	90
<b>Figure 2.12</b> : Reconstruction de la courbe d'étalonnage du capteur PANI <sub>75%</sub> /PU par synchronisation des données de l'instrument de référence et celles du capteur .....	91
<b>Figure 2.13</b> : Temps de remplissage théorique et expérimental de la chambre d'exposition à 60 ppb d'ammoniac .....	92
<b>Figure 2.14</b> : Réponse relative de 3 capteurs PANI <sub>75%</sub> /PU (reproductibilité) pendant 4 cycles d'exposition (répétabilité) à 100 ppb d'ammoniac (5 minutes d'exposition) .....	93
<b>Figure 2.15</b> : Synoptique du banc de qualification métrologique des capteurs de gaz (cas de la qualification des capteurs sous ammoniac gazeux).....	94
<b>Figure 2.16</b> : Simulation numérique de l'écoulement du flux d'air dans la chambre d'exposition en fonction du nombre de points d'entrée .....	95
<b>Figure 2.17</b> : Synoptique du banc de perméation Owlstone OVG-4 .....	97
<b>Figure 2.18</b> : Montage en 2 fils pour la mesure de la résistance .....	98
<b>Figure 2.19</b> : Principe de fonctionnement de l'analyseur Picarro® basé sur la CRDS.....	99
<b>Figure 2.20</b> : Principe de mesure de la CRDS (vitesse de déclin de l'intensité de la lumière) .....	100
<b>Figure 2.21</b> : Spectre d'absorption d'ammoniac, CO <sub>2</sub> et vapeur d'eau dans le domaine infrarouge .....	101
<b>Figure 2.22</b> : Chromatogramme obtenu pour un étalon à 1,4 mg.L <sup>-1</sup> en NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> .....	102
<b>Figure 2.23</b> : Droite d'étalonnage de la chromatographie ionique (ions nitrate).....	103
<b>Figure 2.24</b> : Démarche suivie pour la qualification des capteurs sous nitrate d'ammonium particulaire.....	105
<b>Figure 2.25</b> : Banc expérimental de génération et décomposition des particules NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> en conditions contrôlées.....	106
<b>Figure 2.26</b> : Effet du débit de génération sur la capacité de séchage de la membrane Nafion .....	110
<b>Figure 2.27</b> : Concentration massique moyenne des particules en fonction de la concentration de la solution saline .....	111
<b>Figure 2.28</b> : Effet de la dilution sur la concentration massique des particules (moyenne de 3 répétitions).....	112
<b>Figure 2.29</b> : Distribution granulométrique en nombre de particules .....	113
<b>Figure 2.30</b> : Concentrations théoriques du NH <sub>3</sub> libéré en fonction de la concentration initiale du NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> à 50°C (cas d'une évaporation totale).....	117
<b>Figure 2.31</b> : Concentration massique des particules NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> après leur passage dans la chambre de décomposition à différentes températures (temps de résidence = 20 s) .....	118
<b>Figure 2.32</b> : Réponse idéale des capteurs sous nitrate d'ammonium particulaire.....	120
<b>Figure 3.1</b> : Réponse relative des capteurs PANI <sub>50%</sub> /PU à des concentrations en ammoniac comprises entre 5 ppb et 115 ppb dans les conditions normales.....	126
<b>Figure 3.2</b> : Courbes de calibration des capteurs PANI <sub>50%</sub> /PU et PANI <sub>75%</sub> /PU sur une gamme de concentrations en ammoniac comprises entre 20 ppb et 65 ppb (23 ± 1°C/ 50% ± 10%) .....	127
<b>Figure 3.3</b> : Image MEB des matériaux PANI <sub>50%</sub> /PU (A) et PANI <sub>75%</sub> /PU (B).....	128
<b>Figure 3.4</b> : Réponse du capteur PANI(CSA)/PU en fonction de la fraction massique de la PANI dopée .....	129
<b>Figure 3.5</b> : Méthode de détermination des limites de détection (L <sub>D</sub> ) et de quantification (L <sub>Q</sub> ) du capteur .....	129

<b>Figure 3.6 :</b> Droites d'étalonnage du capteur PANI <sub>75%</sub> /PU sous ammoniac dans les conditions normales (3 répétitions).....	130
<b>Figure 3.7 :</b> Sensibilité moyenne des capteurs PANI <sub>50%</sub> /PU et PANI <sub>75%</sub> /PU (moyenne de 4 répétitions) dans les conditions normales ( $23 \pm 1^\circ\text{C}$ / $50\% \pm 10\%$ HR).....	132
<b>Figure 3.8 :</b> Comparaison de la réponse relative des capteurs PANI <sub>50%</sub> /PU et PANI <sub>75%</sub> /PU à une concentration de consigne en ammoniac de 200 ppb à $23^\circ\text{C}$ et $35^\circ\text{C}$ .....	133
<b>Figure 3.9 :</b> Droites d'étalonnage des capteurs PANI <sub>50%</sub> /PU sur une gamme de concentrations en ammoniac comprises entre 40 ppb et 100 ppb à $23^\circ\text{C}$ et $50^\circ\text{C}$ .....	134
<b>Figure 3.10 :</b> Droite d'étalonnage des capteurs PANI <sub>50%</sub> /PU sur une gamme de concentration en ammoniac comprise entre 150 ppb et 350 ppb à $50^\circ\text{C}$ .....	135
<b>Figure 3.11 :</b> Effet de la température sur la sensibilité des capteurs PANI <sub>50%</sub> /PU et la variation de l'humidité relative.....	136
<b>Figure 3.12 :</b> Effet de l'humidité relative (20%-85%) à $23^\circ\text{C}$ sur la résistance initiale (sous air zéro) de deux capteurs PANI <sub>50%</sub> /PU et deux PANI <sub>75%</sub> /PU.....	138
<b>Figure 3.13 :</b> Effet de l'humidité relative (20% à 95%) à $23^\circ\text{C}$ sur la résistance initiale des capteurs PANI <sub>50%</sub> /PU et PANI <sub>75%</sub> /PU.....	139
<b>Figure 3.14 :</b> Réponse des capteurs PANI <sub>50%</sub> /PU et PANI <sub>75%</sub> /PU à l'ammoniac à 30% d'humidité ( $23 \pm 1^\circ\text{C}$ ).....	141
<b>Figure 3.15 :</b> Réponse relative des capteurs PANI <sub>50%</sub> /PU à une concentration de consigne en ammoniac de 100 ppb à différents taux d'humidité ( $23 \pm 1^\circ\text{C}$ ).....	142
<b>Figure 3.16 :</b> Droites d'étalonnage des capteurs PANI <sub>50%</sub> /PU à différents taux d'humidité ( $23 \pm 1^\circ\text{C}$ ).....	143
<b>Figure 3.17 :</b> Réponse de trois capteurs PANI <sub>50%</sub> /PU à une concentration de consigne en acide nitrique gazeux de 195 ppb ( $23 \pm 1^\circ\text{C}$ )/ 50% d'humidité).....	146
<b>Figure 3.18 :</b> Réponse des capteurs PANI <sub>50%</sub> /PU à 100 ppb, 150 ppb et 195 ppb d'acide nitrique gazeux à $50^\circ\text{C}$ .....	147
<b>Figure 3.19 :</b> Réponse du capteur PANI <sub>50%</sub> /PU à une concentration de consigne de 200 ppb d'ammoniac et d'acide nitrique gazeux à $50^\circ\text{C}$ .....	148
<b>Figure 4.1 :</b> Cycle d'exposition des capteurs aux particules de $\text{NH}_4\text{NO}_3$ en modes statique et dynamique ( $50^\circ\text{C}$ ).....	153
<b>Figure 4.2 :</b> Réponse du capteur PANI <sub>50%</sub> /PU à différentes concentrations en $\text{NH}_4\text{NO}_3$ (temps de résidence = 30 minutes, $50^\circ\text{C}$ ).....	154
<b>Figure 4.3 :</b> Droite d'étalonnage et sensibilité des capteurs PANI <sub>50%</sub> /PU sous $\text{NH}_4\text{NO}_3$ (temps de résidence = 30 minutes, $50^\circ\text{C}$ ).....	155
<b>Figure 4.4 :</b> Schéma représentatif des éventuels phénomènes physico-chimiques qui peuvent avoir lieu dans la chambre d'exposition en mode statique.....	156
<b>Figure 4.5 :</b> Evolution temporelle de la résistance électrique du capteur PANI <sub>50%</sub> /PU en présence de particules à $23 \pm 1^\circ\text{C}$ .....	158
<b>Figure 4.6 :</b> Evolution temporelle de la résistance électrique du capteur PANI <sub>50%</sub> /PU et de l'humidité relative en présence de particules à $23^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ .....	159
<b>Figure 4.7 :</b> Evolution temporelle de la résistance électrique du capteur PANI <sub>50%</sub> /PU en présence de particules à $50^\circ\text{C}$ .....	160
<b>Figure 4.8 :</b> Evolution temporelle de la résistance électrique du capteur PANI <sub>50%</sub> /PU et de l'humidité relative en présence de particules à $50^\circ\text{C}$ .....	161
<b>Figure 4.9 :</b> Réponse relative du capteur PANI <sub>50%</sub> /PU en présence de particules à $50^\circ\text{C}$ après correction de l'effet de l'humidité.....	162

<b>Figure 4.10</b> : Schéma représentatif de la décomposition des particules en mode dynamique à 50°C.....	163
<b>Figure 4.11</b> : (1)- Théorie de la percolation électrique dans les composites polymères/charges conductrices; (2)- Conductivité du matériau PANI/PU en fonction du ratio massique de la PANI .....	173
<b>Figure 4.12</b> : Banc de mesure de conductivité à effet Hall .....	175
<b>Figure 4.13</b> : Principe de l'effet Hall .....	175
<b>Figure 4.14</b> : Configurations conventionnelles pour la mesure de la résistivité par la méthode de Van der Pauw .....	176
<b>Figure 4.15</b> : Résistance électrique dans un fil conducteur de section circulaire .....	179
<b>Figure 4.16</b> : Résistance électrique des films minces (résistance de feuille) .....	180
<b>Figure 4.17</b> : Schéma du générateur de particules AGK 2000 (PALAS®) .....	182

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1-1</b> : Réglementations européenne [Directive 2008/50/CE] et française pour les PM <sub>2,5</sub> et PM <sub>10</sub> .....	25
<b>Tableau 1-2</b> : Concentrations moyennes de PM <sub>10</sub> et PM <sub>2,5</sub> dans différentes villes européennes selon l'étude de Salameh et al. ....	27
<b>Tableau 1-3</b> : Quelques propriétés du nitrate d'ammonium pur.....	30
<b>Tableau 1-4</b> : Liste non exhaustive de capteurs low-cost (<500 €) pour la mesure des particules .....	45
<b>Tableau 1-5</b> : Limite de détection de quelques capteurs d'ammoniac à base de semi-conducteurs d'oxydes métalliques .....	50
<b>Tableau 1-6</b> : Liste non exhaustive de capteurs électrochimiques d'ammoniac.....	51
<b>Tableau 1-7</b> : Récapitulatif des principaux capteurs de gaz, avantages et inconvénients d'après .....	54
<b>Tableau 1-8</b> : Conductivité, stabilité, et processabilité des polymères conducteurs.....	56
<b>Tableau 1-9</b> : Conductivité de la PANI dopée par différents acides.....	62
<b>Tableau 1-10</b> : Performances métrologiques de quelques capteurs d'ammoniac à base de PANI .....	70
<b>Tableau 2-1</b> : Nanocomposites à base de PANI pour la détection d'ammoniac gazeux (utilisés dans cette étude).....	81
<b>Tableau 3-1</b> : Liste des paramètres métrologiques évalués lors de la qualification des capteurs sous ammoniac .....	124
<b>Tableau 3-2</b> : Limites de détection (L <sub>D</sub> ) et de quantification (L <sub>Q</sub> ) des capteurs PANI <sub>50%</sub> /PU et PANI <sub>75%</sub> /PU .....	131
<b>Tableau 3-3</b> : Evaluation de la reproductibilité des capteurs (critères proposés par le LCSQA pour l'évaluation de l'aptitude des capteurs de la qualité de l'air).....	133
<b>Tableau 3-4</b> : Valeurs de l'humidité absolue calculées en fonction de la température et l'humidité relative.....	137
<b>Tableau 4-1</b> : Comparaison des concentrations théoriques et expérimentales en ammoniac produit par la décomposition thermique des particules à 50°C.....	157

## Liste des annexes

<b>Annexe 1</b> : Le phénomène de percolation .....	173
<b>Annexe 2</b> : Mesure de conductivité par la méthode de Van der Pauw .....	175
<b>Annexe 3</b> : Effet de la température sur la résistivité des métaux ‘‘comportement métallique’’ .....	178
<b>Annexe 4</b> : Notions fondamentales sur la résistance et la résistivité.....	179
<b>Annexe 5</b> : Spécifications de précision de tension continue, de résistance et de température des modules Agilent 34970A/34972A .....	181
<b>Annexe 6</b> : Générateur de particules par voie humide ‘‘AGK 2000 (PALAS®)’’ .....	182



## **Introduction générale**

Les particules atmosphériques  $PM_{10}$  et  $PM_{2,5}$  sont l'un des principaux indicateurs de la pollution atmosphérique. Elles interviennent régulièrement dans le calcul des indices de la qualité de l'air en raison de leur impact sanitaire et environnemental accru. Elles font également l'objet de réglementation européenne (Directive 2008/50/CE) ayant pour but de réduire les émissions des polluants atmosphériques nocifs. Les particules atmosphériques peuvent être à l'origine de nombreux enjeux environnementaux entre autres le changement climatique (bilan radiatif de la terre), la perturbation de la formation de nuages et la réduction de la biodiversité [1]–[3]. Ces particules provoquent également des effets néfastes sur la santé des individus, les plus courants sont les maladies respiratoires et cardiovasculaires [4], [5]. Le risque sanitaire s'aggrave lorsque les particules sont plus fines ( $PM_{2,5}$ ) car elles peuvent s'infiltrer profondément dans les voies respiratoires jusqu'aux alvéoles pulmonaires en acheminant d'autres polluants plus nocifs. Selon l'Institut de Mesure et d'Evaluation de la Santé (IHME) aux Etats-Unis, les maladies liées aux particules atmosphériques  $PM_{2,5}$  étaient responsables de 4,1 millions de décès dans le monde en 2016 en représentant le sixième plus grand facteur de décès prématurés au monde [6].

Les processus de formation et de transformation des  $PM_{10}$  et  $PM_{2,5}$  sont assez complexes et dépendent fortement des conditions météorologiques (température, humidité, vitesse de vent...). Elles se forment majoritairement à partir de réactions chimiques complexes entre des gaz précurseurs (particules secondaires) et évoluent grâce à des phénomènes de condensation et de coagulation [7], [8]. Ainsi, les particules atmosphériques présentent une grande variabilité spatiotemporelle de leur concentration massique et composition chimique (composés organiques, ions inorganiques, sels marins, métaux lourds, carbone suie...). En outre, ces particules se considèrent comme des traceurs majeurs de nombreuses activités naturelles et anthropiques (volcaniques, océaniques, agricoles, combustion des combustibles fossiles...)

En France, des épisodes de pollution d'ampleur nationale dus essentiellement aux particules atmosphériques  $PM_{10}$  surviennent chaque année [9]. Des fortes concentrations journalières qui frôlaient les  $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  ont été observées lors de l'épisode de pollution aux  $PM_{10}$  de l'hiver 2017 entraînant un dépassement de la valeur limite journalière ( $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) fixée par la directive européenne 2008/50/CE [10]. Ces fortes concentrations sont régulièrement observées entre mi-novembre et mi-avril et sont principalement liées à l'utilisation des combustibles fossiles pour le chauffage, au transport terrestre et aux activités industrielles et agricoles. Cette période est



également caractérisée par des conditions météorologiques favorables à l'accumulation et/ou à la transformation des polluants atmosphériques [11].

Les  $PM_{10}$  sont majoritairement formées de particules fines  $PM_{2,5}$  qui représentent en moyenne saisonnière jusqu'à 70% en masse des  $PM_{10}$  [12], [13]. Les  $PM_{2,5}$ , quant à elles, connaissent une forte présence de sels d'ammonium qui existent principalement sous forme de sulfate d'ammonium  $(NH_4)_2SO_4$  et de nitrate d'ammonium  $NH_4NO_3$  (jusqu'à 40% des  $PM_{2,5}$ ) [14], [15]. Ce dernier composé fait l'objet d'une attention particulière de la part de la communauté scientifique en raison de sa présence remarquable lors des épisodes de pollution particulaire.

Le nitrate d'ammonium est une espèce secondaire semi-volatile formée majoritairement suite à la neutralisation de l'acide nitrique gazeux ( $HNO_3$ ) par l'ammoniac ( $NH_3$ ). Par conséquent, la formation des particules de nitrate d'ammonium en air ambiant est favorisée dans les endroits caractérisés par des niveaux de concentrations élevés de ces précurseurs gazeux [16]. Il est bien connu que l'ammoniac est essentiellement émis par les activités agricoles (épandage des engrais azoté, élevage...) en représentant jusqu'à 94% des émissions en France en 2018 [17]. Une contribution remarquable du trafic routier aux émissions d'ammoniac est également constatée dans les zones urbaines à cause des véhicules équipés de nouvelles générations de pots catalytiques [18]. Quant à l'acide nitrique gazeux, il est formé principalement par l'oxydation du  $NO_2$  par les radicaux OH pendant la journée ou par l'hydrolyse du  $N_2O_5$  pendant la nuit [19]. En France, le transport routier arrive en tête de liste des principaux secteurs émetteurs des oxydes d'azote ( $NO_x$ ) avec une contribution qui dépassait 60% des émissions totales en 2017 [20]. D'autre part, l'équilibre entre la phase gazeuse et la phase particulaire dépend fortement de la température. En raison de leur nature semi-volatile, les particules de nitrate d'ammonium peuvent s'évaporer à des températures proches de l'ambiante pour établir à nouveau l'équilibre entre la phase particulaire et la phase gazeuse [21]. L'hygrométrie de l'air joue également un rôle important dans la formation de ces particules en raison de leur forte hygroscopicité [22]. En combinant toutes ces conditions, la formation de nitrate d'ammonium particulaire devient presque évidente durant la période fin d'hiver-début du printemps, d'une part, en raison de la forte émission des composés gazeux azotés et d'autre part, en raison des conditions anticycloniques favorisant la condensation du nitrate d'ammonium en phase particulaire.

Les  $PM_{10}$  et  $PM_{2,5}$  font l'objet d'une surveillance accrue ces dernières années menée par les AASQA et le LCSQA notamment au travers de programmes nationaux comme MERA (Mesure et Evaluation en zone Rurale de la pollution Atmosphérique longue distance) ou CARA (CARactérisation chimique des Aérosols) qui mesure la composition chimique des particules lors des épisodes de pollution. Ces campagnes de mesure déploient plusieurs instruments

complexes pour l'analyse de la composition chimique des particules (ACSM, AMS, aethalomètre...) et leur concentration massique (TEOM) à des temps relativement courts par rapport aux méthodes d'échantillonnage classiques sur filtres et leurs analyses en différé. Néanmoins, le déploiement de tels instruments à des échelles spatiales fines coûte extrêmement cher (plusieurs dizaines de milliers d'euros par instrument). Par conséquent, ces campagnes de mesure sont uniquement menées sur des zones géographiques bien choisies ce qui ne permet pas de bien comprendre les mécanismes de la formation et de la transformation des particules à grande échelle. Ces mesures à des échelles spatiotemporelles larges ne permettent pas non plus de bien comprendre l'impact des particules sur la santé humaine qui requiert des mesures à des échelles fines.

Ainsi, le déploiement par les réseaux de surveillance de capteurs de particules à bas coût et autonomes pour la mesure en continu et à des échelles spatio-temporelles fines pourrait apporter des informations complémentaires sur les sources de ces particules et leurs variabilités à la fois dans l'espace et le temps. Le besoin de ce type d'outils a abouti à des capteurs optiques pour la mesure de la concentration massique des particules et leur distribution granulométrique [23], [24]. En revanche, ces capteurs optiques ne distinguent en aucun cas les particules de nitrate d'ammonium. En outre, les incertitudes sur la mesure de la concentration massique pourraient être importantes car le calcul de la masse se fait par conversion des données de comptage sur la base d'une particule idéale. Or, ce n'est pas le cas en réalité.

L'exploitation de la décomposition thermique des particules de nitrate d'ammonium en ammoniac gazeux à des températures proches de l'ambiante offre un fort potentiel pour développer un capteur à bas coût ayant la capacité d'identifier et quantifier ces particules dans l'air ambiant. Cette technique exige, par conséquent, que le capteur soit très sensible à l'ammoniac gazeux ( $[\text{NH}_3] \leq 100$  ppb) et qu'il puisse distinguer l'ammoniac produit de l'évaporation des particules de celui déjà présent dans l'air. L'une des méthodes potentielles qui connaît un grand succès dans le développement des capteurs d'ammoniac gazeux consiste à quantifier la variation de la conductivité électrique d'un matériau polymère conducteur, en particulier la polyaniline (PANI), suite à des interactions gaz-matériau [25]. La PANI suscite de plus en plus l'intérêt de la communauté scientifique en raison de son faible coût, sa synthèse relativement facile, sa stabilité environnementale, ainsi que ses propriétés électriques aisément modifiables grâce à des phénomènes de dopage acido-basiques [26]. L'association de la polyaniline avec d'autres composés à l'exemple de matrices polymères, des nanotubes de carbone ou encore des oxydes métalliques peut aboutir à des matériaux nanocomposites dotés d'une large surface spécifique facilitant l'adsorption du gaz cible ce qui se traduit par une

amélioration de la sensibilité du capteur. Il est également possible d'améliorer d'autres paramètres du capteur grâce à cette association notamment la sélectivité, les temps de réponse et de recouvrement, etc. [27], [28]. Dans les travaux de recherches menés antérieurement au laboratoire capteurs du CERI EE à l'IMT Lille Douai, des surfaces sensibles constituées de matériaux nanocomposites à base de PANI dopée par l'acide camphorsulfonique (CSA) et une matrice en polyuréthane (PU) ont abouti à des résultats prometteurs avec une limite de détection de quelques ppb d'ammoniac (20 ppb) [29]. Ces résultats ont servi de base pour les travaux menés dans cette thèse.

Ainsi, l'objectif de cette thèse est de développer des capteurs électroniques à bas coût, autonomes et à lecture directe de nitrate d'ammonium particulaire. Les capteurs disposeront de deux surfaces sensibles à l'ammoniac à base de PANI(CSA)/PU dont l'une des surfaces sensibles est thermorégulée afin de réaliser la décomposition thermique des particules en ammoniac gazeux. L'ammoniac produit sera, ainsi, identifié et quantifié par la surface sensible chauffée, tandis que la surface sensible non chauffée permettra de mesurer la concentration en ammoniac présent dans l'air. L'écart entre les deux concentrations en ammoniac mesurées par les deux surfaces sensibles sera corrélé à la concentration massique des particules de nitrate d'ammonium. Par le biais de cette méthode, les capteurs seront capables de mesurer simultanément et sélectivement le nitrate d'ammonium particulaire et l'ammoniac gazeux.

Les verrous scientifiques et technologiques à lever pour la réalisation des capteurs sont nombreux. D'une part, des verrous liés à la détection d'ammoniac gazeux avec la PANI en particulier la détection de faibles teneurs (de l'ordre de ppb), les écarts de reproductibilité, la dérive, l'impact de la température de décomposition des particules sur la sensibilité des capteurs, et le dégagement de l'acide nitrique gazeux lors de la décomposition des particules qui pourrait entrer en compétition avec l'ammoniac pour influencer la réponse des capteurs aux particules. D'autre part, des verrous liés au développement du système de chauffage pour réaliser la décomposition des particules dans les conditions optimales notamment la température et le temps de résidence. Ces paramètres seront fixés sur la base des données théoriques en fonction de la taille des particules, l'humidité relative, la concentration de la phase gazeuse, etc.

Afin de répondre au mieux à ces nombreux verrous, le travail a été réparti en deux tâches majeures. D'abord, la validation des performances des capteurs en présence d'ammoniac à des concentrations correspondant à l'usage ciblé ( $[\text{NH}_3] \leq 100$  ppb). Cette caractérisation se fait aussi bien dans les conditions normales de température et d'humidité que dans les conditions de température favorables à la décomposition des particules ( $T^\circ > 30^\circ\text{C}$ ). L'interférence de

l'acide nitrique gazeux sera également étudiée afin d'évaluer le potentiel des capteurs à détecter les particules. La deuxième tâche consiste à caractériser les capteurs sous nitrate d'ammonium particulaire à l'aide d'un banc de génération et de décomposition thermique des particules. Une fois le principe de fonctionnement validé, les capteurs bi-surfaciques seront équipés d'un système de thermorégulation autonome et moins énergivore. Ainsi, les capteurs pourront être caractérisés en présence simultanée de nitrate d'ammonium particulaire et d'ammoniac.

Au regard de l'intérêt des capteurs à développer et leur principe de fonctionnement, il était judicieux que le présent manuscrit soit articulé autour de quatre chapitres comme suit :

- D'abord, un 1<sup>er</sup> chapitre sous forme d'une recherche bibliographique qui s'intéresse à la pollution atmosphérique particulaire, en particulier, le nitrate d'ammonium notamment sa formation et ses propriétés thermodynamiques. Elle contient aussi une synthèse sur les méthodes de mesure des particules atmosphériques avec leurs avantages et limites afin de démontrer l'intérêt des capteurs de particules et de gaz dans la mesure de la qualité de l'air. Cette partie met également l'accent sur le grand potentiel des polymères conducteurs dans le développement de capteurs de gaz, en particulier les capteurs d'ammoniac à base de la polyaniline et ses nanocomposites. Enfin, la dernière partie du chapitre rappelle l'objectif de la thèse et la stratégie de recherche adoptée pour développer des capteurs de nitrate d'ammonium à base de surfaces sensibles conductrices ;
- Un 2<sup>ème</sup> chapitre qui décrit en détails la méthode de synthèse des surfaces sensibles PANI(CSA)/PU pour la détection d'ammoniac ainsi que la réalisation physique des capteurs. Il explique également l'impact de différents facteurs à savoir la température, la taille de particules, l'humidité relative et le temps de résidence sur la cinétique et le taux d'évaporation des particules de nitrate d'ammonium. On y présente ensuite les bancs expérimentaux et les protocoles suivis pour la qualification métrologique des capteurs sous ammoniac, acide nitrique gazeux et nitrate d'ammonium particulaire.
- Un 3<sup>ème</sup> chapitre qui rassemble les principaux résultats obtenus et les interprétations associées lors de la qualification métrologique des capteurs en présence d'ammoniac et de l'acide nitrique gazeux. Nous y concluons sur la capacité des capteurs à mesurer des faibles teneurs en ammoniac ( $\leq 100$  ppb) et l'éventuelle interférence de l'acide nitrique gazeux ;
- Un 4<sup>ème</sup> chapitre qui récapitule les résultats propres à la qualification métrologique des capteurs en présence de particules de nitrate d'ammonium. Nous y concluons sur le

potentiel des capteurs à détecter et à quantifier les particules de nitrate d'ammonium selon la méthode proposée.

Enfin, le manuscrit est clos par une conclusion générale sur les résultats obtenus ainsi que les perspectives suggérées pour les travaux à venir afin d'améliorer davantage les performances des capteurs.



## **Chapitre 1 : Etat de l'art, contexte et sujet de thèse**

La caractérisation des particules atmosphériques selon leur nature chimique, leur concentration massique, et leur distribution granulométrique repose sur des techniques de mesure indirecte par une analyse en différé et directe à l'aide d'analyseur automatique. Néanmoins, des capteurs de particules miniaturisés connaissent un grand essor ces dernières années et font l'objet de nombreux projets pour démontrer leur capacité à fournir des connaissances plus fines de la variabilité spatiale des concentrations en particules. Dans ce contexte, s'inscrit ce projet qui consiste à développer un capteur pour la mesure de la concentration des particules de nitrate d'ammonium par le biais d'ammoniac gazeux issu de leur décomposition thermique. Le capteur dispose de surfaces sensibles à l'ammoniac gazeux à base de la polyaniline. Ces polymères conducteurs sont largement utilisés dans le développement des capteurs de gaz pour les raisons évoquées dans la suite du chapitre.

Ainsi, le présent chapitre est consacré à une synthèse bibliographique qui s'articule autour de cinq points essentiels :

Le premier, s'intéresse à la pollution atmosphérique particulaire en rappelant l'origine des particules, leurs enjeux sanitaires et environnementaux ainsi que la variabilité spatio-temporelle de leur composition chimique et concentration massique. Le deuxième, met l'accent sur la contribution du nitrate d'ammonium particulaire dans les particules fines et rappelle ses propriétés physico-chimiques et thermodynamiques. Il démontre également l'intérêt de développer des capteurs pour la mesure des particules en présentant les techniques actuelles de mesure avec leurs avantages et limites. Le troisième, est consacré à une synthèse sur les capteurs de particules et de gaz notamment les capteurs d'ammoniac en tant que produit de la décomposition thermique du nitrate d'ammonium particulaire. Le quatrième, étudie le potentiel des polymères conducteurs pour le développement de capteurs de gaz en particulier des capteurs d'ammoniac à base de la polyaniline. Le cinquième, rappelle les objectifs de la thèse et explique la stratégie de recherche adoptée.

## 1. La pollution atmosphérique particulaire

Les particules atmosphériques, connues également sous le nom "aérosols" sont définies comme des substances solides ou liquides en suspension dans l'air à l'exception des gouttelettes formées par des cristaux nuageux, de la neige, des brouillards et des pluies, que l'on désigne par le vocable d'hydrométéores [30]. Les particules sont diverses en termes de taille, d'origine et de composition chimique. En effet, leur durée de vie dans la troposphère est variable (de quelques minutes à quelques jours) selon leurs caractéristiques, principalement la taille de leur diamètre et les conditions météorologiques qui contrôlent les processus de formation, d'accumulation et d'élimination de particules [31].

### 1.1. Formation et évolution des particules

Les particules atmosphériques sont constituées, d'une part de particules primaires, rejetées directement par des sources naturelles (volcanisme, embruns et aérosols marins, érosion éolienne, combustion naturelle de biomasse et feux de forêts, etc.) ou anthropiques (combustions, agriculture, etc.), et d'autre part de particules secondaires formées par le biais de réactions chimiques complexes à partir de précurseurs gazeux tels que les oxydes de soufre ( $\text{SO}_x$ ) et d'azote ( $\text{NO}_x$ ), l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ), et les composés organiques volatils (COV) présents dans l'air. Cette conversion gaz-particules (nucléation) conduit à la formation de premières particules ultrafines. En se déplaçant sous l'influence de la dynamique atmosphérique, ces particules entrent en collision à travers des turbulences et des mouvements browniens. Ces processus les mélangent avec d'autres particules et composés gazeux entraînant des phénomènes de condensation et de coagulation. Au cours de cette étape les particules grossissent et leur diamètre passe de quelques nanomètres à quelques micromètres ( $0,1-1 \mu\text{m}$ ) (**Figure 1.1**) [7], [8], [32], [33]. Globalement, on distingue trois classes de taille de particules atmosphériques selon leur diamètre aérodynamique :

- $\text{PM}_{10}$  (Particulate Matter en anglais) : particules d'un diamètre aérodynamique  $\leq 10 \mu\text{m}$ , elles sont généralement issues d'un processus mécanique. Ces particules ont une durée de vie courte en raison de leur grande vitesse de sédimentation ;
- $\text{PM}_{2,5}$  : particules d'un diamètre aérodynamique  $\leq 2,5 \mu\text{m}$ , elles proviennent de la coagulation des particules ultrafines ;
- Particules ultrafines : particules d'un diamètre aérodynamique inférieur à  $0,1 \mu\text{m}$ , résultant de la condensation des gaz précurseurs (étape de nucléation). Ces particules ont également une durée de vie courte (coagulation et condensation).



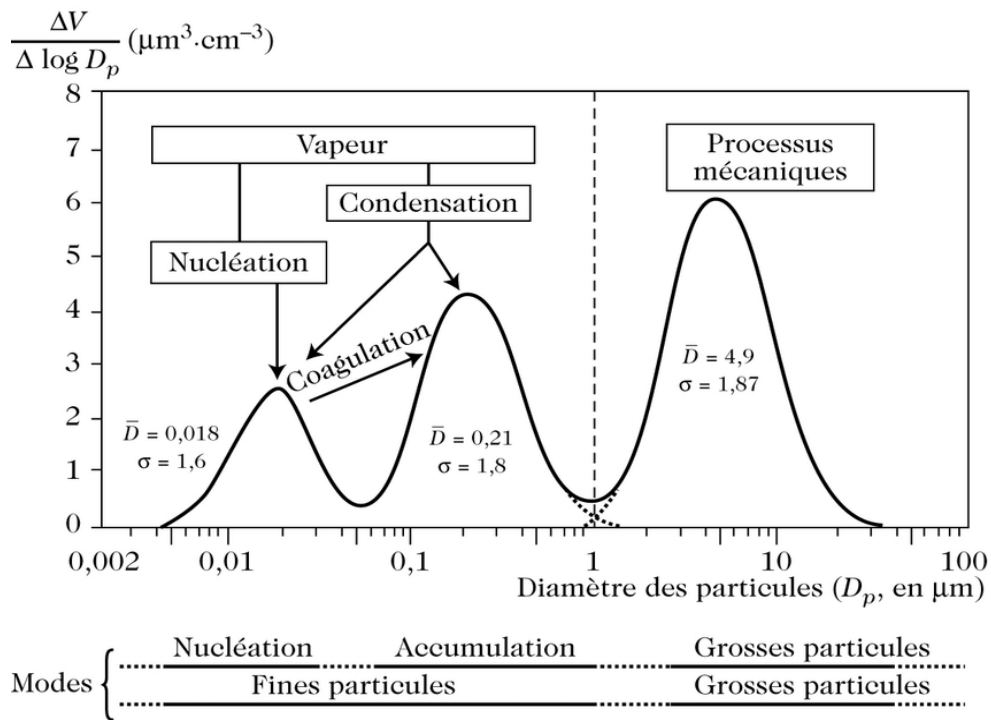


Figure 1.1 : Modes de formation des particules atmosphériques [34]

## 1.2. Enjeux environnementaux et sanitaires

Les particules atmosphériques sont largement impliquées dans le changement climatique, la formation des nuages, la réduction de la visibilité et la baisse de la biodiversité. Elles peuvent diffuser et absorber le rayonnement thermique émis par la surface de la terre et le rayonnement solaire, entraînant une modification du bilan radiatif. Cet effet direct, dépend des propriétés physiques et chimiques des particules, telles que leur taille, leur hygroscopicité et indice de réfraction. Par exemple, des particules de sulfate peuvent refroidir l'atmosphère en dispersant le rayonnement solaire dans l'espace à l'opposé des particules de carbone noir qui absorbent efficacement le rayonnement solaire. Les particules atmosphériques peuvent également jouer des rôles de noyaux de condensation (CCN) et de glace de nuages. Plus les noyaux de condensation sont nombreux plus les gouttes et les cristaux de nuages sont nombreux et petits conduisant à une dispersion plus forte du rayonnement solaire (effet indirect). En outre, l'absorption du rayonnement solaire et thermique par les particules peut chauffer l'air ambiant et affecter ensuite la génération de nuages en raison du changement de la stabilité atmosphérique et la pression de vapeur d'eau saturante [1], [3], [35]. Par ailleurs, les retombées atmosphériques sèches ou humides des particules apportent aux écosystèmes des composés acides, des métaux lourds, voire un excès de composés azotés et de poussières qui peuvent participer à la prolifération des microorganismes ou contaminer des sols et des eaux. Par conséquent, une baisse de la biodiversité est souvent observée dans les zones polluées [36].

D'autre part, l'exposition à des concentrations de particules élevées peut entraîner d'importants effets sur la santé humaine. Elles pourraient être associées à un risque accru de maladies pulmonaires et cardiovasculaires. La toxicité des particules atmosphériques est liée à leur composition chimique (polluants métalliques, organiques...) et à leur taille (fines, ultrafines). Les particules les plus fines pénètrent profondément dans le système respiratoire en transportant d'autres substances toxiques jusqu'à atteindre les alvéoles pulmonaires, puis elles déclenchent une réaction inflammatoire locale. Les particules les plus fines pourraient également passer dans la circulation sanguine et atteindre le système cardiovasculaire [4], [37]. Des études épidémiologiques ont également montré une corrélation entre les niveaux de concentration en particules atmosphériques et l'augmentation du risque de cancer pulmonaire [5], [38] ou du taux de mortalité par une maladie cardio-vasculaire [39].

### 1.3. Réglementation

Au niveau européen, la Directive 2008/50/CE du 21 mai 2008 concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe est l'une des directives principales adoptées en vue de réduire les émissions des polluants atmosphériques majeurs y compris les particules fines  $PM_{10}$  et  $PM_{2,5}$ . En effet, elle fixe des valeurs limites, et des seuils d'alerte pour chaque polluant. Le **Tableau 1-1** regroupe les valeurs limites à ne pas dépasser pour les particules  $PM_{10}$  et  $PM_{2,5}$ . En revanche, cette directive ne fixe aucune norme pour les particules ultrafines  $PM_{0,1}$ . En France, d'autres critères nationaux de qualité de l'air sont définis dans le Code de l'Environnement (articles R221-1 à R221-3) qui fixe également des seuils d'alerte et des objectifs de qualité pour les particules fines  $PM_{10}$  et  $PM_{2,5}$  (**Tableau 1-1**).

**Tableau 1-1 : Réglementations européenne [Directive 2008/50/CE] et française pour les  $PM_{2,5}$  et  $PM_{10}$**

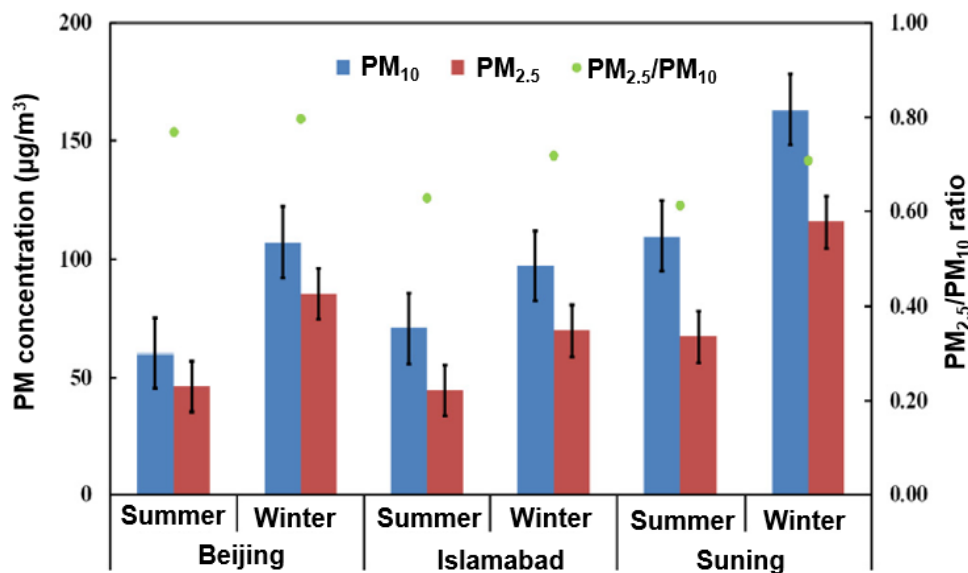
	Valeur limite	Valeur cible	Objectif de qualité	Seuil d'alerte
<b>Particules fines <math>PM_{10}</math></b>	<u>Journalière</u> : $50 \mu\text{g.m}^{-3}$ (à ne pas dépasser plus de 35 fois par an)	-	<u>Annuelle</u> : $30 \mu\text{g.m}^{-3}$	<u>Journalière</u> : $80 \mu\text{g.m}^{-3}$
	<u>Annuelle</u> : $40 \mu\text{g.m}^{-3}$			
<b>Particules fines <math>PM_{2,5}</math></b>	<u>Annuelle</u> : $25 \mu\text{g.m}^{-3}$	<u>Annuelle</u> : $20 \mu\text{g.m}^{-3}$	<u>Annuelle</u> : $10 \mu\text{g.m}^{-3}$	-

#### 1.4. Variabilités spatiales et saisonnières des PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub>

Les niveaux de concentration en particules atmosphériques ainsi que leur composition chimique peuvent varier en fonction de la saison et de l'espace en raison de la multiplicité des sources de particules (zone urbaine, rurale, désertique, océanique...) et le changement des conditions météorologiques qui contrôlent les réactions physico-chimiques à leur origine. La variabilité spatiale et saisonnière des PM<sub>10</sub> et PM<sub>2,5</sub> est discutée ci-dessous.

- **Variabilité de la concentration massique**

Généralement, les concentrations massiques des PM<sub>10</sub> et PM<sub>2,5</sub> sont plus élevées dans les zones urbaines notamment à proximité du trafic routier [40] avec une forte contribution des particules fines PM<sub>2,5</sub> dont le ratio PM<sub>2,5</sub>/PM<sub>10</sub> peut atteindre jusqu'à 80% (**Figure 1.2**) [12], [13], [41], [42]. Les concentrations des PM<sub>10</sub> et PM<sub>2,5</sub> atteignent souvent leur maximum pendant le printemps et l'hiver car cette période de l'année est caractérisée par une forte utilisation du bois et des combustibles fossiles pour le chauffage et le transport routier qui sont des sources majeures de particules primaires et de nombreux gaz précurseurs de particules secondaires fines (ratio PM<sub>2,5</sub>/PM<sub>10</sub> plus élevé). Cette période est également propice à l'épandage des engrais azotés et des activités agricoles. Les conditions anticycloniques qui caractérisent cette période favorisent aussi l'accumulation et/ou à la transformation des particules [42], [43].



**Figure 1.2 : Concentrations des PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub> et ratio PM<sub>2,5</sub>/PM<sub>10</sub> à Pékin, Islamabad, et Suning en été 2016 et hiver 2017 [42]**

En Europe, les concentrations massiques des PM<sub>2,5</sub> peuvent varier entre 10 µg.m<sup>-3</sup> et 50 µg.m<sup>-3</sup> en hiver et de 10 µg.m<sup>-3</sup> à 25 µg.m<sup>-3</sup> en été [14], [44], [45]. Globalement, les moyennes annuelles fixées par la directive 2008/50/CE pour les PM<sub>10</sub> et PM<sub>2,5</sub> sont respectées mais restent

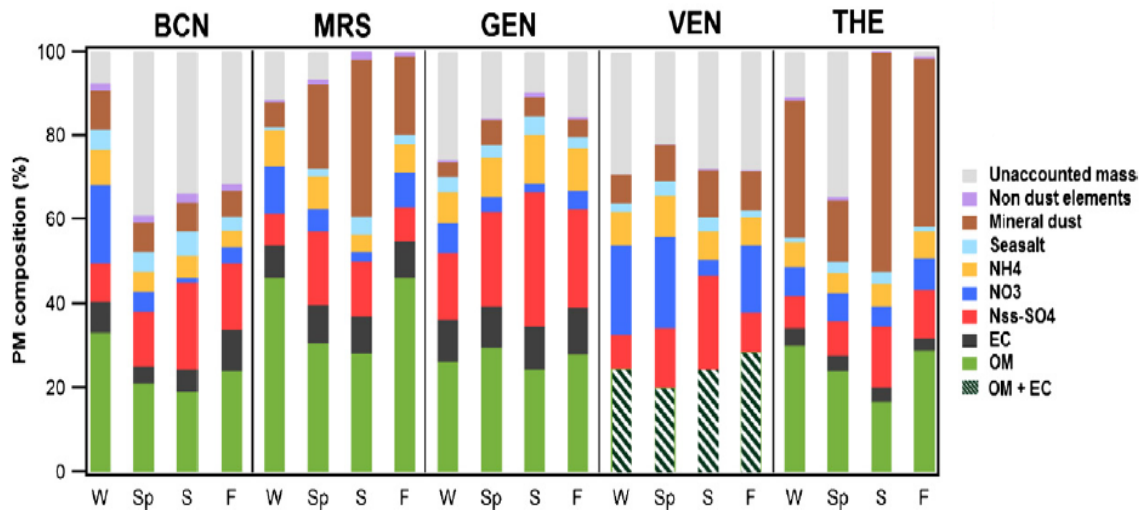
supérieures à la valeur fixée par l'OMS pour les  $PM_{2,5}$  qui est de  $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (**Tableau 1-2**). Des dépassements de la valeur limite journalière pour les  $PM_{10}$  sont aussi observés dans certaines villes où la concentration excède  $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (jusqu'à  $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) plus de 35 fois par an [45]. En revanche, les concentrations des  $PM_{2,5}$  en Inde et en Asie de l'Est sont plus élevées que celles en Europe. Selon une étude menée par Sharma et al. [46] à Delhi, en Inde, de janvier 2013 à mai 2014, la concentration massique moyenne de  $PM_{2,5}$  a été estimée à  $196 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  pendant la période d'hiver (janvier et décembre) et à  $84 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  pendant la période d'été. Dans une autre étude réalisée par Tao et al. [47] à Chengdu, en Chine, entre 2009 et 2010, la concentration moyenne saisonnière la plus élevée de  $PM_{2,5}$  a été observée en hiver ( $225,5 \pm 73,2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) et la plus faible en été ( $113,5 \pm 39,3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

**Tableau 1-2 : Concentrations moyennes de  $PM_{10}$  et  $PM_{2,5}$  dans différentes villes européennes selon l'étude de Salameh et al. [45]**

Ville	Période d'échantillonnage	$PM_{10}$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$PM_{2,5}$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )
Barcelone	2011-2012	27	19
Marseille	2011-2012	31	17
Gênes	2011	23	14
Venise	2011-2012	36	30
Thessalonique	2011-2012	46	37

- **Variabilité de la composition chimique**

La composition chimique des particules présente une grande variabilité spatiale et temporelle. On y trouve principalement des sels de nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ), ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ), sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), chlorure ( $\text{Cl}^-$ ), des composés carbonés organiques (HAP, composés organiques condensables), des éléments traces tels que les métaux lourds (Fe, Cu, Si, Te...), ou encore du carbone suie (ou black carbon en anglais). La **Figure 1.3** montre un exemple de la variabilité spatiale et saisonnière de la composition chimique des  $PM_{2,5}$  collectées dans cinq villes européennes (Barcelone, Marseille, Venise, Gênes, Thessalonique) entre 2011 et 2012 [45].



**Figure 1.3 : Espèces chimiques présentes dans les  $PM_{2,5}$  et leurs contributions (5 villes européennes : Barcelone, Marseille, Gênes, Venise, Thessalonique) entre 2011-2012 [45]**

L'étude de la composition chimique des particules permet de fournir des renseignements sur leur origine et leur processus d'évolution. Généralement les particules d'origine naturelle sont constituées d'espèces minérales, des éléments traces (métaux lourds) et des sels marins. Toutefois, les particules anthropiques (sites urbains et ruraux) sont caractérisées par la présence d'une fraction carbonée (40% à 80% des  $PM_{2,5}$ ), exprimée par le carbone organique "OC" et le carbone élémentaire "EC", et des ions inorganiques tels que le nitrate, le sulfate et l'ammonium (20% à 40% des  $PM_{2,5}$ ) [14], [15], [48]–[50]. La contribution de ces espèces est très variable en fonction de la saison. En effet, la forte présence des particules organiques en hiver pourrait être associée à l'utilisation des produits de combustion (source majeure de carbone élémentaire "EC" issu de la combustion incomplète) et à l'oxydation des composés organiques volatils qui sont des gaz précurseurs des particules organiques secondaires (exprimées par le carbone organique "OC") [42], [51]. En outre, les concentrations saisonnières des ions sulfates sont plus élevées en été et en hiver dues à l'utilisation des combustibles fossiles et du charbon entraînant une augmentation des émissions de dioxyde de soufre  $SO_2$  qui s'oxyde en acide sulfurique  $H_2SO_4$  par les radicaux libres OH. Le taux de conversion du  $SO_2$  en particules est plus élevé en été car l'humidité et la température sont relativement élevées (oxydation photochimique et condensation) [52]. Quant aux ions nitrates, les concentrations maximales sont atteintes en hiver en raison de la forte émission de dioxyde d'azote  $NO_2$  qui s'oxyde en acide nitrique  $HNO_3$  [12], [53]. En revanche, les ions ammonium proviennent de l'association d'ammoniac gazeux  $NH_3$  avec les gaz acides. Il est donc possible que leur concentration soit élevée près des zones agricoles et pendant la période d'épandage des engrais azotés [54]. Ces trois ions inorganiques secondaires existent principalement sous

deux formes particulières : sulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  et nitrate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . La formation de ces particules est influencée par de nombreux facteurs, tels que les concentrations de précurseurs gazeux, les niveaux d'oxydants atmosphériques, les caractéristiques des particules préexistantes, et les conditions météorologiques (température et humidité relative) variables au cours de l'année [55]. En effet, plusieurs études ont été menées afin de déterminer dans quelles conditions ces particules peuvent-elles être formées notamment le nitrate d'ammonium particulaire en raison de son instabilité thermique dans les conditions atmosphériques normales et ses propriétés physico-chimiques (hygroscopicité, pression de vapeur, acidité du  $\text{NO}_3^-$  ...) [16], [56], [57]. Ces conditions et propriétés de nitrate d'ammonium particulaire sont détaillées dans les prochains paragraphes.

## **2. Nitrate d'ammonium particulaire**

Le nitrate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) est l'un des composés d'ammonium les plus commercialisés grâce à son application étendue dans le domaine des engrais azotés en apportant des éléments nutritifs aux plantes (nitrates). Il intervient donc dans le cycle d'azote (dénitrification des ions nitrate  $\text{NO}_3^-$ ) et d'ammoniac gazeux (évaporation de l'ammonium dans les sols où le pH est élevé). Le procédé industriel fréquemment utilisé pour synthétiser ce composé est la neutralisation de l'acide nitrique aqueux par l'ammoniac liquide. Le nitrate d'ammonium est également utilisé dans la production des explosifs. Son explosion peut avoir lieu à des températures supérieures à  $290^\circ\text{C}$  en présence de certaines impuretés oxydantes ou catalyseurs (acides inorganiques, hydrocarbures...). Environ 84% du nitrate d'ammonium est consommé en engrais et 16% dans la production des explosifs [58], [59].

### **2.1. Propriétés physiques et chimiques**

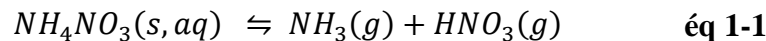
Le nitrate d'ammonium pur est un solide cristallin blanc et inodore ( $M=80 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $d=1,725 \text{ g.cm}^{-3}$ ). Il est très soluble dans l'eau et assez hygroscopique mais sans former des hydrates [22], [60]. Il est également soluble dans l'alcool, l'acide acétique et l'acide nitrique. Le nitrate d'ammonium pur existe sous différentes formes cristallines en fonction de la température : cubique ( $125^\circ\text{C}$  à  $170^\circ\text{C}$ ), tétragonale ( $84^\circ\text{C}$  à  $125^\circ\text{C}$ ) et orthorhombique ( $-16^\circ\text{C}$  à  $32^\circ\text{C}$  ;  $32^\circ\text{C}$  à  $84^\circ\text{C}$ ) [61]. Sa pression de vapeur est plus élevée que celle d'autres sels d'ammonium à l'exemple du sulfate d'ammonium. Son point d'ébullition est d'environ  $210^\circ\text{C}$  à 11 mmHg et il fond à  $169,6^\circ\text{C}$ . Chimiquement, le nitrate d'ammonium est un oxydant fort [62]. D'autres données et propriétés de nitrate d'ammonium sont récapitulées dans le **Tableau 1-3**.

**Tableau 1-3 : Quelques propriétés du nitrate d'ammonium pur [63]**

Propriété	Valeur
Volume spécifique	0,580 cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>
Solubilité dans l'eau à 20°C	66 g/ 100 g
Teneur en oxygène	60%
Température de flamme	1500°C
Pression de vapeur à 205°C	7,4 mm Hg
Enthalpie de combustion	346 cal.g <sup>-1</sup>
Enthalpie de formation	1098 cal.g <sup>-1</sup>

## 2.2. Formation de nitrate d'ammonium particulaire dans l'atmosphère

Plusieurs études ont montré la contribution considérable des ions nitrates, sulfates et ammonium dans les PM<sub>2,5</sub> (~40%) et leur existence sous plusieurs formes particulières : (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, NaNO<sub>3</sub> (près des zones côtières) [14], [15], [56]. Néanmoins, la formation de particules de nitrate d'ammonium NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> peut avoir lieu dans les zones caractérisées par une forte concentration d'ammoniac NH<sub>3</sub> et d'acide nitrique gazeux HNO<sub>3</sub> [64], [65]. Le processus est décrit à température ≤170°C par la réaction réversible suivante [66] :



Ce processus est considéré comme le principal mécanisme de formation de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. L'acide nitrique gazeux HNO<sub>3</sub> est souvent formé par oxydation du NO<sub>2</sub> par le radical OH pendant la journée ou par hydrolyse de N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (NO<sub>2</sub>+ O<sub>3</sub>) pendant la nuit [19]. La France a enregistré en 2017 une contribution supérieure à 5% pour chaque secteur émetteur du NO<sub>x</sub>, mais le secteur du transport routier en est la première source (63% des émissions totales) [20]. D'autre part, la principale source d'ammoniac est l'agriculture, elle représenterait jusqu'à 95% des émissions en France [17].

L'équilibre de la réaction dépend fortement de la température. En effet, les particules de nitrate d'ammonium sont thermodynamiquement instables. Elles peuvent se décomposer dans les conditions atmosphériques normales (température ≥20°C) en donnant à nouveau les deux gaz précurseurs NH<sub>3</sub> et HNO<sub>3</sub> (particules semi-volatiles). Cependant à des faibles températures (<15°C) le nitrate d'ammonium garde sa forme particulaire [66]–[69]. Par conséquent, les niveaux de concentration en nitrate d'ammonium particulaire sont relativement élevés en hiver et au printemps [70]. La formation de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> est également favorisée quand l'humidité relative est élevée à condition de ne pas dépasser l'humidité de déliquescence (DRH) car, à des

taux d'humidité supérieurs, le nitrate d'ammonium se trouve sous sa forme dissociée en ions  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{NO}_3^-$  [71]. L'humidité de déliquescence est fonction de la température, elle est estimée à 62 % à 25°C (éq 1-2) [66].

$$\ln(DRH) = \frac{723,7}{T} + 1,6954 \quad \text{éq 1-2}$$

Avec T : Température en Kelvin

La formation du nitrate d'ammonium particulaire peut être ralentie par la formation d'autres sels d'ammonium thermodynamiquement plus stables, principalement des sulfates d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , bisulfates d'ammonium  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  ou nitrate de sodium  $\text{NaNO}_3$ . En effet, l'affinité de l'acide sulfurique pour l'ammoniac est beaucoup plus élevée que celle de l'acide nitrique gazeux. Par conséquent, l'ammoniac disponible commence d'abord à neutraliser l'acide sulfurique pour former le sulfate d'ammonium. L'excès d'ammoniac peut ensuite réagir avec l'acide nitrique pour former le nitrate d'ammonium [72]. Pour déterminer l'acidité des particules et les formes particulières possibles le rapport cations/anions (en  $\mu\text{eq.m}^{-3}$ ) est souvent évalué (éq 1-3) [73]:

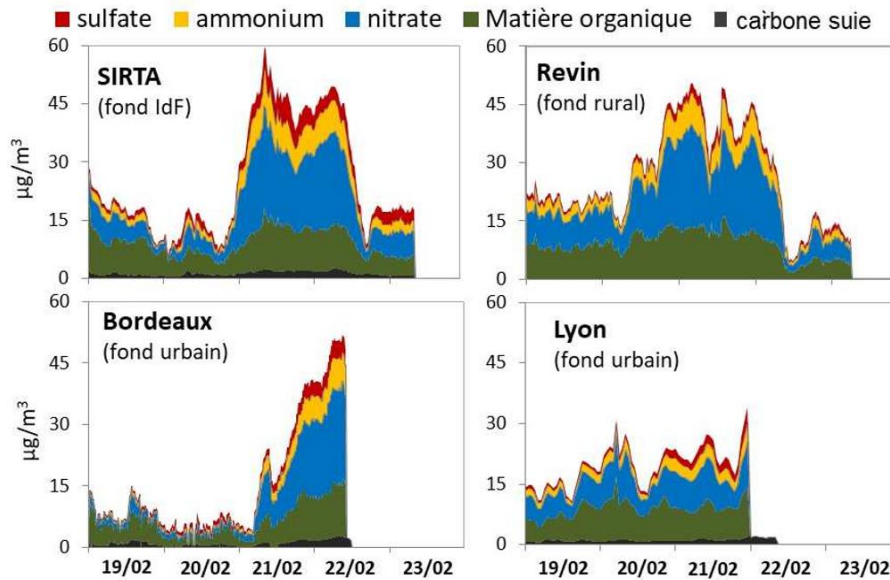
$$\frac{C}{A} = \frac{\text{Na}^+ + \text{NH}_4^+ + \text{K}^+ + 2 \text{Ca}^{2+} + 2 \text{Mg}^{2+}}{\text{Cl}^- + \text{NO}_3^- + 2 \text{SO}_4^{2-}} \quad \text{éq 1-3}$$

Dans le cas d'un excès de l'acide nitrique et de l'acide sulfurique, nous introduisons un ratio de neutralisation (NR) en considérant que les deux acides sont uniquement neutralisés par l'ammoniac (éq 1-4) [74]:

$$NR = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NO}_3^-] + 2 [\text{SO}_4^{2-}]} \quad \text{éq 1-4}$$

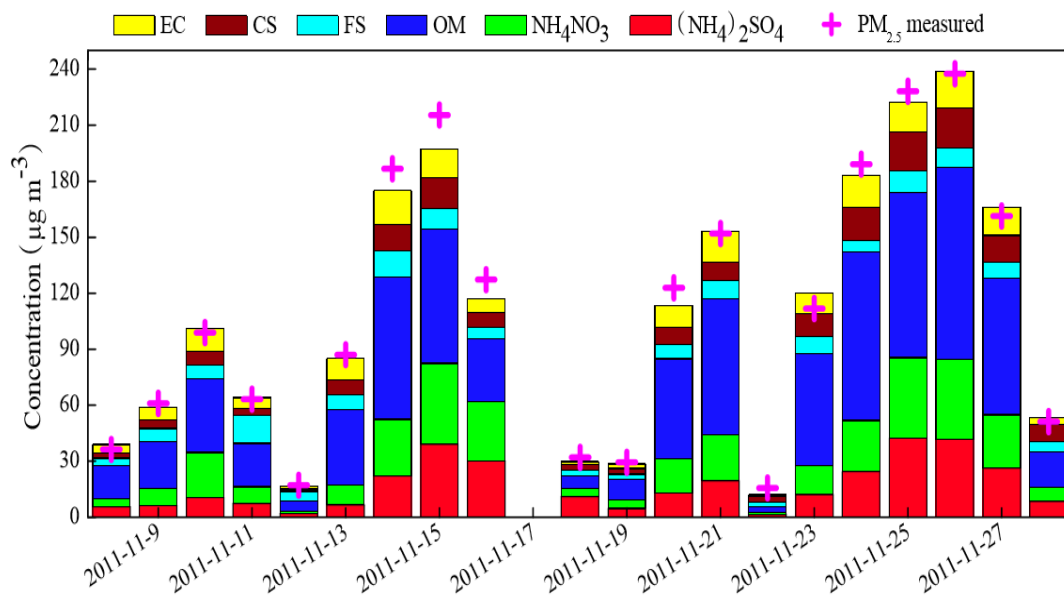
Au printemps et en hiver, la formation de nitrate d'ammonium devient possible quand le ratio molaire  $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}] > 2$ , après avoir neutralisé toute la quantité de sulfate, alors qu'en été, elle est fortement inhibée [57]. Pathak et al. [16] ont démontré qu'il est également possible de former des particules de nitrate d'ammonium quand  $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}] > 1,5$ . Généralement, le ratio molaire  $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$  est tracé en fonction du ratio molaire  $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}]$  pour déterminer les formes particulaire dominantes. Sous atmosphère riche en ammoniac et à des faibles températures, on constate une corrélation entre les ratios  $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}]$  et  $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$  indiquant que les ions nitrates existent sous forme de nitrate ammonium [57]. Cette forme particulaire de nitrate d'ammonium domine la fraction inorganique des  $\text{PM}_{2,5}$  lors des épisodes de particules qui surviennent chaque année en France entre mi-novembre et mi-avril (**Figure 1.4**)





**Figure 1.4 : Composition chimique des particules fines dans 4 villes françaises (épisode de pollution particulaire de mi-février 2018) [11]**

Vu la difficulté de déterminer la répartition exacte de ces ions inorganiques dans les formes particulières complexes, il n'est pas évident de calculer la concentration du nitrate d'ammonium. Elle est souvent estimée par la méthode de la balance ionique (éq 1-3) et des régressions linéaires [75]. Selon le modèle IMPROVE (Interagency Monitoring of Protected Visual Environments), la concentration en nitrate d'ammonium peut être calculée en multipliant la concentration des ions  $\text{NO}_3^-$  par un facteur de 1,29 [48], [76], [77]. Elle varie donc de quelques  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  à quelques dizaines de  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (Figure 1.5).



**Figure 1.5 : Composition chimique des PM<sub>2,5</sub> reconstituée par le modèle IMPROVE et contribution du nitrate d'ammonium (Pékin 2011) [48]**

### **2.3. Méthodes d'analyse de la composition chimique des particules**

Comme évoqué précédemment, l'analyse de la composition chimique des particules permet d'améliorer les connaissances sur les sources et origines des épisodes de pollution particulaire. Elle implique des méthodes d'analyse indirectes (analyse différée) par prélèvement manuel sur filtre et d'autres directes par des analyseurs automatiques. Les principales techniques d'analyse des constituants majeurs de particules : fraction organique, nitrate, ammonium et sulfate, sont résumées ci-dessous.

#### **2.3.1. Méthode indirecte (analyse différée)**

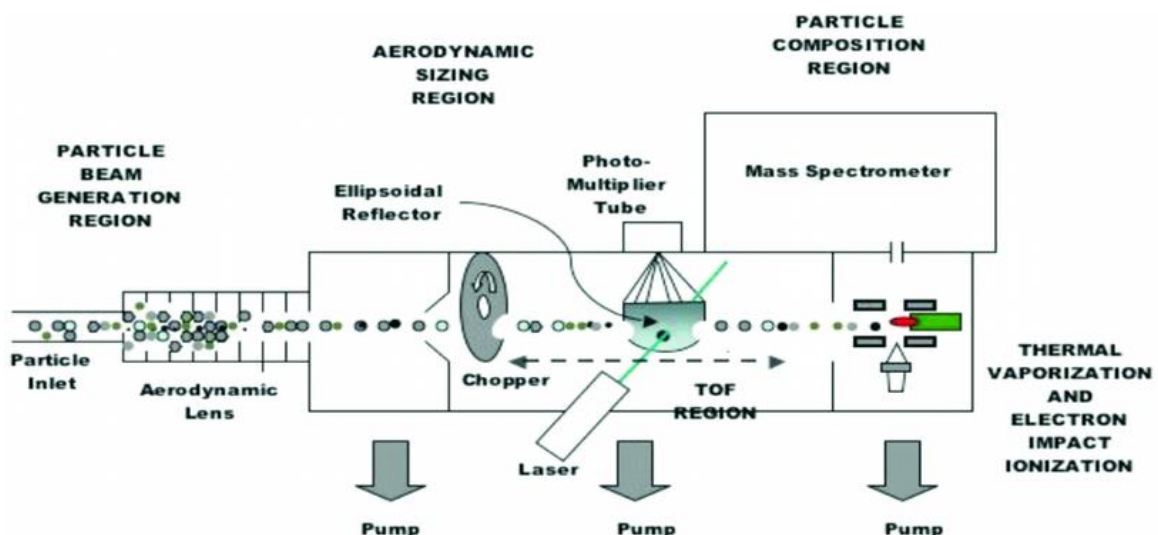
Cette méthode consiste à analyser au laboratoire un échantillon prélevé sur un filtre (pendant 24h) par une technique d'analyse chimique notamment la chromatographie ionique (analyse des ions inorganiques solubles dans l'eau notamment le sulfate, le nitrate et l'ammonium), une méthode thermique (coulomètre Strölhein 702 C, analyse du carbone total et du carbone élémentaire EC par conversion en CO<sub>2</sub> à 1100 °C). La quantité du CO<sub>2</sub> est déterminée par mesure du pH d'une solution de piégeage), ou par une méthode optique (Aethalomètre) pour l'analyse du Black Carbon BC) [78]–[80]. Selon la composition chimique des particules, divers types de filtre peuvent être employés : des filtres en cellulose pour analyser la matière minérale, des filtres en fibre de verre ou de quartz (Whatmann) pour tout type de composé, ou des filtres en téflon pour analyser la partie organique [81]. La méthode d'échantillonnage des particules sur filtre utilise aussi des dénudeurs et des filtres imprégnés placés respectivement avant et après le filtre de collecte pour piéger les gaz interférents et diminuer les artéfacts négatifs notamment dans le cas de particules semi-volatiles à l'exemple du nitrate d'ammonium [82]–[84]. Souvent, un des dénudeurs est revêtu en Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> pour récupérer les gaz acides essentiellement HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et HCl. L'autre est revêtu en acide citrique pour piéger les gaz basiques (NH<sub>3</sub>). Les filtres imprégnés sont placés juste après le filtre de collecte des particules servant à piéger les espèces particulières évaporées du filtre [85]. Néanmoins, le temps d'échantillonnage et d'analyse des filtres (>24 h) ne permettent pas une compréhension rapide de la variabilité spatiale et temporelle des particules. La préparation et la conservation des filtres de prélèvement sont aussi des étapes délicates afin de ne pas contaminer les échantillons.

#### **2.3.2. Méthodes directes par analyseurs automatiques**

Plusieurs instruments de mesure sont mis en œuvre afin suivre en temps quasi réel les espèces chimiques majeures qui constituent les particules atmosphériques notamment le nitrate d'ammonium. Ces instruments peuvent être classés en deux grandes catégories : des

instruments disposant d'un collecteur et analyseur indissociables à l'exemple de l'aethalomètre, l'AMS, l'ACSM, et d'autres issus d'un couplage de collecteur et analyseur distincts comme les systèmes MARGA (Monitor for Aerosols and Gases in ambient Air) et PILS (Particle-Into-Liquid-Sample). L'aethalomètre AE33 est déployé dans la mesure de la fraction de particules absorbant la lumière, constituée principalement du Black Carbon (BC). Il analyse les particules à haute résolution temporelle (1 seconde à 1 minute) en mesurant la transmission de la lumière à travers une partie de la bande filtrante contenant l'échantillon, par rapport à la transmission à travers une partie non chargée servant de zone de référence. Cette analyse est effectuée à sept longueurs d'onde optique allant du proche infrarouge au proche ultraviolet. Dans le nouveau modèle de l'AE33, deux mesures sont obtenues simultanément à partir de deux points d'échantillon avec différents taux d'accumulation pour mesurer l'effet de charge et calculer un paramètre de compensation des concentrations mesurées en BC [86].

Par ailleurs, la spectrométrie de masse est largement impliquée dans la détermination de la composition chimique des particules, qu'elle soit organique ou inorganique y compris les ions nitrates, sulfates et ammonium [87]–[89]. Son principe général repose sur la séparation en phase gazeuse de molécules chargées (ions) en fonction de leur rapport masse/charge ( $m/z$ ). L'AMS (Aerosol Mass Spectrometer), destiné à l'analyse d'espèces non réfractaires, est schématiquement représenté par la **Figure 1.6**. L'instrument est constitué de trois parties principales : une zone d'entrée des aérosols, une chambre aérodynamique et finalement la partie de détection de leur composition chimique par spectrométrie de masse.



**Figure 1.6** : Représentation schématique d'un AMS [90]

Cette technique consiste à évaporer toutes les espèces volatiles et non volatiles sur une surface chaude en tungstène ( $\sim 600^\circ\text{C}$ ) sous vide poussé. La vapeur résultante subira un bombardement

électronique (70 eV) créant des molécules chargées (ions) qui vont être analysées par spectrométrie de masse [91]. Nous distinguons une multitude de spectromètres de masse pour la partie détection : quadripolaires (Q-AMS), à temps de vol (ToF-AMS), à temps de vol à haute résolution (HR-ToF-AMS). L'ACSM (Aerosol Composition Speciation Monitor) est une version réduite de l'AMS, conçue pour une surveillance des particules à long terme. Il utilise un spectromètre de masse quadripolaire, et un standard interne de naphthalène pour surveiller les performances de l'instrument sur une longue période. L'ACSM ne fournit pas d'information sur la distribution en taille des particules et il mesure avec une résolution temporelle de 15-30 minutes et sa limite de détection est  $<30 \text{ ng.m}^{-3}$  [15], [92], [93].

D'autres systèmes issus d'un couplage de collecteur de particules et d'analyseur à l'exemple du système MARGA ou du système PILS-chromatographie ionique sont également utilisés pour analyser en semi-continu une large gamme de gaz inorganiques (HCl, HNO<sub>3</sub>, HNO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>) et divers ions inorganiques solubles dans l'eau (Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>). Ces techniques consistent à faire grossir les particules par condensation d'eau dans une enceinte sursaturée en vapeur afin d'augmenter leur inertie et de les rendre beaucoup plus faciles à collecter. La solution résultante est recueillie et analysée avec une chromatographie ionique. Le système MARGA est le résultat d'un couplage de collecteur de particules de type SJAC (Stream Jet Aerosol Collector) et un analyseur constitué de deux chromatographes ioniques pour les anions et les cations. Le principe du système PILS-chromatographie ionique est pratiquement identique à celui du système MARGA, la seule différence réside dans la partie élimination des gaz interférents où nous distinguons, pour la technique PILS, deux dénudeurs en série revêtus de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et d'acide citrique et un dénuder rotatif liquide WRD (Wet Rotating Denuder) pour le système MARGA [94]–[96]. L'ensemble du système MARGA fonctionne de manière autonome (jusqu'à une semaine) et fournit les résultats d'analyse toutes les heures avec une limite de détection de quelques  $\text{ng.m}^{-3}$  [97].

D'une manière générale, l'ACSM et l'aethalometer sont les principaux instruments déployés par les réseaux de surveillance de la qualité de l'air pour analyser la composition chimique des particules en raison de leur fiabilité et robustesse. En revanche, ces instruments sont difficilement transportables, complexes et relativement coûteux (170 k€ pour un ACSM, 35 k€ pour l'aethalomètre). Par conséquent, leur déploiement en nombre coûte cher, les mesures sont ainsi réalisées sous formes de campagnes ponctuelles et uniquement sur des sites bien choisis. Cette mesure à des échelles spatiales et temporelles larges ne suffit pas pour appréhender les mécanismes complexes et rapides de formation et d'élimination des particules notamment le nitrate d'ammonium en raison de sa nature semi-volatile. Ces mécanismes varient en fonction

des conditions atmosphériques, la nature chimique des particules, les concentrations de gaz précurseurs...etc. Ces mesures espacées en temps et en zone géographique ne permettent également pas de bien comprendre l'impact des particules et leur nature chimique sur la santé humaine qui nécessite des mesures à des échelles fines.

## **2.4. Méthodes de mesure de la concentration massique**

Tout comme l'analyse de la composition chimique, la mesure de la concentration massique (en  $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) des particules totales peut s'effectuer en différé après prélèvement sur filtre ou en temps réel par des méthodes automatiques (prélèvement et mesure simultanés) qui déterminent la masse des particules par pesée ou à partir de leur nombre et leur taille. Les principales techniques utilisées pour la mesure de la concentration massique des  $\text{PM}_{10}$  et  $\text{PM}_{2,5}$  (après sélection de la coupe granulométrique à échantillonner) sont résumées ci-après.

### **2.4.1. Mesure indirecte par gravimétrie**

La mesure indirecte de la concentration massique des particules nécessite une première étape de prélèvement sur un filtre (24h) succédée par une mesure de la masse des particules par pesée (méthode gravimétrique normalisée par la norme NF EN 12341 de 2014). La concentration moyenne des particules est calculée par rapport au volume d'air prélevé à un débit constant. Avant d'être pesés, les filtres doivent être soumis à une phase de conditionnement pendant 24-48 heures dans les conditions normales de température et humidité relative. La méthode gravimétrique normalisée est la technique la plus adoptée par les réseaux de surveillance de la qualité de l'air pour mesurer la concentration massique des  $\text{PM}_{2,5}$  et  $\text{PM}_{10}$  en raison de sa précision et son usage facile [98]. Toutefois, l'échantillonnage des particules, le conditionnement et la pesée des filtres sont des étapes lentes et consommatrices de temps ce qui ne correspond pas à la variabilité temporelle de la concentration massique des particules. De plus, l'évaporation de certaines particules volatiles et semi-volatiles au niveau du filtre comme le nitrate d'ammonium pourrait engendrer des incertitudes sur la mesure.

### **2.4.2. Mesures directes automatiques**

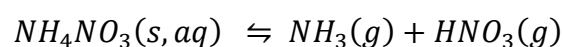
La microbalance oscillante TEOM est largement utilisée pour la mesure de la concentration massique des  $\text{PM}_{10}$  et  $\text{PM}_{2,5}$  [41], [99], [100]. La masse des particules est déterminée à partir de la fréquence d'oscillation d'un élément conique à quartz suite à leur déposition sur un filtre. Cette technique est équivalente à la méthode de référence fixée par la norme NF EN 12341 pour le prélèvement et la mesure de particules  $\text{PM}_{10}$  et  $\text{PM}_{2,5}$ . Le TEOM peut fournir des mesures

toutes les minutes avec une résolution inférieure à  $5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . La version TEOM-FDMS convient bien à la mesure des particules volatiles et semi volatiles grâce à son module (FDMS) permettant de déterminer la phase particulaire volatilisée au niveau du filtre de collecte [101]. Des analyseurs radiométriques (MP101M, BAM 1020) basés sur le principe de la jauge bêta permettent aussi de déterminer la concentration massique des particules par la mesure de la quantité d'énergie absorbée par l'échantillon exposé au rayonnement de la jauge bêta de faible énergie [102], [103]. Combiné à un module CPM (Continuous Particulate Measurement), le MP101M offre une résolution temporelle d'une seconde avec une limite de détection proche de  $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . D'autres instruments à l'exemple de FIDAS 200, sont également capables de renseigner la distribution granulométrique et le nombre de particules. Le FIDAS 200 est basé sur un principe optique utilisant la lumière diffusée par les particules pour déterminer leur taille. A leur passage dans la cellule de mesure les particules sont également comptées. Connaissant la taille des particules, leur nombre est converti en concentration massique en supposant que les particules ont une forme sphérique. Le FIDAS 200 permet la mesure des particules conventionnelles  $\text{PM}_1$ ,  $\text{PM}_{2,5}$ ,  $\text{PM}_4$ ,  $\text{PM}_{10}$ , avec une limite de détection de  $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , et une résolution temporelle inférieure à une minute. Cependant, il est possible de sous-estimer la concentration des particules si elles sont très fines ( $<0,1 \mu\text{m}$ ).

Bien que ces instruments correspondent bien aux objectifs attendus dans l'air ambiant en termes de concentration de particules en permettant un suivi à des échelles temporelles acceptables ( $\sim 1$  minute), ces instruments sont relativement coûteux, encombrants et mesurent la concentration des particules totales sans distinction. Ainsi, il est impossible de déterminer la concentration massique des particules de nitrate d'ammonium. Une solution alternative pour mesurer spécifiquement le nitrate d'ammonium consiste à exploiter sa décomposition thermique en ammoniac et acide nitrique gazeux à des températures proches de l'ambiante. La concentration en ammoniac gazeux libéré est proportionnelle à la concentration des particules. Cette propriété de nitrate d'ammonium a été exploitée pour développer nos capteurs de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

## 2.5. Equilibre thermodynamique $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})-\text{NH}_3(\text{g})-\text{HNO}_3(\text{g})$

Il a déjà été démontré qu'à des températures inférieures à  $170^\circ\text{C}$ , le nitrate d'ammonium existe en équilibre avec l'ammoniac et l'acide nitrique gazeux :



La constante d'équilibre ( $K_{\text{eq}}$ ) associée à cette réaction dans le cas de nitrate d'ammonium solide est donnée par l'éq 1-5.

$$K_{eq} = \frac{[NH_3]_g [HNO_3]_g}{[NH_4NO_3]_s} \quad \text{éq 1-5}$$

En admettant que le nitrate d'ammonium solide est un corps pur, son activité chimique est égale à 1. La constante d'équilibre peut être exprimée par :

$$K_{eq} = [NH_3]_g [HNO_3]_g \quad \text{éq 1-6}$$

Notons ( $K_p$ ) la constante de dissociation du nitrate d'ammonium en ammoniac et acide nitrique gazeux. ( $K_p$ ) est donc égale au produit des pressions partielles des deux gaz (éq 1-7). Plusieurs expressions ont été proposées pour calculer la constante de dissociation du nitrate d'ammonium solide (**Figure 1.7**) [21], [104], [105]. Ces expressions sont déterminées à partir des propriétés thermodynamiques du nitrate d'ammonium, ammoniac et acide nitrique gazeux.

$$K_p = P_{NH_3} P_{HNO_3} \quad \text{éq 1-7}$$

D'autre part :

$$\Delta G^\circ_T = -RT \ln K_p \quad \text{éq 1-8}$$

$\Delta G^\circ_T$  est l'enthalpie libre standard ( $\text{kcal.g.mol}^{-1}$ ) et R est la constante universelle des gaz parfaits ( $8,3144621 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ). La constante de dissociation est ensuite déterminée en intégrant l'équation de Van't Hoff (éq 1-9) :

$$\ln K_p = \alpha - \left(\frac{\Delta H_0}{RT}\right) \int_{298}^{T'} \frac{1}{RT^2} \int_{298}^{T''} (C_{p_{NH_3}} + C_{p_{HNO_3}} - C_{p_{NH_4NO_3}}) dT' dT'' \quad \text{éq 1-9}$$

$\alpha$ : constante d'intégration.

$\Delta H_0$  : enthalpie de formation ( $\text{kcal.g.mol}^{-1}$ )

$C_{p_{NH_3}}$ ,  $C_{p_{HNO_3}}$ ,  $C_{p_{NH_4NO_3}}$  : capacité calorifique de  $NH_3$ ,  $HNO_3$  et  $NH_4NO_3$  respectivement ( $\text{cal.g.mol}^{-1}$ ).

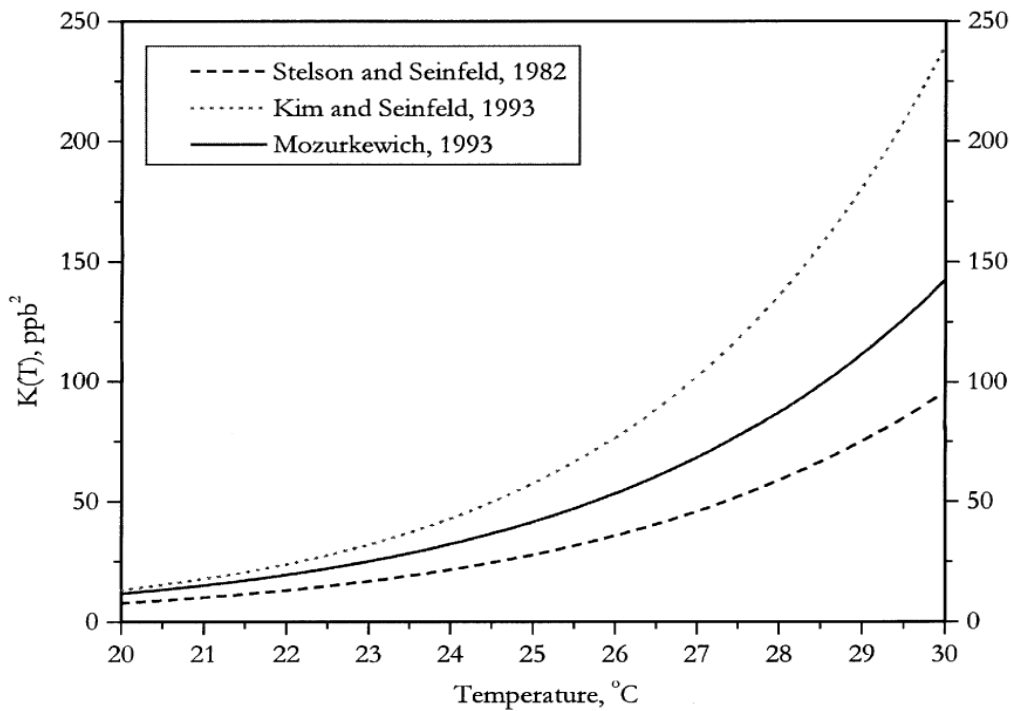
A partir des données thermodynamiques ( $\Delta G^\circ_T$ ,  $\Delta H_0$ ,  $C_p$ ), il est possible d'exprimer la constante de dissociation du nitrate d'ammonium solide (en  $\text{ppb}^2$ ) par l'une des équations suivantes :

$$K_p = \exp \left[ 118,87 - \left( \frac{24084}{T} \right) - 6,025 \ln(T) \right] \quad \text{éq 1-10} \quad [105]$$

$$K_p = \exp \left[ 84,6 - \left( \frac{24220}{T} \right) - 6,1 \ln \left( \frac{T}{298} \right) \right] \quad \text{éq 1-11} \quad [104]$$

$$K_p = \exp \left[ 70,68 - \left( \frac{24090}{T} \right) - 6,04 \ln \left( \frac{T}{298} \right) \right] \quad \text{éq 1-12} \quad [21]$$

Où T est la température en Kelvin.



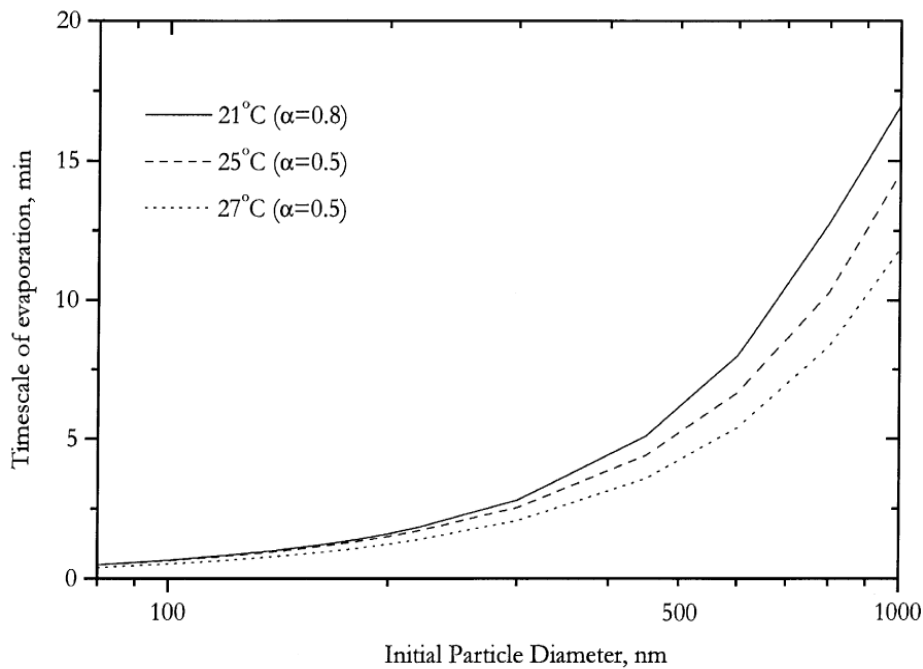
**Figure 1.7 : Influence de la température sur la constante de dissociation de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  [69]**

La constante de dissociation de nitrate d'ammonium solide dépend principalement de la température. Elle nous permet donc d'estimer la concentration de la phase gazeuse en équilibre avec les particules pour une température donnée. D'après l'expression déterminée par Stelson et Seinfeld [104], le produit de concentration des deux gaz  $\text{NH}_3$  et  $\text{HNO}_3$  en équilibre avec les particules solides à  $30^\circ\text{C}$  et humidité relative inférieure à l'humidité de déliquescence vaut  $100 \text{ ppb}^2$ . En effet, si le produit de concentration des deux gaz à  $30^\circ\text{C}$  est inférieur à  $100 \text{ ppb}^2$ , les particules de nitrate d'ammonium ne peuvent pas se former, cela signifie que toutes les particules sont évaporées. Cependant, si l'équilibre est atteint ( $[\text{NH}_3]_{\text{eq}} \cdot [\text{HNO}_3]_{\text{eq}} = 100 \text{ ppb}^2$ ), les particules ne peuvent plus se décomposer. Ainsi, l'excès en ammoniac et acide nitrique gazeux est transformé en particules. Quand il s'agit de l'étude de la cinétique d'évaporation des particules, la phase gazeuse est rapidement enlevée par piégeage pour casser l'équilibre et décomposer les particules en continu [106]. En effet, le temps de décomposition nécessaire pour atteindre l'équilibre dépend de la température et du diamètre des particules. Il est de l'ordre de quelques secondes à 20 minutes (**Figure 1.8**) [69]. Le taux d'évaporation peut être exprimé par la réduction du diamètre des particules ( $dD_p/dt$ ), il est estimé expérimentalement à  $-0,45 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$  à température ambiante selon une étude menée par Harrison et al. [107].

Par ailleurs, l'humidité relative peut avoir une influence sur la constante de dissociation de nitrate d'ammonium aqueux. En effet, pour une particule solide, la constante de dissociation reste la même pour des humidités relatives inférieures à l'humidité de déliquescence. En



revanche, pour une particule en solution, la constante de dissociation augmente lorsque l'humidité relative diminue en dessous de 60% [69], [104]



**Figure 1.8: Temps d'évaporation des particules de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  en fonction du diamètre [69]**

D'autre part, plusieurs travaux ont été réalisés pour comparer les prédictions théoriques de l'équilibre  $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-NH}_3\text{-HNO}_3$  avec les mesures réelles de la concentration d'ammoniac et de l'acide nitrique gazeux dans l'atmosphère [56], [108]–[110]. Il a été rapporté que les concentrations mesurées sont plus ou moins en accord avec les prédictions théoriques notamment à des températures supérieures à  $5^\circ\text{C}$ . Cependant la coexistence de sulfate réduit considérablement la valeur de la constante de dissociation  $K_p$  (donnée pour des particules de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  pures). La nouvelle constante d'équilibre  $K_p'$  peut être déterminée en multipliant la constante  $K_p$  par un facteur  $Y$  calculé avec l'éq 1-13.

$$Y = \frac{[\text{NH}_4\text{NO}_3]}{[\text{NH}_4\text{NO}_3] + 3[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]} \quad \text{éq 1-13}$$

## 2.6. Méthodes de mesure d'ammoniac et de l'acide nitrique gazeux

Il est bien entendu que l'ammoniac gazeux joue un rôle important dans la formation des particules atmosphériques fines notamment le nitrate d'ammonium en neutralisant l'acide nitrique gazeux. Il a également été démontré que ces particules de nitrate d'ammonium existent en équilibre avec la phase gazeuse en raison de leur nature semi-volatile. En effet, il existe de nombreuses techniques pour mesurer la concentration d'ammoniac et de l'acide nitrique gazeux.

### **2.6.1. Méthodes indirectes**

La plus connue pour la mesure d'ammoniac est la méthode normalisée mise en place par l'INRS [111] qui consiste à prélever le gaz sur des filtres en fibre de quartz imprégnés par un réactif acide (acide sulfurique). Ainsi, l'acide nitrique gazeux peut être piégé par un réactif basique tel que le carbonate de sodium. Les ions ammonium et nitrates formés sont ensuite dosés par chromatographie ionique. Il est également possible de doser les ions ammonium par mesure de l'absorbance de l'indophénol (bleu) formé selon la réaction de Berthelot [112]. Une autre méthode de piégeage des gaz est de faire circuler l'air à travers des dénuders enduits d'adsorbants spécifiques ou barboter dans des solutions de rétention. L'échantillonnage des deux gaz nécessite aussi des filtres à particules pour piéger en amont les sels d'ammonium particuliers. En générale, les techniques de prélèvement de gaz sur filtre consomment beaucoup de temps et nécessitent une bonne connaissance pour préparer les filtres et analyser les échantillons. Dans le cas de concentrations plus élevées, il existe des tubes réactifs spécifiques à chaque polluant (tubes Dräger par exemple) permettant de faire des mesures ponctuelles (méthode colorimétrique).

### **2.6.2. Méthodes directes par analyseurs automatiques**

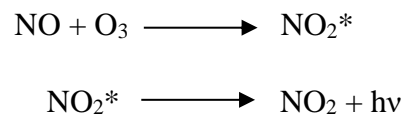
Il existe de nombreux appareils permettant la mesure de la concentration d'ammoniac gazeux avec précision et en temps quasi réel. Ces appareils peuvent être aussi utilisés pour analyser d'autres polluants. Néanmoins, leur utilisation est très limitée dans le cas de l'acide nitrique gazeux. Ainsi, seules les performances de ces appareils pour la mesure d'ammoniac gazeux sont présentées.

- **Photo-acoustique**

La technique photo-acoustique a été déployée dans le but de minimiser les éventuelles erreurs de détection dues aux phénomènes d'adsorption des molécules à caractère polaire notamment l'ammoniac [113]. L'espèce à détecter absorbe une partie de la lumière générée par un faisceau laser (par exemple un laser au CO<sub>2</sub>). Il en résulte une augmentation de la pression dans la cellule provoquant des ondes de pressions. Les ondes acoustiques générées sont détectées et converties en signal électrique par un microphone. L'amplitude du signal est proportionnelle à la concentration du polluant. La détection d'ammoniac par spectroscopie photo-acoustique (PA) présente de nombreux avantages notamment une meilleure stabilité à long terme, un temps de réponse court (inférieur à 2 minutes) et une réponse linéaire sur une gamme de concentration de 0,1 ppb à 3 ppm. En revanche, une interférence avec la vapeur d'eau ou le CO<sub>2</sub> pourrait avoir lieu [113], [114].

- **Chimiluminescence**

La mesure de la concentration d'ammoniac ou de l'acide nitrique gazeux par chimiluminescence nécessite d'abord leur conversion en monoxyde d'azote en chauffant à environ 750°C-850°C. Des molécules d'ozone réagissent avec le monoxyde formé pour donner des molécules de NO<sub>2</sub> excitées. Le retour des molécules NO<sub>2</sub> excitées à l'état stable émet une radiation quantifiable à 1200 nm.



Les analyseurs basés sur ce principe permettent de mesurer l'ammoniac sur une gamme allant de 1 ppb à 10 ppm avec un temps de réponse de quelques minutes. En revanche, il est possible de surestimer la concentration d'ammoniac si d'autres espèces sont également converties en monoxyde d'azote. En outre, cette technique requiert la génération d'ozone dans l'appareil qui pourrait, en cas de fuite, s'échapper dans l'air (polluant nocif) [115], [116].

- **Spectroscopie d'absorption infrarouge**

Les analyseurs de gaz par spectroscopie d'absorption infrarouge utilisent une source infrarouge dont la fréquence de la lumière émise est ajustée en fonction de l'espèce à détecter (896,1 cm<sup>-1</sup> et 1325 cm<sup>-1</sup> pour l'acide nitrique gazeux [117]). La concentration de gaz est déterminée à partir de la quantité de lumière absorbée (exprimée par la loi de Beer-Lambert). Les analyseurs par spectroscopie infrarouge permettent une mesure à temps réel et sélective avec une bonne stabilité à long terme. Selon les constructeurs et en fonction de la technologie (TDLAS, CRDS, NDIR...), des teneurs inférieures à 0,1 ppb en ammoniac ou acide nitrique gazeux pourraient être détectées. En outre, les analyseurs FTIR (Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier) sont capables de mesurer simultanément et spécifiquement plusieurs polluants qui absorbent dans l'infrarouge.

- **Méthode DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy)**

La méthode DOAS consiste à déterminer la concentration de gaz traces en mesurant leur absorption à une bande étroite spécifique dans la région spectrale UV/visible. Un instrument DOAS dispose d'une source de lumière continue (mode actif), et une configuration optique pour envoyer et recevoir la lumière à travers l'atmosphère. Il est également possible d'utiliser la lumière solaire comme source de lumière (mode passif). La longueur typique du trajet de la lumière dans l'atmosphère varie de plusieurs centaines de mètres à plusieurs kilomètres [118]. Dans l'atmosphère, la lumière subit des processus d'extinction par les molécules d'air, des

aérosols, la turbulence et l'absorption par de nombreux gaz notamment l'ammoniac. Cette méthode permet de mesurer l'ammoniac sur une gamme allant de 1 ppb à 15 ppm [116], [119].

Tout comme les méthodes automatiques de la mesure des particules, ces techniques répondent aux objectifs attendus dans l'air ambiant en termes de concentration des gaz cibles et peuvent être déployées pour surveiller les principaux polluants gazeux sur des longues périodes avec des résolutions temporelles fines ( $< 1$  minute). Toutefois, ces dispositifs sont assez complexes, encombrants et coûtent relativement chers (jusqu'à 60 k€ pour un analyseur par chimiluminescence et 30 k€ pour un analyseur par photo-acoustique [115]). Par conséquent, le suivi des principaux polluants atmosphériques gazeux et particulaires est toujours une tâche lourde et coûteuse d'où l'intérêt de développer des capteurs. Ces outils portatifs sont relativement moins chers et simples à utiliser. Ils permettraient donc d'établir des cartographies de pollution à des échelles spatiales et temporelles fines. Jusqu'à présent, les capteurs ont révélé des résultats prometteurs à l'échelle laboratoire. Néanmoins, ils doivent encore démontrer leur fiabilité dans des applications sur le terrain notamment les capteurs de particules [120]–[122]. Ainsi, leurs principes de fonctionnement et performances seront discutés dans les prochains paragraphes.

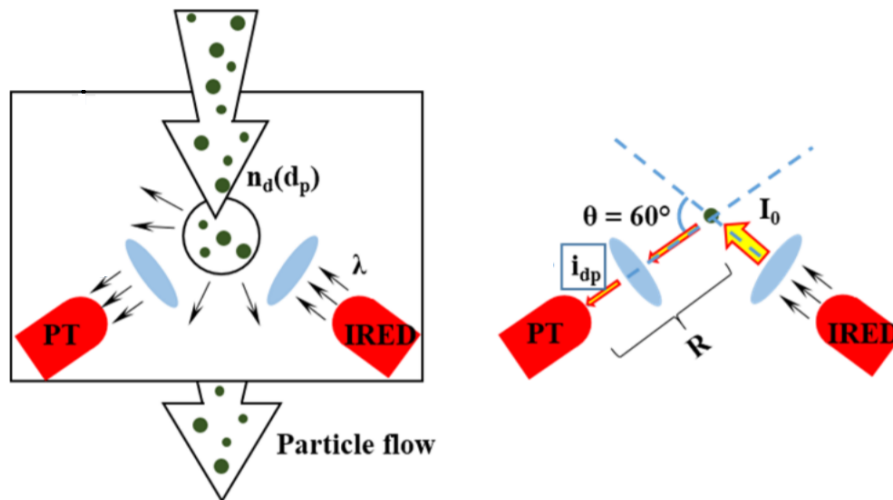
### **3. Capteurs pour la mesure des polluants particulaires et gazeux**

La demande en capteurs pour la mesure des particules et de gaz est en pleine croissance ces dernières années afin de répondre aux nombreuses questions sur l'évolution des polluants atmosphériques et leurs effets sur la santé qui requièrent des mesures à des échelles spatio-temporelles fines et au niveau personnel. Ces mesures ne sont pas faciles à réaliser avec les méthodes classiques comme vu précédemment. Actuellement, seuls des capteurs optiques sont disponibles sur le marché pour la mesure de la concentration massique des particules dans l'air. En revanche, il existe une multitude de capteurs de gaz basés sur plusieurs technologies.

#### **3.1. Principe de fonctionnement des capteurs de particules**

Un capteur de particules peut fonctionner selon deux principes identiques à ceux des analyseurs automatiques présentés dans le paragraphe 2.4.2 : une mesure directe de la masse par changement de la fréquence d'un élément oscillant (technique FBAR) [123] ou indirecte par détection de la lumière diffusée par les particules. Cette dernière technique constitue le principe de base de la majorité des capteurs commercialisés. Ils utilisent une diode laser ou une LED (émettant dans le domaine visible/proche infrarouge pour éviter l'interférence avec le spectre

visible de la lumière du jour) comme source de lumière et un photodétecteur pour détecter la lumière diffusée (**Figure 1.9**) [124].



**Figure 1.9 : Principe de fonctionnement et paramètres critiques du capteur de particules ‘Sharp GP2Y’. PT et IRED représentent le phototransistor et la diode émettrice infrarouge respectivement [125]**

Lorsque les particules traversent le chemin optique de la lumière, une partie du rayon lumineux est diffusée. Les photons diffusés à partir des particules irradiées sont captés par le photodétecteur. Grâce à un algorithme, les particules sont classées par taille ( $d_p$ ) selon l'angle de diffusion ( $\theta$ ), la distance entre le photodétecteur et la particule ( $R$ ) ainsi que l'intensité ( $i_{dp}$ ) et la longueur d'onde  $\lambda$ . La concentration massique des particules ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) est ensuite déterminée à partir du nombre de particules captées par catégories de taille et la densité particulaire en supposant que les particules sont sphériques (éq 1-14) [125].

$$m_{totale} = \int \rho_p \frac{\pi d_p^3}{6} n_d(d_p) \cdot d(d_p) \quad \text{éq 1-14}$$

Avec :

$\rho_p$  : densité des particules

$n_d(d_p)$  : distribution granulométrique en nombre

Ces capteurs permettent donc de déterminer la distribution granulométrique des particules en nombre (comptage de particules) et en masse. Cependant, des incertitudes pourraient être associées à la mesure de la masse car le calcul se fait sur la base d'une particule idéale (en forme et densité) or ce n'est pas le cas en réalité où les particules sont de forme et de nature chimique différente (densité particulaire différente). Le choix de la particule idéale pour déterminer la

concentration massique varie d'un fabricant à l'autre. En effet, on trouve sur le marché une multitude de capteurs de particules présentant différentes caractéristiques (**Tableau 1-4**).

**Tableau 1-4 : Liste non exhaustive de capteurs low-cost (<500 €) pour la mesure des particules [121], [126]**

Modèle	Gamme de taille /limite de détection ( $\mu\text{m}$ )	Concentration maximale ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	Précision ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )
Alphasense OPC-N2	0,4-17	1500	-
Plantower PMS5003	0,3-10	500	$\pm 10$
Plantower PMS7003	0,3-10	500	$\pm 10$
Honeywell HPM115S0	-	1000	$\pm 15$
Sharp GP2Y1010AU0F	-	500	-
Samyoung DSM501A	$\sim 1$	1400	-
Oneair CP-15-A4	0,3-10	6000	-

### 3.2. Evaluation des capteurs de particules à l'échelle laboratoire et sur le terrain

Plusieurs études ont récemment été réalisées afin d'évaluer les performances des capteurs optiques de particules dans des conditions de laboratoire et sur le terrain à l'aide des moyens de référence habituellement déployés pour la surveillance des particules dans l'air [23], [24], [127]. L'objectif est d'évaluer l'incertitude sur la mesure de la concentration des particules par un principe optique, associée à leur nature chimique et leur taille ainsi que les conditions atmosphériques telles que l'humidité relative, la température et la direction du vent.

Dans les travaux de Wang et al. [121] trois capteurs optiques du commerce (Shinyei PPD42NS, Samyoung DSM501A, et Sharp GP2Y1010AU0F) ont été comparés avec différents granulomètres (SMPS, SidePak AM50) comme instruments de référence sous conditions contrôlées. Les trois capteurs ont montré une bonne linéarité par rapport aux concentrations massiques mesurées par le SidePak ( $R^2 > 0,89$ ) entre 0 et 1000  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . L'écart entre les concentrations mesurées par les capteurs et la référence est compris entre 5% et 10% pour des concentrations de 300 à 1000  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  et 30% pour les concentrations inférieures à 200  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Cependant la mesure des capteurs a été fortement impactée par la variation de la composition chimique des particules (variation des propriétés optiques), et l'humidité relative (absorption du rayonnement par l'eau). Les capteurs ont été également moins sensibles aux particules très fines ( $\leq 300$  nm) entraînant une sous-estimation de la concentration massique des particules.

En outre, Liu et al. [124] ont utilisé un TEOM comme instrument de référence pour mesurer directement la concentration massique des particules et évaluer les performances de quatre capteurs optiques dans des conditions de laboratoire (Sharp, Shinyei, Samyoung et Oneair). Une relation linéaire entre les concentrations massiques mesurées par la référence et les capteurs a été obtenue à des concentrations inférieures à  $1000 \mu\text{g.m}^{-3}$  lorsque la granulométrie et la composition chimique des particules étaient inchangées. En revanche, lorsque la distribution granulométrique (70 nm, 86 nm, 95nm) et la composition chimique des particules (chlorure de sodium, bleu de méthylène, fluorescéine sodique) ont varié, la réponse de tous les capteurs a également varié pour une même concentration massique.

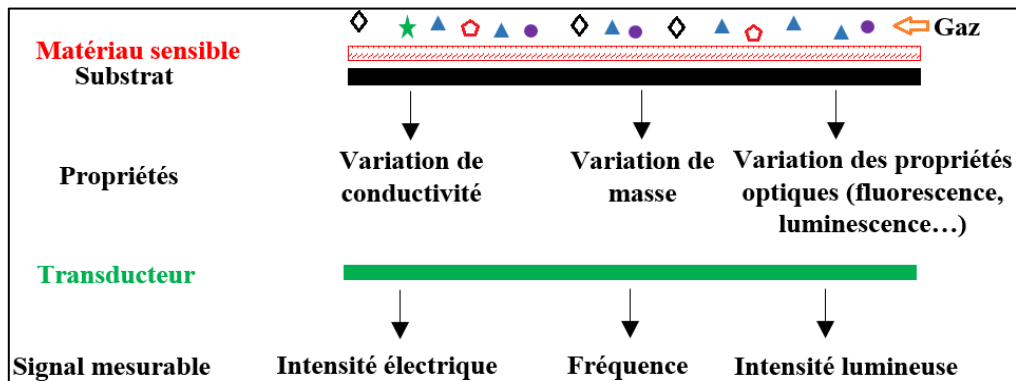
D'autre part, Kelly et al. [120] ont évalué les performances d'un capteur de particules modèle Plantower PMS 1003/3003 dans des conditions de terrain. Le capteur a été comparé avec trois méthodes de mesure : TEOM, mesure par atténuation du rayonnement  $\beta$  et une méthode gravimétrique. Le capteur a montré une bonne corrélation avec la méthode gravimétrique avec un coefficient de corrélation  $R^2=0,88$ . Cependant, le capteur a surestimé les concentrations ambiantes de particules et présenté une réponse non linéaire lorsque les concentrations de  $\text{PM}_{2,5}$  dépassaient  $40 \mu\text{g.m}^{-3}$ .

Dans l'ensemble, les capteurs devraient être calibrés par des instruments de référence idéaux. Après un étalonnage correct ces capteurs pourraient renforcer les réseaux de surveillance existants notamment dans les endroits à fortes concentrations de particules.

### **3.3. Capteurs de gaz**

Les capteurs de gaz font partie des capteurs chimiques car ils fournissent une information sur la composition chimique de l'environnement à la différence des capteurs qui mesurent des grandeurs physiques telles que la température et la pression (capteurs physiques). Ainsi, un capteur de gaz est un dispositif élémentaire qui permet la transformation d'une information chimique quantitative (concentration de gaz) en un signal souvent électrique (reconnaissance et transduction). Le signal est ensuite traité pour le rendre plus utile et exploitable (étape de conditionnement). Le capteur n'est donc qu'un seul élément dans toute une chaîne de mesure. Les capteurs de gaz reposent généralement sur des phénomènes d'interactions chimiques entre le gaz et un matériau sensible (capteurs de gaz à l'état solide) à l'exemple des matériaux semi-conducteurs d'oxydes métalliques, des polymères conducteurs ou des nanotubes de carbone. Cette interaction provoque une variation des propriétés électriques du matériau (impédance, résistance, conductivité). La performance du capteur dépendra donc de plusieurs paramètres : l'épaisseur du matériau sensible, sa nature, sa morphologie, et les conditions environnementales

(température, humidité...). D'autres surfaces solides peuvent également être utilisées pour détecter les gaz notamment les fibres optiques et les matériaux piézoélectriques. Les modes de transduction sont respectivement optiques (luminescence, fluorescence...) et gravimétriques (variation de masse). Un schéma simplifié d'un capteur de gaz à l'état solide est présenté par la **Figure 1.10**. Outre ces modes de transduction, on peut distinguer d'autres types de capteurs de gaz à l'exemple des capteurs catalytiques, électrochimiques ou à absorption infrarouge... [128].



**Figure 1.10 : Principe du capteur chimique de gaz [129]**

En plus du coût, de la consommation énergétique et de la durée de vie, la performance d'un capteur de gaz peut être évaluée par rapport à d'autres critères notamment :

**A. La sensibilité :** exprime la relation entre les variations de signal du capteur et la concentration du gaz cible. Pour simplifier les comparaisons, les variations du signal sont exprimées en relatif. La sensibilité est ainsi donnée en  $\%.ppm^{-1}$  ou  $\%.ppb^{-1}$  et correspond à la pente de la droite d'étalonnage ( $Réponse (\%) = f([gaz])$ ) ;

**B. La sélectivité :** démontre l'aptitude du capteur à détecter uniquement le gaz cible. Un capteur est dit sélectif si sa sensibilité au gaz cible est faiblement impactée par la présence d'autres gaz. Néanmoins, plusieurs capteurs de gaz n'ont pas cette capacité ;

**C. La dérive (stabilité) :** représente l'évolution de la ligne de base du capteur sous air propre. Elle représente également l'évolution de la sensibilité du capteur au cours du temps. Elle peut être liée au capteur lui-même ou à la variation des conditions ambiantes ;

**D. La répétabilité :** indique la capacité du capteur à reproduire la même réponse lorsqu'il est soumis à la même concentration de gaz et dans les mêmes conditions quels que soient le nombre de répétition et le temps entre les mesures ;

**E. La reproductibilité :** indique la capacité de plusieurs capteurs identiques à reproduire la même réponse lorsqu'ils sont soumis à la même concentration de gaz et dans les mêmes



conditions. La reproductibilité concerne aussi bien la sensibilité que le temps de réponse et de recouvrement ;

**F. La réversibilité** : indique la capacité du capteur à revenir à son état initial une fois l'exposition au gaz cible arrêtée ;

**F. Le temps de réponse** : le temps nécessaire pour atteindre 90 % de la réponse maximale du capteur en présence du gaz cible. Le temps de remplissage devrait être pris en considération lors du calcul de temps de réponse ;

**G. Le temps de recouvrement** : le temps nécessaire pour revenir à la valeur de base du signal après évacuation du gaz cible ;

**H. La limite de détection** : la concentration minimale détectable en gaz cible.

En réalité, il n'existe pas un capteur de gaz idéal, car chaque technologie a ses avantages et ses inconvénients. Le choix devrait être fait en fonction de l'application visée. Dans le cas d'une application industrielle où la composition de l'atmosphère est moins complexe et les concentrations sont relativement élevées, la sélectivité et la faible limite de détection ne sont pas forcément des critères importants. Néanmoins, une bonne stabilité, une large étendue de mesure et un temps de réponse court (pour des fins d'asservissement) sont requis. Par ailleurs, pour une application dans l'air ambiant où plusieurs gaz sont présents et les conditions environnementales sont variables, le capteur devrait être suffisamment sensible, sélectif et stable sous l'effet de la température et l'humidité. En outre, dans une application médicale (analyse de l'air exhalé), le capteur devrait encore être très sélectif, sensible et répondre dans un temps court (~1 minute) sans être impacté par le taux d'humidité élevé. La sélectivité et la sensibilité des capteurs de gaz à faibles coûts étaient contraignantes de par leur utilisation dans le suivi de la qualité de l'air ou à des fins médicales. Néanmoins, avec les progrès dans le domaine de l'intelligence artificielle et le traitement des données, des pistes sont proposées pour améliorer leur sélectivité et sensibilité notamment par l'utilisation de systèmes multi-capteur associés à des algorithmes et des méthodes de reconnaissance. Le réseau de capteurs génère des réponses différentes aux différents gaz permettant de définir une empreinte unique pour chaque gaz [130]. Ce type d'outils intelligents est en cours de développement.

Nous rappelons, que le capteur à développer pendant ce projet est destiné à la mesure des particules de nitrate d'ammonium dans l'air ambiant à partir de l'ammoniac issu de leur décomposition thermique. Le capteur devrait aussi être capable de mesurer l'ammoniac déjà présent dans l'air en phase gazeuse pour éviter des éventuelles interférences. Comme vu précédemment, les concentrations de nitrate d'ammonium et d'ammoniac gazeux dans l'air sont

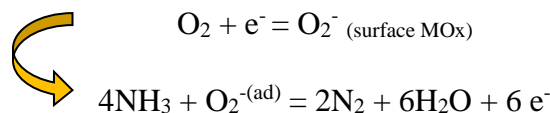
de l'ordre de quelques  $\mu\text{g.m}^{-3}$  et quelques ppb (0,3-10 ppb en France [131]) respectivement. Ainsi, une telle application nécessite un capteur sensible à l'ammoniac et sélectif ayant une capacité de détection de faibles teneurs ( $\leq 100$  ppb) et une bonne stabilité à la température. Nous présenterons donc dans la section **3.4** les performances des principaux capteurs de gaz dans le cas de la mesure d'ammoniac gazeux pour justifier le choix des polymères conducteurs (Polyaniline) dans le cadre de cette étude.

### 3.4. Capteurs pour la mesure d'ammoniac gazeux

L'intérêt de mesurer l'ammoniac gazeux dans l'air ambiant est de plus en plus grandissant en raison de son rôle majeur dans la formation des particules fines notamment le nitrate d'ammonium qui est l'espèce cible dans notre application. Cet intérêt est derrière l'utilisation accrue des capteurs de gaz pour le suivi d'ammoniac. En outre, le fonctionnement de notre capteur de nitrate d'ammonium particulaire est basé sur la détection d'ammoniac issu de la décomposition thermique des particules. En effet, le choix de la technique de détection d'ammoniac est important. Les principales technologies de capteurs d'ammoniac, avec leurs limites et avantages sont ainsi discutées dans les paragraphes qui suivent.

- **Capteurs semi-conducteurs à base d'oxydes métalliques**

Les capteurs d'ammoniac les plus courants sont basés sur des semi-conducteurs à oxydes métalliques tels que  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{WO}_3$  et  $\text{ZnO}$  [132]–[135]. Ces capteurs de gaz fonctionnent sur le principe du changement de conductance dû à la chimisorption des molécules de gaz sur la couche de détection (capteurs chimi-résistifs). La détection commence par l'adsorption des espèces d'oxygène de l'atmosphère sur la surface du capteur. Les électrons de la bande de conduction sont piégés par les molécules d'oxygène (semi-conducteur type n) conduisant à la formation de diverses formes ionisées ( $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ), et une diminution de la conductivité électrique du capteur. Etant gaz réducteur, l'ammoniac interagit avec les espèces oxygénées chimisorbées et s'oxyde en  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et électrons. Par conséquent, les électrons libérés dans la bande de conduction augmentent la conductivité électrique du capteur [136].



Plusieurs techniques de dépôt sont envisageables pour fabriquer des capteurs à base d'oxydes métalliques notamment : CVD (Chemical Vapor Deposition), PVD (Physical Vapor Deposition), spray deposition, drop coating, dip coating, collage, sputtering [137]. Les capteurs

à base d'oxydes métalliques offrent une meilleure sensibilité à l'ammoniac (dépend de la température de fonctionnement), une limite de détection qui peut atteindre 1 ppm et une bonne stabilité [138], [139]. Néanmoins, ils souffrent d'un faible niveau de sélectivité car ils sont sensibles à plusieurs gaz à caractère oxydant/réducteur ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2/\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ). Ils nécessitent également la présence d'oxygène pour que le gaz cible puisse réagir. Le gaz réagit donc avec l'oxygène chimisorbé et rarement avec le matériau directement [128], [140]. La vapeur d'eau est également une interférente problématique car elle peut s'adsorber à la surface du semi-conducteur. En outre, un chauffage relativement élevé (200-400°C) est souvent nécessaire pour un bon fonctionnement [141], [142]. La sélectivité et la sensibilité de ces capteurs peuvent être améliorées par ajout de dopants (catalytiques) tels que : Pt, Pd,  $\text{AlSiO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CuO}$  pour favoriser l'adsorption spécifique de l'ammoniac et optimiser la sensibilité du capteur [143], [144]. Le **Tableau 1-5** présente une liste non exhaustive de quelques capteurs d'ammoniac à base d'oxydes métalliques avec leurs limites de détection et températures de fonctionnement

**Tableau 1-5 : Limite de détection de quelques capteurs d'ammoniac à base de semi-conducteurs d'oxydes métalliques**

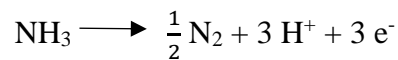
Oxyde métallique	Température de fonctionnement	Limite de détection	Référence
$\text{TiO}_2$	Température ambiante	5 ppm	[145]
$\text{ZnO}/\text{Pd}$	200°C	30 ppm	[146]
$\text{TiO}_2$	350°C	54 ppm	[147]
$\text{SnO}_2/\text{Pd}/\text{rGO}$	Température ambiante	5 ppm	[148]
$\text{WO}_3$	350°C	50 ppm	[149]
$\text{ZnO}$	Température ambiante	40 ppm	[150]
$\text{ZnO}$	200°C	2 ppm	[151]
$\text{WO}_3/\text{MoO}_3/\text{Au}$	400-550°C	1 ppm	[139]
$\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$	Température ambiante	100 ppb	[152]
$\text{NiO}/\text{Pt}$	300°C	10 ppb	[143]

- **Capteurs électrochimiques**

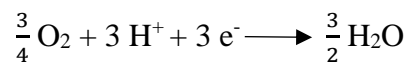
Les capteurs électrochimiques mesurent le signal électrique généré entre les bornes de deux électrodes, par une réaction d'oxydo-réduction de l'espèce à détecter. Le dispositif le plus simple est constitué d'une cellule électrochimique comprenant une membrane semi-perméable jouant un rôle de barrière de diffusion, un électrolyte et 3 électrodes (une électrode de travail, de référence et une électrode auxiliaire) [153]. Selon leur mode de transduction, les capteurs électrochimiques peuvent être classés en 3 catégories : potentiométrique, ampérométrique ou impédancemétrique. Le fonctionnement d'un capteur électrochimique d'ammoniac est

équivalent à une pile dont l'électrode de travail et l'anode et l'électrode auxiliaire est la cathode. La réaction d'oxydo-réduction de l'ammoniac à l'interface électrode/électrolyte génère une force électromotrice liée au transfert de charges entre l'ammoniac et la cellule de mesure. Le courant d'oxydation entre les électrodes est proportionnel au nombre de molécules d'ammoniac oxydées ayant traversé la barrière de diffusion [154].

- Au niveau de l'électrode de travail (oxydation d'ammoniac)



- Au niveau de l'électrode auxiliaire (réduction d'oxygène)



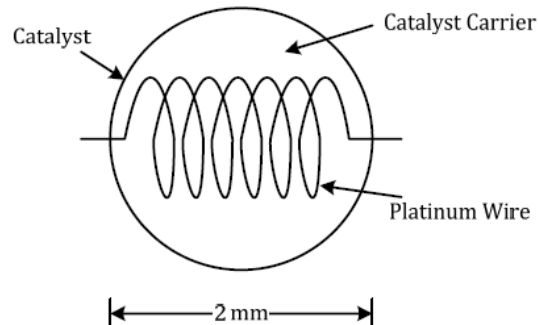
La taille habituelle de ces capteurs est de quelques millimètres et leur consommation est très faible car le signal généré est un courant électrique de faible niveau. Les meilleurs capteurs électrochimiques d'ammoniac actuellement présents sur le marché possèdent une étendue de mesure allant de 1 à 200 ppm (**Tableau 1-6**) et un temps de réponse inférieur à la minute. Néanmoins, le problème majeur de ce type de capteurs est que certains gaz interférents ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ...) peuvent réduire la sélectivité à l'ammoniac. La sensibilité croisée aux autres gaz peut être ajustée par la sélection de différents électrolytes solide (polymères conducteurs, poudres d'oxydes métalliques...) mais ne peut pas être complètement éliminée. En outre, cette technologie nécessite une concentration minimale en oxygène pour fonctionner correctement. La température pourrait également avoir une influence sur la réponse du capteur [155]–[157].

**Tableau 1-6 : Liste non exhaustive de capteurs électrochimiques d'ammoniac**

Société	Modèle	Gamme de concentration
NEMOTO	NE4-NH3	0-100 ppm
FIGARO	FECS44-200	0-200 ppm
PEWATRON	SGX-4NH3	0-100 ppm
SLG Instruments	ESO 115	0-50 ppm
WINSEN	ME3-NH3	0-50 ppm
Dräger	XS NH3	0-200 ppm

- **Capteurs à combustion catalytique**

La combustion catalytique est appliquée pour la détection des gaz inflammables y compris l'ammoniac. Le principe de détection est basé sur la variation de la température  $\Delta T$  (chaleur dégagée) suite à la combustion du gaz cible au contact d'un catalyseur de combustion chauffé. Le gaz à détecter peut s'enflammer même à des températures inférieures à sa température d'inflammation grâce à l'utilisation d'un catalyseur de combustion [153]. Le système le plus simple est constitué d'un fil de platine encapsulé dans une perle en alumine ( $Al_2O_3$ ) recouverte d'un catalyseur de combustion chauffé, généralement à base de platine, de palladium ou du rhodium [158]. La combustion du gaz cible sur la surface catalysée conduit à une élévation de la température qui se traduit par une variation de la résistivité du fil de platine (**Figure 1.11**). Cette variation de température est en fonction de la concentration du gaz cible. Le Pellistor est considéré comme le capteur catalytique le plus répandu dans le commerce mesurant le dégagement de chaleur résultant de l'oxydation catalytique de l'espèce à détecter ( $\sim 500^\circ C$ ) [159]. Il est constitué de deux éléments chauffant (perles) dont l'un est recouvert par le catalyseur et l'autre est inactivé servant comme référence pour pallier à l'influence de la température et l'humidité.



**Figure 1.11 : Schéma simplifié d'un capteur catalytique (perle catalytique) [128]**

Ces capteurs détectent l'ammoniac à des teneurs relativement élevées (quelques centaines de ppm) avec un temps de réponse court ( $\sim 10$  secondes). Cependant ils manquent de la sélectivité car plusieurs gaz peuvent présenter des enthalpies de combustion similaires. Une connaissance préalable du gaz à détecter est requise pour calibrer de manière appropriée le capteur. D'autres contraintes de ces capteurs sont l'empoisonnement du catalyseur et le risque d'explosion si la majeure partie de gaz est enflammée [160].

- **Capteurs optiques**

Les capteurs optiques peuvent être classés en deux catégories : des capteurs basés sur l'absorption optique de l'espèce à détecter à une longueur d'onde définie (Infrarouge par exemple), il s'agit donc d'une mesure directe, ou des capteurs basés sur la variation des propriétés d'une fibre optique (luminescence, fluorescence...) suite à une interaction avec le gaz cible. La fibre optique (connus également sous le nom d'optodes) est revêtue par un réactif qui interagit avec l'ammoniac conduisant à une variation spectrale de l'absorbance ou la fluorescence de la fibre optique. Dans les travaux de de Kalvoda et al. [161] une fibre optique en silice fondu recouverte par le siloxane a été utilisée pour développer un capteur d'ammoniac. La limite de détection du capteur a été estimée à 50 ppm avec un temps de réponse de 30 secondes. Cao et Duan. [162] ont proposé un capteur d'ammoniac à base d'une fibre optique en silice recouverte par le pourpre de bromocrésol (BCP) comme couche sensible. Le capteur a montré une bonne réversibilité et répétabilité avec une limite de détection et un temps de réponse de 10 ppm et 10 secondes respectivement à 55°C. Concernant la mesure directe, la spectroscopie d'absorption infrarouge est largement utilisée pour développer des capteurs d'ammoniac dotés d'une meilleure sensibilité et sélectivité tels que les capteurs infrarouge non dispersif (NDIR) et les capteurs à diode laser infrarouge TDLAS (spectroscopie d'absorption par diode laser accordable). Miller et al. [163] ont développé un capteur d'ammoniac à partir de cette dernière technique pour détecter des concentrations aussi faibles que 0,15 ppb. La technique DOAS dans la plage spectrale ultraviolette lointaine (DUV) a été également déployée par Wang et al. [164] pour concevoir un capteur optique dédié à la détection d'ammoniac en utilisant une source de deutérium et un spectromètre à haute sensibilité. Avec un trajet optique de 20 m, le capteur pourrait détecter des concentrations de NH<sub>3</sub> aussi basses que 100 ppb. Globalement, les capteurs optiques sont caractérisés par une longue durée de vie, une bonne sélectivité et stabilité à température ambiante. En revanche, leur coût élevé et la difficulté de miniaturisation pourraient limiter leur application.

Les capteurs d'ammoniac sont encore nombreux et incluent d'autres techniques de détection. Le **Tableau 1-7** regroupe d'autres capteurs de gaz utilisés pour la détection d'ammoniac et récapitule les avantages et les limites liées à chaque technologie. Bien que les capteurs optiques correspondent bien à notre application en termes de sélectivité, sensibilité et stabilité, leur coût et la difficulté de miniaturisation sont toujours contraignants. Ainsi, le choix a été orienté vers d'autres types de matériaux utilisés pour la détection des gaz. Il s'agit des polymères conducteurs à l'exemple de la polyaniline, le polypyrrole ou encore le polythiophène [165]. La polyaniline, en particulier, a été largement utilisée pour la détection d'ammoniac en révélant

des résultats prometteurs (bonne sensibilité, faible limite de détection, temps de réponse court...) [25]. Ainsi, la polyaniline a été retenue pour constituer la surface sensible du capteur. Les propriétés des polymères conducteurs et des capteurs d'ammoniac à base de la polyaniline sont décrites plus en détails ci-dessous.

**Tableau 1-7 : Récapitulatif des principaux capteurs de gaz, avantages et inconvénients d'après [128], [166]**

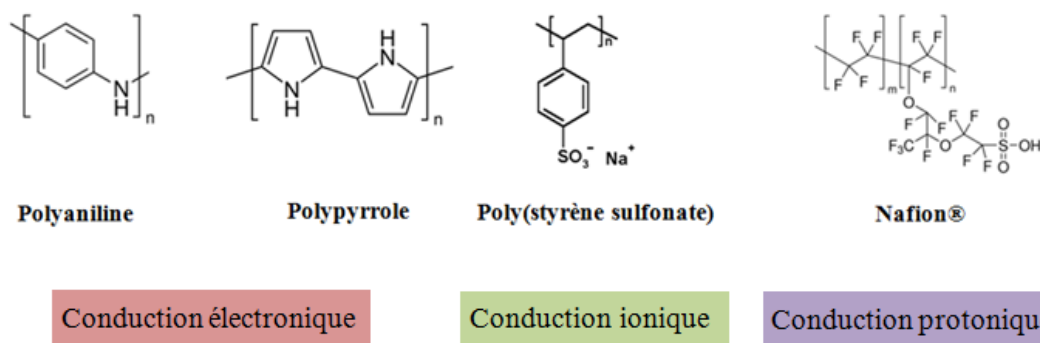
Type de capteur	Avantages	Limites
Oxydes métalliques MOx	Faible coût, temps de réponse court, longue durée de vie, large gamme de gaz cibles.	Mauvaise sélectivité, température de fonctionnement élevée, sensible à l'humidité
Nanotubes de carbone	Sensibilité élevée, grande capacité d'adsorption, temps de réponse court.	Coût élevé, synthèse difficile.
Catalytique	Faible coût, faible sensibilité à l'humidité, bonne stabilité à température ambiante.	Empoisonnement du catalyseur, faible sensibilité et sélectivité, limite de détection élevée
Optique	Bonne sensibilité et sélectivité, longue durée de vie, aucun impact des facteurs environnementaux.	Coûteux, miniaturisation difficile
A ondes acoustiques de surfaces SAW	Sensibilité élevée, temps de réponse court, large gamme de gaz cible.	Impact d'humidité et de température, processus de recouvrement complexe

## 4. Les polymères conducteurs pour le développement de capteurs de gaz

### 4.1. Généralités

Comme son nom l'indique, un polymère conducteur est une macromolécule qui permet le transport de porteurs de charge tout au long de la chaîne que ce soit des électrons, des protons ou des ions (**Figure 1.12**). La conductivité électrique d'un polymère conducteur peut être assurée par ajout de charges responsables de la conduction dans la matrice polymère isolante (exemple de poudres métalliques ou de noir de carbone). Cette catégorie est connue sous le nom des Polymères Conducteurs Extrinsèques (PCE). En revanche, il existe des Polymères Conducteurs Intrinsèques (PCI) où le transfert de charges se fait exactement au niveau de la chaîne polymérique [167]–[169]. Un polymère est intrinsèquement conducteur d'électrons grâce à sa structure conjuguée contenant des liaisons simples et doubles alternées ou des segments conjugués couplés avec des atomes fournissant des orbitales  $p$  par exemple des atomes de soufre, ou d'azote. Cette structure électronique permet le déplacement de charges par sauts le long de la chaîne carbonée. Le polymère devient donc conducteur [170].

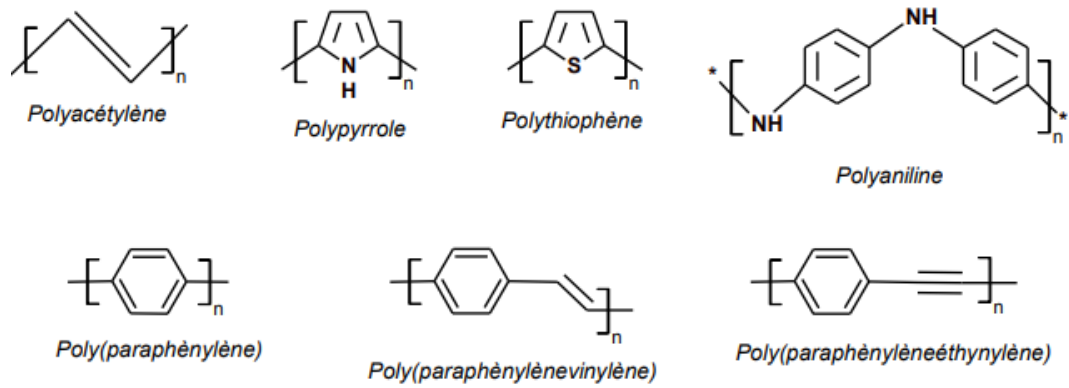
Contrairement aux métaux qui ont une conductivité élevée grâce à la libre circulation des électrons dans leur structure, pour que les polymères soient électroniquement conducteurs, ils doivent posséder non seulement des porteurs de charges, mais aussi un système orbital permettant leur déplacement. La structure  $\pi$ -conjuguée peut répondre à la seconde exigence, par contre la création de porteurs de charge nécessite un dopage du polymère par une réaction d'oxydoréduction ou acido-basique [171]. Cette technique est inspirée de la physique des semi-conducteurs. L'effet du dopage est d'accentuer très fortement la délocalisation des charges électroniques.



**Figure 1.12 : Formes de conductivité électrique dans les polymères conducteurs**

La découverte des PCI au début des années 1970 par Hideki Shirakawa, Alan Heeger, et Alan MacDiarmid [172] a donné naissance à des matériaux conducteurs prometteurs facilement modulables (films minces, souples...) utilisés plus tard dans la fabrication de nombreux dispositifs d'affichage (écrans de téléphone portable, de télévision) et d'éclairage avec la technologie OLED. Les polymères conducteurs les plus étudiés (**Figure 1.13**) sont le polyacétylène, la polyaniline, le poly(éthylènedioxythiophène), le polypyrrole, le polythiophène et le polyphénylène vinylène [173], [174] qui disposent tous d'une structure conjuguée facilitant le transfert de porteurs de charge.





**Figure 1.13 : Exemples de quelques polymères conducteurs**

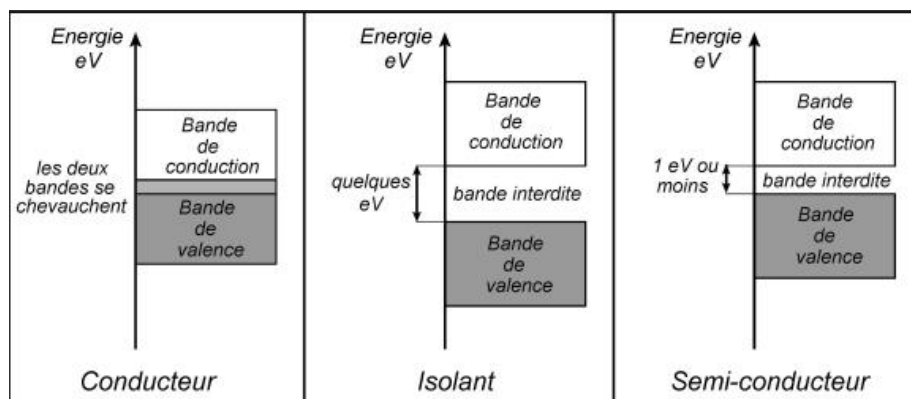
Une conductivité électrique proche de celle de métaux comme le cuivre ou l'or ( $10^6 \text{ S.cm}^{-1}$ ) peut être atteinte dans le cas de certains polyacétylènes ( $10^5 \text{ S.cm}^{-1}$ ) [175]. D'autres seuils de conductivité satisfaisant ont été également obtenus dans le cas de la polyaniline et le polythiophène avec des conductivités de l'ordre de  $10^2 \text{ S.cm}^{-1}$  (**Tableau 1-8**) [176]. En plus de leur structure électronique, la conductivité du polymère dépend de plusieurs paramètres notamment le pouvoir d'oxydoréduction du dopant et le taux de dopage. Cependant, certains polymères conducteurs ne sont pas facilement solubles et souffrent de mauvaises propriétés mécaniques limitant leurs applications directes dans quelques domaines, comme les revêtements, les dispositifs optiques et solaires, etc. Ces problèmes peuvent être résolus en dispersant le polymère conducteur dans une matrice polymère dotée de bonnes propriétés mécaniques ou par fonctionnalisation de la chaîne polymère pour améliorer sa solubilité [177], [178].

**Tableau 1-8 : Conductivité, stabilité, et processabilité des polymères conducteurs [176], [179]**

Polymère	Conductivité ( $\text{S.cm}^{-1}$ )	Stabilité	Processabilité
Polyacétylène	$10^3\text{-}10^5$	Faible	Limité
Polyphénylène	$10^3$	Faible	Limité
Poly (phénylène vinylène)	$10^4$	Faible	Limité
Poly(sulfure de phénylène)	$10^2$	Faible	Excellent
Polypyrrole	$4.10^2$	Bon	Bon
Polythiophène	$10^2$	Bon	Excellent
Polyaniline	$4.10^2$	Bon	Bon

## 4.2. Structure électronique des PCI

Selon la théorie des bandes, les électrons dans un solide se déplacent dans des états d'énergie discrets. La bande occupée de plus haute énergie (HOMO) est appelée la bande de valence, et la bande inoccupée de plus basse énergie (LUMO) est la bande de conduction. La différence d'énergie entre les deux bandes appelée "Gap" (bande interdite) (**Figure 1.14**). Les électrons doivent avoir une certaine énergie pour occuper une bande donnée et ont besoin d'énergie supplémentaire pour passer de la bande de valence à la bande de conduction. De plus, les bandes doivent être partiellement remplies pour être électriquement conductrices, car ni les bandes vides ni les bandes pleines ne peuvent transporter d'électricité. En raison de la présence de bandes d'énergie partiellement remplies, les métaux ont des conductivités élevées. Cependant les bandes d'énergie des isolants et des semi-conducteurs sont complètement remplies ou vides. Par exemple, la plupart des polymères conventionnels ont des bandes de valence complètes et des bandes de conduction vides, qui sont séparées les unes des autres par un large gap. En revanche, les polymères conjugués non dopés ont des bandes passantes plus étroites, similaires à celles des semi-conducteurs intrinsèques, grâce à l'allongement de la chaîne polymérique (nombre élevé de motif répétitif), et le dopage peut changer leurs structures de bande soit en prenant des électrons de la bande de valence (dopage p) ou en ajoutant des électrons à la bande de conduction (dopage n) permettant le passage d'un courant électrique [170], [180], [181].



**Figure 1.14 : Représentation dans la théorie de bandes des différents matériaux: isolant, conducteur (métal), et semi-conducteur [180]**

## 4.3. Dopage des polymères conducteurs

Le dopage des polymères conducteurs consiste à créer des porteurs de charge le long du squelette carboné par capture d'électrons de la bande de valence (dopage p) ou par injection d'électrons dans la bande de conduction (dopage n). Il existe plusieurs voies pour doper un polymère conducteur, parmi celles-ci la voie chimique, une technique simple basée sur l'apport

des espèces donneuses (dopage n) ou accepteuses d'électrons (dopage p) dans la matrice polymère à l'exemple des vapeurs d'halogène ou le pentafluorure d'arsenic ( $\text{AsF}_5$ ) [182]. En effet, il s'agit d'une réaction d'oxydation ou réduction (selon la nature du dopant) entre la chaîne de polymère et le dopant. De sa part, le dopant peut se comporter comme un contre ion pour assurer la neutralité des charges. Cette technique de dopage a été utilisée pour la première fois par Shirakawa aboutissant à un polyacétylène conducteur à l'aide d'un oxydant puissant (Iode) [183]. La réversibilité des réactions oxydoréductions rend le dédopage des polymères conducteurs possible. Cette oxydation/réduction crée des porteurs de charge sous la forme de polarons (ions radicaux), de bipolarons (dications ou dianions), ou des solitons en fonction de la nature des liaisons dans les chaînes polymères et leur symétrie [167]. En effet, les polymères conducteurs peuvent être divisés en systèmes dégénérés et non dégénérés en fonction de leurs structures de liaison à l'état fondamental. Les polymères dégénérés possèdent deux structures géométriques identiques tandis que les polymères non dégénérés présentent deux structures différentes avec des énergies différentes (par exemple des structures benzénoïdes et quinoïdes où l'énergie du benzénoïde est inférieure à celle du quinoïde [173], [184].

Les solitons sont connus pour être les porteurs de charge dans des systèmes dégénérés tels que le polyacétylène. Inversement, les polarons et bipolarons servent de porteurs de charge dans les systèmes dégénérés et non dégénérés tels que le polypyrrole et le polythiophène [180].

Le dopage p du (Polyacétylène), un polymère à l'état fondamental doublement dégénéré, constitue un exemple typique de la formation de soliton (**Figure 1.15**). Le dopage commence par le retrait d'un premier puis un deuxième électron conduisant à la formation de deux radicaux cationiques. Les deux radicaux s'associent pour former des porteurs de charges à spin nul (solitons) qui représentent les frontières séparant les bandes de valence et de conduction. Ainsi, le nombre de solitons augmente avec l'augmentation du taux de dopage [185], [186].

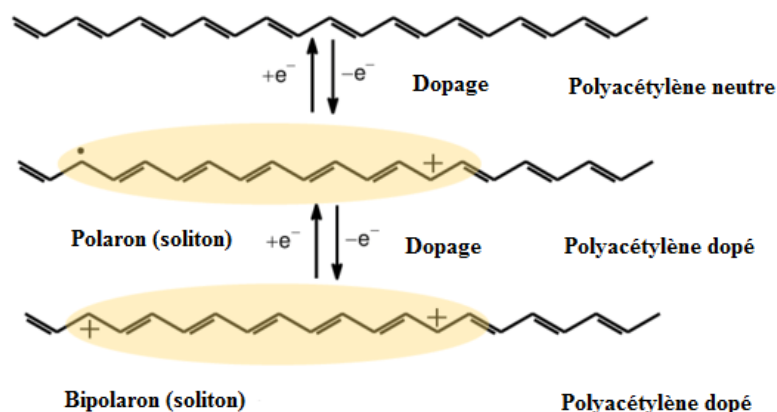
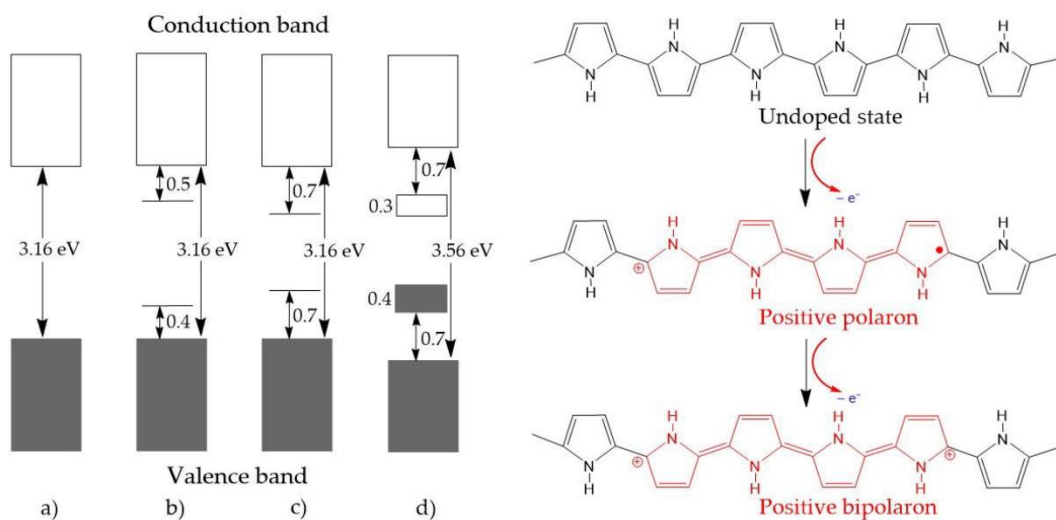


Figure 1.15 : Dopage du polyacétylène et génération de solitons [185]

Cependant, lors de l'oxydation du polypyrrole (PPy) un électron  $\pi$  est retiré de la chaîne neutre de PPy, et une déformation locale de la structure benzénoïde à une structure quinoïde se produit pour former un polaron. Cela donne lieu à deux niveaux électroniques localisés dans la bande interdite alors que l'électron non apparié occupe l'état de liaison. Lors d'une oxydation supplémentaire, un deuxième électron est retiré de la chaîne PPy entraînant la formation d'un bipolaron doublement chargé (dication) lorsque cette oxydation n'aboutit pas à la création d'un deuxième polaron. La déformation benzénoïde-quinoïde est plus forte dans le bipolaron que dans le polaron. Comme le polymère est oxydé davantage, un chevauchement se produit entre les bipolarons, conduisant à la formation de deux bandes bipolaires étroites et une diminution de l'écart d'énergie de 3,16 à 1,4 eV (**Figure 1.16**) [187].

D'autres voies de dopage des polymères conducteurs sont possibles telles que le dopage électrochimique obtenu par réduction cathodique (dopage p) ou par oxydation anodique (dopage n). La méthode consiste à émerger des électrodes recouvertes de polymères dans une solution électrolytique. Cette technique est préférable car elle permet de mieux contrôler le taux de dopage en contrôlant le courant électrique appliqué, le temps de la réaction et la quantité du dopant [188].



**Figure 1.16 : Bandes électroniques et structures chimiques (a) non dopé; (b) polaron; (c) bipolaron (d) des états complètement dopés de polypyrrole (PPy) [173]**

Le dopage photochimique peut aussi être utile notamment pour doper des cellules photovoltaïques. Le polymère est exposé à un rayonnement à haute énergie qui permet aux électrons de sauter dans la bande conductrice (exposition à un rayonnement d'énergie  $h\nu$  supérieure au gap du polymère) [189].

#### **4.4. Capteurs de gaz à base de polymères conducteurs**

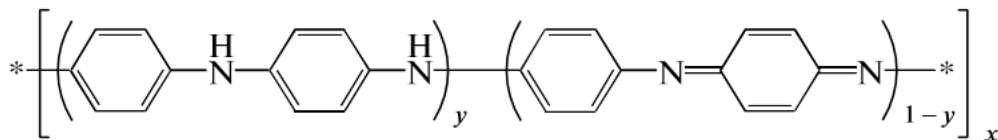
Les polymères conducteurs sont utilisés comme une couche sensible de nombreux gaz ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , COV,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,... [190]). Leur principe de fonctionnement est similaire à celui des oxydes métalliques (capteurs chimi-résistifs). En effet, les propriétés électriques du polymère conducteur sont modifiées en présence de gaz cible suite à l'adsorption et le transfert de charges depuis ou vers le gaz cible (dopage/dédopage). A l'opposé des oxydes métalliques qui nécessitent des températures supérieures à  $200^\circ\text{C}$  pour un bon fonctionnement (consommation énergétique), les polymères conducteurs fonctionnent à température ambiante. Ils sont également faciles à synthétiser et à fonctionnaliser permettant d'aboutir à un matériau en fonction des propriétés recherchées [190]. La mise en solution des polymères conducteurs permet aussi de les déposer sur de nombreux substrats (verre, céramique, époxy, polyamide...) par plusieurs techniques (drop-coating, spin-coating, impression jet d'encre...). En outre, il est possible d'associer le polymère avec d'autres matériaux tels que les oxydes métalliques, les nanotubes de carbone ou un matériau polymère pour améliorer la sensibilité et la sélectivité du capteur au gaz cible [27], [191], [192]. Par ailleurs, la sélectivité des polymères conducteurs est généralement plus élevée que celle d'oxydes métalliques en raison de leur mécanisme de dopage/dédopage différent (délocalisation des électrons  $\pi$ ) [193]. Néanmoins, ces matériaux présentent également certains inconvénients tels que la faible sélectivité (polymère pur), l'instabilité à long terme (dédopage) notamment le polythiophène et le polypyrrole. L'adsorption de l'humidité peut également impacter la sensibilité du capteur (interfèrent) [165]. Les polymères conducteurs fréquemment utilisés pour la détection de gaz sont la polyaniline, le polypyrrole et le polythiophène et ses dérivés. Navale et al. [194] ont proposé un capteur de dioxyde d'azote  $\text{NO}_2$  à base de polypyrrole déposé sur un substrat en verre. Le capteur a montré une meilleure sélectivité au  $\text{NO}_2$  par rapport aux autres gaz testés ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  et  $\text{Cl}_2$ ) sur une gamme de concentrations entre 10 et 100 ppm. En outre, le temps de réponse du capteur était autour de 2 minutes à 100 ppm. Shin et al. [195] ont synthétisé un matériau sensible au  $\text{NO}_2$  en mélangeant le polypyrrole avec des particules de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et des nanotubes de carbone. La surface poreuse du matériau composite a permis d'améliorer la sensibilité du capteur et atteindre une limite de détection de 1 ppm. D'autre part, Lv et al. [196] ont préparé des films minces de poly(3,4-éthylène-dioxythiophène)-poly(styrènesulfonate) (PEDOT: PSS) et du chlorure ferrique ( $\text{FeCl}_3$ ) par impression jet d'encre pour détecter l'ammoniac. Le temps de réponse du capteur à 50 ppm était de 20 secondes (30 fois moins que celui du film PEDOT: PSS pur) et la plus faible concentration détectable était de 500 ppb. La polyaniline, quant à elle, est couramment utilisée pour le développement de capteurs de gaz. Shirsat et al. [197] ont développé un capteur d'hydrogène sulfuré  $\text{H}_2\text{S}$  à base de nanofibres de polyaniline et de

nanoparticules d'or. Il a été rapporté que le capteur a montré une excellente réponse à des concentrations aussi faibles que 0,1 ppb avec une réponse linéaire entre 0,1 et 100 ppb. La polyaniline a été également utilisée par Zhang et al. [198] pour détecter le dioxyde d'azote NO<sub>2</sub>. La limite de détection du capteur était de 1 ppm avec un temps de réponse de 50-60 secondes. D'autre part, plusieurs capteurs d'ammoniac ont été développés sur la base de la polyaniline et les résultats obtenus sont prometteurs [25]. Les performances de ces capteurs ainsi que le mécanisme de détection sont détaillés dans le paragraphe 4.5.3.

## 4.5. La polyaniline pour la détection d'ammoniac gazeux

### 4.5.1. Synthèse et propriétés de la polyaniline

La polyaniline est un polymère conducteur très sollicité pour diverses applications en raison de sa légèreté, sa conductivité électrique élevée ainsi que sa flexibilité et sa stabilité thermique [199]–[201]. La polyaniline (PANI), connue également comme le noir d'aniline, est une macromolécule résulte de la polymérisation oxydative de l'aniline. Elle est composée de deux unités structurelles, une unité [B-NH-B-NH] réduite et une unité [B-N=Q=N-] oxydée, où B désigne un groupe benzénoïde et Q un cycle quinoïde. La transformation d'un cycle à un autre (quinoïde et benzénoïde) est possible grâce à une réaction redox. La structure de la polyaniline est présentée par la **Figure 1.17**.



**Figure 1.17 : Structure de la polyaniline ( $0 \leq y \leq 1$ ) [26]**

L'état redox du polymère est déterminé à partir de la valeur de 'y'. Lorsque  $y = 0,5$  la PANI se présente sous la forme d'éméraldine base (forme isolante) caractérisée par une couleur bleue. Quand  $y = 0$ , cela correspond à la pernigraniline base, une forme totalement oxydée. Cependant quand  $y = 1$  la forme est totalement réduite, cela correspond à la leucoéméraldine [26]. La synthèse de la PANI est généralement réalisée par des procédés de polymérisation chimique oxydative ou électrochimique du monomère aniline [202]. La polymérisation électrochimique de l'aniline a lieu sur une électrode en matériau conducteur inerte. Cette réaction est souvent effectuée dans des solutions contenant l'électrolyte et un acide. Dans les régimes potentiostatiques et potentiodynamiques, les potentiels sont respectivement de l'ordre de 0,7 V à 1,2 V et -0,2 V à 1,2 V [203]. Cependant, dans le régime galvanostatique la densité de courant

ne doit pas dépasser  $10 \text{ mA.cm}^{-2}$  [204]. Les réactions électrochimiques sont souvent propres et la PANI obtenue est relativement pure (absence de produits chimiques supplémentaires tels que les tensioactifs et les oxydants) par rapport à celle obtenue à partir de la polymérisation chimique [176]. D'autre part, la polymérisation chimique oxydative de la PANI nécessite l'oxydation du monomère aniline en présence de grandes quantités d'agents oxydants (dichromate de potassium  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , persulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , acide chloraurique  $\text{HAuCl}_4$ ) dans le milieu de synthèse pour former des oligomères de polyaniline par recombinaison des sites radicalaires cationiques [205], [206]. L'oxydant le plus couramment utilisé est le persulfate d'ammonium (APS). La méthode conventionnelle consiste à combiner l'aniline et l'APS dans des acides aqueux tels que l'acide chlorhydrique (HCl) ou une solution d'acide perchlorique ( $\text{HClO}_4$ ) à des températures proches de  $0^\circ\text{C}$  [207]. Après synthèse, la polyaniline est filtrée, lavée et séchée. Cette méthode conduit à la formation de sels d'éméraldine conducteurs. La structure macromoléculaire et les propriétés physico-chimiques de la PANI synthétisée peuvent varier en fonction de l'acidité du milieu réactionnel, la nature du dopant et la température de synthèse. Des granules de sels d'éméraldine ont été obtenus en utilisant une solution d'acide sulfurique de  $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ , des nanotubes de sels d'éméraldine dans  $0,4 \text{ mol.l}^{-1}$  d'acide acétique, ou encore des microsphères d'éméraldine base dans  $0,2 \text{ mol.l}^{-1}$  d'hydroxyde d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) [208]. En outre, la PANI formée à haute température a une conductivité électronique médiocre et un comportement électrochimique différent de celui du polymère synthétisé à basse température [209]. L'effet de la nature d'acide dopant sur la conductivité des sels d'éméraldine synthétisés a été également étudié par Catedral et al. [210]. Le **Tableau 1-9** regroupe les valeurs de conductivité obtenues pour 4 acides différents.

**Tableau 1-9 : Conductivité de la PANI dopée par différents acides [210]**

Dopant	Conductivité ( $\text{S.cm}^{-1}$ )
PANI non dopée	$5.10^{-4}$
HCl	71,9
$\text{HNO}_3$	109,04
$\text{HClO}_4$	92,13
$\text{H}_2\text{SO}_4$	0,02

Par ailleurs, la solubilité de la PANI synthétisée dans les solvants aqueux ou organiques a été un véritable enjeu, cette propriété qui manque tous les polymères conjugués de façon générale à cause de leur structure électronique  $\pi$  conjuguée et les interactions des liaisons hydrogène entre les chaînes adjacentes [211]. Une technique pour dissoudre la PANI sous la forme de sels d'éméraldine consiste d'abord à neutraliser les charges cationiques présentes (dédopage) avec

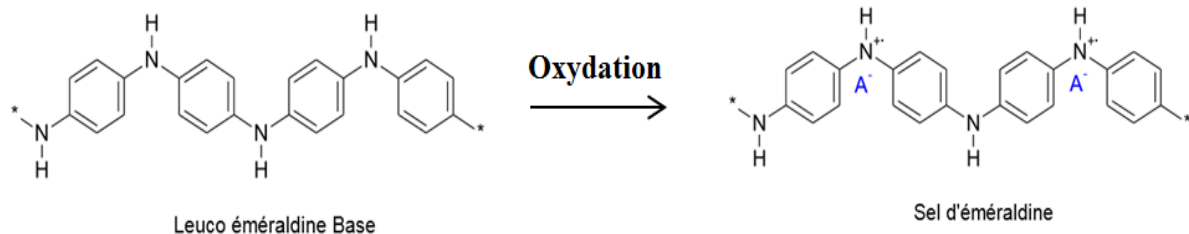
une base forte, généralement l'hydroxyde d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) pour faciliter ensuite la dispersion de l'éméraldine base formée dans les solvants organiques notamment la N-méthylpyrrolidone (NMP), le diméthylsulfoxyde (DMSO), la diméthyleformamide, le chloroforme et le tétrahydrofurane. Le film d'éméraldine base est placé à nouveau dans une solution d'acide pour être dopé [212], [213]. Une autre alternative consiste à substituer des chaînes longues et flexibles (alkyle et alkoxy) sur le squelette de la PANI ou à doper la PANI avec des acides fonctionnalisés à l'exemple de l'acide dodécylbenzène sulfonique (DBSA), l'acide 10-camphorsulfonique (CSA) ou l'acide p-toluène sulfonique (p-TSA) [26]. Cette méthode permet ainsi de doper et d'améliorer la solubilité de la PANI dans des solvants organiques tels que le m-crésol, le chloroforme, le xylène...[214]

Afin de mieux contrôler l'architecture et la morphologie de la PANI synthétisée, des matrices externes peuvent être utilisées lors de l'étape de polymérisation. Une grande variété de matrices externes ont été utilisées pour la synthèse de polyaniline nanostructurée et peuvent être classées en deux catégories : matrices dures et matrices souples. Les matrices dures sont des substrats inorganiques tels que les nanotubes de carbone, graphites ou oxydes métalliques... En revanche, les matrices souples impliquent des tensioactifs (polymérisation en émulsion), des matrices polymères et des acides organiques [215], [216]. Par conséquent, diverses propriétés physico-chimiques et structures supramoléculaires sont obtenues à partir des différentes méthodes de polymérisation chimique (polymérisation hétérophase, solution, interfaciale, auto-assemblée...). Par exemple, l'utilisation du bromure de cétrimonium comme tensioactif lors de l'auto-assemblage de l'aniline conduit à la formation de nanofibres de polyaniline d'un diamètre de 40 à 50 nm [217]. Chen et al. [218] ont préparé des différentes formes de PANI par polymérisation interfaciale en faisant varier le ratio aniline/acide salicylique. En fonction du ratio aniline/acide salicylique : 1/10, 5/10 des différentes formes sont respectivement obtenues : des fines nanorodes ou des particules sphériques. Le diamètre des nanofibres obtenues à partir de la polymérisation interfaciale est également affecté par le choix du dopant. Le HCl et le  $\text{HClO}_4$  permettaient de produire des nanofibres de diamètres respectifs de 30 et 120 nm. En revanche d'autres dopants, tels que  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $\text{HNO}_3$ , conduisaient à des nanofibres de diamètres compris entre 30 et 50 nm [219]. En outre, la polymérisation en microémulsion inverse a permis de préparer des nanoparticules et des nanotubes de PANI d'un diamètre de 5 à 100 nm [220]. Ces différentes morphologies peuvent modifier les performances des capteurs d'ammoniac à base de la PANI.



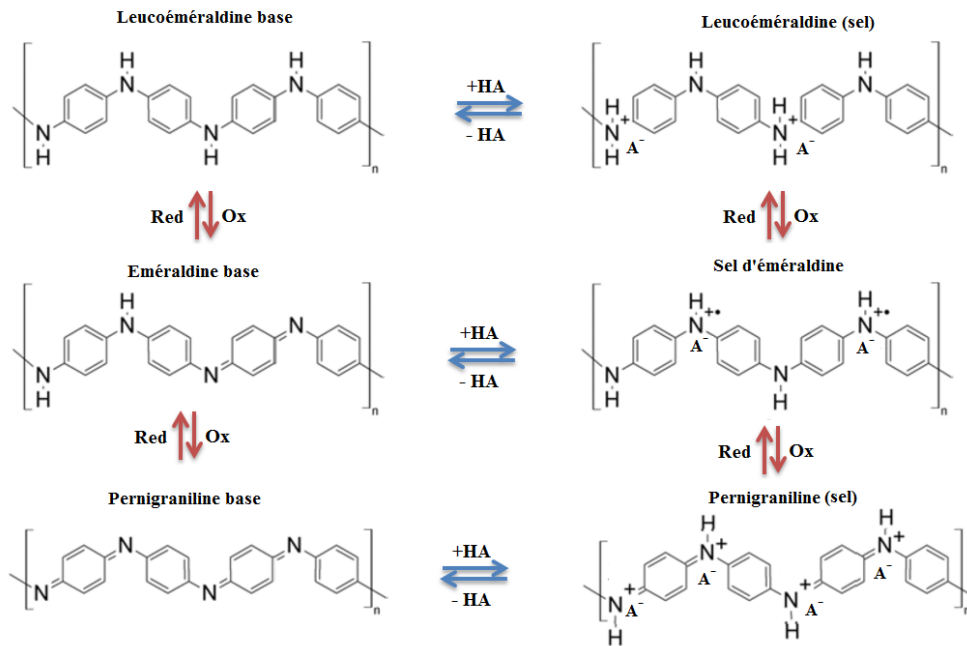
#### 4.5.2. Dopage acide-base de la polyaniline

Parmi les propriétés importantes qui caractérisent la PANI, sa possibilité d'être dopée (dédopé) par une réaction acido-basique en plus du dopage redox qui caractérise la plus part des polymères conducteurs (décrit dans le paragraphe 4.3). Le dopage redox de la polyaniline est donné par la **Figure 1.18**.



**Figure 1.18 : Dopage redox de la polyaniline [26]**

Un sel d'éméraldine conducteur est formé pendant la protonation de l'éméraldine base (la forme la plus stable) avec des acides organiques ou inorganiques (**Figure 1.19**). Lorsque la PANI sous sa forme éméraldine base est traitée avec des acides (HCl, HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,...) les protons interagissent principalement avec les atomes d'azote des sites imines conduisant à l'apparition de polycations (polaron). Ces radicaux cationiques formés sont délocalisés sur une certaine longueur de conjugaison et assurent la conductivité électronique du polymère. Les contre-ions qui accompagnent cette réaction préservent la neutralité de la chaîne polymérique. Car les sites imines libres représentent que la moitié de la totalité des sites imines, le taux de dopage maximum est de 50%. En effet, les dopants peuvent être ajoutés jusqu'à ce que tous les atomes d'azote (la moitié des atomes d'azote) soient dopés, simplement en contrôlant le pH de la solution acide. Le dopage acido-basique de la PANI s'effectue sans modification du nombre d'électrons  $\pi$  ni de l'état d'oxydation de la chaîne, seule le nombre d'électrons des orbitales p est modifié. Le sel d'éméraldine ainsi obtenu est le même que dans le cas du dopage redox. Etant une réaction réversible, la PANI peut se dédoper dans un milieu basique en revenant à son état isolant. Cette commutation entre les formes conductrices et isolantes rend la PANI sensible aux nombreux gaz acides /bases et réducteurs/oxydants tels que l'ammoniac (NH<sub>3</sub>), l'hydrogène (H<sub>2</sub>), l'hydrogène sulfuré (H<sub>2</sub>S) et dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>) [221]–[223].

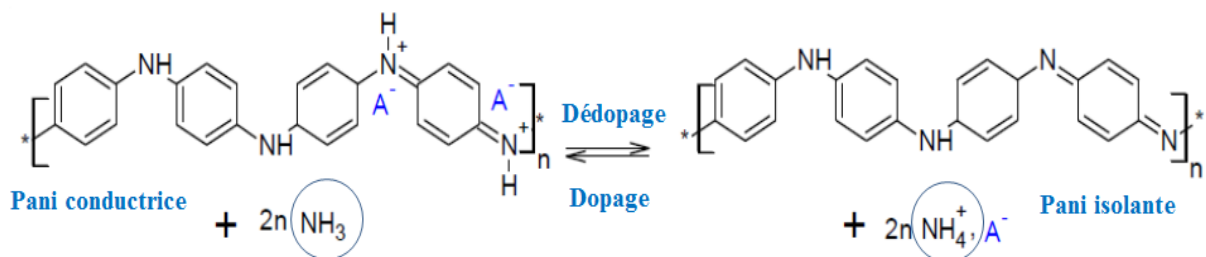


**Figure 1.19: Formes redox de la polyaniline avec ses états dopés [26]**

La conductivité électronique dans la PANI est assurée par le transport de porteurs de charge au long de la chaîne du polymère (dépend du nombre de porteurs de charge et de la longueur de la chaîne) et par le saut de porteurs de charges entre les chaînes adjacentes [224]. En effet, la nature du dopant (acidité, masse moléculaire, taille du contre-ion...) et du taux de dopage peuvent avoir une influence sur la conductivité électrique de la PANI [225]. Elle augmente de dix ordres de grandeur lorsque le degré de protonation augmente de 0 à 20% [26], [226]. Ainsi, une conductivité de l'ordre de  $300 \text{ S.cm}^{-1}$  a été obtenue en utilisant l'acide 10-camphorsulfonique (CSA) comme dopant [227]. La conductivité de la PANI dépend également de la nature du couple solvant-dopant pouvant modifier la conformation des chaînes du polymère, leur alignement ainsi la cristallinité du polymère [228]. Dans les travaux de Krukiewicz et al. [229] la PANI sous sa forme éméraldine base a été dopée avec l'acide 10-camphorsulfonique (CSA) et solubilisée dans 3 solvants différents : m-crésol, N-méthylpyrrolidone (NMP) et le diméthylsulfoxyde (DMSO). La conductivité des films mesurée par la technique de quatre pointes était de l'ordre de  $20,8 \text{ S.cm}^{-1}$ ,  $8,6.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ , et  $8,8.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  respectivement. En outre, les trois films avaient des morphologies différentes : une structure type aiguille d'un diamètre d'environ 600 nm dans le cas des films PANI(CSA)/m-crésol, et de gros agrégats faiblement reliés les uns avec les autres dans le cas des films PANI(CSA)/DMSO et PANI(CSA)/NMP.

### 4.5.3. Capteurs d'ammoniac gazeux à base de la polyaniline

Un avantage particulier de la réalisation de capteurs d'ammoniac à base de la polyaniline est la facilité relative avec laquelle elle peut être modifiée (morphologie, dopage acido-basique) pour améliorer la sensibilité du capteur. Généralement les nanofibres de PANI ont une meilleure sensibilité à l'ammoniac en raison de leur grande surface spécifique et réseau interconnecté facilitant l'adsorption du gaz et le transport de charges [230]. Le mécanisme de détection de l'ammoniac par la PANI est bien connu et est le suivant [207] : en présence d'ammoniac, la conductivité de la polyaniline initialement dopée (conductrice) par un acide diminue en fonction de la concentration du gaz, expliquée par la déprotonation de la chaîne polymérique. Cette interaction  $\text{NH}_3$ -PANI conduit à la formation des ions ammonium  $\text{NH}_4^+$ . Sous air non pollué, les ions ammonium formés lors de l'étape de déprotonation se transforment en ammoniac et libèrent un proton qui réagit avec la PANI en restaurant son taux de dopage initial, ainsi sa conductivité (**Figure 1.20**).



**Figure 1.20 : Principe de détection de l'ammoniac avec la polyaniline [207]**

Tout comme les polymères conducteurs, l'association de la PANI avec d'autres matériaux tels que les oxydes métalliques semi-conducteurs ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ...), les métaux (Ag, Au, Cu...) les nanotubes de carbone (NTC) ou encore des matériaux polymères (polyuréthane, styrène-butadiène-styrène, polybutylacrylate, polyfluorure de vinylidène...) permet d'avoir un matériau nanocomposite très sensible à l'ammoniac, stable et sélectif (**Tableau 1-10**). Ces matériaux nanocomposites combinent à la fois les propriétés de la PANI (conductivité, stabilité thermique, processabilité et solubilité..) et les propriétés du matériau associé (matrice hôte dotée de bonnes propriétés mécaniques, surface spécifique large, stabilité thermique...) [231]–[233]. Le mécanisme de détection de ces matériaux nanocomposites à base de PANI est expliqué ci-après.

- **Nanocomposites à base de PANI et d'oxydes métalliques**

L'incorporation de nanoparticules d'oxydes métalliques dans la matrice PANI introduit une porosité qui améliore les propriétés de détection des gaz [28]. En outre, la présence des oxydes métalliques conduit à la formation d'une hétérojonction P-N aux interfaces PANI/oxyde métallique (zone dopée P et zone dopée N respectivement). Dans cette interface, une région de déplétion peut apparaître, ainsi la conductivité est faible en raison de la faible densité locale des charges. Lorsque la PANI est affectée par l'interaction de l'ammoniac (déprotonation de la chaîne du polymère) la largeur de la région de déplétion augmente et le signal du capteur serait amplifié [234]. Dans les travaux de Kulkarni et al. [235] des nanoparticules de  $\text{WO}_3$  d'un diamètre moyen compris entre 40 et 50 nm ont été incorporées dans une matrice en PANI. Il a été observé que les capteurs de nanocomposites hybrides PANI/ $\text{WO}_3$  ont une sensibilité et une sélectivité en présence d'ammoniac meilleures que celles du PANI et  $\text{WO}_3$  purs. Les capteurs nanocomposites hybrides PANI/ $\text{WO}_3$  fonctionnant à température ambiante (faible consommation d'énergie et préservation du matériau de détection) ont révélé une limite de détection de 5 ppm et un temps de réponse de 39 secondes à 100 ppm.

Bai et al. [236] ont préparé un matériau hybride à base de PANI et de  $\text{SnO}_2$  par polymérisation in situ de l'aniline en présence de nanoparticules de  $\text{SnO}_2$  sur une couche en PET flexible pour former des films sensibles à l'ammoniac. Le capteur hybride PANI/ $\text{SnO}_2$  a montré une sensibilité de  $26\% \cdot \text{ppm}^{-1}$  (réponse exprimée par  $R_g/R_a$  où  $R_g$  et  $R_a$  sont les résistances du capteur sous ammoniac et sous air propre respectivement). Cette sensibilité a été cinq fois plus supérieure que celle de PANI et  $\text{SnO}_2$  purs. Le capteur a également montré une bonne sélectivité par rapport au nombreux COV auxquels le capteur a été exposé (toluène, formaldéhyde, méthanol, éthanol et acétone) avec une limite de détection estimée à 1,8 ppm. L'amélioration des propriétés du capteur a été attribuée à l'effet complémentaire entre  $\text{SnO}_2$  et PANI et à la formation d'hétérojonctions P-N à l'interface PANI/oxyde métallique.

Patil et al. [237] ont synthétisé un matériau nanocomposite à base de PANI dopée par l'acide camphorsulfonique et d'oxyde de zinc  $\text{ZnO}$ . Le capteur a montré une meilleure sélectivité vis-à-vis de l'ammoniac par rapport au dioxyde d'azote  $\text{NO}_2$  et l'hydrogène sulfuré  $\text{H}_2\text{S}$  dans une gamme de concentrations entre 10 et 100 ppm. En outre, le temps de réponse du capteur à 10 ppm était d'environ une minute.

- **Nanocomposites à base de PANI et de nanotubes de carbone**

Dans les travaux de Xue et al. [238] un matériau nanocomposite sensible à l'ammoniac a été synthétisé par polymérisation in-situ de monomère aniline en présence de nanotubes de carbone (NTC). Les capteurs ont présenté une réponse à l'ammoniac entre 200 ppb et 50 ppm avec un temps de réponse et de recouvrement de 85 et 20 secondes respectivement. Les capteurs fonctionnent à température ambiante avec une excellente sélectivité de l'ammoniac par rapport aux autres composés organiques volatils étudiés (méthanol, éthanol, acétone, isopropanol...). L'excellente performance de détection a été attribuée à la grande surface spécifique des films nanocomposites ( $54,187 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) comparée à  $43,296 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  dans le cas de la PANI pure. Une telle surface spécifique est utile pour augmenter la capacité d'adsorption des molécules d'ammoniac. En outre, le réseau interconnecté formé par les NTC et la faible barrière d'énergie entre la PANI et les NTC permettent de faciliter le transport des électrons fournis par les molécules de  $\text{NH}_3$  adsorbées sur la PANI pour détecter des faibles teneurs en ammoniac.

De leur part, Abdulla et al. [27] ont proposé un capteur d'ammoniac à base de nanotubes de carbone multi-paroisfonctionnalisés (MWCNT) et de PANI dopée par l'acide HCl pour la détection d'ammoniac en traces. L'épaisseur de la couche uniforme de PANI formée sur les parois externes des MWCNT est d'environ 7 nm. La sensibilité du capteur à l'ammoniac a été améliorée (32% à 10 ppm comparée à 7,2% dans le cas de MWCNT seul). Le capteur a également présenté un temps de réponse et de recouvrement courts à 2 ppm (6 et 35 secondes respectivement) grâce à la couche uniforme de PANI conductrice sur les MWCNT favorisant efficacement l'adsorption et la désorption rapides des molécules d'ammoniac.

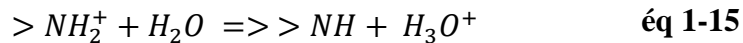
- **Nanocomposites et mélanges à base de PANI et de matrices polymères**

Généralement, l'association de la PANI avec d'autres polymères organiques (PVC, PS, Nylon, PVDF, PU, PMMA...) a pour but de combiner les propriétés électriques de la PANI et les propriétés mécaniques de la matrice polymère organique. Cette combinaison apporte une certaine souplesse et élasticité aux films permettant un dépôt facile sur des substrats flexibles. Les composites PANI/matrice polymère présentent généralement un faible seuil de percolation (Annexe 1) qui varie en fonction du dopant, le taux de dopage, le solvant et de la matrice polymère (impact sur le nombre de porteurs de charges et la conformation des chaînes de PANI) [239]. D'après Hoang et al. [240], le seuil de percolation du composite polyuréthane et PANI dopée par l'acide CSA est 0,2% en masse de PANI. Néanmoins, il est également possible d'obtenir des matériaux nanostructurés présentant une large surface de contact entre la PANI et l'ammoniac gazeux et une grande porosité (amélioration de la sensibilité du matériau). En effet,

les méthodes de synthèse des composites PANI/matrice polymère organique peuvent être classées en deux grandes catégories : des méthodes synthétiques basées sur la polymérisation de l'aniline en présence de la matrice polymère et des méthodes de mélange de la PANI préalablement préparée avec une matrice polymère soluble (blindage) [241]. La polymérisation chimique in-situ, par dispersion, en émulsion ou encore électrochimique de l'aniline en présence de la matrice polymère sont souvent utilisées pour synthétiser des nanocomposites à base de PANI/matrice polymère dont les propriétés électriques et morphologiques varient en fonction de la méthode de synthèse, la nature du dopant et de la matrice polymère [242]. Dans les travaux de Wang et al. [243] des films minces de nanofibres de PANI ont été réalisés sur des fibres flexibles de poly(styrène-butadiène-styrène) par polymérisation in-situ de l'aniline en utilisant l'acide HCl comme dopant. En raison de la grande surface spécifique des nanofibres de PANI interconnectées et de la grande flexibilité des fibres SBS, les surfaces sensibles SBS/PANI ont montré une sensibilité de  $14\% \cdot \text{ppm}^{-1}$  (réponse exprimée par  $\Delta R/R_{\text{réf}}$ ) et un temps de réponse inférieur à 13 secondes à 100 ppm. Les capteurs étaient également capables de détecter des concentrations en ammoniac aussi faibles que 100 ppb à température ambiante. D'autre part, Wojkiewicz et al. [29] ont synthétisé un matériau nanocomposite cœur-écorce à base de PANI dopée par l'acide DBSA (écorce) et de PVDF (cœur) par polymérisation de l'aniline dans un milieu aqueux contenant une dispersion du PVDF solide. Grâce à la grande surface de contact PANI-ammoniac et la porosité du matériau, les capteurs ont montré une sensibilité de  $17\% \cdot \text{ppm}^{-1}$  (réponse exprimée par  $\Delta R/R_{\text{réf}}$ ) avec une limite de quantification de 100 ppb et un temps de réponse de 2,5 minutes à 1 ppm. Par ailleurs, Bhadra et al. [244] ont réussi à synthétiser un matériau composite de PANI et de matrice en polystyrène (PS) par ajout de PANI dopée par l'acide CSA dans une solution de PS-toluène. Il a été constaté que le capteur à couche mince de PANI(CSA)/PS présente une réponse (exprimée par  $\Delta R/R_{\text{réf}}$ ) élevée à l'ammoniac gazeux (84% à 100 ppm) par rapport au capteur de PANI pure (25% à 100 ppm). Le capteur PANI(CSA)/PS a également présenté une très faible réponse ( $\leq 10\%$  à 100 ppm) aux autres gaz testés (méthanol et éthanol). L'amélioration de la sensibilité du capteur PANI(CSA)/PS est due à sa structure poreuse et à la grande surface d'interaction avec l'ammoniac.

Au vu de la facilité de synthèse et de fonctionnalisation, il est aussi possible d'avoir une multitude de structures et de morphologies (nanofibres, nanotubes, nanoparticules,...) et de réaliser différents matériaux composites selon les propriétés recherchées (temps de réponse court, réversibilité, faible limite de détection, bonne sélectivité...). Néanmoins, certains inconvénients peuvent être signalés notamment l'impact fort de l'humidité. En effet, sous

atmosphère humide la conductivité de la PANI augmente à cause de l'échange de protons entre le matériau et l'eau adsorbée à la surface en favorisant le saut des électrons comme expliqué par la réaction d'oxydoréduction suivante [245] :



Dans certains cas, les molécules d'eau peuvent se dissocier au niveau des sites imines libres, par conséquent, la charge positive migre à travers les chaînes de PANI (dopage protonique) [246]. L'adsorption d'eau peut également élargir les chaînes PANI et les mettre en formes droites. Cette déformation morphologique améliore la mobilité des ions dopants et le transport de charges [247], [248]. Cependant, les forts taux d'humidité pourraient conduire à un gonflement de la PANI, par conséquent, une diminution de sa conductivité [246]. Mérian et al. [249] ont démontré que la sensibilité du capteur PANI/polyuréthane à l'ammoniac diminue avec l'augmentation de l'humidité de 20% à 50% car l'humidité agit comme un dopant en diminuant la conductivité de la PANI (effet inverse). En revanche, lorsque le taux d'humidité est supérieur à 50%, la sensibilité du capteur à l'ammoniac augmente car l'humidité agit comme un dédopant (augmentation de la résistance) à côté de l'ammoniac (effet additionnel). Parmi d'autres inconvénients de la PANI, certains gaz amines peuvent également interférer avec l'ammoniac notamment le méthylamine [250], ainsi la sélectivité de la PANI nécessite encore des améliorations. Pourtant les nanocomposites à base de PANI ont fait preuve d'une meilleure sensibilité et sélectivité à l'ammoniac, certains matériaux associés restent encore chers notamment les nanotubes de carbone. En outre, les températures plus élevées (~90°C) peuvent endommager la structure de la PANI et impactent le transport de charges [251].

**Tableau 1-10 : Performances métrologiques de quelques capteurs d'ammoniac à base de PANI**

Matériau	$L_D$	Temps de réponse	Sensibilité /Réponse	Réf
PANI	37 ppb	-	21%.ppm <sup>-1</sup>	[252]
PANI	7 ppb	3 min (50 ppm)	15%.ppm <sup>-1</sup>	[249]
PANI/TiO <sub>2</sub>	45 ppb	-	65% (1 ppm)	[253]
PANI/TiO <sub>2</sub>	20 ppb	-	100%.ppm <sup>-1</sup>	[250]
PANI/Graphène	1 ppm	50 s	365% (20 ppm)	[254]
PANI/NTC	200 ppb	85 s	50% (1 ppm)	[238]
PANI/PU	20 ppb	5 min (1 ppm)	0,8%.ppm <sup>-1</sup>	[29]
PANI/SWCNT	50 ppb	-	5,8%.ppm <sup>-1</sup>	[255]
PANI/Cu	1 ppm	7 s (50 ppm)	86% (50 ppm)	[256]

Toutefois, la PANI reste un excellent candidat pour le développement de capteurs d'ammoniac à faible coût qui correspondent bien aux objectifs attendus du projet notamment en termes de sensibilité et de limite de détection. Ces résultats prometteurs ont été également obtenus lors des travaux de recherches menés au laboratoire capteurs du CERI EE à l'IMT Lille Douai. Dans les travaux de Mérian et al. [249] la limite de détection des nanofibres de PANI irradiées par des microondes et dopées par l'acide sulfurique a été estimée à 7 ppb avec une sensibilité de 15%.ppm<sup>-1</sup>. L'ajout d'une matrice hôte en polyuréthane a amélioré la limite de détection du capteur (estimée à 0,3 ppb). Cependant sa sensibilité a été réduite à 7%.ppm<sup>-1</sup>. D'autres matériaux nanocomposites à base de nanofibres de PANI dopées par l'acide camphorsulfonique et une matrice hôte en polyuréthane ont présenté une limite de détection de 20 ppb et une sensibilité de 0,8%.ppm<sup>-1</sup>. Toujours dans l'optique d'améliorer la sensibilité des capteurs à l'ammoniac des structures cœur-écorce ont été synthétisées dont l'écorce est en PANI et le cœur est un polymère organique tels que le PBUA et le PVDF. Ces matériaux ont respectivement présenté des sensibilités à l'ammoniac de 10%.ppm<sup>-1</sup> et 17%.ppm<sup>-1</sup> [29]. Des matériaux composites à base de dioxydes de titane TiO<sub>2</sub> et de PANI ont également été synthétisés par polymérisation in-situ de monomère aniline en présence de nanoparticules de TiO<sub>2</sub>. Ces matériaux hybrides ont montré une sensibilité de 100%.ppm<sup>-1</sup> et une limite de détection de 20 ppb lorsque la PANI a été dopée par l'acide lauryl sulfate [250].

## **5. Objectif de la thèse et stratégie de recherche**

Lors des travaux antérieurs menés au laboratoire capteurs du CERI EE à l'IMT Lille Douai, plusieurs matériaux nanocomposites à base de la polyaniline (PANI/PVDF, PANI/PBUA, PANI/PU, PANI/TiO<sub>2</sub>, PANI/NTC, PANI/chitosane, PANI/PEDOT:PSS...) ont été synthétisés pour détecter de nombreux gaz polluants (ammoniac, formaldéhyde, hydrogène sulfuré, méthylamine...) [29], [249], [250], [257]–[259]. Ainsi, les matériaux nanocomposites constitués de nanofibres de polyaniline dopées par l'acide camphorsulfonique et d'une matrice hôte en polyuréthane ont montré une faible limite de détection d'ammoniac (~20 ppb) et une sensibilité de 0,8%.ppm<sup>-1</sup> [29]. Ces matériaux nanocomposites ont été choisis pour développer des capteurs électroniques à faible coûts, autonomes et à lecture directe de nitrate d'ammonium particulaire. La faible limite de détection des matériaux sensibles est nécessaire pour pouvoir détecter les faibles teneurs en nitrate d'ammonium particulaire dans l'air ambiant (inférieures à 100 µg.m<sup>-3</sup>).

Les capteurs fonctionnent selon le principe de la décomposition thermique des particules de nitrate d'ammonium en ammoniac et acide nitrique gazeux (expliqué dans la section 2.5). La



concentration en ammoniac libéré est proportionnelle à la concentration des particules (jusqu'à l'équilibre). Au vu de leur nature semi-volatile, seules les particules de nitrate d'ammonium peuvent se décomposer à des températures proches de l'ambiante. Les capteurs disposent de deux surfaces sensibles à l'ammoniac dont l'une des surfaces est chauffée localement pour réaliser la décomposition thermique des particules de nitrate d'ammonium en ammoniac gazeux. Pour cette phase, il est envisagé de placer un système de chauffage local sous la surface sensible ou de réaliser une cellule de détection hermétique. La surface sensible non chauffée sert à mesurer la concentration en ammoniac présent dans l'air sous forme gazeuse. Tandis que la surface chauffée mesure la concentration en ammoniac issu de la dégradation thermique des particules et l'ammoniac déjà présent dans l'air. L'écart entre les deux concentrations en ammoniac mesurées par les deux surfaces sensibles est corrélé à la concentration en particules de nitrate d'ammonium. De par leur principe de fonctionnement, les capteurs sont capables de mesurer simultanément et sélectivement le nitrate d'ammonium particulaire et l'ammoniac gazeux.

Plusieurs verrous scientifiques et technologiques doivent être levés au cours du développement des capteurs. D'une part, des verrous liés à la détection d'ammoniac gazeux avec la polyaniline notamment les écarts de reproductibilité, la dérive, l'effet de la température de chauffage et de l'acide nitrique gazeux produit de la décomposition thermique des particules sur la sensibilité des capteurs à l'ammoniac. D'autre part, des verrous liés au développement du système thermorégulé pour réaliser la décomposition thermique des particules dans les conditions optimales (temps de séjour, température...). Ces paramètres dépendent de la taille des particules, l'humidité relative, l'état humide ou sec des particules...

Afin d'atteindre notre objectif, le travail a été décomposé en deux tâches majeures. D'abord, la validation des performances des capteurs en présence d'ammoniac dans des conditions proches de celles reconcentrées dans l'air ambiant (concentrations inférieures à 100 ppb) et ensuite le développement du système thermorégulé et la caractérisation des capteurs sous nitrate d'ammonium particulaire.

### **1- Validation des capteurs en présence d'ammoniac gazeux**

Cette étape a pour objectif de valider les performances métrologiques des capteurs en présence d'ammoniac gazeux notamment leur reproductibilité et de déterminer la sensibilité des capteurs à l'acide nitrique gazeux pouvant interférer avec l'ammoniac. Cette étape comporte globalement :

- Synthèse des surfaces sensibles et caractérisation de leurs propriétés électriques et morphologiques ;
- Caractérisation des capteurs sous ammoniac dans les conditions normales de température et d'humidité relative;
- Etude de l'effet de l'humidité relative (30%-90%) et de la température (23-50°C) sur la sensibilité des capteurs. Cette étape a pour but de corriger leur effet sur la sensibilité des capteurs dans le cas d'une application sur le terrain et de déterminer la sensibilité des capteurs à l'ammoniac sous une température de décomposition des particules ;
- Etude de l'impact de l'acide nitrique gazeux sur la réponse des capteurs comme étant un produit de la décomposition thermique des particules de nitrate d'ammonium et un interférent potentiel avec l'ammoniac gazeux.

## **2- Développement de système thermorégulé et caractérisation des capteurs en présence de particules de nitrate d'ammonium**

Cette étape consiste à développer un système de thermorégulation autonome que l'on inclut dans les capteurs pour réaliser la décomposition thermique des particules en ammoniac gazeux. Le système de thermorégulation devrait être moins énergivore et positionné d'une manière permettant d'optimiser la décomposition des particules sans impacter la sensibilité des surfaces sensibles. Avant de réaliser cette étape, il faut d'abord mettre en place un banc expérimental de génération de particules en conditions contrôlées et de déterminer les paramètres expérimentaux de décomposition thermique des particules (température, temps de séjour). Pendant cette étape, les capteurs sont caractérisés en présence de nitrate d'ammonium particulaire dans une cellule hermétique de 0,35 L chauffée par une enceinte climatique pour évaporer les particules. Les concentrations massiques des particules et leur distribution granulométrique sont validées à l'aide d'instruments de référence (TEOM et FIDAS 200 respectivement) largement déployés pour le suivi des particules dans l'air ambiant. Ensuite, les capteurs dans leur conception finale incluant le système de thermorégulation seront caractérisés en présence des particules. Enfin, ces capteurs bi-surfaciques seront qualifiés dans un mélange de nitrate d'ammonium particulaire et d'ammoniac gazeux.

Compte tenu des performances des capteurs à développer, et le faible coût de synthèse, ces dispositifs pourront renforcer les réseaux de mesures autonomes à forte résolution temporelle (à l'échelle de la minute) et à résolution spatiale adaptable (autour du km<sup>2</sup>) pour mieux qualifier les épisodes de pollution particulaire et d'appréhender la relation entre les particules et leurs gaz précurseurs notamment le nitrate d'ammonium particulaire et l'ammoniac gazeux



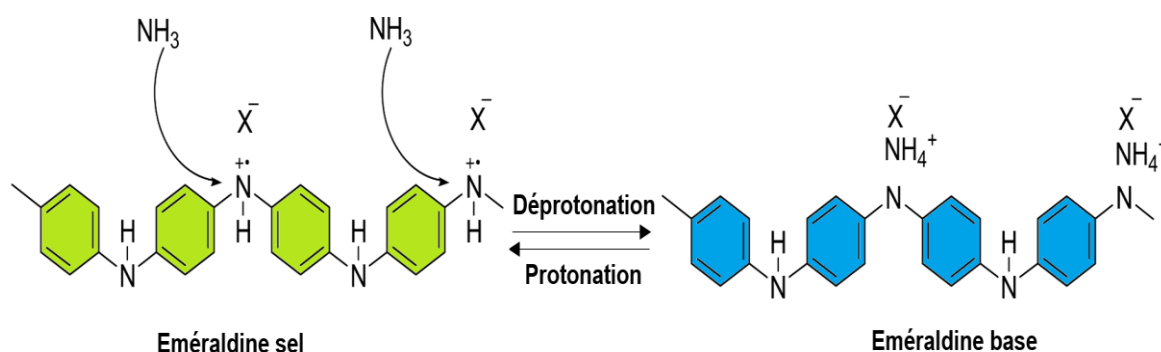
## **Chapitre 2 : Synthèse des surfaces sensibles et protocoles de qualification métrologique des capteurs**

L'examen des caractéristiques et propriétés de la décomposition thermique des particules de nitrate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) en ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) et acide nitrique gazeux ( $\text{HNO}_3$ ) à des températures proches de l'ambiante permet d'envisager le développement d'un capteur spécifique à ce type de particules, en corrélant la teneur en ammoniac libéré lors de cette thermo-décomposition à la concentration en particules de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Comme les concentrations en particules de nitrate d'ammonium dans l'air ambiant sont de l'ordre de quelques  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , la conception d'un tel capteur nécessite une surface thermorégulée sensible à l'ammoniac gazeux capable de réagir à de faibles teneurs, typiquement inférieures à 100 ppb. Par ailleurs, pour éviter toute éventuelle interférence avec l'ammoniac gazeux présent dans l'air, le capteur doit également disposer d'une deuxième surface sensible à l'ammoniac gazeux non chauffée. L'écart entre les deux concentrations en ammoniac mesurées par les deux surfaces sensibles correspondra alors à l'ammoniac provenant de la décomposition thermique des particules de nitrate d'ammonium.

Les matériaux nanocomposites à base de polyaniline (PANI) et de matrices polymères dotées de meilleures propriétés mécaniques peuvent servir comme surface sensible à l'ammoniac gazeux. En effet, dans le cadre de cette étude, nous avons opté pour un matériau nanocomposite à base de PANI dopée par l'acide camphorsulfonique (CSA) et d'une matrice polymère en polyuréthane (PU) afin de constituer la surface sensible des capteurs. La nature de la matrice polymère et du couple solvant-dopant ainsi que le taux de dopage peuvent avoir un impact sur la morphologie du matériau obtenu et ses performances métrologiques. Ainsi, l'impact de ces paramètres est bien discuté dans la première partie du chapitre pour justifier le choix des matériaux PANI(CSA)/PU. Dans la suite du chapitre, nous présenterons la méthode d'élaboration des nanocomposites PANI/PU et les bancs expérimentaux mis en place pour la caractérisation des capteurs sous gaz et particules en conditions contrôlées. Nous y présenterons également les protocoles de qualification définis pour déterminer le comportement et les performances métrologiques des capteurs en présence d'ammoniac gazeux et de particules de nitrate d'ammonium.

## 1. Choix des surfaces sensibles à l'ammoniac gazeux

La polyaniline (PANI) sous forme de sel d'émeraude (conducteur) est largement utilisée comme couche sensible pour la détection d'ammoniac gazeux. Sa synthèse est relativement facile, son coût de fabrication est faible, ses propriétés électriques sont aisément contrôlables et enfin, elle est stable dans les conditions ambiantes [214]. Le mécanisme de détection réversible de l'ammoniac gazeux par la PANI est expliqué par des phénomènes de déprotonation-reprotonation de la PANI conduisant à une modification de ses états électroniques comme l'illustre la **Figure 2.1**.



**Figure 2.1 : Mécanisme réactionnel de l'ammoniac gazeux (NH<sub>3</sub>) avec la PANI**

En revanche, la limite de détection de la PANI pure (~ 0,5 ppm) [260] ne permet pas de répondre aux objectifs attendus de quantification et la sensibilité n'est pas assez élevée. En outre, les temps de réponse et de recouvrement sont longs, jusqu'à quelques minutes [25], [193]. Généralement, ces paramètres métrologiques sont liés aux phénomènes d'adsorption/désorption du gaz au sein du matériau. Ces propriétés d'interaction gaz-solide dépendent de plusieurs facteurs dont :

- La morphologie du matériau, notamment sa porosité, mais aussi l'épaisseur du film (accessibilité aux sites déprotonables) ;
- La nature du dopant utilisé pour rendre la PANI conductrice et par conséquent du taux de dopage obtenu pour le matériau final, c'est-à-dire le nombre de sites déprotonables, le nombre de porteurs de charge, l'encombrement stérique, et la conformation des chaînes de PANI [261], [262].

### A. Nanocomposites à base de PANI/matrices polymères

Une solution efficace pour améliorer la morphologie du matériau sensible consiste à synthétiser des matériaux nanocomposites à base de PANI. Parmi eux, les matériaux nanocomposites PANI/matrices polymères. L'association de la PANI avec une matrice polymère permet

————— *Synthèse des surfaces sensibles et protocoles de qualification métrologique des capteurs*

d'améliorer les propriétés mécaniques de la PANI et la sensibilité du matériau obtenu à l'ammoniac grâce à sa structure poreuse notamment dans le cas des structures cœur-écorce. Comme expliqué dans le paragraphe 4.5.3 du Chapitre 1, les composites PANI/matrice polymère peuvent être synthétisés par mélange de PANI et de matrice polymère soluble ou par polymérisation de l'aniline sur/ou à l'intérieur de la matrice polymère (sous réserve que le ratio de PANI soit supérieur au seuil de percolation). Les propriétés électriques et morphologiques du matériau obtenu dépendent de la méthode de synthèse ainsi que la nature de la matrice polymère et du dopant. Dans la littérature, nous pouvons trouver plusieurs exemples de matrices polymères associés à la PANI pour former une couche sensible à l'ammoniac gazeux notamment les matrices PS [244], [263], Nylon 6 [264], PSBS [243], PVDF [29], PA6 [262], PVC [265]. Outre les matrices polymères, d'autres matériaux peuvent être associés à la PANI pour obtenir des matériaux nanocomposites sensibles à l'ammoniac gazeux notamment les nanocomposites PANI/oxydes métalliques [235], [236], PANI/métaux [256] et PANI/nanotubes de carbone [27], [238]. Plusieurs études ont rapporté le grand potentiel de ces matériaux dans la détection d'ammoniac gazeux. En revanche, leurs mécanismes de détection sont complexes et posent encore question, par conséquent, plusieurs paramètres pourraient impacter la réponse du matériau. Le choix des nanocomposites PANI/matrices polymères permettrait alors de réduire le nombre de paramètres à traiter.

## **B. Effet de la matrice polymère**

Les matériaux nanocomposites à base de PANI et matrices polymères ont montré des résultats prometteurs de la détection d'ammoniac gazeux lors des travaux antérieurs menés au laboratoire capteurs du CERI EE à l'IMT Lille Douai. Des matériaux nanocomposites en structure cœur-écorce (écorce en PANI et cœur en latex) tels que les matériaux PBUA/PANI(HCl) ou PVDF/PANI(DBSA) ont montré des sensibilités à l'ammoniac gazeux de 10%.ppm<sup>-1</sup> et 17%.ppm<sup>-1</sup> respectivement. Néanmoins, la limite de quantification de ces matériaux nanocomposites était de 250 ppb et 100 ppb respectivement. D'autres matériaux nanocomposites, constitués d'une matrice hôte en polyuréthane et de nanofibres de PANI traitées par des microondes et dopées par l'acide sulfurique (PANI<sub>38%</sub>/PU), ont révélé une sensibilité à l'ammoniac gazeux de 7%.ppm<sup>-1</sup> avec une limite de détection estimée à 0,3 ppb [249]. Par ailleurs, des nanocomposites à base de nanofibres de PANI dopées par l'acide camphorsulfonique (CSA) à 25% et dispersées dans une matrice en polyuréthane (PANI<sub>35%</sub>/PU) ont pu détecter des concentrations en ammoniac très basses allant jusqu'à 20 ppb avec une sensibilité de 0,8%.ppm<sup>-1</sup>. Il a également été constaté qu'avec les matériaux PANI(CSA)/PU une meilleure limite de détection pouvait être atteinte par rapport aux autres matrices polymères

————— *Synthèse des surfaces sensibles et protocoles de qualification métrologique des capteurs* associées (PVC, PA6, SAN, Stapron) [266]. Cette faible limite de quantification peut être expliquée par la formation de réseaux interconnectés de nanofibres de PANI favorisant le transport de porteurs de charges comme démontré par les mesures de conductivité. Cette efficacité du transport électronique rend le matériau plus apte à détecter les faibles concentrations [29].

### **C. Effet du couple solvant-dopant**

Les interactions solvant-chaîne polymère dopée agissent sur la conformation de la PANI (compactées ou expansées) et son alignement, ainsi sur sa cristallinité [228], [229]. En fonction de la nature du couple solvant-dopant, ces interactions peuvent favoriser ou inhiber les répulsions électrostatiques entre les charges positives de la chaîne polymère aboutissant à des conformations expansées ou compactées respectivement. Le choix du couple solvant-dopant a été optimisé en choisissant l'acide dichloroacétique (DCAA) et l'acide camphorsulfonique (CSA) comme solvant et dopant de la PANI respectivement. En effet, il a été démontré que le couple DCAA-CSA aboutit à une conformation expansée des nanofibres améliorant la cristallinité du PANI et sa conductivité (mobilité des porteurs de charge) [29]. Le DCAA joue également le rôle d'un second dopant de la PANI. Il peut aussi être utilisé comme solvant de nombreux polymères thermoplastiques notamment le PU.

### **D. Effet du taux de dopage**

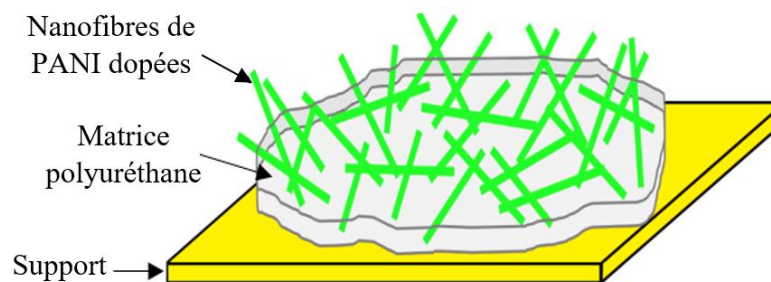
Le taux de dopage défini par le rapport molaire entre la PANI et l'acide dopant peut avoir une influence sur la conductivité électrique de la PANI, sa sensibilité à l'ammoniac gazeux et sa capacité à réagir à de faibles teneurs en gaz. La conductivité électrique de la PANI est proportionnelle au taux de dopage, son maximum correspond à un taux de 50%. Néanmoins, un taux de dopage élevé augmente davantage le nombre de sites déprotonables (PANI-H<sup>+</sup>) qui pourraient réagir avec l'ammoniac. Ainsi, le nombre de PANI-H<sup>+</sup> ayant réagi avec l'ammoniac constituerait une faible proportion par rapport au nombre total de sites accessibles. Par conséquent, le changement de la résistance électrique de la PANI ne représenterait pas un grand pourcentage par rapport à sa résistance initiale (faible réponse du capteur).

En tenant compte de la facilité de synthèse, c'est-à-dire un minimum d'étapes de réalisation, et afin de réduire le nombre de paramètres pouvant modifier la réponse des capteurs, nous avons sélectionné les matériaux nanocomposites PANI/PU pour constituer la surface sensible du capteur de particules de nitrate d'ammonium. Selon les résultats précédents, ces matériaux sensibles pourraient répondre à notre cahier des charges en termes de limite de quantification et de sensibilité. Les nanofibres de PANI ont été dopées par le CSA à 50% et mélangées avec

la matrice polyuréthane dans une solution de DCAA avec deux ratios massiques de PANI dans le mélange : 50% (PANI<sub>50%</sub>/PU) et 75% (PANI<sub>75%</sub>/PU). L'objectif est de démontrer en premier lieu la capacité des capteurs à détecter et mesurer le nitrate d'ammonium particulaire. Le choix des surfaces sensibles pourrait encore être optimisé une fois le principe de détection validé.

## 2. Synthèse et propriétés des surfaces sensibles à l'ammoniac gazeux

Les surfaces sensibles à l'ammoniac gazeux ont été synthétisées par co-dissolution de nanofibres de PANI dopées par l'acide CSA et de la matrice polyuréthane dans l'acide DCAA. En raison du faible seuil de percolation du composite PANI(CSA)/PU qui est de 0,2% en masse de PANI [240] (Annexe 1), le matériau résultant combine les propriétés électriques de la PANI et les propriétés mécaniques du thermoplastique polyuréthane. Le protocole suivi pour la préparation de ces matériaux nanocomposites est décrit dans les travaux antérieurs [29]. Cette méthode conduit à des nanofibres de PANI noyées dans la matrice polyuréthane. La **Figure 2.2** schématise le matériau nanocomposite utilisé dans le cadre de cette étude : nanofibres de PANI (en vert) dispersées dans la matrice polyuréthane (en gris). La forte densité des nanofibres de PANI interconnectées facilite le transport de charges en favorisant la détection de faibles concentrations en ammoniac. En revanche, l'interaction entre l'ammoniac et la PANI est moindre par rapport aux matériaux nanocomposites en structure cœur-écorce car la PANI est partiellement recouverte par la matrice polyuréthane.



**Figure 2.2 : Schéma représentatif de nanofibres de PANI dispersées dans la matrice polyuréthane (PU)**

### 2.1. Dopage et mise en solution de la PANI

Les nanofibres de PANI dopées ont été produites à partir de la poudre de PANI sous forme d'éméraldine base (PANI-EB) disponible dans le commerce (Sigma Aldrich,  $M_{\text{moy}} \sim 65000$ ). La PANI-EB et l'acide camphorsulfonique (CSA, 99%) en poudre sont d'abord mélangés et broyés dans un mortier avec les proportions adéquates pour réaliser un taux de dopage de 50%. Le taux de dopage théorique est estimé par la relation suivante :



$$\text{Taux de dopage} = \frac{n_{\text{dopant}}}{n_{\text{aniline}}} = \frac{m_{\text{dopant}}}{M_{\text{dopant}}} \times \frac{M_{\text{aniline}}}{m_{\text{aniline}}} \quad \text{éq 2-1}$$

Avec :

$n_{\text{dopant}}$  et  $n_{\text{aniline}}$  : nombre de moles du dopant et de l'aniline respectivement ;

$m_{\text{dopant}}$  et  $m_{\text{aniline}}$  : masse du dopant et de l'aniline respectivement (g) ;

$M_{\text{dopant}}$  et  $M_{\text{aniline}}$  : masse molaire du dopant et de l'aniline respectivement ( $M_{\text{aniline}} = 93,13$  g.mol<sup>-1</sup> et  $M_{\text{CSA}} = 232,29$  g.mol<sup>-1</sup>)

Par exemple, pour 0,067 g de PANI il faut 0,088 g de CSA pour réaliser un taux de dopage de 50% [229]. Le mélange est ensuite versé lentement dans l'acide dichloroacétique (DCAA). Cette étape peut durer jusqu'à 30 min pour une masse de 80 mg de PANI. La couleur de la solution se transforme en vert persistant au bout de trois jours sous agitation, signe de la formation de sels d'éméraldine conducteurs. Cette durée minimale est importante pour assurer une protonation totale de la PANI. La solution est ensuite passée dans un sonificateur à ultrasons (Bandelin, HD 2070) pendant 1 heure (puissance 45%) pour mieux disperser la PANI et casser les gros agrégats.

## 2.2. Synthèse et propriétés des nanocomposites PANI(CSA)/PU

Parmi les différents composites de polyuréthane à base de polymères conducteurs, les composites PANI/PU sont caractérisés par une bonne stabilité des propriétés physiques dans le temps et une processabilité simple, qui permet d'envisager notamment des dépôts par impression jet d'encre. Ces propriétés peuvent être attribuées à la formation de liaisons hydrogène entre le groupe —NH de PANI et le groupe —NHCOO du PU (**Figure 2.3**), ce qui conduit à une meilleure miscibilité et conductivité électrique, ainsi qu'à une résistance plus élevée à la traction [267]. Dans notre cas, la matrice PU est également rajoutée pour synthétiser un matériau nanostructuré ayant une structure poreuse favorisant la perméabilité de l'ammoniac gazeux au sein du matériau.

Dans une autre solution d'acide dichloroacétique (DCAA), des granulats de polyuréthane (Covestro Desmopan® DP 6065A) sont solubilisés. Cette étape dure environ 3 heures. Pour diminuer le temps de la solubilisation, le mélange peut être agité et chauffé pendant 45 minutes à 80°C [177]. Le volume du solvant nécessaire dépend de la quantité du polyuréthane. A titre d'exemple, une masse de 26,6 mg en polyuréthane a été solubilisée dans 2 ml de DCAA. Les deux solutions contenant les nanofibres de PANI dopées et le polyuréthane sont mélangées et agitées pendant 3 jours. Les ratios massiques de la PANI dans le matériau nanocomposite sont : 50% (PANI<sub>50%</sub>/PU) et 75% (PANI<sub>75%</sub>/PU).

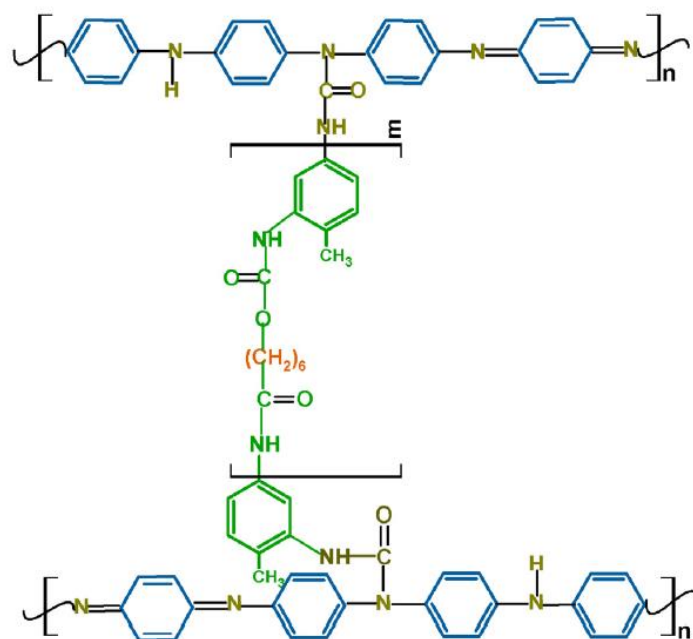


Figure 2.3 : La structure moléculaire probable du composite PANI-EB/ PU [177]

Le **Tableau 2-1** récapitule la composition des matériaux nanocomposites utilisés dans le cadre de cette étude.

**Tableau 2-1 : Nanocomposites à base de PANI pour la détection d'ammoniac gazeux (utilisés dans cette étude)**

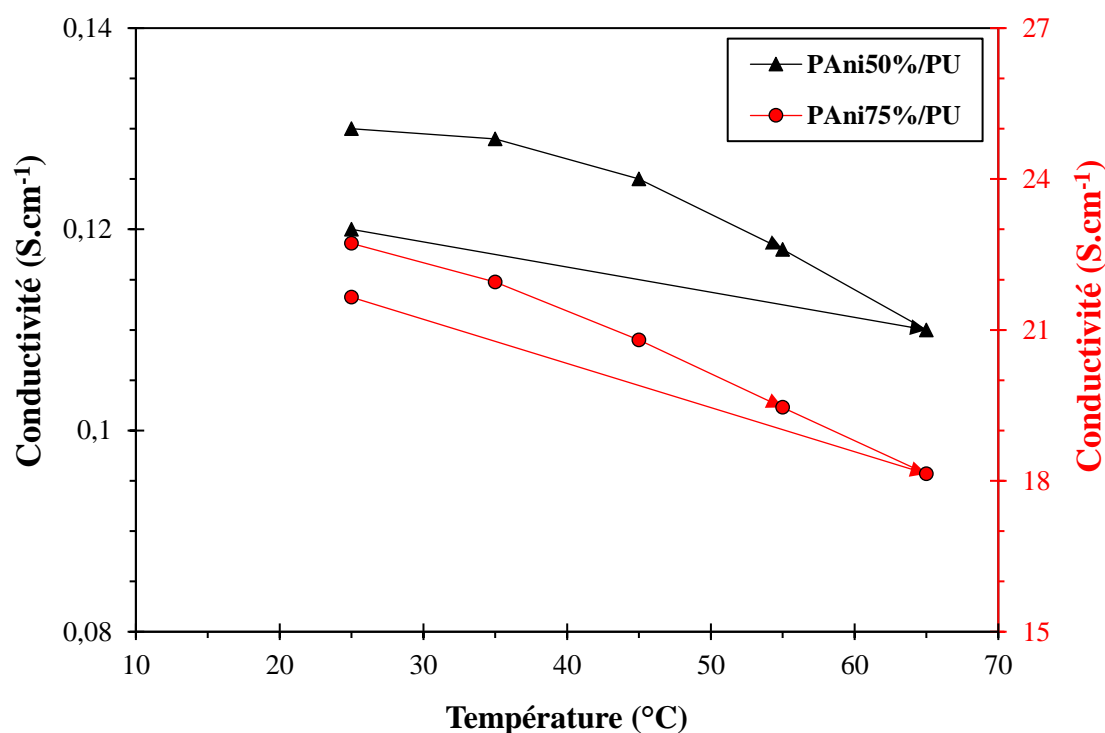
Formulation	% PANI (en masse)	Dopant	Taux de dopage	Solvant
PANI <sub>50%</sub> /PU	50	CSA	50%	DCAA
PANI <sub>75%</sub> /PU	75	CSA	50%	DCAA

### A. Conductivité électrique des matériaux PANI(CSA)/PU

La conductivité électrique des matériaux nanocomposites PANI<sub>50%</sub>/PU et PANI<sub>75%</sub>/PU à température ambiante est respectivement  $0,17 \pm 0,04 \text{ S.cm}^{-1}$  et  $30 \pm 3,6 \text{ S.cm}^{-1}$  (moyenne de 3 échantillons). La conductivité électrique a été mesurée par la technique de 4 pointes avec un banc à effet Hall (Ecopia HMS-5300) dans la configuration de Van Der Pauw (Annexe 2) après dépôt des solutions sur un film polyamide et séchage pendant une semaine à  $100^\circ\text{C}$  dans un four sous vide. L'épaisseur des films mesurée par le profilomètre optique (STIL) est de  $2,20 \pm 0,24 \mu\text{m}$ . Etant donné que le ratio massique de la PANI dans les deux matériaux est nettement supérieur au seuil de percolation (0,2% en masse de PANI), ces matériaux devraient avoir des conductivités électriques proches. Ainsi, l'écart entre les conductivités électriques des deux matériaux pourrait être dû à un faible dopage dans le cas des matériaux PANI<sub>50%</sub>/PU.

### B. Effet de la température sur la conductivité électrique des matériaux PANI(CSA)/PU

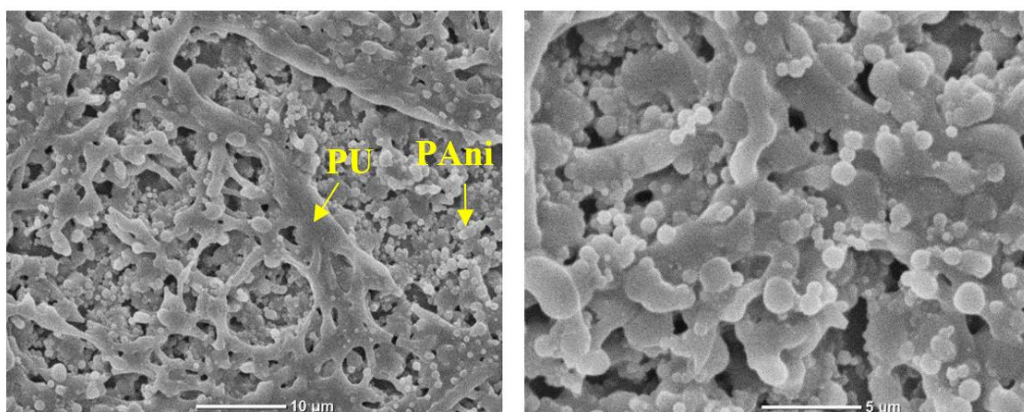
La dépendance de la conductivité électrique des matériaux sensibles à la température est donnée par la **Figure 2.4**. Ce test a été réalisé afin d'étudier le comportement des surfaces sensibles sous l'effet de la température de décomposition des particules de nitrate d'ammonium. L'augmentation de la température entre 25°C et 65°C conduit à une diminution de la conductivité électrique des matériaux sensibles. Ce phénomène peut être expliqué par les interactions phonon-électron à des températures supérieures à la température ambiante. En effet, le transport de charges dans la PANI dopée 50% est limité par la diffusion des phonons (comportement métallique (Annexe 3)) conduisant à une augmentation de la résistance du matériau [227], [268]. Néanmoins, avec le retour de la température à sa valeur initiale (25°C), les matériaux sensibles tendent à retrouver leur conductivité électrique initiale. Ainsi, l'effet de la température peut être considéré comme réversible avec dégradation négligeable du matériau. Par ailleurs, comme on le verra par la suite, la présence d'une dérive ou d'un vieillissement de la conductivité électrique d'un matériau, sous l'influence ou non de la température, n'est pas nécessairement corrélée à une augmentation de sa sensibilité à l'ammoniac.



**Figure 2.4 : Conductivité électrique des matériaux PANI(CSA)/PU en fonction de la température**

### C. Propriétés morphologiques des matériaux PANI(CSA)/PU

La morphologie des matériaux PANI/PU a été visualisée par microscope électronique à balayage (MEB) modèle JEOL JCM-6000Plus (**Figure 2.5**). Les échantillons ont également été préparés par dépôt des solutions sur un film polyamide et ensuite séchés pendant 7 jours à 100°C dans un four sous vide. Les films obtenus ont subi une étape de pulvérisation d'or avant l'analyse MEB. Le micrographe montre que la PANI est bien dispersée dans la matrice polyuréthane (distribution homogène) et que le matériau présente une surface poreuse. Cette structure poreuse permettrait d'améliorer la sensibilité du matériau (augmenter la capacité d'adsorption).



**Figure 2.5 : Images MEB des matériaux PANI(CSA)/PU**

## 3. Réalisation physique des capteurs

Comme évoqué précédemment, les capteurs de gaz à base de PANI appartiennent à la famille des capteurs chimio-résistifs dont le principe de fonctionnement repose sur une variation de la résistance électrique de la couche sensible suite à une interaction chimique entre la PANI et le gaz. Cette grandeur physique dépend aussi bien de la géométrie de la surface sensible que du nombre et de la mobilité des porteurs de charges.

### 3.1. Paramètres influençant la mesure de la résistance électrique des capteurs

La mesure de la résistance électrique des surfaces sensibles peut être influencée par de nombreux paramètres qui sont liés d'une part au système de transduction (support de dépôt), et d'autre part à la méthode de dépôt :

- Système de transduction : les interactions support-surface sensible peuvent impacter la stabilité des propriétés électroniques des surfaces sensibles. Par conséquent, la nature du support de dépôt et des électrodes doit être bien choisie. En outre, le nombre de points

de collecte des charges électriques peut avoir une influence sur la sensibilité de mesure de la résistance électrique ;

- La méthode de dépôt : elle contrôle la géométrie et l'épaisseur des surfaces sensibles. Ces deux paramètres déterminent la résistance électrique du film déposé (Annexe 4). D'autre part, l'épaisseur de la couche sensible agit également sur sa capacité d'adsorption du gaz. En effet, les films minces permettent au gaz une meilleure diffusion, ce qui rend les sites déprotonables facilement accessibles et déprotonés dans un temps relativement court (amélioration de la sensibilité et diminution du temps de réponse et de recouvrement du capteur).

### **3.1.1. Supports de dépôt, nature et forme des contacts**

Au cours de ces dix dernières années de nombreux supports de dépôt ont été testés au laboratoire en quête d'amélioration des performances métrologiques des capteurs (sensibilité, temps de réponse, stabilité...). Cette évolution concerne la nature du support ainsi que la nature et la forme des contacts (**Figure 2.6**).

- **Système à 2 contacts électriques**

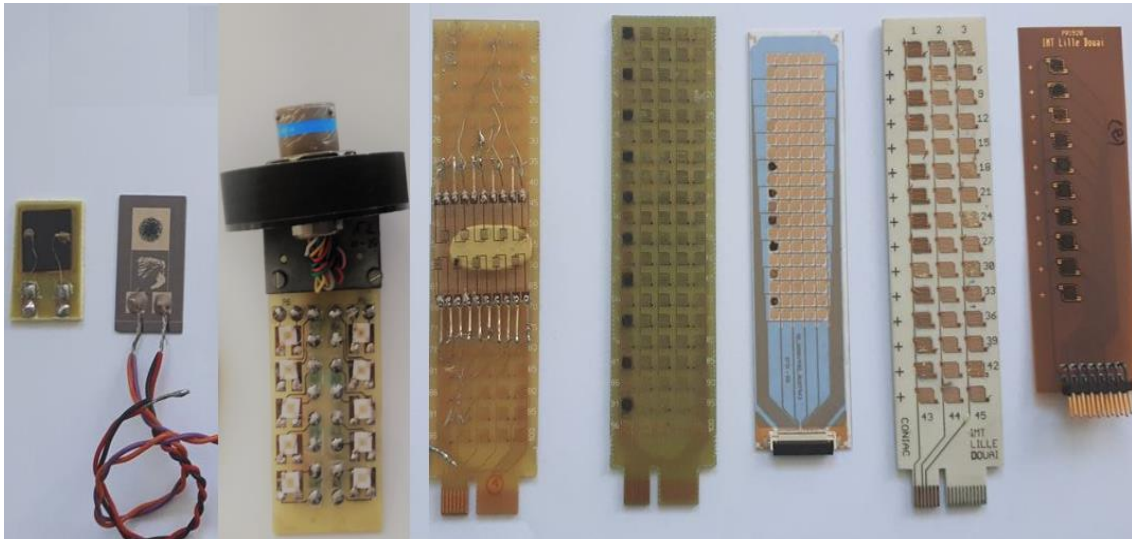
Les premiers capteurs développés par l'équipe capteurs du CERI EE de l'IMT Lille Douai, ont été préparés par dépôt d'un film épais du matériau sensible sur un substrat en époxy. La résistance électrique du matériau sensible était alors mesurée entre deux contacts électriques ponctuels en argent. Néanmoins, l'épaisseur des films sensibles ne favorise pas la diffusion du gaz et la mesure de la résistance entre deux simples contacts largement séparés réduit le nombre de points de collecte des charges électriques. En outre, le substrat en époxy pourrait être attaqué par les solutions acides en impactant la stabilité des propriétés électroniques du capteur.

- **Electrodes en forme de peignes interdigités**

Le système à deux contacts métalliques a ensuite été remplacé par des électrodes en forme de peignes interdigités en or fixés sur des différents substrats tels que l'époxy, le verre, le dioxyde de silicium, le polyamide ou encore la céramique. L'utilisation des peignes interdigités accroît la sensibilité de la mesure de la variation de la résistance en multipliant le nombre de points de collecte des charges électriques et permet la réalisation des films minces. Le nombre et la taille des doigts ainsi que l'espacement entre les peignes sont des paramètres importants pouvant modifier la sensibilité de mesure. Cette structure permet de réduire la distance entre les électrodes tout en gardant une surface de contact aussi large que possible avec la surface

sensible. Plus l'espacement entre les électrodes est faible, plus la tension appliquée ( $U$ ) est faible pour une même densité de courant ( $I$ ) comparé à un système à deux contacts seulement.

L'évolution des supports de dépôt est traduite par une augmentation du nombre de capteurs caractérisés simultanément. Les premiers systèmes de mesure de la résistance permettaient uniquement la qualification d'un seul capteur. Le système mono-capteur a ensuite été remplacé par un autre système multi-capteurs en passant de 1 à 50 capteurs caractérisés simultanément.



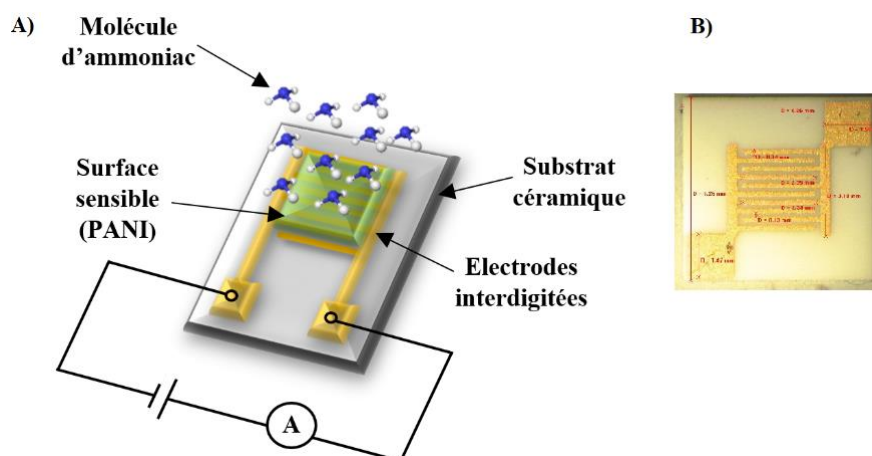
**Figure 2.6 : Evolution des supports, nature et forme des contacts, nombre de capteurs**

### 3.1.2. Méthode de dépôt et géométrie des surfaces sensibles

Plusieurs techniques de dépôt ont été testées préalablement par l'équipe capteurs du CERI EE afin d'améliorer la sensibilité des capteurs et leur reproductibilité (contrôle de la géométrie des dépôts) notamment le drop-coating, l'électrospinning, et l'impression jet d'encre. La technique de dépôt par électrospinning permet également d'obtenir des nanofibres de PANI ayant une large surface spécifique [198]. Tandis que la technique d'impression jet d'encre permet de réaliser des films minces dont les géométries sont homogènes et bien contrôlées (amélioration de la reproductibilité). Cette dernière technique devait être initialement déployée dans le cadre de cette thèse, mais a finalement été reportée. En effet, le caractère trop acide de nos surfaces sensibles risquait de détériorer les buses de l'imprimante, et trouver les ajustements adéquats pour le déploiement de cette technique aurait compromis le temps à consacrer à la détection du nitrate d'ammonium en tant que telle.

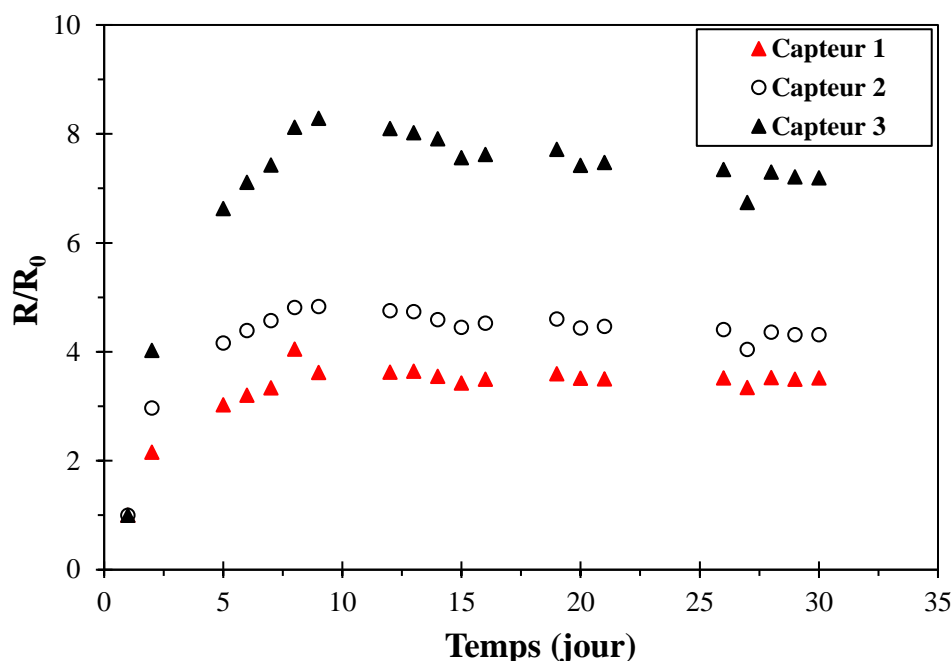
### 3.2. Préparation des films minces PANI(CSA)/PU

Les capteurs sont réalisés par dépôt à la main (drop-coating) de microgouttelettes de solutions préparées (0,2  $\mu\text{L}$ ) sur des peignes interdigités en or fixés sur un support en céramique (alumine). L'or est choisi comme un substrat conducteur en raison de sa meilleure conductivité électrique et son inertie chimique, tandis que la céramique est connue pour sa meilleure porosité améliorant l'adhésion des surfaces sensibles. Avant chaque dépôt les solutions sont bien homogénéisées à l'aide d'un sonificateur pendant 10 min. Les dépôts de solutions sont ensuite séchés dans un four sous vide à 100°C pendant 5-7 jours pour évaporer le solvant. L'épaisseur des films minces obtenus est d'environ 1  $\mu\text{m}$  (**Figure 2.7-A**). Le support de dépôt utilisé dans cette étude est fourni par un industriel (Synkera®) avec les dimensions suivantes : longueur et largeur des doigts respectivement de 2,35 mm et 140  $\mu\text{m}$ , espacement entre les doigts 130  $\mu\text{m}$  (**Figure 2.7-B**).



**Figure 2.7 : A)- Capteur chimio-résistif d'ammoniac à base de PANI ; B)- Support de dépôt utilisé dans le cadre de cette étude**

La durée et la température de séchage ainsi que le support de dépôt ont été fixés suite à une étude de la dérive de la résistance initiale des capteurs pendant environ un mois. La **Figure 2.8** représente l'évolution de la résistance initiale des capteurs (PANI<sub>50%</sub>/PU) avant de commencer l'exposition à NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Les capteurs ont été conservés dans une salle climatisée à 23  $\pm$  1°C pendant 30 jours.



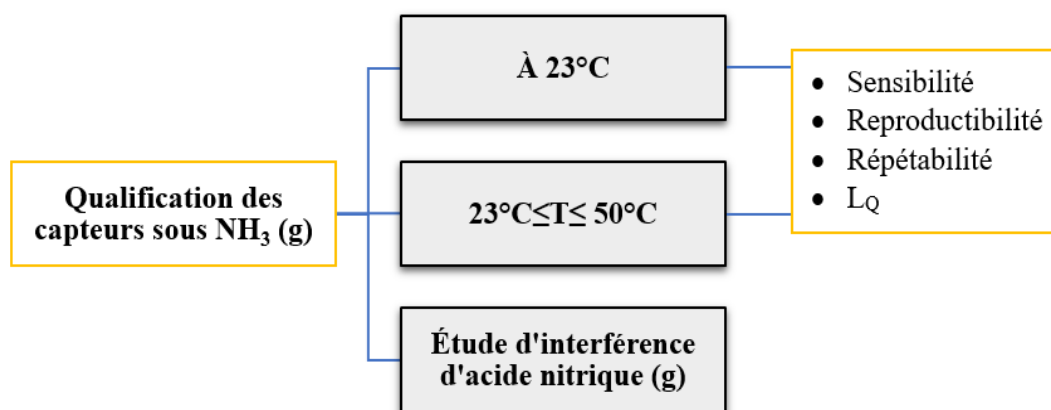
**Figure 2.8 : Evolution de la résistance initiale des capteurs (PANI<sub>50%</sub>/PU)**

L'évolution de la résistance des capteurs est exprimée par le rapport  $R/R_0$  où  $R_0$  et  $R$  sont respectivement la résistance du capteur mesurée à  $T_0$  et à  $T_0+x$  ( $x$  en jour). La résistance des capteurs augmente jusqu'à atteindre son maximum après 10 jours, puis elle tend à se stabiliser ( $R/R_0$  constant).

#### 4. Qualification métrologique des capteurs sous ammoniac gazeux

Pour déterminer les performances des capteurs de nitrate d'ammonium particulaire développés, il faut tout d'abord passer par une étape de validation des performances métrologiques des surfaces sensibles en présence d'ammoniac gazeux. Cette qualification métrologique doit être effectuée dans des gammes de concentration correspondant à l'usage ciblé, c'est-à-dire aux teneurs rencontrées habituellement en air ambiant ( $[\text{NH}_3] \leq 100$  ppb). Cette qualification doit permettre d'accéder aux principaux critères d'évaluation des capteurs, notamment la sensibilité, la reproductibilité et la répétabilité ainsi que la limite de quantification. Cette étape comporte également l'étude de l'effet de la température sur la sensibilité des capteurs ainsi que de l'interférence liée à l'acide nitrique gazeux émis lors de la décomposition thermique des particules de nitrate d'ammonium. L'effet compétitif entre les deux gaz ammoniac et acide nitrique pourrait réduire la sensibilité du capteur aux particules de nitrate d'ammonium. La **Figure 2.9** schématise la démarche globale suivie pour la qualification métrologique des capteurs sous ammoniac gazeux. Cette étape permet d'évaluer la capacité des capteurs à détecter le nitrate d'ammonium particulaire.





**Figure 2.9 : Démarche suivie pour la qualification des capteurs sous ammoniac gazeux**

#### 4.1. Protocole de qualification métrologique des capteurs sous ammoniac gazeux

Afin d'étudier le comportement des capteurs en présence d'ammoniac gazeux sous conditions contrôlées (température, humidité) et d'évaluer leurs performances métrologiques, nous avons défini le protocole de caractérisation décrit ci-dessous.

En premier lieu, les capteurs sont exposés sous air zéro (absence d'ammoniac gazeux) pendant 30 min pour évaluer leur résistance initiale notée  $R_0$  qui doit être stable. Cette étape est généralement précédée par une étape de stabilisation sous air zéro pour bien stabiliser les capteurs aux conditions de température et d'humidité. En deuxième lieu, les capteurs sont exposés à une concentration connue en ammoniac gazeux pendant une durée de 30 min (temps d'exposition) et leur résistance, notée  $R$ , est continuellement relevée toutes les 2 s. Enfin, les capteurs sont exposés à nouveau sous air zéro pendant une durée de 30 min (temps de repos) pour évaluer la réversibilité de la réponse (retour de la résistance à sa valeur initiale  $R_0$ ). La variation type de la résistance des capteurs suivant le cycle d'exposition défini est similaire à celle présentée par la **Figure 2.10**. D'abord, une résistance stable ( $R_0$ ) tout au long de l'exposition sous air zéro, et ensuite une augmentation de sa valeur en présence d'ammoniac gazeux à cause de la déprotonation de la PANI initialement dopée par les molécules  $NH_3$ . Cette interaction PANI- $NH_3$  conduit à la formation des ions ammonium  $NH_4^+$ . En exposant à nouveau les capteurs sous air propre, les ions ammonium se décomposent en libérant un proton qui va redoper la PANI. Par conséquent, la résistance des capteurs diminue et revient à sa valeur initiale  $R_0$ .

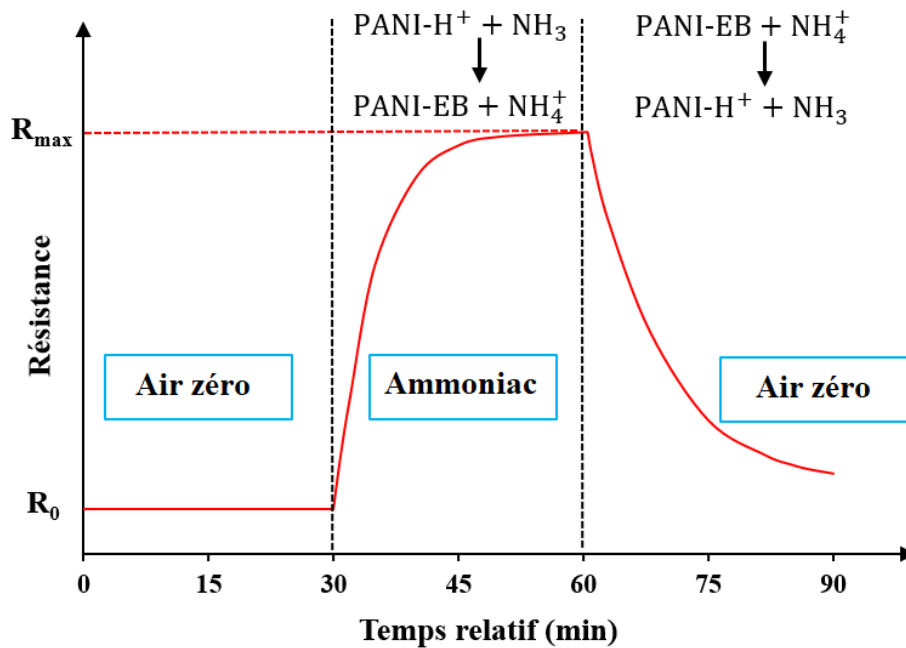


Figure 2.10 : Réponse typique d'un capteur d'ammoniac

#### 4.2. Evaluation des performances métrologiques des capteurs

Afin de déterminer les performances des capteurs de gaz, il existe de nombreux paramètres métrologiques à évaluer (paragraphe 3.3 - Chapitre 1). Pour notre étude, nous nous sommes focalisés sur quatre paramètres importants que sont la réponse relative, la sensibilité, la répétabilité et la reproductibilité. Tous ces paramètres ont été évalués dans une gamme de concentrations en ammoniac gazeux  $\leq 100$  ppb.

- **La réponse relative**

La réponse du capteur exprimée en % est définie par la variation relative de sa résistance suite à une exposition à une concentration en ammoniac gazeux par rapport à sa résistance initiale sous air zéro. Elle est calculée suivant l'éq 2-2 :

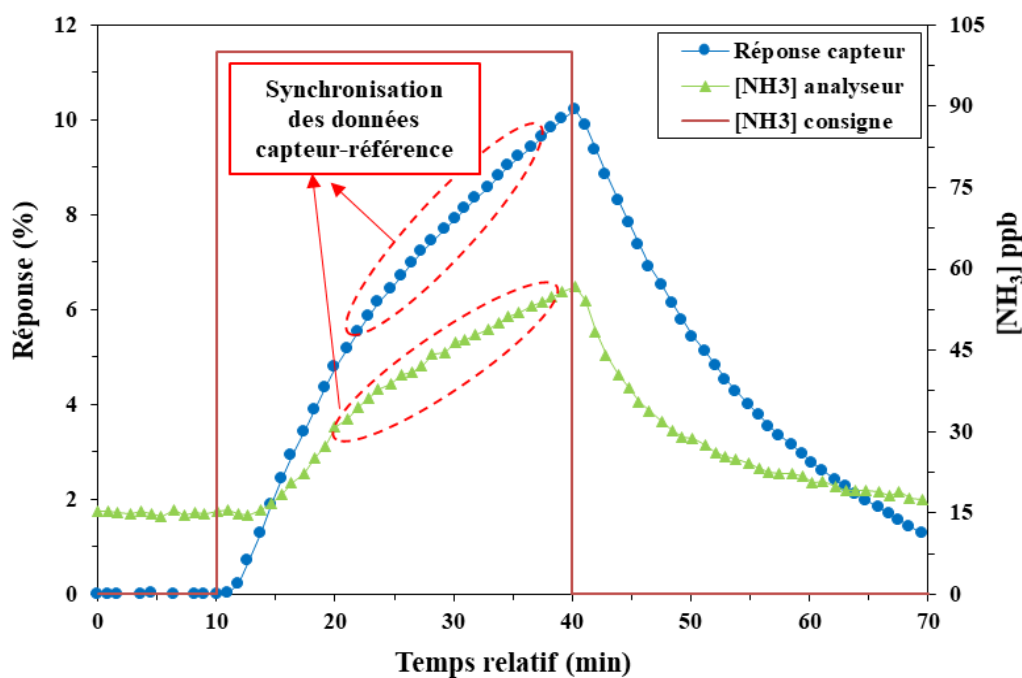
$$\text{Réponse (\%)} = \frac{(R - R_0)}{R_0} \times 100 \quad \text{éq 2-2}$$

La mesure en continue de la résistance permet de tracer l'évolution temporelle de la réponse relative du capteur.

- **La sensibilité**

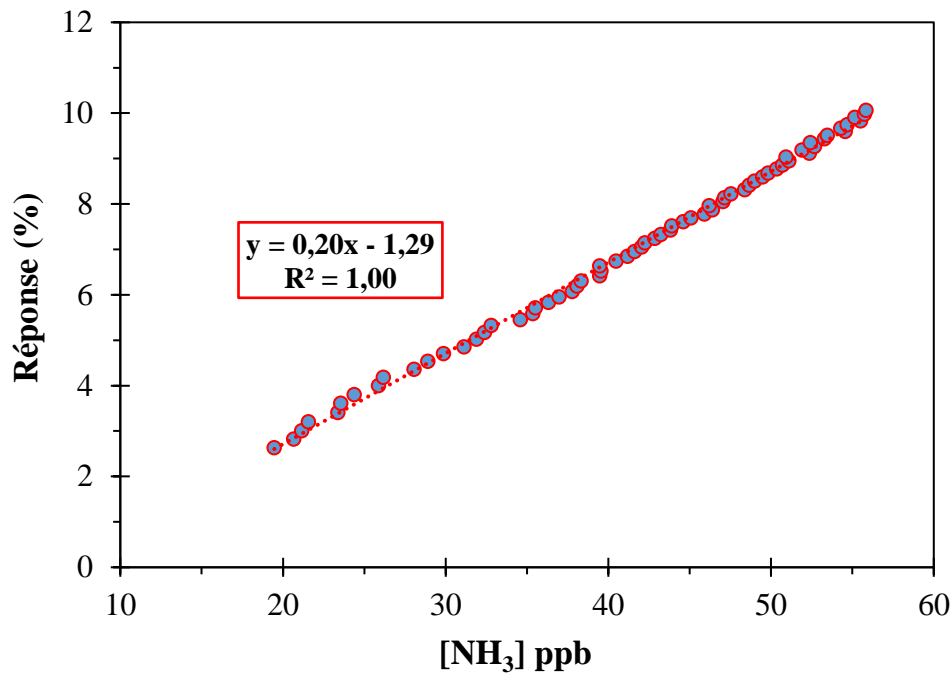
La sensibilité du capteur exprimée en  $\% \cdot \text{ppm}^{-1}$  ou  $\% \cdot \text{ppb}^{-1}$  est définie par la relation entre les variations de la concentration en ammoniac gazeux et la réponse du capteur déterminée avec l'éq 2-2. Elle correspond à la pente de la courbe d'étalonnage ( $\text{Réponse (\%)} = f([\text{NH}_3])$ ). Généralement, la réponse maximale du capteur qui correspond à la valeur obtenue à la fin de

l'exposition à une concentration stable est sélectionnée pour tracer la courbe d'étalonnage du capteur. En raison de son caractère collant, l'ammoniac peut s'adsorber sur les parois de la chambre d'exposition et de la tubulure quand il s'agit de faibles concentrations. Des phénomènes similaires ont été observés par Mukhtar et al. [269]. L'exposition des capteurs à des niveaux stables en ammoniac gazeux est alors compliquée à obtenir. C'est pourquoi, la concentration en ammoniac généré a été mesurée par un instrument de référence en temps quasi-réel (avec un pas de mesure de 5 à 8 secondes) et synchronisée avec la réponse relative du capteur pour tracer la courbe d'étalonnage et déterminer sa sensibilité. La synchronisation des données du capteur et de la référence a été effectuée en recherchant d'abord la donnée de la référence correspondant au tempo le plus proche de celui de la donnée du capteur. La donnée de la référence est ensuite affectée directement à la donnée du capteur. Un exemple de l'évolution temporelle de la réponse relative du capteur PANI<sub>75%</sub>/PU et de la concentration en ammoniac dans une chambre d'exposition d'un volume de 0,35 L à un débit de 4 L.min<sup>-1</sup> et une concentration de consigne de 100 ppb est donnée par la **Figure 2.11**.



**Figure 2.11 : Réponse relative du capteur PANI<sub>75%</sub>/PU et évolution de la concentration en ammoniac dans la chambre d'exposition à une concentration de consigne de 100 ppb**

La reconstruction de la droite d'étalonnage du capteur par synchronisation des données de l'instrument de référence et celles du capteur est donnée par la **Figure 2.12**. Nous déterminons la sensibilité du capteur (i.e. pente de la droite d'étalonnage) qui est de l'ordre de 0,2%.ppb<sup>-1</sup>.



**Figure 2.12 : Reconstruction de la courbe d'étalonnage du capteur PANI<sub>75%</sub>/PU par synchronisation des données de l'instrument de référence et celles du capteur**

La difficulté de générer des niveaux stables en ammoniac complique également la détermination du temps de réponse des capteurs. Par définition, le temps de réponse du capteur correspond au temps nécessaire pour atteindre 90% de la réponse maximale sous une concentration stable auquel on déduit le temps de remplissage de la chambre d'exposition. Le temps de remplissage théorique de la chambre d'exposition est défini par le temps nécessaire pour atteindre 90% de la consigne de concentration en gaz cible. Il est calculé à partir du taux de chargement ( $\tau$ ) dans la chambre et de la concentration de consigne souhaitée (éq 2-3).

$$[NH_3]_{chambre} = [NH_3]_{consigne}(1 - e^{-\tau.t}) \quad \text{éq 2-3}$$

Pour un débit total de 4 L.min<sup>-1</sup>, le taux de chargement ( $\tau$ ) dans la chambre est de 11,43 min<sup>-1</sup> (éq 2-4).

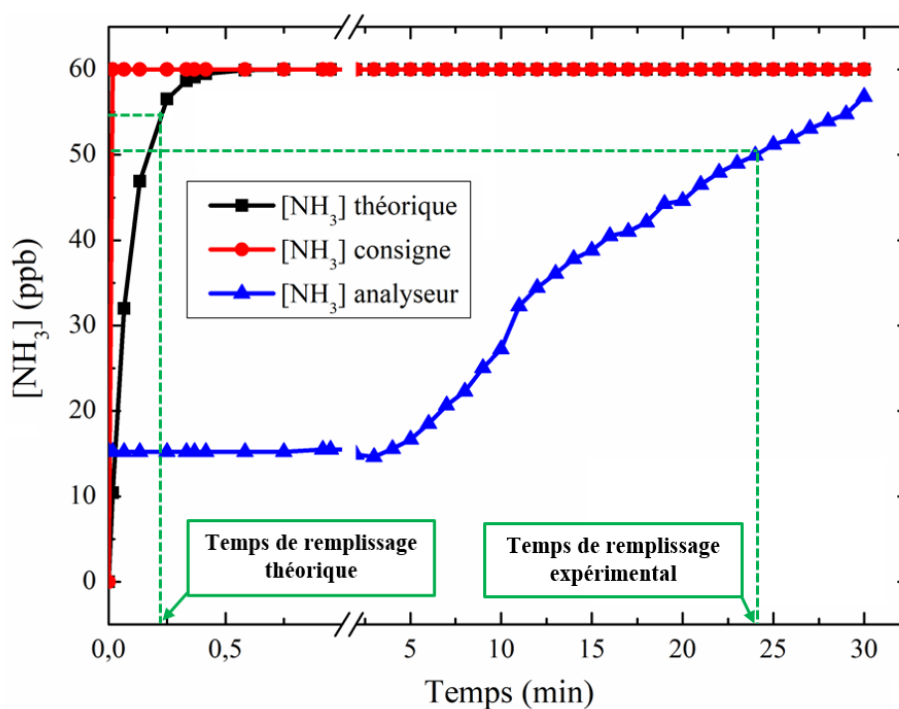
$$Taux_{chargement} = \frac{Débit_{total}}{Volume_{chambre}} \quad \text{éq 2-4}$$

En remplaçant  $[NH_3]_{chambre}$  par  $0,9 \times [NH_3]_{consigne}$ , le temps de remplissage théorique ( $t_{remp}$ ) sera égale à :

$$t_{remp} = \frac{2,5}{\tau} = 13 \text{ s} \quad \text{éq 2-5}$$

Néanmoins, le temps de remplissage expérimental de la chambre d'exposition est nettement supérieur au temps théorique d'après les mesures de l'instrument de référence comme l'illustre

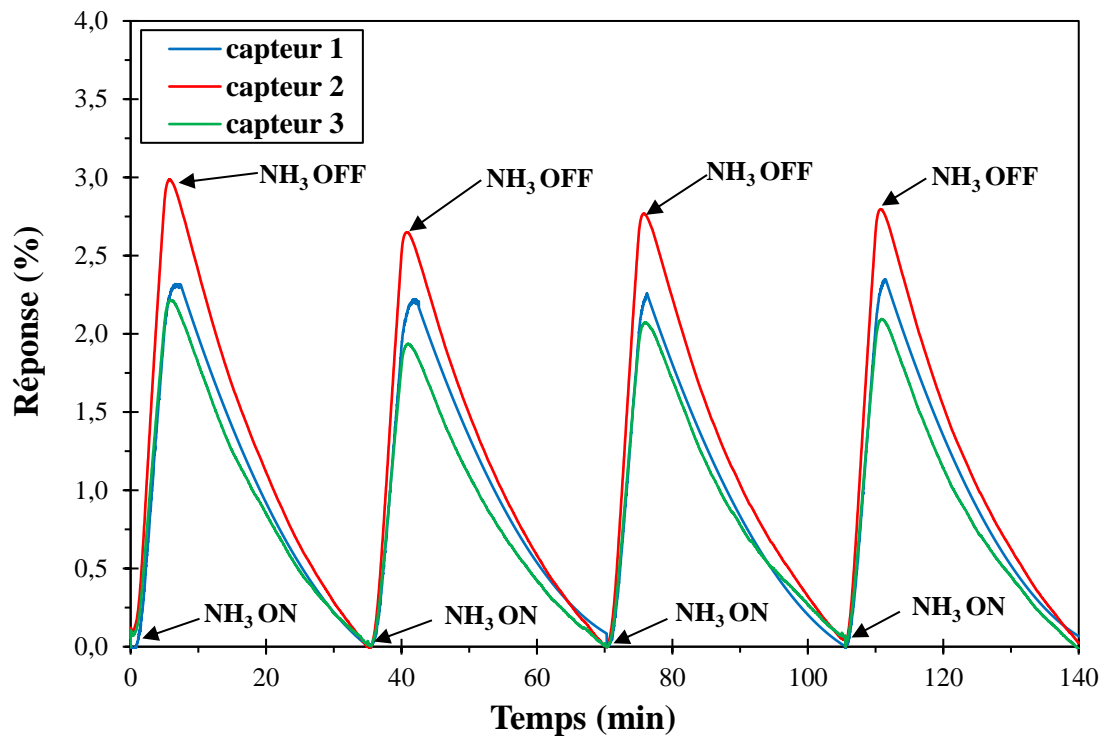
la **Figure 2.13**. Cela peut être dû à l'adsorption du gaz sur les parois de la chambre d'exposition ou à un temps de réponse long de l'instrument de référence à des concentrations inférieures à 100 ppb. Ce temps de remplissage expérimental correspond plus ou moins au temps nécessaire pour atteindre 90% de la réponse maximale du capteur. Par conséquent, il est compliqué de distinguer le temps de réponse du capteur.



**Figure 2.13 : Temps de remplissage théorique et expérimental de la chambre d'exposition à 60 ppb d'ammoniac**

- **Répétabilité et reproductibilité**

La reproductibilité exprime l'aptitude de plusieurs capteurs du même matériau sensible à reproduire la même réponse dans les mêmes conditions. Ce critère a été évalué en comparant la sensibilité de 3 capteurs de chaque matériau sensible. Quant à la répétabilité, elle démontre l'aptitude du même capteur à reproduire la même réponse suite à plusieurs expositions dans les mêmes conditions. La répétabilité des capteurs a été évaluée en comparant les sensibilités obtenues pendant quatre répétitions (**Figure 2.14**).



**Figure 2.14 : Réponse relative de 3 capteurs PANI<sub>75%</sub>/PU (reproductibilité) pendant 4 cycles d'exposition (répétabilité) à 100 ppb d'ammoniac (5 minutes d'exposition)**

### 4.3. Banc expérimental de qualification métrologique des capteurs de gaz

Le changement de la structure électronique de la PANI en présence d'ammoniac gazeux se traduit par une variation de sa résistance. Cette grandeur varie en fonction de la concentration en ammoniac gazeux et peut être influencée par d'autres paramètres physiques tels que l'humidité et la température. Le dispositif expérimental permettant donc la qualification métrologique des capteurs en présence de gaz doit comporter (**Figure 2.15**) :

- Un système de génération et de dilution de gaz polluant à débits contrôlés ;
- Une chambre d'exposition étanche dédiée aux capteurs développés ;
- Un système de mesure de la résistance et d'acquisition des données.
- Une enceinte climatique pour contrôler la température
- Un instrument/une méthode de référence pour vérifier les concentrations générées.

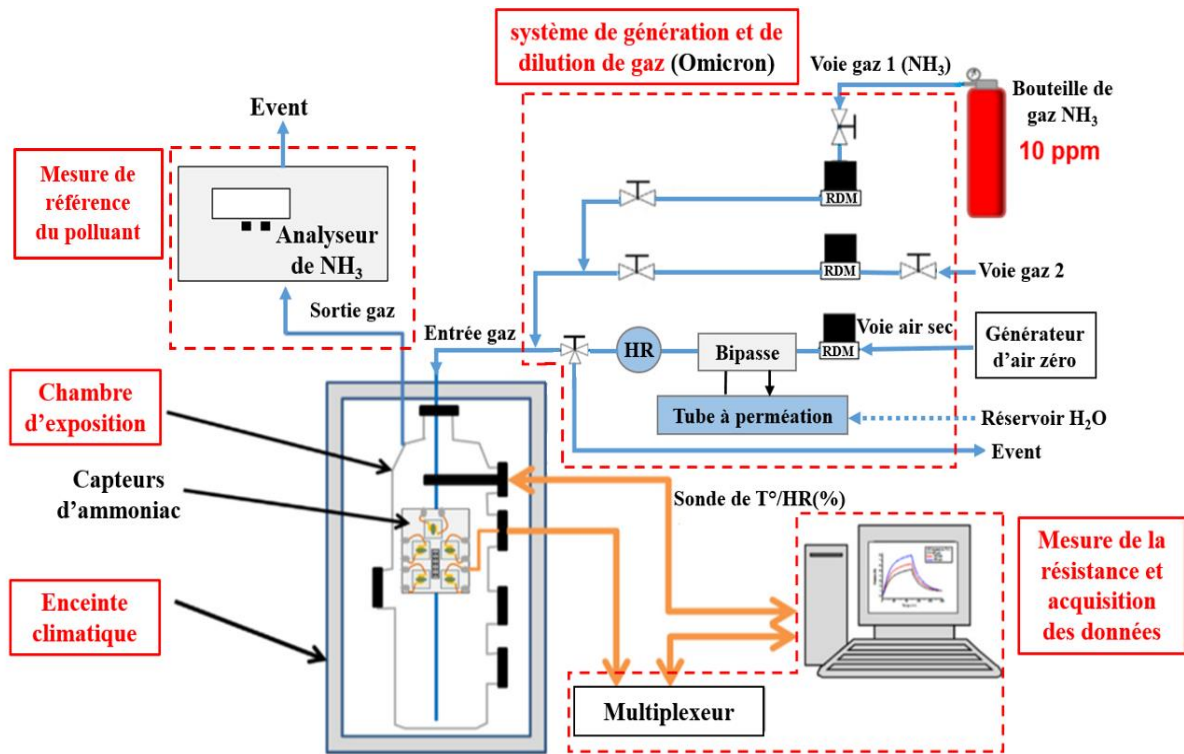
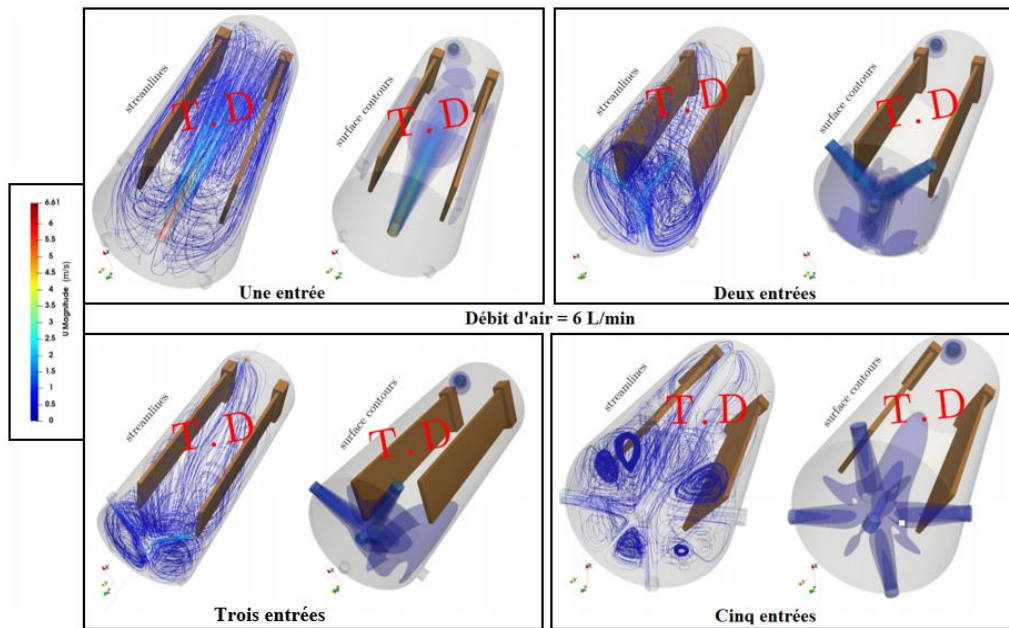


Figure 2.15 : Synoptique du banc de qualification métrologique des capteurs de gaz (cas de la qualification des capteurs sous ammoniac gazeux)

### A. La chambre d'exposition

La chambre d'exposition est une cellule étanche et chimiquement inerte permettant d'exposer les capteurs au gaz polluant dans des conditions contrôlées en température et humidité relative pouvant influencer leur réponse. Dans le cadre de cette étude nous avons utilisé une chambre d'exposition en téflon de forme cylindrique et d'un volume de 0,35 litre dont la longueur et le diamètre sont respectivement 144 mm et 54,3 mm. Elle dispose de cinq entrées et une sortie de gaz polluant et une ouverture pour l'introduction des capteurs. La **Figure 2.16** représente une simulation numérique de l'écoulement d'un flux d'air à  $6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  dans la chambre d'exposition en fonction du nombre de points d'entrée. Le régime de l'écoulement et l'homogénéité du gaz varient en fonction du nombre de points d'entrée. Pour l'ensemble des expérimentations, nous avons opté pour un système à 3 points d'entrée.

Par ailleurs, la température et l'humidité relative dans la chambre d'exposition sont mesurées en continu par une sonde (Sensirion) reliée à l'ordinateur.



**Figure 2.16 : Simulation numérique de l'écoulement du flux d'air dans la chambre d'exposition en fonction du nombre de points d'entrée**

### B. L'enceinte climatique

Le contrôle de température se fait à l'aide d'une enceinte climatique (Vötsch VCL4010) de 110 litres dans laquelle la chambre d'exposition est placée en permettant de contrôler la température dans une gamme allant de -40°C à 150°C.

### C. La génération de gaz

- Génération d'ammoniac gazeux

L'ammoniac gazeux entrant dans la chambre d'exposition est généré à l'aide d'un diluteur/humidificateur de gaz (Omicron Technologies) (**Figure 2.15**) relié à une bouteille d'ammoniac étalonnée à 10 ppm et un générateur d'air zéro (Claind, ZeroAir 20) alimenté par un compresseur d'air à 8 bars. Le contrôleur de génération de gaz dispose de deux arrivées pour les gaz polluants et d'une arrivée d'air épuré (air sec) pour la dilution. L'air humide est assuré par passage d'une partie d'air pur sec à travers un tube à perméation. Les voies de dilution et de gaz sont ensuite mélangées en sortant du contrôleur de génération. Ainsi, la concentration en ammoniac dans la chambre d'exposition est calculée par la relation suivante :

$$[NH_3]_{chambre} = \frac{[NH_3]_{bouteille} \times Débit_{gaz}}{Débit_{total}} \quad \text{éq 2-6}$$

Avec :

$[NH_3]_{chambre}$  : concentration en ammoniac dans la chambre d'exposition ;



Débit<sub>gaz</sub> : débit d'ammoniac ;

Débit<sub>total</sub>: débit total d'air entrant dans la chambre d'exposition (somme du débit de gaz et de dilution) ;

[NH<sub>3</sub>]<sub>bouteille</sub> : concentration de la bouteille d'ammoniac gazeux.

Le débit total entrant dans la chambre d'exposition a été fixé à 4 L.min<sup>-1</sup>, cela correspond à un temps de renouvellement d'air de 5 secondes (éq 2-7).

$$Temps_{renouvellement} = \frac{V_{chambre}}{Débit_{total}} \quad \text{éq 2-7}$$

Le générateur de gaz Omicron est contrôlé par ordinateur à l'aide d'un programme géré par labVIEW, il suffit donc d'introduire les paramètres de génération : débit total, concentration de gaz, le temps d'exposition et le taux d'humidité.

- **Génération de l'acide nitrique gazeux**

L'étude d'interférence de l'acide nitrique gazeux a été réalisée dans le but de déterminer la sensibilité des capteurs à ce gaz produit également lors de la décomposition thermique des particules de nitrate d'ammonium. Etant donné que la sensibilité de la PANI à certains gaz acides/bases est expliquée par des phénomènes de protonation/déprotonation, l'acide nitrique gazeux pourrait limiter l'augmentation de la résistance des capteurs en présence d'ammoniac gazeux. Par conséquent, la sensibilité des capteurs aux particules de nitrate d'ammonium pourrait en être réduite.

Un tube à perméation Kintek a été utilisé pour assurer la génération de l'acide nitrique gazeux à l'aide d'un banc de perméation Owlstone OVG-4. Le tube à perméation contient également de l'acide sulfurique pour piéger l'eau qui peut être présente avec le HNO<sub>3</sub> liquide (réduire la génération de la vapeur d'eau). Le taux de perméation du tube indiqué par le fabricant est de 490 ng.min<sup>-1</sup> à 70°C. L'OVG-4 comprend deux parties principales, un four et un système de contrôle du débit. Dans le four, l'acide nitrique liquide s'évapore et passe à travers les parois du tube à perméation. La vapeur libérée est mélangée et entraînée par un flux d'air zéro (gaz vecteur). Par ailleurs, le système de contrôle du débit comprend un débit d'échantillon (débit de sortie) et un débit de division comme l'indique la **Figure 2.17**.

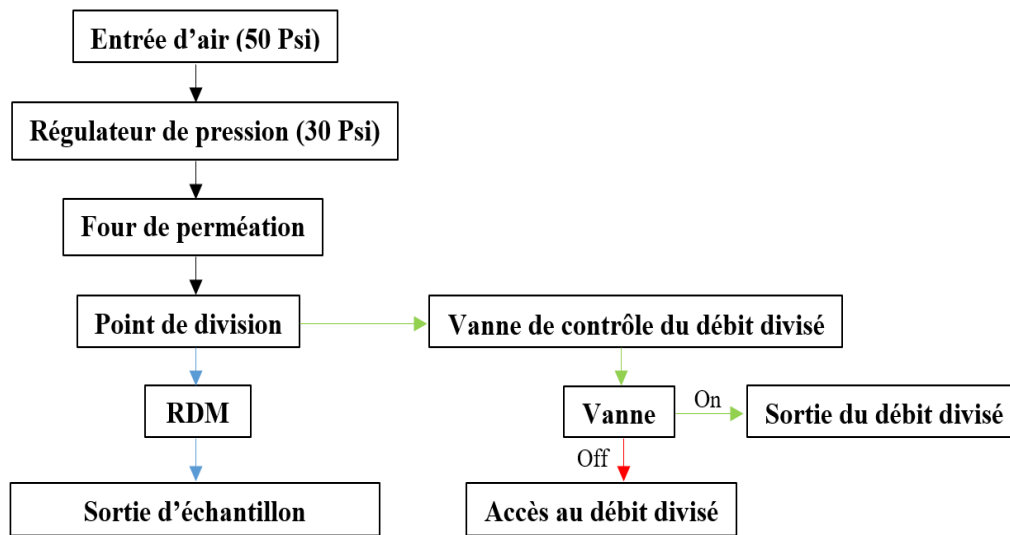


Figure 2.17 : Synoptique du banc de perméation Owlstone OVG-4

La concentration en acide nitrique gazeux est déterminée par la relation suivante :

$$[HNO_3] = \frac{RP \times K_0}{Débit_{sortie}} \quad \text{éq 2-8}$$

Avec :

[HNO<sub>3</sub>] en ppm et le débit de sortie (Débit<sub>sortie</sub>) en mL.min<sup>-1</sup> ;

PR : taux de perméation (490 ng.min<sup>-1</sup> à 70°C) ;

K<sub>0</sub> : constante spécifique à l'acide nitrique (K<sub>0</sub> = 22,4/M<sub>HNO<sub>3</sub></sub> = 0,355).

Le débit de sortie est compris entre 50-500 mL.min<sup>-1</sup>, par conséquent, les concentrations qu'il est possible de générer sont comprises entre 350 ppb et 3,5 ppm. Etant donné que la concentration du gaz varie en fonction du débit de sortie, il est impossible d'exposer les capteurs à différentes concentrations avec le même débit de sortie sans utiliser le débit de division. En effet, le taux de perméation correspond à une perte de masse par unité de temps entraînée par le gaz vecteur. Cette masse peut être répartie entre le débit de sortie et le débit de division. Par conséquent, la concentration en acide nitrique gazeux est diminuée pour un même débit de sortie. La nouvelle concentration est calculée avec l'éq 2-9 :

$$[HNO_3] = \frac{RP \times K_0}{Débit_{sortie} + Débit_{division}} \quad \text{éq 2-9}$$

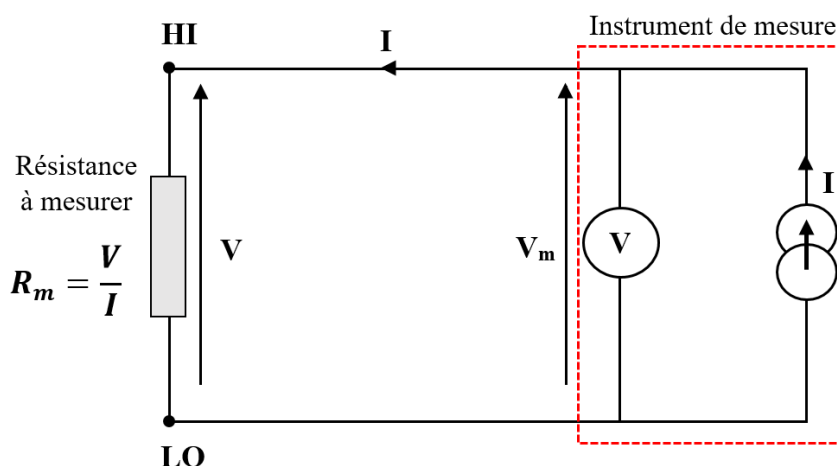
Le débit de sortie est fixé à 450 mL.min<sup>-1</sup> auquel s'ajoute un débit de dilution humide de 450 mL.min<sup>-1</sup> pour avoir un taux d'humidité de 50% (débit total 900 mL.min<sup>-1</sup>). Ainsi, la concentration initiale de HNO<sub>3</sub> est de 195 ppb. Par la suite, seul le débit de division est modifié pour réaliser les différentes dilutions. Pour des débits de division compris entre 130 mL.min<sup>-1</sup>

\_\_\_\_\_ Synthèse des surfaces sensibles et protocoles de qualification métrologique des capteurs et 950 mL.min<sup>-1</sup>, la concentration en HNO<sub>3</sub> est comprise entre 65 ppb et 150 ppb. Avant d'exposer les capteurs, l'acide nitrique gazeux a été généré pendant au moins une semaine pour assurer une génération stable et passiver les tubes en téflon et la chambre d'exposition.

#### D. Mesure de la résistance et acquisition des données

Les capteurs placés à l'intérieur de la chambre d'exposition sont reliés à un module de commutation/acquisition de données Agilent Technologies 34970A pour mesurer leur résistance. Le module est équipé d'un multiplexeur 34901A à relais électromagnétiques 20 voies réparties en deux bancs de 10 voies chacun. La mesure de la résistance est effectuée à l'aide d'un simple montage en 2 fils comme indiqué par la **Figure 2.18**.

Le signal électrique est transmis vers un système d'acquisition de données géré par un programme LabVIEW et contrôlé par ordinateur. Le système actuel permet de caractériser 20 capteurs simultanément rassemblés sur deux cartes électroniques de 10 capteurs chacune.



**Figure 2.18 : Montage en 2 fils pour la mesure de la résistance**

Les plages de résistance disponibles dans cette configuration en 2 fils sont comprises entre 100 Ω et 100 MΩ. La précision de mesure du module Agilent est présentée en Annexe 5.

#### E. Mesure de référence d'ammoniac et acide nitrique gazeux

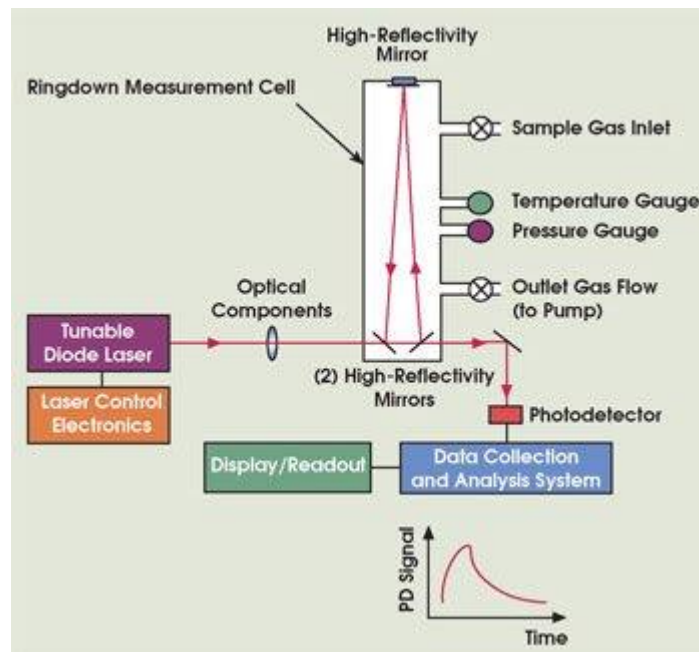
- **Ammoniac gazeux**

Les concentrations générées en ammoniac gazeux ont été vérifiées soit avec un analyseur automatique de chez LGR® (modèle 907-0016) ou soit avec un analyseur automatique de chez Picarro® (modèle G1203). Quel que soit le modèle utilisé, l'analyseur automatique est toujours placé à la sortie de la chambre d'exposition. Les deux analyseurs fonctionnent selon le principe de la spectroscopie d'absorption laser à cavité résonante (CRDS) dans la région infrarouge en

fournissant des mesures directes avec un pas de 8 et 5 secondes respectivement et une résolution de l'ordre de ppb. Ces analyseurs présentent une linéarité, une précision et une stabilité élevées dans des conditions environnementales variables. L'analyseur LGR<sup>®</sup> utilise une version développée de la technique CRDS appelée spectroscopie d'absorption en cavité résonante hors d'axe (OA-ICOS). L'analyseur est équipé d'une cavité optique de haute finesse (quatrième génération) qui ne nécessite pas un alignement optique de très haute précision contrairement à la technique CRDS conventionnelle déployée par Picarro<sup>®</sup>. La concentration du gaz est déterminée à partir de l'absorption du faisceau laser en appliquant la loi de Beer Lambert :

$$I_t = I_0 e^{-\alpha \ell} \quad \text{éq 2-10}$$

$I_0$  et  $I_t$  sont respectivement l'intensité incidente et transmise du faisceau,  $\ell$  est la longueur du trajet optique.  $\alpha$  est le coefficient d'absorption du milieu qui est égal au produit de la section efficace d'absorption  $\sigma$  et de la concentration du gaz. L'amélioration de la sensibilité de ces techniques résulte de l'augmentation du trajet optique en utilisant des miroirs hautement réfléchissants qui vont permettre plusieurs allers-retours du faisceau laser (absorption multi-passage) (**Figure 2.19**). Le parcours efficace ( $L_{\text{eff}}$ ) de la lumière peut atteindre plusieurs kilomètres (~ 20 Km). En augmentant la trajectoire optique du faisceau laser, des faibles teneurs de gaz peuvent être quantifiées.



**Figure 2.19 : Principe de fonctionnement de l'analyseur Picarro<sup>®</sup> basé sur la CRDS**

Contrairement aux techniques classiques qui mesurent l'amplitude d'absorption, la technique CRDS est basée sur la mesure de la vitesse de déclin de l'intensité de la lumière dans la cavité

\_\_\_\_\_ Synthèse des surfaces sensibles et protocoles de qualification métrologique des capteurs optique. Ceci revient à mesurer le temps de vie d'une impulsion laser dans la cavité optique (**Figure 2.20**). Par conséquent, l'éq 2-10 est remplacée par l'éq 2-11 :

$$I_t = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad \text{éq 2-11}$$

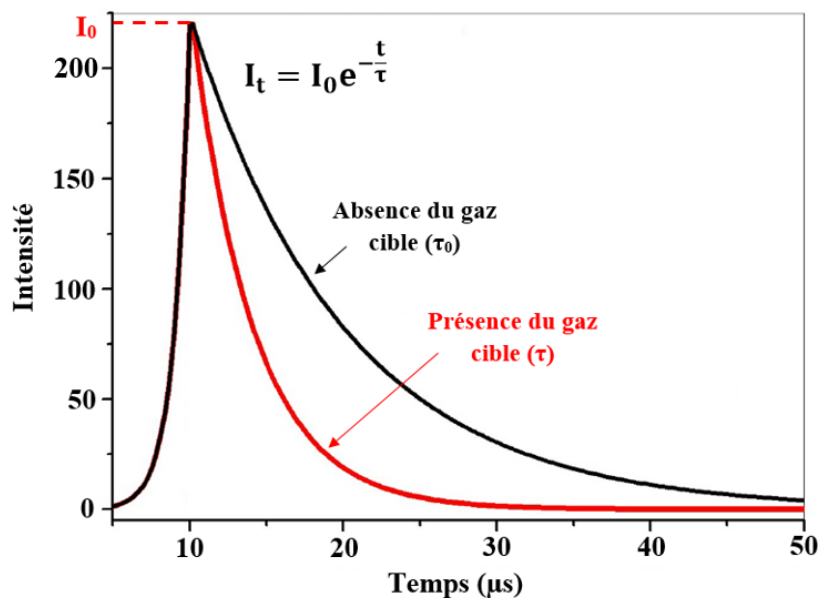
$\tau$  représente le temps de vie de l'impulsion laser dans la cavité optique. En absence et en présence de gaz cible, le temps de vie de l'impulsion laser est exprimé par les équations (éq 2-12) et (éq 2-13) :

$$\tau_0 = \frac{d}{C[(1-R)]} \quad \text{éq 2-12}$$

$$\tau = \frac{d}{C[(1-R) + k]} \quad \text{éq 2-13}$$

d, c et R représentent respectivement la distance entre les miroirs, la célérité de la lumière et le coefficient de réflexion des miroirs. k est l'absorbance qui égale au produit du coefficient d'absorption  $\alpha$  et de la longueur du trajet optique  $\ell$  ( $k = \alpha\ell$ ). L'absorbance (k) est déterminée avec :

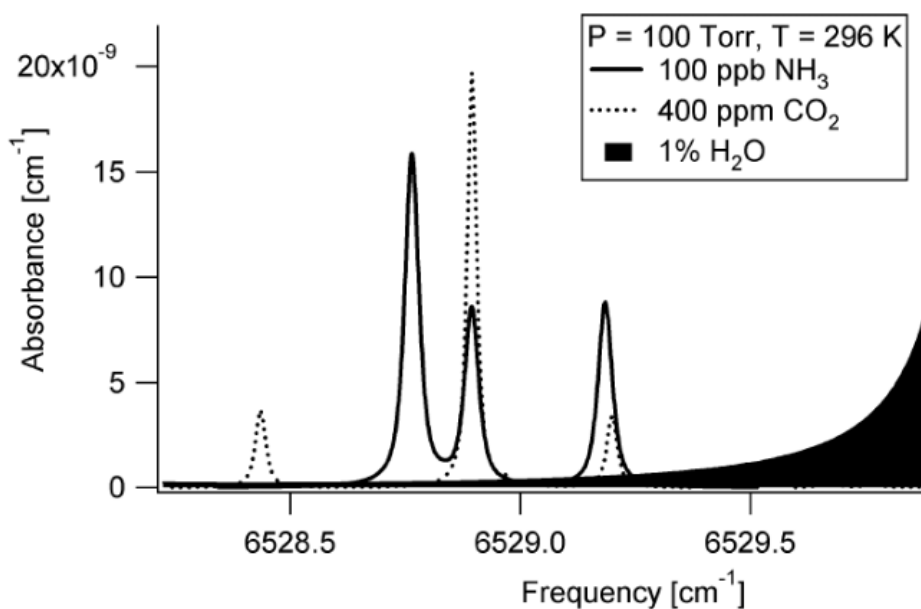
$$k = \frac{d}{c} \left( \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad \text{éq 2-14}$$



**Figure 2.20 : Principe de mesure de la CRDS (vitesse de déclin de l'intensité de la lumière)**

La gamme de mesure donnée par le constructeur pour les deux instruments est entre 0 et 10 ppm avec une limite de détection inférieure à 0,1 ppb. Les deux instruments mesurent également la

concentration de la vapeur d'eau. Bien qu'il soit conçu de manière à faire la distinction entre les gaz interférents, l'analyseur LGR<sup>®</sup> a montré une interférence de la vapeur d'eau avec la mesure d'ammoniac pouvant surestimer sa concentration. En effet, les deux espèces absorbent le rayonnement infrarouge dans la même région spectrale (**Figure 2.21**). Si la source laser émet dans une large bande d'absorption, la sensibilité aux interférents deviendrait plus élevée. Cette interférence avec la vapeur d'eau est traduite par un décalage de la ligne de base de l'instrument en absence d'ammoniac gazeux (entre 15 et 50 ppb à 50% d'humidité). Ainsi, il est recommandé de stabiliser l'instrument sous air zéro à humidité constante pendant quelques heures. Pour s'affranchir de cette interférence avec la vapeur d'eau, l'analyseur Picarro<sup>®</sup> utilise une fonction de correction permettant de déterminer la concentration de gaz avec plus d'exactitude à des taux d'humidité variables. Ainsi, la ligne de base de l'instrument en absence d'ammoniac gazeux est entre 5 et 15 ppb à 50% d'humidité.

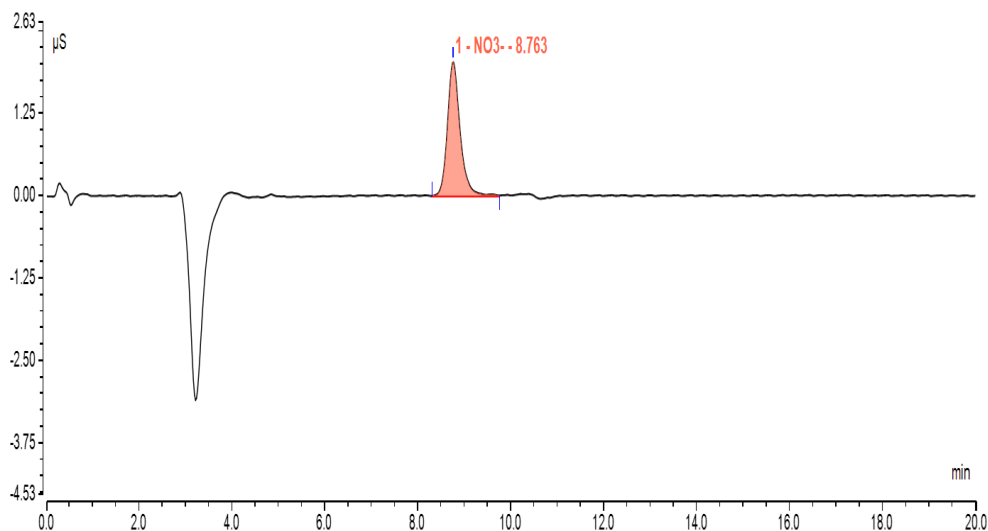


**Figure 2.21 : Spectre d'absorption d'ammoniac, CO<sub>2</sub> et vapeur d'eau dans le domaine infrarouge [270]**

En comparant les performances réelles des deux instruments (limite de détection, interférence avec l'humidité), l'utilisation de l'analyseur Picarro<sup>®</sup> est plus judicieuse pour notre application. Les mesures avec l'analyseur LGR<sup>®</sup> sont uniquement exploitables pour des concentrations supérieures à 50 ppb.

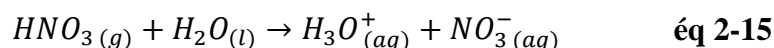
- **Acide nitrique gazeux**

La génération de l'acide nitrique gazeux a été vérifiée par chromatographie ionique en analysant les ions nitrate  $\text{NO}_3^-$  formés à partir de la dissolution de gaz dans l'eau ultra pure. La **Figure 2.22** représente un chromatogramme obtenu en analysant un étalon en nitrate.



**Figure 2.22 : Chromatogramme obtenu pour un étalon à  $1,4 \text{ mg.L}^{-1}$  en  $\text{NO}_3^-$**

En raison de sa forte solubilité dans l'eau, la totalité de l'acide nitrique gazeux est transformée en ion nitrate :



La masse de l'acide nitrique dissout en faisant barboter le flux gazeux sortant de la chambre d'exposition dans un 20 mL d'eau ultra pure est calculée par la relation suivante :

$$m_{\text{HNO}_3} = \frac{C_{\text{NO}_3^-} \times V \times M_{\text{HNO}_3}}{M_{\text{NO}_3^-}} \quad \text{éq 2-16}$$

Avec :

$m_{\text{HNO}_3}$  : masse de l'acide nitrique gazeux prélevé (mg) ;

$C_{\text{NO}_3^-}$  : concentration des ions nitrate obtenue par chromatographie ionique ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) ;

$V$  : volume d'eau ultra pure = 20 mL ;

$M_{\text{HNO}_3}$ ,  $M_{\text{NO}_3^-}$  : masse molaire de l'acide nitrique ( $63 \text{ g.mol}^{-1}$ ) et de l'ion nitrate ( $62 \text{ g.mol}^{-1}$ ) respectivement.

La concentration de l'acide nitrique gazeux générée est ensuite déterminée par l'éq 2-17 :

$$[\text{HNO}_3] = \frac{m_{\text{HNO}_3}}{t \times Q} \quad \text{éq 2-17}$$

Avec :

$[\text{HNO}_3]$  : concentration de l'acide nitrique gazeux ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$m_{\text{HNO}_3}$  : masse de l'acide nitrique gazeux déterminée par l'éq 2-16 (mg);

$t$  : durée de prélèvement (min)

$Q$  : débit de prélèvement ( $\text{L.min}^{-1}$ )

L'efficacité de rétention de l'acide nitrique gazeux dans l'eau ultra pure a été vérifiée par Samie et al. [271] en réalisant un montage avec deux bulleurs en série (20 mL). L'efficacité de rétention du premier bulleur était supérieure à 97%. En effet, nous avons utilisé un seul bulleur pour prélever le gaz en fixant le débit de génération à  $450 \text{ mL.min}^{-1}$ . La durée de prélèvement est d'une heure à 4 heures, par conséquent, la concentration théorique des ions nitrates dans l'échantillon est comprise entre  $1,3 \text{ mg.L}^{-1}$  et  $5,3 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Le dosage des ions nitrates est réalisé avec une chromatographie ionique Dionex<sup>®</sup> (modèle ICS 500) équipée d'une colonne IonPac AS11 et d'une boucle d'injection de  $20 \mu\text{L}$ . L'éluant utilisé est du carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $15 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) en solution aqueuse circulant à un débit de  $0,27 \text{ mL.min}^{-1}$  en mode isocratique. La concentration des ions nitrates dans l'échantillon est déterminée à partir de la droite d'étalonnage des ions nitrates (**Figure 2.23**) donnée par l'aire du pic  $\text{NO}_3^-$  (**Figure 2.22**) en fonction de la concentration en  $\text{NO}_3^-$ .

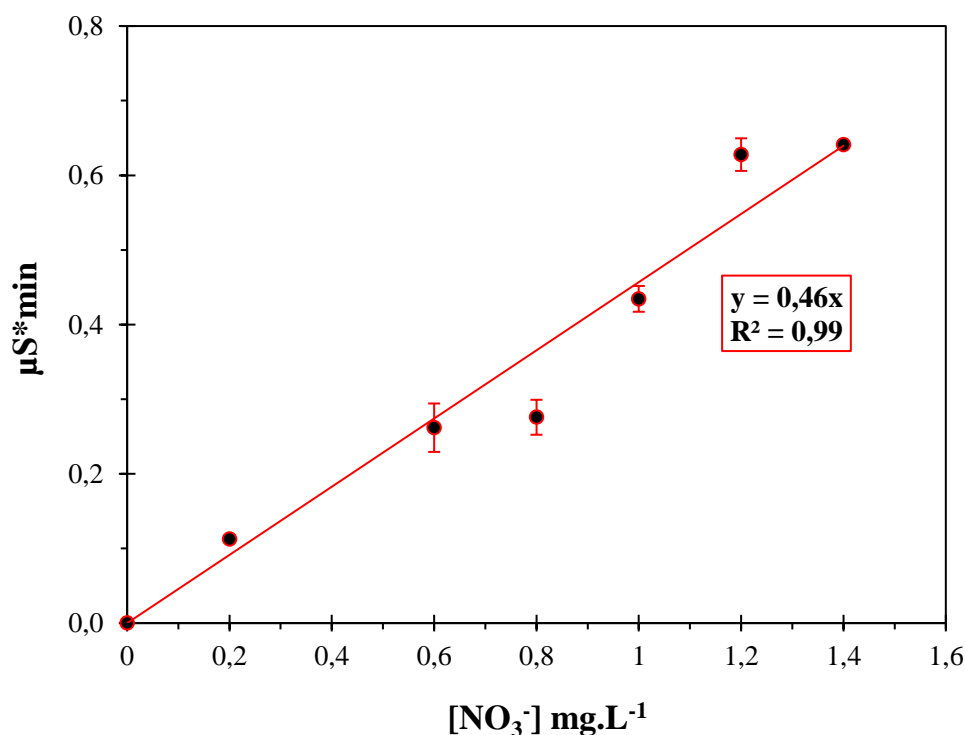


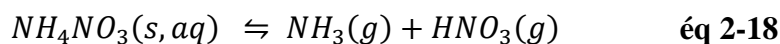
Figure 2.23 : Droite d'étalonnage de la chromatographie ionique (ions nitrate)



Le taux de perméation du tube HNO<sub>3</sub> à 70°C déterminé par la chromatographie ionique est de 120 ng.min<sup>-1</sup>. Ce taux n'est pas en adéquation avec le taux de perméation du tube indiqué par le fabricant (490 ng.min<sup>-1</sup>) remettant en cause la perméation du tube et la capacité de rétention du système de bullage. En conséquence, sans autre outil de génération à disposition, cette méthode nous a permis de réaliser uniquement une **qualification semi-quantitative** des capteurs en présence de l'acide nitrique gazeux à des concentrations proches de celles obtenues lors de la dégradation thermique des particules de nitrate d'ammonium (≤200 ppb).

## 5. Qualification métrologique des capteurs sous nitrate d'ammonium particulaire

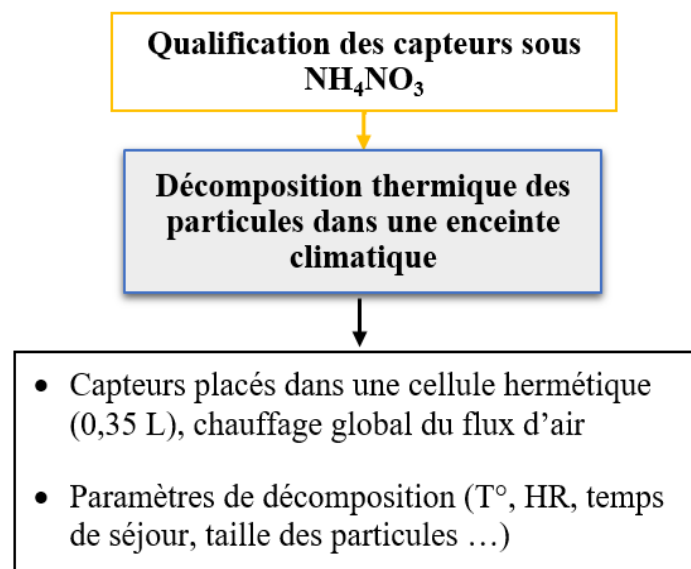
Une voie potentielle pour mesurer spécifiquement les particules de nitrate d'ammonium (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) est de se servir de leur décomposition thermique en ammoniac gazeux à des températures proches de l'ambiante (éq 2-18). Ainsi, la concentration en ammoniac gazeux libéré est quantifiée et corrélée à la concentration des particules.



A partir de cela, nous avons proposé un capteur de nitrate d'ammonium particulaire équipé d'une surface thermorégulée sensible à l'ammoniac gazeux permettant de mesurer la concentration d'ammoniac issu de la thermo-décomposition des particules. La concentration en ammoniac gazeux déjà présent dans l'air pouvant conduire à une surestimation de l'ammoniac issu de la décomposition des particules est déduite à l'aide d'une deuxième surface sensible non chauffée. Ainsi, les surfaces sensibles ont été placées dans une cellule hermétique en téflon d'un volume de 0,35 L dont l'intégralité du volume est chauffée à l'aide d'une enceinte climatique pour réaliser la thermo-décomposition des particules. Cette étape a pour but de déterminer le comportement des capteurs sous nitrate d'ammonium particulaire et de fixer les paramètres de la décomposition thermique (**Figure 2.24**). En effet, la décomposition thermique des particules de nitrate d'ammonium dépend de plusieurs paramètres pouvant modifier le taux d'évaporation en particulier, la température de chauffage, l'humidité relative et l'état humide ou sec des particules. En outre, le temps nécessaire pour évaporer les particules à une température donnée dépend de leur diamètre. A des températures ambiantes, il varie de quelques secondes à plusieurs minutes pour des particules plus grosses (~1 μm) [69]. Néanmoins, de nombreuses études réalisées à l'échelle laboratoire ont rapporté un faible taux d'évaporation ( $dD_p/dt$  où  $D_p$  est le diamètre de la particule) par rapport au taux théorique déterminé par les lois de la thermodynamique et de transfert de matière par diffusion. Cette réduction du taux d'évaporation est expliquée par l'existence de limites d'interface (résistance

\_\_\_\_\_ Synthèse des surfaces sensibles et protocoles de qualification métrologique des capteurs cinétique) au transfert de masse entre les particules et la phase gazeuse [67], [69], [106], [107]. Dans le cas d'une application sur le terrain, la décomposition des particules devient encore plus compliquée en raison de la coexistence d'autres sels d'ammonium (sulfate d'ammonium, bisulfate d'ammonium...) ou des produits de la dissociation (ammoniac et acide nitrique) pouvant réduire le taux de décomposition du nitrate d'ammonium. L'impact des paramètres température, humidité relative et taille des particules sur la thermo-décomposition du nitrate d'ammonium particulaire a été pris en compte lors de la mise en place du banc de génération et de décomposition thermique des particules sous conditions contrôlées.

Ainsi, dans cette partie du chapitre, on décrit le banc de génération et de décomposition thermique des particules de nitrate d'ammonium sous conditions contrôlées en expliquant l'impact des différents paramètres évoqués précédemment sur la décomposition thermique. On y présente également le protocole de qualification métrologique des capteurs en présence de particules.



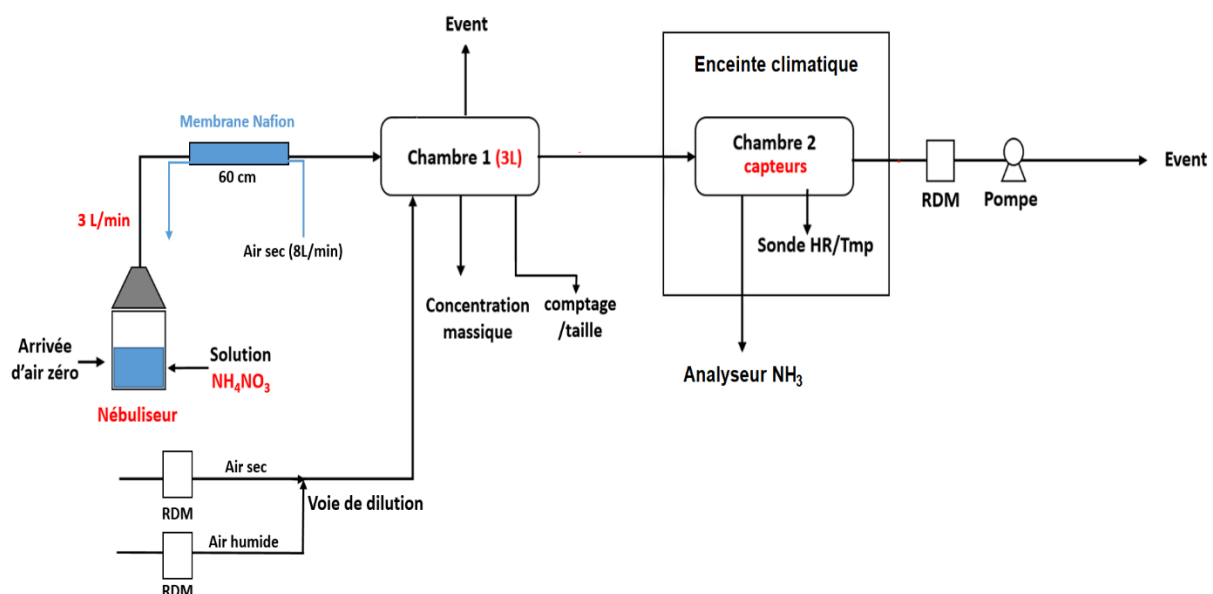
**Figure 2.24 : Démarche suivie pour la qualification des capteurs sous nitrate d'ammonium particulaire**

### **5.1. Banc de génération et décomposition des particules en conditions contrôlées**

Le banc de génération et décomposition des particules de nitrate d'ammonium déployé pour la qualification métrologique des capteurs a été inspiré du banc de caractérisation mis en place lors des travaux menés par LCSQA pour l'évaluation en laboratoire des capteurs mesurant les concentrations massiques particulières. Le dispositif a été développé en tenant compte des paramètres caractéristiques des particules et des conditions opératoires, évoqués dans le

\_\_\_\_\_ Synthèse des surfaces sensibles et protocoles de qualification métrologique des capteurs  
 précédent paragraphe, pouvant éventuellement impacter la mesure du capteur. Le banc de caractérisation comporte (**Figure 2.25**) :

- Un système de génération de particules par voie humide (AGK 2000, PALAS®);
- Un point de prélèvement à température ambiante pour caractériser la génération de particules (distribution granulométrique et concentration massique)
- Une chambre d'exposition sous température contrôlée (0,35 L);
- Un instrument de comptage de particule par gamme de taille (FIDAS 200);
- Un instrument de référence pour la mesure de la concentration massique (R&P TEOM® Series 1400a);
- Un instrument de référence pour la mesure de la concentration en ammoniac gazeux libéré.



**Figure 2.25 : Banc expérimental de génération et décomposition des particules  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  en conditions contrôlées**

Les particules de nitrate d'ammonium générées sont d'abord recueillies dans une première chambre en verre de 3 L où leur concentration massique et leur distribution granulométrique sont déterminées. Les particules sont ensuite aspirées en continu vers une deuxième chambre (0,35 L) chauffée par une enceinte climatique. Les capteurs placés dans la chambre chauffée sont reliés à un système de mesure de la résistance électrique pour déterminer leur réponse à l'ammoniac libéré. Les capteurs ont été placés dans la même chambre d'exposition présentée dans le paragraphe 4.3.A et les concentrations en ammoniac libéré ont été mesurées avec un analyseur automatique LGR® ou Picarro®. Nous présenterons alors ci-dessous uniquement la

————— *Synthèse des surfaces sensibles et protocoles de qualification métrologique des capteurs*

méthode de génération des particules ainsi que les instruments de référence déployés pour mesurer la concentration massique des particules et leur distribution granulométrique.

### **A. Génération des particules**

Il existe principalement deux voies pour générer des particules y compris le nitrate d'ammonium :

- **Voie sèche**

Les particules sont générées à partir d'une poudre (ex :  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) en concentrant des jets vibrants à grande vitesse d'air pur à la surface de la poudre placée dans une chambre d'aérosolisation, perturbant et séparant les particules pour créer un aérosol (principe du vortex). Les aérosols traversent par la suite une chambre gravitationnelle qui permet l'homogénéisation et la dilution de l'aérosol ainsi que l'élimination des grosses particules par une seconde arrivée d'air pur. En effet, la taille et la concentration des particules dépendent de plusieurs paramètres notamment : la masse de la poudre, la vitesse d'air soufflant et le débit de dilution.

- **Voie humide**

Les particules peuvent également être générées par nébulisation d'une solution saline contenant par exemple le  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . La solution liquide se transforme en particules de différentes tailles à l'aide d'un air comprimé. Un nébuliseur dispose généralement d'un réservoir pour verser la solution, une tête de nébulisation pour régler la pression d'air comprimé et un cyclone pour empêcher le passage des grosses particules. A la sortie du nébuliseur, les particules peuvent être diluées par une deuxième arrivée d'air pur. La concentration massique des particules et leur distribution en taille dépendent aussi bien de la concentration de la solution saline que de la viscosité du liquide et le débit de dilution.

Dans notre cas, les particules de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  sont générées par voie humide basée sur la nébulisation d'une solution de nitrate d'ammonium à l'aide d'un générateur AGK 2000, PALAS® (Annexe 6). Le choix de la voie humide pour générer les particules a été fait par rapport à la disponibilité du matériel de génération. Le choix ne signifie donc pas que cette méthode est meilleure que la voie sèche.

Le nébuliseur dispose d'un débit réglable de 4 à 12  $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  permettant de générer des particules dont la taille varie de 0,05  $\mu\text{m}$  à 15  $\mu\text{m}$ . Afin d'éliminer les grosses gouttelettes d'eau et sécher les particules, ces dernières passent à travers un condenseur et ensuite une membrane Nafion avant d'être envoyées dans la chambre d'exposition. Notre objectif est de générer des niveaux

————— *Synthèse des surfaces sensibles et protocoles de qualification métrologique des capteurs*  
de concentrations stables dans la gamme 0-1000  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  avec une stabilité à  $\pm 20\%$  pendant 15 minutes sur une durée minimale de 15 minutes.

### **B. Distribution granulométrique des particules**

La distribution granulométrique des particules en nombre et en masse par chaque gamme de taille a été déterminée avec un granulomètre optique FIDAS 200 basé sur la détection de la lumière diffusée par les particules. L'échantillon d'air est aspiré au niveau d'une tête de prélèvement ne présentant pas de diamètre de coupure, et ensuite passé dans une ligne de prélèvement chauffée qui permet de conditionner les particules pour s'affranchir des problèmes liés à l'humidité. Après son conditionnement, le flux d'air pénètre la cellule de mesure. Ce flux d'air passe par le volume optique, dans lequel les particules de l'échantillon vont diffuser la lumière, avant de ressortir de la cellule de mesure. La concentration massique calculée par l'analyseur est ramenée aux conditions volumiques selon la température et la pression ambiante fournies par une sonde météorologique. Le FIDAS 200 intègre une cellule de mesure dans lequel le volume optique est éclairé de manière homogène avec une lumière polychromatique. La détection de la lumière diffusée se fait entre  $85^\circ$  et  $95^\circ$  (indiqué à  $90^\circ$  par simplification) par un photomultiplicateur. Le FIDAS fournit des données sur la distribution granulométrique des particules en masse pour les quatre gammes de taille conventionnelles ( $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{PM}_{2,5}$ ,  $\text{PM}_4$  et  $\text{PM}_{10}$ ), en revanche les données de comptage sont fournies pour 64 classes de taille dont le diamètre est compris entre  $0,18 \mu\text{m}$  et  $18 \mu\text{m}$ .

### **C. Mesure de la concentration massique des particules**

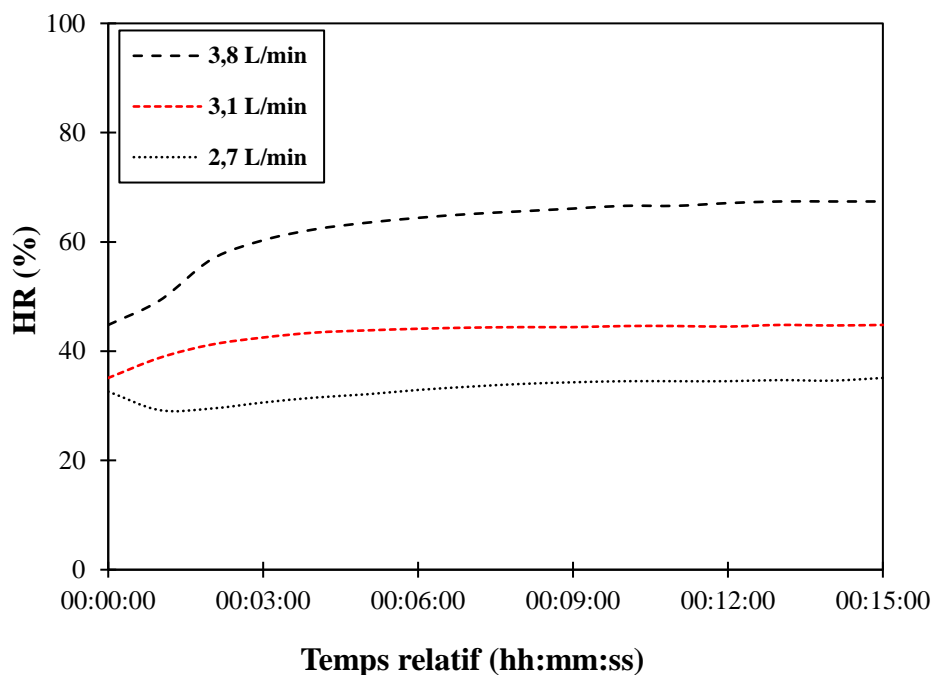
L'instrument de référence mis en service pour la mesure de la concentration massique des particules est un TEOM series 1400a (Tapered Element Oscillating Microbalance : microbalance à élément oscillant). Le TEOM utilise un tube de verre creux comme microbalance. Les particules entrantes sont déposées sur un filtre à l'extrémité du tube et la masse ajoutée provoque une modification de la fréquence d'oscillation qui est détectée électroniquement. En principe, un TEOM contient une tête de prélèvement permettant de sélectionner la taille des particules entrantes, cependant cette tête a été enlevée vu la petite taille de la chambre d'exposition. Par conséquent, le TEOM mesure l'intégralité des particules générées. L'appareil est également configuré avec un pas de mesure d'une minute pour qu'il puisse fournir des données au même rythme que les capteurs. Pour réduire les pertes des particules de nitrate d'ammonium au niveau du filtre chauffé (particules semi-volatiles) nous avons fixé la température de fonctionnement du TEOM à  $30^\circ\text{C}$  au lieu de  $50^\circ\text{C}$  (température standard de fonctionnement).

## 5.2. Qualification de la génération des particules

Les paramètres potentiels pouvant impacter la décomposition thermique des particules ont été relevés à température ambiante notamment la concentration massique, la distribution granulométrique et l'humidité relative. Les particules humides générées ont été séchées avec une membrane Nafion (60 cm) fonctionnant à contre-courant avant de passer dans la chambre d'exposition. En tenant compte de la nature hygroscopique des particules de nitrate d'ammonium pouvant compliquer leur dissociation thermique, le séchage des particules est indispensable. Il permet également de réduire la taille des particules et les interférences avec l'eau pour assurer une bonne mesure avec l'instrument de référence TEOM.

- **Humidité relative**

Pour une particule solide de nitrate d'ammonium, la constante de dissociation à l'équilibre  $K_p$  ( $K_p = [\text{NH}_3]_{\text{eq}} \cdot [\text{HNO}_3]_{\text{eq}}$ ) dépend principalement de la température. Elle ne varie pas quand l'humidité relative est inférieure à l'humidité de déliquescence. Néanmoins, elle diminue si l'humidité relative est supérieure à l'humidité de déliquescence [104]. A titre d'exemple, pour une température de 50°C, l'humidité de déliquescence des particules est de 51%. En effet, l'objectif est de générer les particules avec un taux d'humidité relative  $\leq 50\%$  à température ambiante afin d'optimiser la dissociation thermique des particules. La capacité de la membrane Nafion à réduire le taux d'humidité lorsque les particules sont générées par voie humide peut varier en fonction du débit de génération, la longueur de la membrane Nafion et le débit d'air sec circulant à contre-courant à travers la membrane. Pour cela, nous avons déterminé le taux d'humidité correspondant à trois débits de génération différents : 2,7 L.min<sup>-1</sup>, 3,1 L.min<sup>-1</sup> et 3,8 L.min<sup>-1</sup> équivalents de 0,5, 0,7 et 0,8 bar respectivement (pression de génération) en fixant le débit d'air sec de séchage des particules à 8 L.min<sup>-1</sup> (**Figure 2.26**).

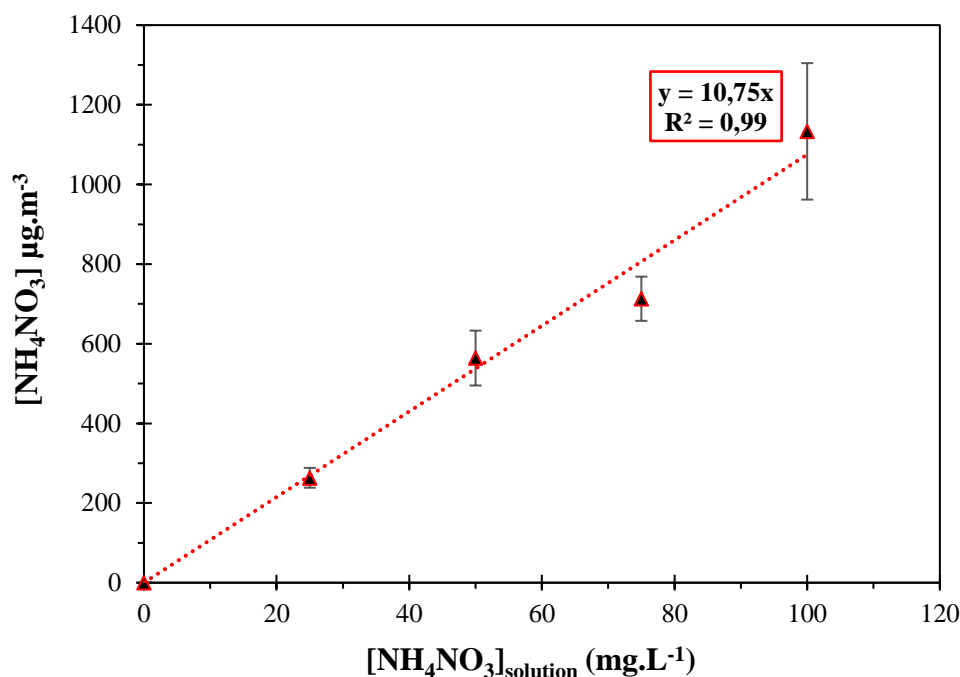


**Figure 2.26 : Effet du débit de génération sur la capacité de séchage de la membrane Nafion**

Plus le débit de génération est élevé plus la capacité de la membrane à retenir la vapeur d'eau est réduite. A l'issue de cette expérience, nous avons sélectionné un débit de génération de  $3,1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ , l'équivalent d'un taux d'humidité de 45%, pour se rapprocher des conditions ambiantes. Ce taux d'humidité est inférieur à l'humidité de déliquescence à  $50^\circ\text{C}$  estimée à 51%. Par conséquent, l'effet de l'humidité sur la constante de dissociation des particules à cette température est négligeable.

- **Concentration massique des particules**

Les concentrations massiques des particules générées dépendent fortement de la concentration de la solution saline de nitrate d'ammonium et du débit de génération. La **Figure 2.27** montre un exemple de concentrations massiques moyennes en particules obtenues à partir de différentes concentrations de la solution saline (débit et durée de génération sont respectivement  $3,1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  et 15 min).

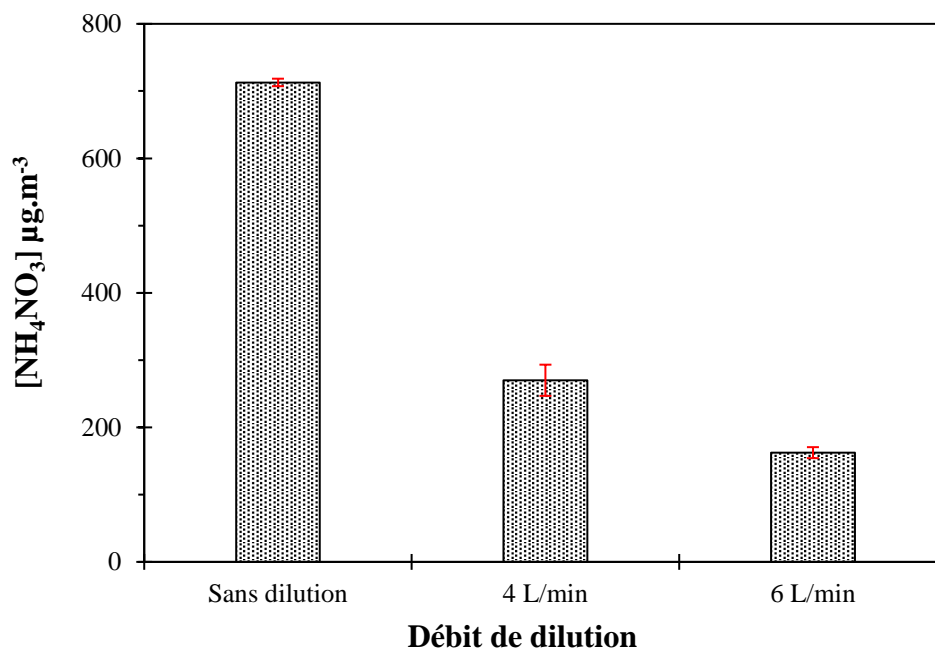


**Figure 2.27 : Concentration massique moyenne des particules en fonction de la concentration de la solution saline**

La concentration des particules est proportionnelle à la concentration de la solution saline (relation linéaire). En outre, le ratio entre les concentrations de particules générées (en  $\text{mg.m}^{-3}$ ) et la concentration de la solution saline (en  $\text{mg.L}^{-1}$ ) est d'environ 0,011, ce qui correspond à un rendement de génération de 1,1%. Par ailleurs, il est également possible de générer des niveaux de concentrations plus ou moins stables par cette voie humide : l'écart type standard est compris entre  $\pm 7\%$  et  $\pm 15\%$  pour une génération de 15 min sur une durée minimale de 15 min. L'écart type a tendance à augmenter avec les niveaux de concentrations élevés mais dans des proportions acceptables pour notre application (inférieur à la stabilité fixée initialement à  $\pm 20\%$ ).

Une autre méthode permettant de contrôler la concentration des particules est de modifier le débit de dilution comme indiqué par la **Figure 2.28**. Des niveaux de concentrations différents ont été obtenus en faisant seulement varier le débit de dilution à partir de la même solution saline de  $75 \text{ mg.L}^{-1}$ . Cependant, une forte dilution avec l'air sec pourrait réduire considérablement le taux d'humidité en impactant par conséquent la sensibilité des capteurs. Une voie de dilution humide a été réservée pour maintenir le taux d'humidité fixé initialement à 45% (**Figure 2.25**).



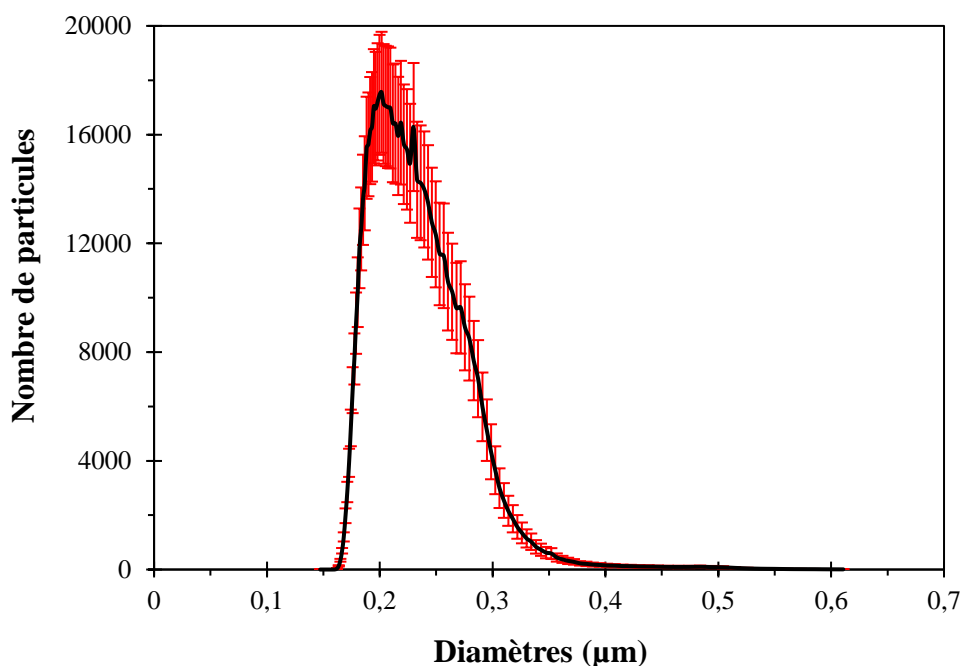


**Figure 2.28 : Effet de la dilution sur la concentration massique des particules (moyenne de 3 répétitions)**

Plus le débit de dilution est important plus la concentration massique des particules est faible. Le facteur de dilution déterminé en divisant la concentration de particules sans dilution par la concentration obtenue avec les deux dilutions de 4 L.min<sup>-1</sup> et 6 L.min<sup>-1</sup> est 2,64 et 4,39 respectivement. Par ailleurs, le facteur de dilution calculé à partir des débits de dilution (pour un débit de génération de 3 L.min<sup>-1</sup>) est 2,35 et 3 respectivement. Ainsi, les facteurs de dilution sont plus ou moins respectés dans le cas de la dilution à 4 L.min<sup>-1</sup>. Néanmoins, dans le cas d'une dilution à 6 L.min<sup>-1</sup>, les facteurs de dilution ne sont pas en adéquation. Ceci peut être expliqué par des erreurs de mesure.

- **Taille des particules**

Au vu de l'impact important de la taille des particules sur leur cinétique de décomposition (paragraphe 5.3.1), il était judicieux de déterminer la distribution granulométrique des particules générées par un compteur optique (**Figure 2.29**). La taille des particules a uniquement été déterminée avant leur décomposition thermique. Il serait donc intéressant de déterminer leur taille après évaporation pour évaluer la réduction de leur diamètre.



**Figure 2.29 : Distribution granulométrique en nombre de particules**

Les particules générées possèdent des diamètres compris entre 0,1 µm et 0,4 µm, ce qui correspond à un diamètre moyen de 0,25 µm. A partir de cette estimation de la taille des particules générées, nous allons pouvoir estimer le temps d'évaporation des particules (paragraphe 5.3.2). Ce paramètre est important pour le distinguer du temps de réponse des capteurs.

### **5.3. Décomposition thermique des particules de nitrates d'ammonium**

La décomposition thermique des particules de nitrate d'ammonium dans la cellule de décomposition dépend principalement de la température et du temps de résidence. Il est donc nécessaire de fixer ces paramètres de telle manière à assurer une décomposition optimale des particules pour que les concentrations en ammoniac libéré soient détectables par les capteurs.

#### **5.3.1. Taux et cinétique de décomposition des particules de nitrate d'ammonium**

L'estimation du taux de décomposition des particules et les concentrations en ammoniac gazeux libéré est faite sur la base des prédictions théoriques déterminées par les lois de la thermodynamique et de transfert de matière par diffusion. En effet, l'augmentation de la température provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens favorisant la production de l'ammoniac et l'acide nitrique gazeux (éq 2-18) pour atteindre un nouvel équilibre. Plusieurs études ont décrit comment déterminer théoriquement la concentration de la phase gazeuse en équilibre avec les particules à partir des lois de la thermodynamique en supposant que le taux

————— Synthèse des surfaces sensibles et protocoles de qualification métrologique des capteurs  
de transfert de masse est suffisamment rapide pour que les concentrations en  $NH_3$  et  $HNO_3$  satisfassent [21], [104], [105] :

$$[NH_3]_{eq} \cdot [HNO_3]_{eq} = K_p(T, HR) \quad \text{éq 2-19}$$

Où  $K_p$  est la constante de dissociation des particules à l'équilibre en  $ppb^2$ .

Toutefois, la cinétique de décomposition des particules ( $dD_p/dt$ ) dépend de leur diamètre ( $D_p$ ) car il existe plusieurs lois et mécanismes qui régissent la cinétique d'évaporation et/ou condensation en fonction du diamètre des particules. En effet, pour des particules plus grosses ( $D_p \gg \lambda$  où  $\lambda$  est le libre parcours moyen des molécules de gaz), le transfert de masse est le processus limitant de la vitesse d'évaporation, par conséquent, le taux d'évaporation des particules est déterminé par le taux de diffusion des molécules à travers le milieu gazeux environnant. En revanche, pour des particules plus petites ( $D_p \ll \lambda$ ) le taux d'évaporation est déterminé par le bombardement de molécules individuelles [107]. En règle générale, plus le diamètre des particules est grand, plus le temps nécessaire à l'évaporation est important. En outre, pour des particules assez grosses ( $\sim 5 \mu m$ ), l'hypothèse d'équilibre thermodynamique ne sera pas applicable d'après Meng et al. [272].

Le changement de diamètre de la particule du nitrate d'ammonium par unité de temps ( $dD_p/dt$ ) à une température donnée peut être calculé par le modèle théorique proposé par Dassios et al. [69] permettant d'estimer le temps nécessaire pour évaporer une particule en fonction de son diamètre, et par conséquent, la masse des particules évaporées par unité de temps. Le taux d'évaporation est calculé à l'aide des équations de transfert de masse pour le régime de transition où le flux molaire diffusif de la particule en  $mole \cdot s^{-1}$  ( $J$ ) est exprimé par l'éq 2-20 :

$$J_{i,D_p} = -2\pi D_p D_{i,air} F(Kn, \alpha_i) (C_i^\infty - C_i^s) \quad \text{éq 2-20}$$

Où  $D_p$  est le diamètre de la particule,  $D_{i,air}$  est la diffusivité du gaz  $i$  dans l'air, et  $C_i^s$  et  $C_i^\infty$  sont respectivement les concentrations du gaz  $i$  à la surface des particules et dans la chambre de décomposition.  $F(Kn, \alpha_i)$  est une fonction du nombre Knudsen et du coefficient d'accommodation  $\alpha_i$  pour le gaz  $i$ . Par ailleurs, les conditions d'équilibre doivent être corrigées par rapport à l'effet Kelvin expliquant que la pression de vapeur sur une surface courbe dépasse celle sur une surface plane, ainsi :

$$[NH_3] \cdot [HNO_3] = K_p(T, HR) e^{\left(\frac{\sigma v_l}{RTD_p}\right)} \quad \text{éq 2-21}$$

Où  $\sigma$  est la tension superficielle et  $v_l$  est le volume moléculaire de la particule. La stœchiométrie de l'éq 2-18 exige que le flux molaire de  $HNO_3$  et  $NH_3$  soit égal au flux molaire de  $NH_4NO_3$  évaporé d'où :

$$-J_{NH_3, D_p} = -J_{HNO_3, D_p} = J_{NH_4NO_3, D_p} \quad \text{éq 2-22}$$

En égalisant les deux flux des espèces gazeuses tels que calculés à partir de l'éq 2-20 et en les combinant avec la condition d'équilibre donnée par l'éq 2-21, on obtient le taux d'évaporation corrigé par l'effet Kelvin (éq 2-23).

$$J_{NH_4NO_3} = 4\pi D_p (\beta + \sqrt{\gamma + 4D_{HNO_3}D_{NH_3}F(Kn_{HNO_3})F(Kn_{NH_3})K(T, HR)e^{\left(\frac{\sigma v_l}{RTD_p}\right)}}) \quad \text{éq 2-23}$$

Où  $\beta$  et  $\gamma$  sont déterminés respectivement par les équations (éq 2-24) et (éq 2-25). Ils sont nuls dans un système d'air purifié.

$$\beta = D_{HNO_3}C_{HNO_3}^\infty F(Kn_{HNO_3}) + D_{NH_3}C_{NH_3}^\infty F(Kn_{NH_3}) \quad \text{éq 2-24}$$

$$\gamma = [D_{HNO_3}C_{HNO_3}^\infty F(Kn_{HNO_3}) - D_{NH_3}C_{NH_3}^\infty F(Kn_{NH_3})]^2 \quad \text{éq 2-25}$$

L'expression du flux molaire donnée par l'éq 2-23 est ensuite convertie en taux de variation de la taille des particules (réduction du diamètre  $D_p$ ) à l'aide du bilan massique donnée par l'éq 2-26 :

$$\frac{d}{dt} \left( \rho \frac{\pi}{6} D_p^3 f_{NH_4NO_3} \right) = J_{NH_4NO_3} M_{NH_4NO_3} \quad \text{éq 2-26}$$

$M_{NH_4NO_3}$ ,  $\rho$  et  $f_{NH_4NO_3}$  sont respectivement la masse moléculaire du nitrate d'ammonium, la densité et la fraction massique de la particule. En intégrant l'éq 2-26, nous obtenons le temps ( $\tau_{\text{évap}}$ ) nécessaire pour assurer une évaporation complète d'une particule d'un diamètre  $D_p$  à une température donnée.

En supposant que toutes les particules ont le même diamètre, la variation de leur concentration massique initiale  $[NH_4NO_3]_I$  se traduit par une variation de leur nombre. Comme toutes les particules s'évaporent avec la même vitesse ( $dD_p/dt$ ), la concentration évaporée par unité de temps peut être exprimée par l'éq 2-27.

$$\frac{d}{dt} [NH_4NO_3]_I = - \frac{[NH_4NO_3]_I}{\tau_{\text{évap}}} \quad \text{éq 2-27}$$

### 5.3.2. Estimation du temps de décomposition des particules

Dassios et al. [69] ont proposé un modèle permettant d'estimer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre entre les particules et la phase gazeuse en fonction du diamètre des particules (paragraphe 5.3.1). Le modèle tient compte des limitations cinétiques corrigées par une estimation plus précise du coefficient d'accommodation. Selon le modèle, les particules avec un diamètre de 0,25  $\mu\text{m}$  peuvent être considérées en équilibre avec la phase gazeuse après quelques minutes ( $\sim 2$  min) à 27°C. Dans une autre étude de Lunden et al. [273], il a été rapporté qu'un changement de température de 10°C peut changer le temps de décomposition d'un ordre de grandeur pour des particules avec  $D_p = 0,5 \mu\text{m}$ , en passant de 40 min à quatre min entre 14°C et 24°C respectivement.

Par conséquent, nous pouvons estimer le temps de décomposition des particules dans notre cas à quelques secondes ( $\leq 10$  s) à des températures  $>40^\circ\text{C}$ . Ainsi, pour la qualification des capteurs en présence de particules, un temps de résidence supérieur à 10 s est indispensable afin que les capteurs puissent réagir avec l'ammoniac libéré. Comme vu dans le paragraphe 4.2, les capteurs réagissent rapidement à l'ammoniac gazeux pour des temps de renouvellement d'air courts ( $\sim 5$  s). En outre, ce temps d'évaporation doit être pris en compte lors du calcul du temps de réponse des capteurs.

### 5.3.3. Estimation des concentrations en ammoniac gazeux libéré

En admettant que les concentrations initiales des deux gaz sont quasi-nulles et que la réaction est équimolaire, les concentrations en ammoniac et acide nitrique gazeux produits seront égales :

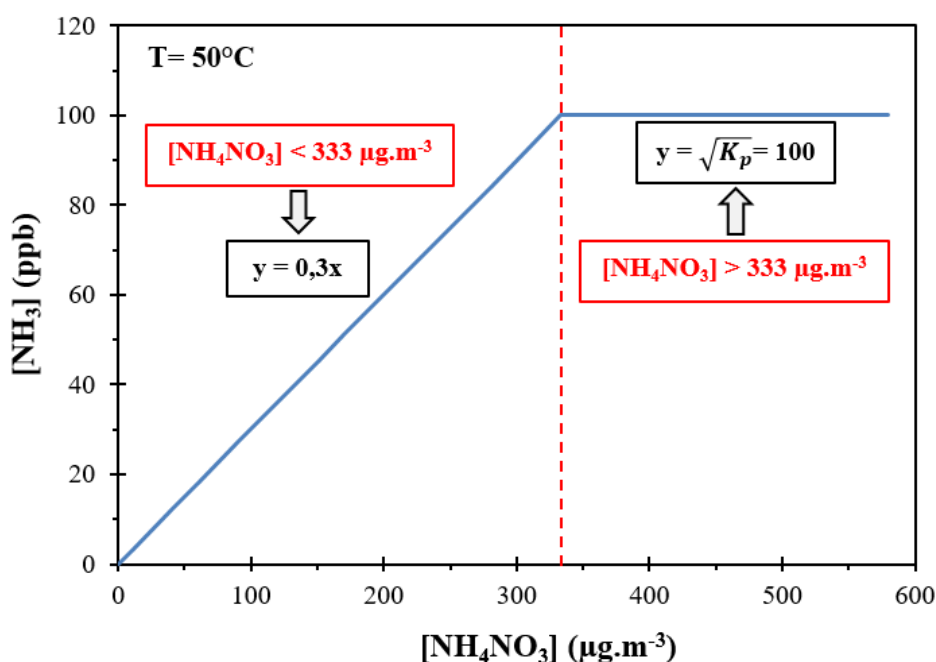
$$[\text{NH}_3] = [\text{HNO}_3] = \sqrt{K_p} \quad \text{éq 2-28}$$

Par ailleurs, on fait l'hypothèse que la distribution des particules dans la chambre de décomposition est homogène et que l'adsorption des deux gaz sur les parois est quasi-nulle car la diminution de la concentration de l'un ou des deux gaz produits provoque à nouveau la décomposition des particules pour atteindre l'équilibre conduisant à leur décomposition complète si le temps de résidence est assez suffisant. Ainsi, seule la température est le paramètre influençant l'équilibre ; cela revient à admettre que la concentration de la phase gazeuse produite ne peut pas excéder la valeur du  $K_p$ . En tenant compte du temps nécessaire pour l'évaporation des particules qui est estimé à quelques secondes à 50 °C (pour un  $K_p$  plus élevé), nous avons fixé le temps de résidence des particules dans la cellule de décomposition à 20 s. En admettant qu'un temps de résidence théorique de 20 s ( $\geq \tau_{\text{évap}}$ ) et une température de 50°C

\_\_\_\_\_ Synthèse des surfaces sensibles et protocoles de qualification métrologique des capteurs

sont suffisants pour assurer une décomposition complète des particules dans la limite des conditions d'équilibre (i.e. la concentration de la phase gazeuse ne peut pas excéder la valeur de  $K_p$ ), la concentration en ammoniac gazeux libéré peut être déterminée différemment en fonction de la concentration initiale des particules comme expliqué ci-dessous. Etant donné que l'équilibre correspond à l'état final de la réaction de décomposition, et que les concentrations initiales en ammoniac et acide nitrique gazeux sont quasi-nulles, la concentration maximale en ammoniac libéré est déterminée avec l'éq 2-28.

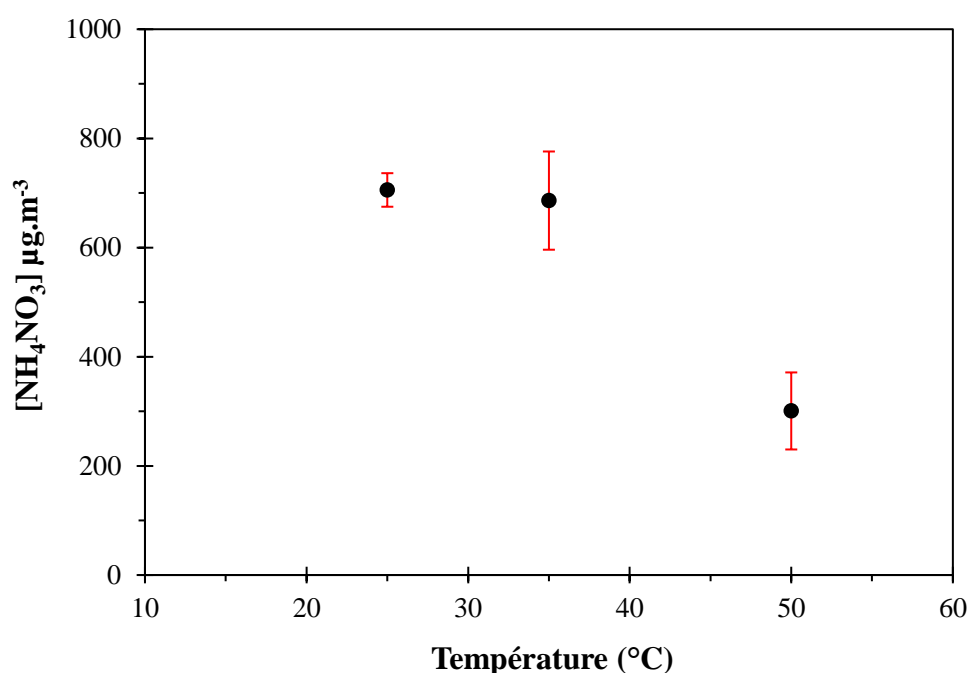
Selon le modèle proposé par Stelson & Seinfeld [104],  $K_p = 10^4$  ppb<sup>2</sup> à 50°C, par conséquent la concentration maximale en ammoniac est égale à 100 ppb. La stœchiométrie de l'éq 2-18 exige qu'une mole de particules libère une mole d'ammoniac gazeux, cela revient à dire qu'une concentration en particules de  $1 \mu\text{g.m}^{-3}$  peut libérer 0,3 ppb d'ammoniac gazeux. Par conséquent, la concentration massique maximale de particules que l'on peut décomposer à 50°C est d'environ  $333 \mu\text{g.m}^{-3}$ . Ainsi, pour les concentrations en particules inférieures à  $333 \mu\text{g.m}^{-3}$ , la concentration en ammoniac libéré (en ppb) est calculée en multipliant la concentration des particules ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) par 0,3 car toutes les particules sont évaporées. En revanche, quand la concentration en particules est supérieure à  $333 \mu\text{g.m}^{-3}$ , la concentration en ammoniac libéré est constante et vaut 100 ppb (**Figure 2.30**). Dans l'air ambiant, les concentrations en particules de nitrate d'ammonium sont nettement inférieures à  $333 \mu\text{g.m}^{-3}$ , il est donc toujours possible de tracer une corrélation entre les concentrations en particules et les concentrations en ammoniac gazeux libéré (pour 50°C et un temps de résidence  $\geq 20$  s).



**Figure 2.30 : Concentrations théoriques du  $\text{NH}_3$  libéré en fonction de la concentration initiale du  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  à  $50^\circ\text{C}$  (cas d'une décomposition totale)**

Afin de vérifier le taux de décomposition des particules, nous avons comparé les concentrations massiques des particules après leur passage dans la chambre de décomposition à différentes températures : ambiante, 35°C et 50°C. Le temps de résidence a été fixé à 20 secondes et les concentrations massiques en particules ont été mesurées avec le TEOM (**Figure 2.31**).

A température ambiante, la concentration massique moyenne des particules après passage dans la chambre de décomposition est d'environ  $705,50 \pm 30,75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . En supposant que le taux de décomposition des particules à cette température est très faible, cette concentration est considérée comme la valeur de référence à partir de laquelle nous pouvons évaluer le taux de décomposition à 35°C et 50°C.



**Figure 2.31 : Concentration massique des particules  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  après leur passage dans la chambre de décomposition à différentes températures (temps de résidence = 20 s)**

Les concentrations massiques des particules à 35°C et 50°C sont respectivement  $686 \pm 90 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  et  $301 \pm 70,57 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . L'écart de concentration dû à la décomposition des particules calculé par rapport à la référence (à 25°C) est donc de  $19 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  et  $404 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  respectivement. A partir des valeurs de  $K_p$  à 35°C et 50°C qui sont respectivement  $360 \text{ ppb}^2$  et  $10^4 \text{ ppb}$  d'après le modèle de Stelson & Seinfeld [104], la quantité maximale théorique des particules décomposées à ces deux températures sont respectivement  $63 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  et  $333 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . On constate que la concentration théorique des particules décomposée à 35°C est supérieure à la concentration expérimentale. Ceci peut signifier que le temps de résidence de 20 s est insuffisant pour atteindre l'état d'équilibre à 35°C car la vitesse de décomposition des particules est proportionnelle à la température. Cette différence peut également être liée aux

————— *Synthèse des surfaces sensibles et protocoles de qualification métrologique des capteurs*

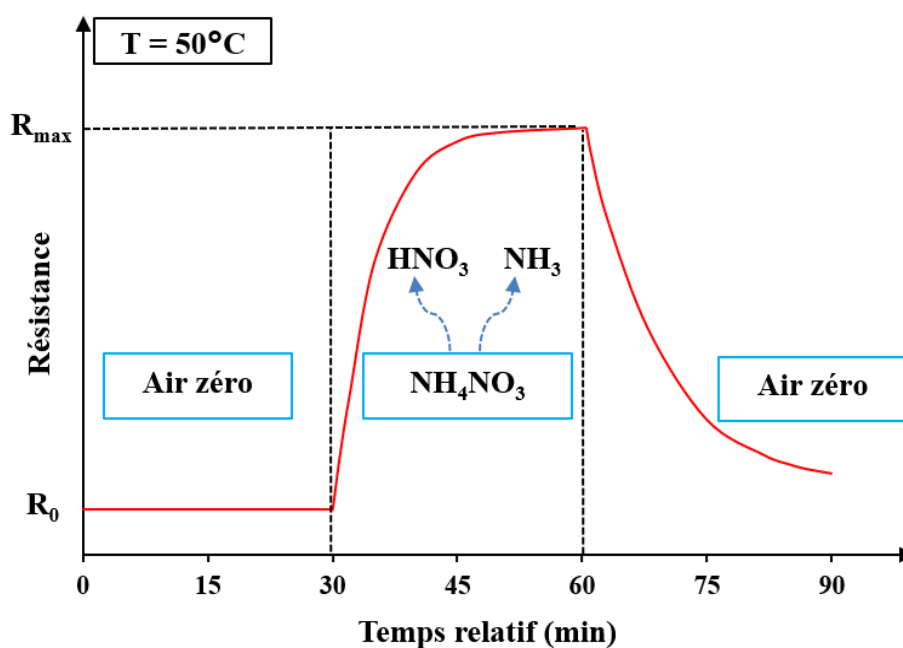
incertitudes de mesure car la valeur de l'écart de type est relativement élevée ( $90 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ). À  $50^\circ\text{C}$ , la concentration théorique des particules décomposées est inférieure à la concentration expérimentale. Ceci peut être expliqué par les incertitudes de mesure et du modèle de calcul théorique. Par conséquent, le taux de décomposition expérimental des particules est plus ou moins en accord avec le taux théorique pour un temps de résidence de 20 s notamment à  $50^\circ\text{C}$ .

#### **5.4. Protocole d'exposition des capteurs aux particules de nitrate d'ammonium**

Afin d'évaluer les performances métrologiques des capteurs en présence de particules de nitrate d'ammonium, nous avons défini un protocole d'exposition similaire à celui présenté dans le paragraphe 4.1 pour la qualification des capteurs en présence d'ammoniac gazeux (**Figure 2.32**). Les expériences ont été réalisées à  $50^\circ\text{C}$  avec un débit de  $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ , équivalent à un temps de résidence de 20 secondes. La température de décomposition ainsi que le temps de résidence ont été fixés en se basant sur les calculs théoriques du taux de décomposition des particules de nitrate d'ammonium comme discuté dans le paragraphe 5.3.1.

- Les capteurs sont d'abord exposés sous air zéro à 45% d'humidité pendant 30 min afin de déterminer leur résistance initiale  $R_0$  qui devrait être stable.
- L'air zéro est ensuite remplacé par une concentration connue de particules générées également à 45% d'humidité. Les capteurs sont exposés aux particules pendant 30 min et leur résistance  $R$  est mesurée en continu toutes les deux secondes. D'après l'éq 2-18, les particules de nitrate d'ammonium se décomposent à  $50^\circ\text{C}$  en produisant l'ammoniac et l'acide nitrique gazeux avec un ratio molaire 1 : 1 : 1. Comme la PANI est déjà dopée, elle devrait être plus sensible à l'ammoniac qu'à l'acide nitrique gazeux. Par conséquent la résistance des capteurs devrait augmenter en raison de la déprotonation de la PANI par l'ammoniac gazeux libéré. Notons  $R_{\text{max}}$ , la résistance maximale des capteurs obtenue après 30 min d'exposition.
- Les capteurs sont ensuite exposés sous air zéro pendant 30 min afin qu'ils retrouvent leur résistance initiale  $R_0$ .





**Figure 2.32 : Réponse idéale des capteurs sous nitrate d'ammonium particulaire**

Avant de qualifier les capteurs sous particules de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  en mode dynamique, des tests de qualification en mode statique ont été également réalisés. Cette configuration offre un temps de résidence suffisant pour optimiser la thermo-décomposition des particules. Après 20 min de génération de niveaux de concentrations stables en particules, ces dernières sont piégées dans la chambre de décomposition à l'aide de vannes et chauffées à  $50^\circ\text{C}$  pendant 30 min. Après réouverture des vannes, les capteurs sont exposés en continue sous air propre pendant 10 min. La variation de la résistance électrique des capteurs est similaire à celle présentée en mode dynamique

La réponse relative des capteurs est également déterminée avec l'éq 2-2. À la différence de la qualification sous ammoniac où la courbe d'étalonnage des capteurs est obtenue en traçant leur réponse instantanée en fonction de la concentration mesurée par l'analyseur automatique, dans le cas d'exposition sous particules, la courbe d'étalonnage des capteurs est tracée à partir des réponses maximales obtenues à la fin de l'exposition à une concentration stable.

## 6. Conclusion

Des matériaux nanocomposites à base de polyaniline (PANI) et d'une matrice en polyuréthane (PU) ( $\text{PANI}(\text{CSA})_{50\%}/\text{PU}$  et  $\text{PANI}(\text{CSA})_{75\%}/\text{PU}$ ) ont été utilisées pour fabriquer un capteur de nitrate d'ammonium. La méthode consiste à faire dissocier thermiquement les particules de nitrate d'ammonium en ammoniac gazeux qui sera identifié et quantifié par les surfaces sensibles  $\text{PANI}(\text{CSA})/\text{PU}$ .

Les capteurs ont été qualifiés en premier lieu en présence d'ammoniac gazeux à température ambiante et à des températures de décomposition de particules de nitrate d'ammonium (30-50°C). La qualification métrologique des capteurs est réalisée dans des gammes de concentrations correspondant à l'usage ciblé ( $[\text{NH}_3] \leq 100$  ppb). La sensibilité des capteurs à l'acide nitrique gazeux (produit de la décomposition du  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) a également été étudiée. Cette étape consiste uniquement à une qualification semi-quantitative en raison des contraintes liées à la génération du gaz par perméation. La qualification des capteurs en présence d'ammoniac et de l'acide nitrique gazeux permettrait d'évaluer la capacité des capteurs à détecter le nitrate d'ammonium particulaire en comparant la sensibilité des capteurs à ces deux gaz.

Les capteurs ont été ensuite qualifiés en présence de particules  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  à l'aide d'un banc de génération par voie humide et de décomposition de particules en conditions contrôlées. La génération de particules a été qualifiée par mesure de l'humidité relative (45%), la taille des particules ( $\sim 0,25 \mu\text{m}$ ) et leur concentration massique à l'aide d'instruments de référence. En se basant sur les calculs théoriques du taux de décomposition des particules, ces mesures ont permis de fixer les paramètres opératoires nécessaires (température, temps de résidence) afin d'optimiser la décomposition thermique des particules et la réponse des capteurs. Les tests de décomposition des particules ont montré des taux de décomposition en accord avec les taux théoriques

Les premiers tests de qualification des capteurs ont été réalisés dans un système fermé à 50°C en piégeant les particules pendant 30 min (mode statique) afin d'assurer un temps suffisant pour la décomposition des particules. Les capteurs ont été ensuite qualifiés en mode dynamique en fixant le temps de résidence et la température à 20 secondes et 50°C respectivement.



### **Chapitre 3 : Détection d'ammoniac gazeux, résultats et discussions**

Dans le précédent chapitre, nous avons expliqué le principe de fonctionnement du capteur de nitrate d'ammonium particulaire comportant un système bisurfacique sensible à l'ammoniac gazeux dont l'une des deux surfaces sensibles est thermorégulée afin de réaliser la décomposition thermique des particules de nitrate d'ammonium en ammoniac gazeux. Les surfaces sensibles à l'ammoniac gazeux sont constituées d'un matériau nanocomposite à base de polyaniline (PANI) à l'état dopé et d'une matrice en polyuréthane (PU) dont les ratios massiques du PANI par rapport au PU sont 50% (PANI<sub>50%</sub>/PU) et 75% (PANI<sub>75%</sub>/PU). Nous avons également présenté la démarche scientifique adoptée dans le but de répondre au mieux aux nombreux verrous scientifiques et technologiques liés à la mesure des particules de nitrate d'ammonium par la méthode proposée.

Ainsi, le présent chapitre rassemble les principaux résultats obtenus lors de la qualification métrologique des capteurs en présence d'ammoniac gazeux et les discussions scientifiques associées. Nous rappelons que la mesure des particules de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  par les capteurs dépend fortement de leur capacité à mesurer des faibles teneurs en ammoniac sans être impactée par l'interférence de l'acide nitrique gazeux. Par conséquent, les résultats présents dans ce chapitre sont répartis sur deux volets. D'abord, les résultats de la qualification métrologique des capteurs en présence d'ammoniac gazeux, aussi bien dans les conditions normales de température et humidité relative que dans les conditions propices à la décomposition thermique des particules de nitrate d'ammonium. Ensuite, on y présente la réponse des capteurs à l'acide nitrique gazeux seul, coproduit de la décomposition thermique des particules, afin d'évaluer l'impact d'une éventuelle interférence d'acide nitrique gazeux sur la mesure du nitrate d'ammonium particulaire.

## 1. Détection d'ammoniac gazeux

Etant donné l'application ciblée (particules dans l'air ambiant) et le principe de fonctionnement du capteur de nitrate d'ammonium décrit au Chapitre 2, il est nécessaire que celui-ci soit performant pour la mesure d'ammoniac gazeux dans des gammes de concentrations inférieures ou égales à 100 ppb. Pour évaluer les performances métrologiques des capteurs réalisés, nous avons suivi les recommandations du rapport LCSQA [274] portant sur la qualification des capteurs de gaz et estimer ainsi les paramètres essentiels qui qualifie un capteur. Ces paramètres et conditions sont regroupés dans le **Tableau 3-1**.

**Tableau 3-1 : Liste des paramètres métrologiques évalués lors de la qualification des capteurs sous ammoniac**

Paramètre métrologique		Température	Humidité relative	Commentaires
Courbe de calibrage	Sensibilité	23 ± 1°C	50% ± 10%	Pente de la courbe de calibrage obtenue sur une gamme de concentrations allant de 20 ppb à 100 ppb
	Limites de détection (L <sub>D</sub> ) et quantification (L <sub>Q</sub> )			L <sub>D</sub> : la concentration minimale <u>délectable</u> par le capteur L <sub>Q</sub> : la concentration minimale <u>quantifiable</u> par le capteur
Erreur de mesure	Répétabilité			Evaluée en comparant les sensibilités du <u>même capteur</u> pendant <u>quatre répétitions</u>
	Reproductibilité			Evaluée en comparant les sensibilités de <u>trois capteurs identiques</u>
Grandeurs d'influence	Température	23°C ; 35°C ; 50°C		Impact de <u>la température</u> sur <u>la sensibilité</u> des capteurs
	Humidité relative	23 ± 1°C	30-90%	Impact de <u>l'humidité</u> sur <u>la sensibilité</u> des capteurs
	<b>Interférent (HNO<sub>3</sub>)</b>	23°C ; 50°C	50%	Réponse des capteurs à des concentrations comprises entre 100 ppb et 200 ppb

Par conséquent, l'ensemble des capteurs ont subi des cycles d'exposition à l'ammoniac gazeux à des concentrations comprises entre 20 ppb et 200 ppb. En raison du caractère collant des molécules d'ammoniac, il a été nécessaire de mesurer en continu les concentrations réelles du

gaz dans la chambre d'exposition à l'aide d'un analyseur automatique. Cette mesure simultanée permet de synchroniser les données des capteurs et celles de l'analyseur pour s'affranchir des problèmes liés à la difficulté de générer des niveaux de concentration stables en ammoniac notamment à des faibles teneurs. La reconstruction de la courbe d'étalonnage des capteurs par synchronisation des données des capteurs et celles de l'instrument de référence est bien expliquée dans le Chapitre 2 (paragraphe 4.2).

Dans un premier temps, les capteurs ont été qualifiés à des cycles d'exposition sous ammoniac dans des conditions environnementales standards, c'est à dire, à une température de  $23 \pm 1^\circ\text{C}$  et à une humidité relative de  $50\% \pm 10\%$ . Ces conditions sont celles recommandées en laboratoire par le LCSQA [274]. La performance des capteurs à détecter l'ammoniac a été évaluée par rapport aux principaux critères présentés dans le **Tableau 3-1**.

Dans un deuxième temps, les capteurs ont subi des expositions à l'ammoniac gazeux à des températures favorisant la décomposition thermique des particules ( $35^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$ ) afin de déterminer l'impact de l'augmentation de la température sur la sensibilité des capteurs. L'impact de l'humidité sur la résistance initiale (i.e. sous air zéro) des capteurs et leur sensibilité à l'ammoniac a également été étudié. Cela permet de déterminer un facteur correctif de la réponse des capteurs dans le cas où l'humidité relative est variable (cas d'une application sur le terrain). En outre, l'augmentation de la température notamment à  $50^\circ\text{C}$  pourrait engendrer une variation du taux d'humidité ce qui pourrait impacter la sensibilité des capteurs.

### **1.1. Réponse des capteurs sous ammoniac dans les conditions environnementales standards**

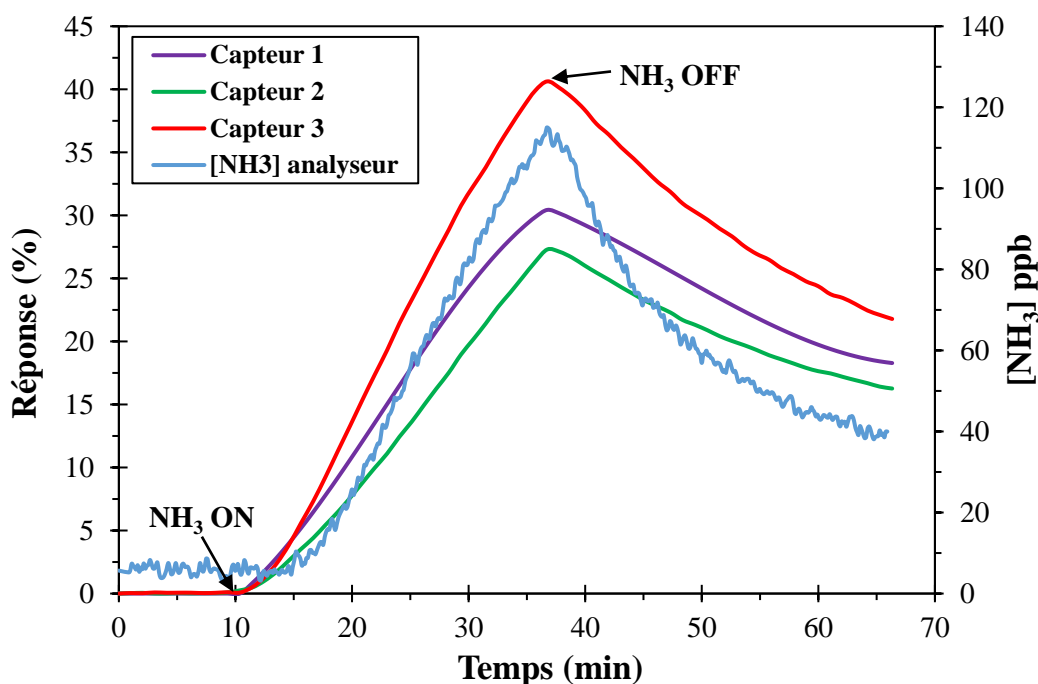
La réponse des capteurs PANI(CSA)/PU à l'ammoniac dans les conditions normales de température et humidité relative ( $23 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $50\% \pm 10\%$ ) est illustré par la **Figure 3.1**. Par convention, la réponse des capteurs est exprimée par la variation relative en % de leur résistance électrique en présence et en absence d'ammoniac. Elle est calculée à partir de l'éq 3-1 :

$$\text{Réponse (\%)} = \frac{(R - R_0)}{R_0} \times 100 \quad \text{éq 3-1}$$

Avec :

R : résistance électrique du capteur à l'instant t ;

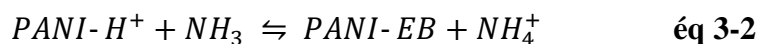
R<sub>0</sub> : résistance électrique initiale du capteur sous air zéro.



**Figure 3.1 : Réponse relative des capteurs PANI<sub>50%</sub>/PU à des concentrations en ammoniac comprises entre 5 ppb et 115 ppb dans les conditions normales**

La courbe bleue représente la concentration réelle en ammoniac gazeux dans la chambre d'exposition mesurée par l'analyseur automatique de référence. Les courbes verte, violette et orange représentent l'évolution temporelle de la réponse relative des capteurs.

Pendant les dix premières minutes les capteurs sont exposés sous air zéro, ainsi la variation de la résistance est quasi-nulle. Par la suite, les capteurs sont exposés à des concentrations en ammoniac comprises entre 5 ppb et 115 ppb comme indiqué par les mesures de l'analyseur. Sous l'influence de l'ammoniac, la résistance électrique des capteurs augmente, ce phénomène est expliqué par la déprotonation de la polyaniline initialement dopée (PANI-H<sup>+</sup>) par les molécules d'ammoniac (NH<sub>3</sub>) ce qui réduit le nombre de porteurs de charges. Cette réaction est accompagnée par la création des ions ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) (éq 3-2).



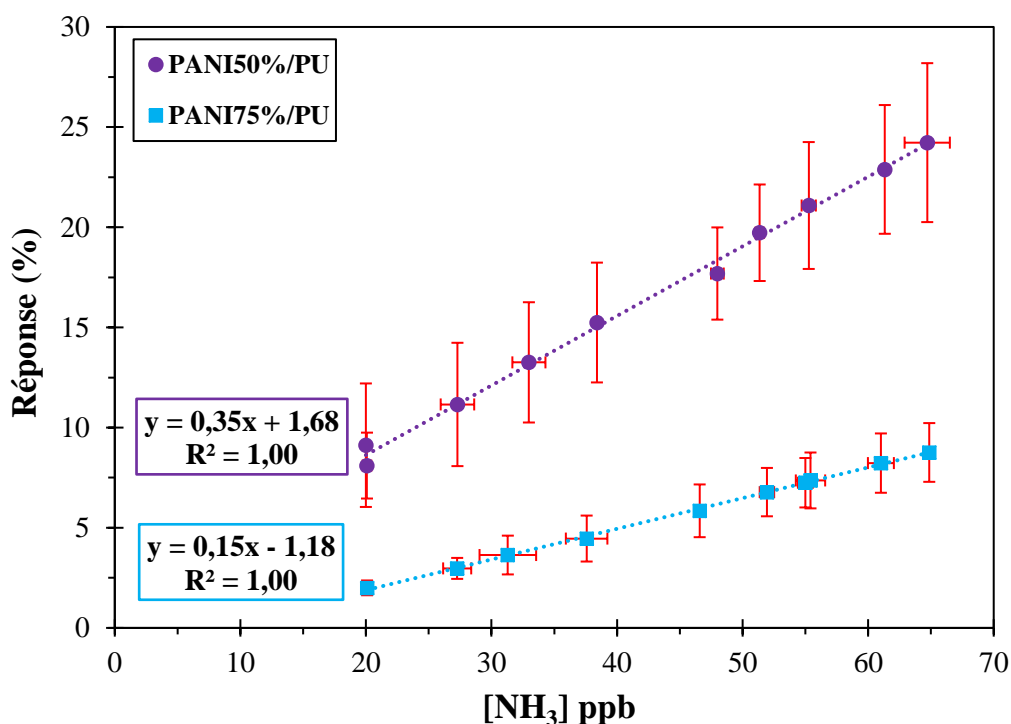
Au bout de 25 minutes d'exposition, le gaz est remplacé par de l'air zéro, la résistance électrique des capteurs tend à diminuer pour retrouver sa valeur initiale suite à une décomposition des ions ammonium en ammoniac et un proton (H<sup>+</sup>). Le proton libéré redope à nouveau la PANI, par conséquent, la résistance électrique des capteurs diminue. Le mécanisme de détection d'ammoniac par la PANI est réversible (Chapitre 2 - **Figure 2.1**)

Comme attendu, les capteurs répondent instantanément à l'ammoniac et réagissent même plus rapidement que l'analyseur de référence notamment à des concentrations inférieures à 20 ppb.

D'autre part, quand les capteurs sont à nouveau exposés sous air zéro, l'instrument de référence indique encore la présence de résidus d'ammoniac dans la chambre d'exposition. Ainsi, le retour lent de la réponse des capteurs pourrait être liés aux capteurs eux-mêmes (i.e. désorption moins rapide du gaz par le matériau) ou par un nettoyage lent de la chambre d'exposition comme indiqué par l'analyseur de référence.

## 1.2. Calibration des capteurs et sensibilité à l'ammoniac

La réponse relative des capteurs est tracée en fonction de la concentration d'ammoniac pour obtenir une courbe de calibration des capteurs. Comme expliqué dans les paragraphes précédents, la courbe de calibration est obtenue en synchronisant les données des capteurs avec celles de l'analyseur. La **Figure 3.2** donne la courbe de calibration des capteurs PANI<sub>50%</sub>/PU et PANI<sub>75%</sub>/PU (réponse moyenne de 3 répétitions) obtenue sur une gamme de concentration en ammoniac allant de 20 ppb à 65 ppb.

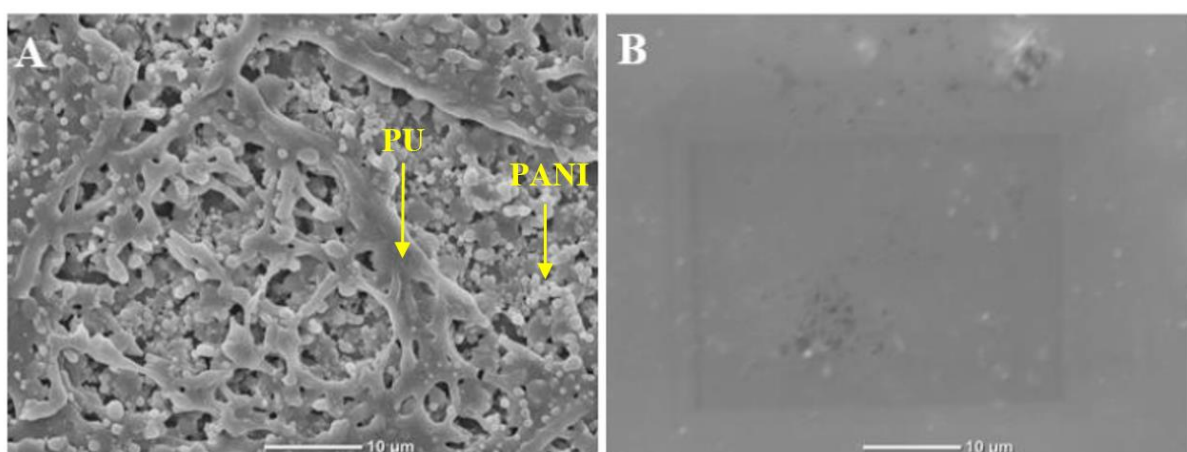


**Figure 3.2 : Courbes de calibration des capteurs PANI<sub>50%</sub>/PU et PANI<sub>75%</sub>/PU sur une gamme de concentrations en ammoniac comprises entre 20 ppb et 65 ppb ( $23 \pm 1^\circ\text{C}$  /  $50\% \pm 10\%$ )**

Les capteurs présentent une réponse linéaire entre 20 ppb et 65 ppb ( $R^2=1$ ). L'étendue de mesure a été réduite afin de mieux évaluer la capacité des capteurs à détecter les particules de nitrate d'ammonium à des teneurs proches de celles rencontrées dans l'air ambiant (i.e.  $[\text{NH}_4\text{NO}_3] \leq 100 \mu\text{g.m}^{-3}$ ).

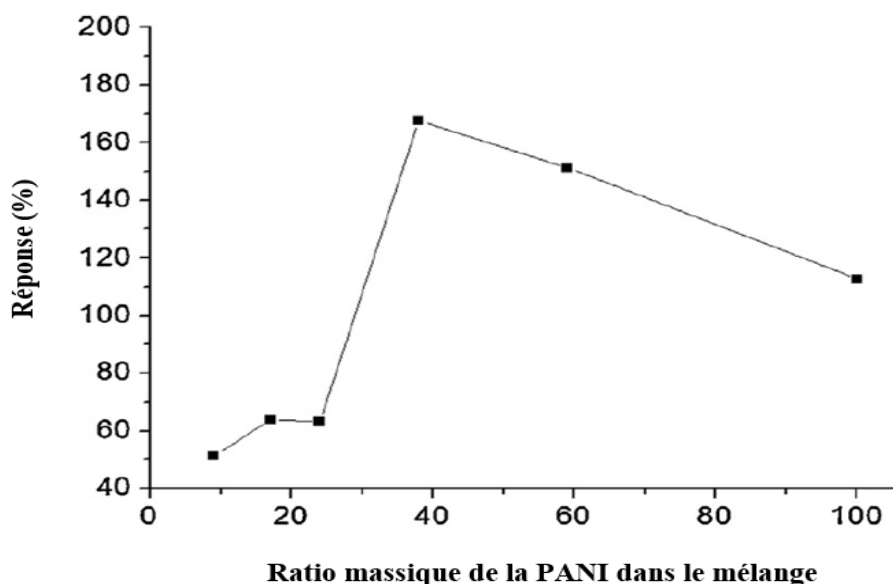


Par définition, la sensibilité des capteurs correspond à la pente de la courbe d'étalonnage. Ainsi les capteurs PANI<sub>50%</sub>/PU et PANI<sub>75%</sub>/PU ont révélé une sensibilité de 0,35%.ppb<sup>-1</sup> et 0,15%.ppb<sup>-1</sup> respectivement. Selon les mesures effectuées par la méthode de Van der Pauw (Annexe 2), les matériaux PANI<sub>75%</sub>/PU ont montré des conductivités électrique plus élevées ( $30 \pm 3,6 \text{ S.cm}^{-1}$ ) que celles des matériaux PANI<sub>50%</sub>/PU ( $0,17 \pm 0,04 \text{ S.cm}^{-1}$ ) ce qui pourrait être traduit par un nombre plus élevé de sites imines à déprotoner (plus de porteurs de charges). Etant donné que la réponse des capteurs est exprimée par la variation relative de leur résistance électrique, le nombre de sites imines déprotonés par les molécules d'ammoniac ne représente qu'un faible ratio par rapport au nombre total de sites imines à déprotoner d'où la plus faible sensibilité des capteurs PANI<sub>75%</sub>/PU par rapport à celle des matériaux PANI<sub>50%</sub>/PU. Par ailleurs, la **Figure 3.3** montre que les surfaces PANI<sub>50%</sub>/PU possèdent une structure poreuse présentant une large surface spécifique ce qui rend plus facile l'accès des molécules de gaz aux sites déprotonables notamment à des faibles teneurs.



**Figure 3.3 : Image MEB des matériaux PANI<sub>50%</sub>/PU (A) et PANI<sub>75%</sub>/PU (B)**

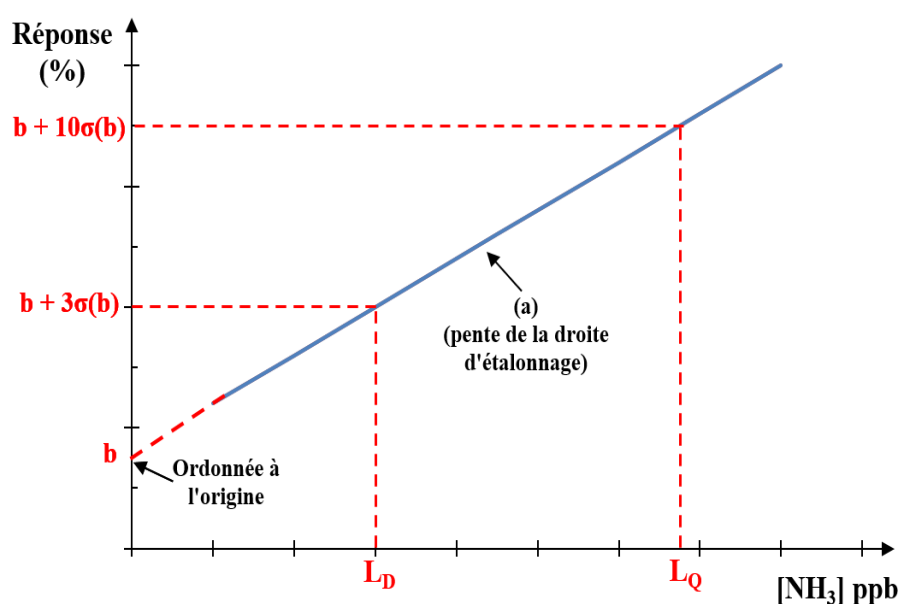
Selon la quantité de la PANI et la nature de la matrice polymère, la porosité et la structure du matériau obtenue peut varier, par conséquent, sa sensibilité. Mérian et al. [249] ont déterminé la réponse d'un matériau composite à base de PANI et de PU à 1 ppm d'ammoniac en fonction de la teneur de la PANI au sein du mélange. La courbe de réponse de ces matériaux a présenté un optimum à 38 % en masse de PANI. Au-delà de cette teneur en PANI, la réponse du matériau tend à diminuer (**Figure 3.4**).



**Figure 3.4 : Réponse du capteur PANI(CSA)/PU en fonction de la fraction massique de la PANI dopée [249]**

### 1.3. Calcul des limites de détection ( $L_D$ ) et de quantification ( $L_Q$ )

La limite de détection ( $L_D$ ) correspond à la plus petite concentration en ammoniac que le capteur est capable de détecter mais sans la quantifier avec un bon niveau de confiance. A partir de cette concentration, on peut confirmer la présence d'ammoniac. En revanche, la limite de quantification ( $L_Q$ ) est la plus petite concentration en ammoniac pour laquelle le capteur est capable de donner une valeur quantifiée et précise. Elles sont schématiquement représentées par la **Figure 3.5**.



**Figure 3.5 : Méthode de détermination des limites de détection ( $L_D$ ) et de quantification ( $L_Q$ ) du capteur**

Les limites de détection ( $L_D$ ) et de quantification ( $L_Q$ ) sont donc déterminées par les formules données par l'éq 3-3 :

$$L_D = \frac{3\sigma(b)}{a} \quad L_Q = \frac{10\sigma(b)}{a} \quad \text{éq 3-3}$$

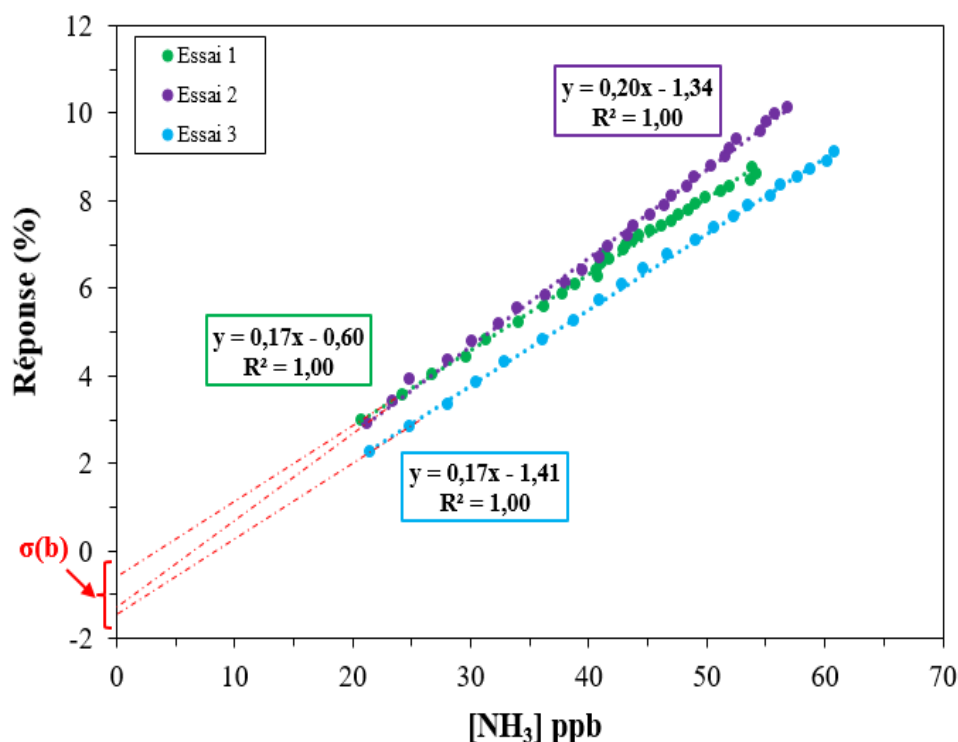
Avec :

b : valeur moyenne de l'ordonnée à l'origine ;

$\sigma(b)$  : écart-type de l'ordonnée à l'origine ;

a : pente moyenne de la droite d'étalonnage.

La **Figure 3.6** montre un exemple des droites d'étalonnage des capteurs PANI<sub>75%</sub>/PU obtenues sur 3 répétitions permettant, par conséquent, de calculer la pente moyenne et l'écart-type de l'ordonnée à l'origine  $\sigma(b)$ .



**Figure 3.6 : Droites d'étalonnage du capteur PANI<sub>75%</sub>/PU sous ammoniac dans les conditions normales (3 répétitions)**

Les limites de détection ( $L_D$ ) et de quantification ( $L_Q$ ) des capteurs PANI<sub>50%</sub>/PU et PANI<sub>75%</sub>/PU ainsi que les grandeurs (a) et (b) sont récapitulées dans le **Tableau 3-2**. Les capteurs PANI<sub>75%</sub>/PU présentent une faible  $L_D$  par rapport aux capteurs PANI<sub>50%</sub>/PU qui est de l'ordre de 7 ppb et 18 ppb respectivement. Ainsi, l'ensemble des capteurs sont capables de détecter des concentrations en ammoniac inférieures 20 ppb ce qui convient à l'usage ciblé (détection des teneurs  $\leq 100$  ppb).

La faible  $L_D$  des capteurs PANI<sub>75%</sub>/PU peut être expliquée par une meilleure mobilité des porteurs de charges comme démontré par les mesures de la conductivité électrique (paragraphe 1.2). Par conséquent, l'impact d'une très faible concentration en ammoniac sur la variation du nombre de porteurs de charges (changement de conductivité) est facilement repérable (détectable).

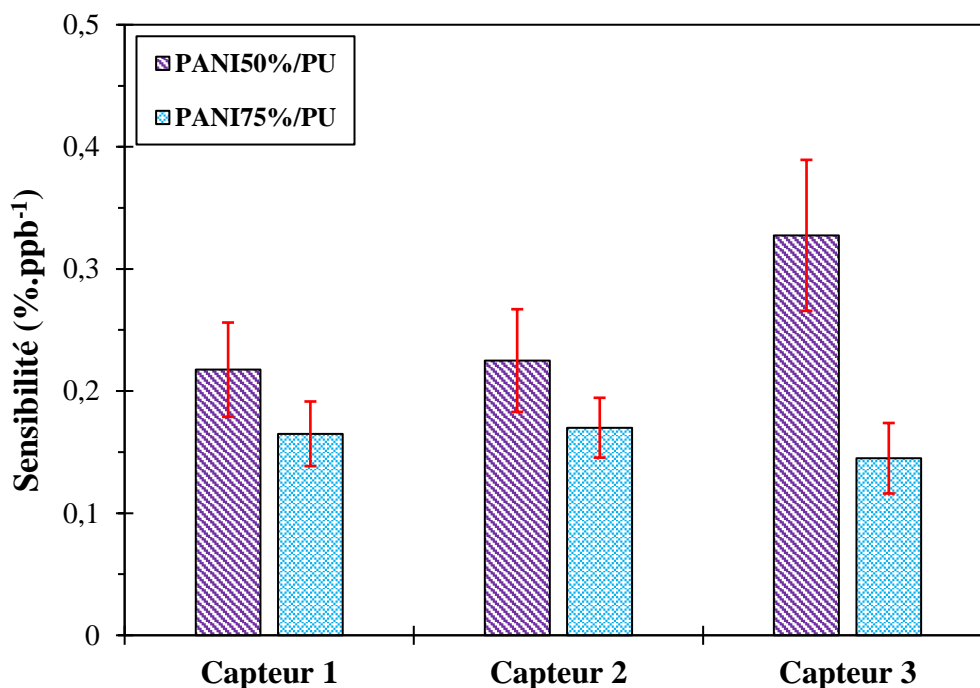
D'autre part, les limites de quantification ( $L_Q$ ) des capteurs PANI<sub>50%</sub>/PU et PANI<sub>75%</sub>/PU sont respectivement 60 ppb et 25 ppb. Dans le cas des matériaux PANI<sub>75%</sub>/PU, la valeur de la  $L_Q$  est acceptable et en adéquation avec la gamme de concentrations à laquelle le capteur était exposé (Figure 3.2). Néanmoins, pour le capteur PANI<sub>50%</sub>/PU la valeur de la  $L_Q$  est très élevée (60 ppb) pourtant le capteur a montré une bonne linéarité de sa réponse entre 20 ppb et 65 ppb (Figure 3.2). Cette valeur élevée de la  $L_Q$  peut être justifiée par les incertitudes de mesure liées à l'instrument de référence utilisé pour la calibration des capteurs notamment pendant l'essai 2 où la valeur de l'ordonnée à l'origine est loin des deux autres valeurs.

**Tableau 3-2 : Limites de détection ( $L_D$ ) et de quantification ( $L_Q$ ) des capteurs PANI<sub>50%</sub>/PU et PANI<sub>75%</sub>/PU**

Matériau	Grandeur	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Moyenne	Ecart-type ( $\sigma$ )	$L_D$	$L_Q$
PANI <sub>50%</sub> /PU	a	0,27	0,24	0,22	0,24	0,03	18	60
	b	2,04	-0,74	1,3	0,87	1,44		
PANI <sub>75%</sub> /PU	a	0,2	0,17	0,17	0,18	0,02	7	25
	b	-1,34	-0,6	-1,41	-1,11	0,45		

#### 1.4. Répétabilité et reproductibilité

La répétabilité et la reproductibilité des capteurs PANI(CSA)/PU ont été étudiées en évaluant la sensibilité moyenne calculée à partir de quatre répétitions (répétabilité) sur une gamme de concentration inférieure à 100 ppb pour 3 capteurs de chaque matériau sensible (reproductibilité) (Figure 3.7).



**Figure 3.7 : Sensibilité moyenne des capteurs PANI<sub>50%</sub>/PU et PANI<sub>75%</sub>/PU (moyenne de 4 répétitions) dans les conditions normales (23 ± 1°C/ 50% ± 10% HR)**

Les capteurs ont conservé une sensibilité de la même grandeur pendant les quatre répétitions en faisant preuve d'une bonne répétabilité de leur réponse. Par ailleurs, afin d'évaluer la reproductibilité des capteurs, nous avons calculé la variabilité sur leurs sensibilités moyennes. En fonction de la valeur de la variabilité, il est possible de qualifier la reproductibilité des capteurs selon les critères proposés par le LCSQA pour l'évaluation de l'aptitude des capteurs de la qualité de l'air [275] (**Tableau 3-3**). Les valeurs de la variabilité sont calculées à partir de l'éq 3-4 :

$$\text{Variabilité (\%)} = \frac{\text{Ecart type}}{\text{moyenne}} \times 100 \quad \text{éq 3-4}$$

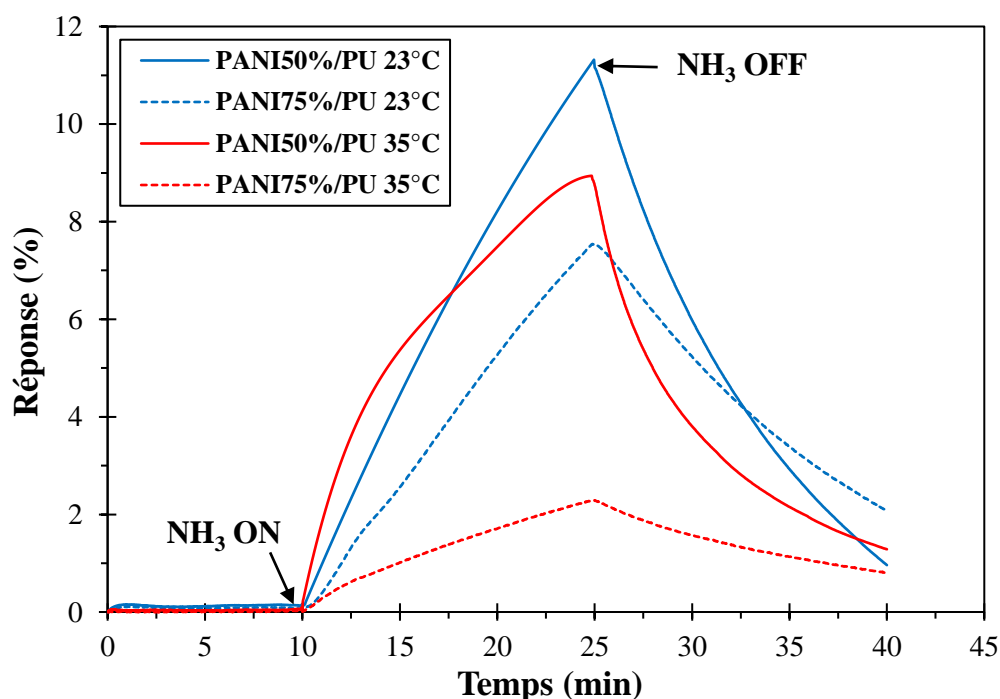
Les valeurs de la variabilité obtenues pour les matériaux PANI<sub>50%</sub>/PU et PANI<sub>70%</sub>/PU sont respectivement 24% et 8%. D'après le **Tableau 3-3**, proposé par le LCSQA pour classer la qualité des données fournies par les capteurs de la qualité de l'air, et en tenant compte des faibles concentrations en ammoniac, les capteurs démontrent une bonne reproductibilité avec une note de 3 et 4 respectivement.

**Tableau 3-3 : Evaluation de la reproductibilité des capteurs (critères proposés par le LCSQA pour l'évaluation de l'aptitude des capteurs de la qualité de l'air)**

Variabilité (%)	>75	<75	<50	<25	<10	<5
Note	0	1	2	3	4	5

### 1.5. Effet de la température sur la sensibilité des capteurs

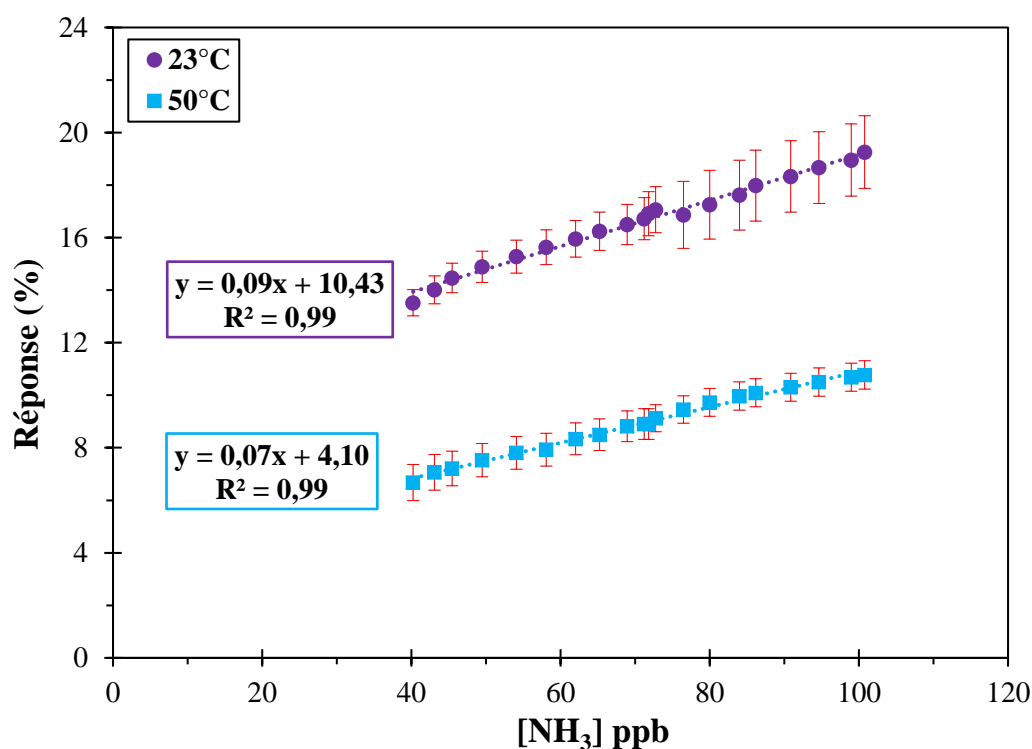
La cinétique de la décomposition des particules de nitrate d'ammonium dépend de la température et de leur diamètre. Comme vu dans le chapitre précédent la vitesse de décomposition des particules est proportionnelle à la température. Néanmoins, l'augmentation de la température peut limiter la mobilité des charges à cause des interactions phonons-électrons (comportement métallique) induites par la température comme démontré par les mesures de la conductivité électrique. Pour cette raison, les capteurs ont été soumis à des expositions sous ammoniac gazeux à des températures comprises entre 23°C et 50°C. La **Figure 3.8** compare la réponse des capteurs PANI<sub>50%</sub>/PU et PANI<sub>75%</sub>/PU à la température ambiante de 23°C et à 35°C à une concentration de consigne en ammoniac de 200 ppb. La réponse du capteur PANI<sub>50%</sub>/PU a été moins impactée par la température, on note une réponse de 11,3% à 23°C comparée à 8,9% à 35°C. Concernant la réponse du capteur PANI<sub>75%</sub>/PU, l'effet de la température sur sa sensibilité a été relativement plus élevée avec une réponse passant de 7,45% à 23°C à 2,25 % à 35°C.



**Figure 3.8 : Comparaison de la réponse relative des capteurs PANI<sub>50%</sub>/PU et PANI<sub>75%</sub>/PU à une concentration de consigne en ammoniac de 200 ppb à 23°C et 35°C**

En raison de la forte influence de la température sur la réponse des capteurs PANI<sub>75%</sub>/PU déjà constatée à partir d'une température de 35°C, seuls les capteurs PANI<sub>50%</sub>/PU ont été retenus pour étudier l'impact de la température sur leur sensibilité notamment à 50°C qui est la température fixée initialement pour assurer une décomposition optimale des particules de nitrate d'ammonium. À cette température, la réponse des capteurs PANI<sub>75%</sub>/PU à l'ammoniac n'était pas perceptible. Ainsi, seuls les matériaux PANI<sub>50%</sub>/PU ont démontré un potentiel élevé pour détecter les particules de nitrate d'ammonium.

La réponse (sensibilité) moyenne de trois capteurs PANI<sub>50%</sub>/PU dans une gamme de concentration en ammoniac comprise entre 40 ppb et 100 ppb à température ambiante (23°C) a été comparée avec celle obtenue à 50°C (**Figure 3.9**). Les capteurs ont conservé des sensibilités (valeur de la pente) de même grandeur pour une température donnée, à savoir entre 0,07%.ppb<sup>-1</sup> et 0,09%.ppb<sup>-1</sup>. Néanmoins, la réponse relative des capteurs à température ambiante est plus élevée : 19,0% et 10,8% pour une concentration de 100 ppb à 23°C et 50°C respectivement ce qui est traduit par des valeurs différentes de l'offset (i.e. intersection de la droite d'étalonnage avec l'axe des ordonnées).

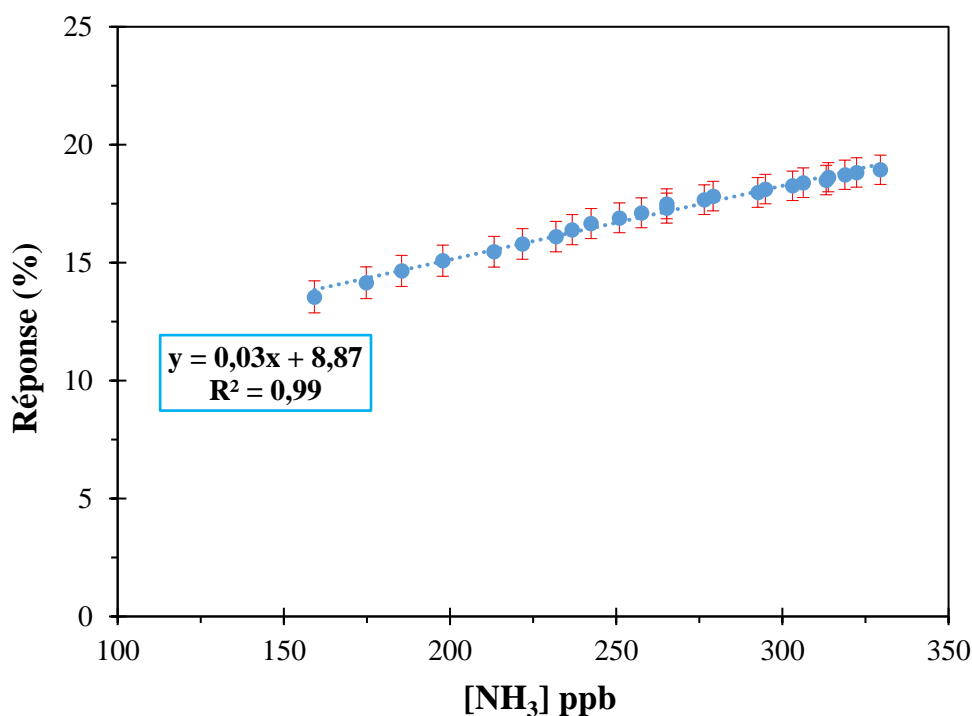


**Figure 3.9 : Droites d'étalonnage des capteurs PANI<sub>50%</sub>/PU sur une gamme de concentrations en ammoniac comprises entre 40 ppb et 100 ppb à 23°C et 50°C**

La diminution de la réponse des capteurs avec l'augmentation de la température peut être expliquée par la réduction de la mobilité des charges due aux interactions phonons-électrons

(comportement métallique). L'effet de la température sur la conductivité des matériaux présenté par la **Figure 2.4** soutient également cette hypothèse car l'augmentation de la température (à partir de 25°C) se traduit par une diminution de leur conductivité électrique. Une autre hypothèse pouvant expliquer la diminution de la réponse des capteurs, est la favorisation des phénomènes de désorption de gaz à des températures relativement élevées : sachant que les capteurs sont exposés à des faibles concentrations en ammoniac, la désorption s'en trouve facilitée. Ceci justifie d'ailleurs, l'absence de réponse des capteurs PANI<sub>75%</sub>/PU : ces matériaux présentent une structure moins poreuse que la formulation PANI<sub>50%</sub>/PU et cette surface très lisse favorise la désorption du gaz avec l'augmentation de la température (**Figure 3.3**).

La sensibilité moyenne (pente de la droite d'étalonnage) des capteurs PANI<sub>50%</sub>/PU à l'ammoniac à 50°C a également été déterminée sur une gamme de concentrations comprises entre 150 ppb et 350 ppb afin de vérifier si les capteurs conservent leur sensibilité sur une large gamme de concentration (**Figure 3.10**).



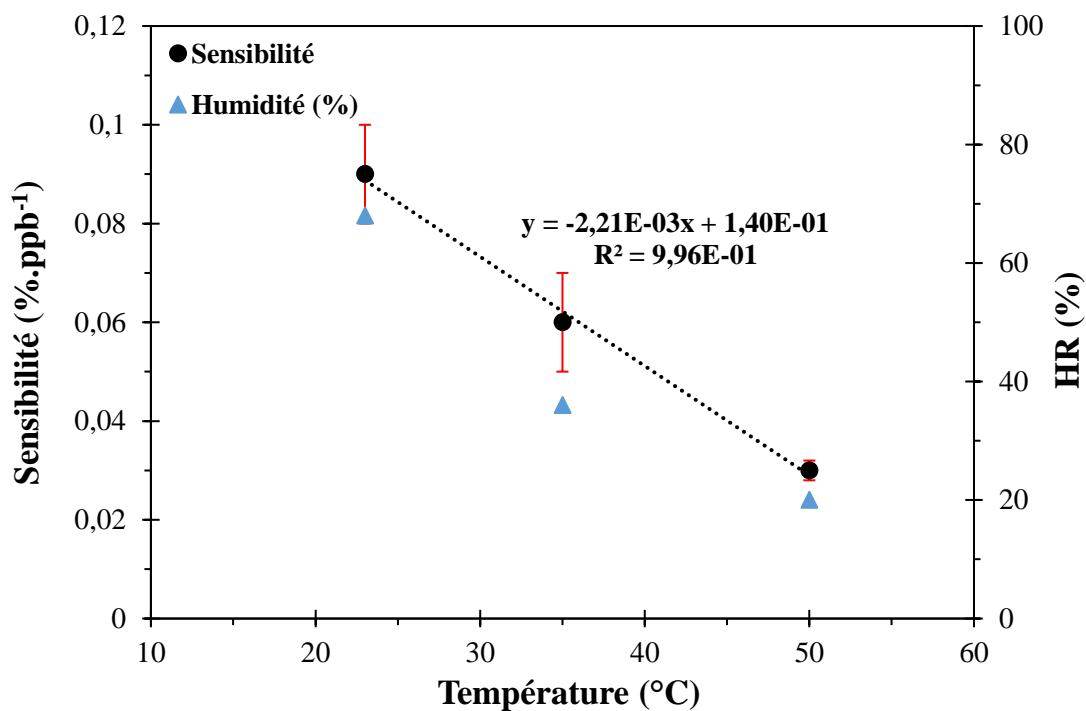
**Figure 3.10 : Droite d'étalonnage des capteurs PANI<sub>50%</sub>/PU sur une gamme de concentration en ammoniac comprise entre 150 ppb et 350 ppb à 50°C**

En effet, à des concentrations plus élevées, la sensibilité des capteurs décroît (0,03%.ppb<sup>-1</sup>) car ils changent de régime de fonctionnement lorsque les gammes de concentration deviennent supérieures à 150 ppb, entraînant ainsi une diminution de l'effet de l'ammoniac sur la variation de la résistance. Par conséquent, il est préférable de calculer la sensibilité des capteurs en deux gammes de linéarité en fonction de la concentration plutôt que de tenter d'avoir une seule



modélisation pour l'ensemble des concentrations. Pour l'usage prévu du capteur, nous nous sommes intéressés aux concentrations inférieures à 100 ppb en ciblant une utilisation sur le terrain (i.e.  $[\text{NH}_3] \leq 100$  ppb)

La sensibilité des capteurs PANI<sub>50%</sub>/PU à l'ammoniac est tracée en fonction de la température (23°C à 50°C) sur une gamme de concentration comprise entre 100 et 250 ppb (**Figure 3.11**) afin de déterminer l'équation qui relie la sensibilité des capteurs à la température. Cette équation permettra de corriger la réponse des capteurs dans les conditions où les températures sont variables. On constate que les capteurs présentent une évolution linéaire de leur sensibilité avec l'augmentation de la température (inversement proportionnelle)



**Figure 3.11 : Effet de la température sur la sensibilité des capteurs PANI<sub>50%</sub>/PU et la variation de l'humidité relative**

Par ailleurs, l'augmentation de la température a conduit à une diminution de l'humidité relative (20% à 50°C). Cette diminution de l'humidité relative pourrait également être responsable de la diminution de la sensibilité des capteurs car à des faibles taux d'humidité la mobilité des charges est réduite. Pour cette raison, il a été nécessaire de calculer l'humidité absolue à partir de l'éq 3-5 pour vérifier si la teneur en eau a également changé après avoir augmenté la température.

$$\text{Humidité absolue (g.m}^{-3}\text{)} = \frac{6,112 \times e^{\left(\frac{17,67 \times T}{T+243,5}\right)} \times HR \times 2,1674}{273,15 + T} \quad \text{éq 3-5}$$

Avec T en °C.

Les valeurs de l'humidité absolue calculées à partir de l'éq 3-5 sont regroupées dans le **Tableau 3-4**

**Tableau 3-4 : Valeurs de l'humidité absolue calculées en fonction de la température et l'humidité relative**

Température (°C)	23	35	50
Humidité relative (%)	68	36	19
Humidité absolue (kg.m <sup>-3</sup> )	0,014	0,014	0,015

Les valeurs de l'humidité absolue sont quasi identiques signifiant que la teneur en eau dans la chambre d'exposition n'a pas été modifiée lors de l'augmentation de la température. Par conséquent, la diminution de la sensibilité des capteurs avec l'augmentation de la température est due principalement à la température et non à la variation de l'humidité relative.

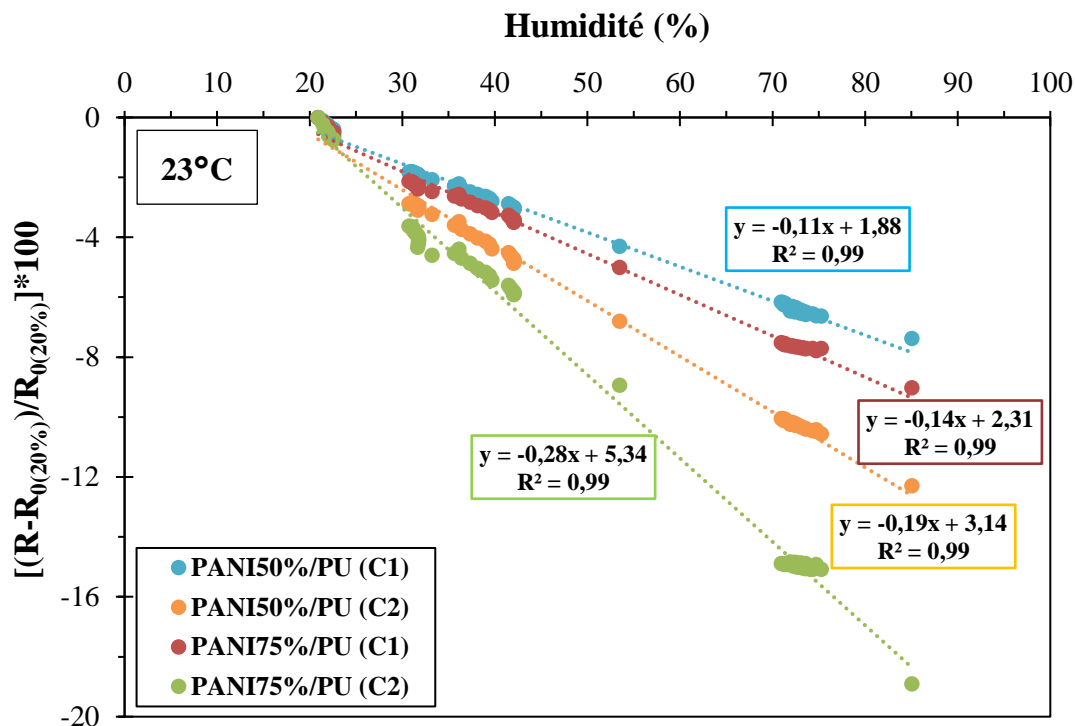
### 1.6. Effet de l'humidité sur la résistance initiale des capteurs et leur sensibilité à l'ammoniac

L'humidité est l'un des interférents majeurs pouvant impacter la réponse des capteurs à base de polymères conducteurs y compris les capteurs à base de la PANI. En général, la présence des molécules d'eau conduit à un élargissement et à un bon alignement des chaînes du polymère, ce qui facilite la mobilité des porteurs de charges (augmentation de la conductivité électrique) [247], [248]. En revanche, à des taux d'humidité élevés, la PANI peut subir des phénomènes de gonflement conduisant à un éloignement des chaînes du polymère (diminution de la conductivité électrique) [246]. Il est également possible d'avoir dans certains cas un gonflement de la matrice polymère associée, par conséquent, les chaînes du polymère se rapprochent les unes des autres (augmentation de la conductivité électrique grâce au saut plus facile de porteurs de charges entre les chaînes adjacentes). Par ailleurs, si la PANI n'est pas totalement dopée, les molécules d'eau peuvent jouer le rôle de dopant en modifiant l'état électronique de la PANI [246]. L'augmentation de l'humidité provoque également une variation du pH du milieu (pH basique). Ainsi, les molécules d'eau agissent comme un dédopant de la PANI, par conséquent, la conductivité électrique du matériau diminue [249].

#### 1.6.1. Effet de l'humidité sur la résistance initiale des capteurs

L'effet de l'humidité sur la résistance initiale des capteurs PANI<sub>50%</sub>/PU et PANI<sub>75%</sub>/PU sous air zéro à différents taux d'humidité (20%-85%) et à température ambiante (23°C ± 1°C) est donnée par la **Figure 3.12**. L'évolution de la résistance initiale des capteurs est exprimée par

sa variation relative (%) en prenant comme valeur de référence la résistance correspondant à une humidité relative de 20% ( $R_{0(20\%)}$ ). Pareillement que la droite d'étalonnage des capteurs en présence d'ammoniac, la relation entre la résistance initiale des capteurs et l'humidité relative est obtenue en synchronisant les données des capteurs et celles de la sonde d'humidité.



**Figure 3.12 : Effet de l'humidité relative (20%-85%) à 23°C sur la résistance initiale (sous air zéro) de deux capteurs PANI<sub>50%</sub>/PU et deux PANI<sub>75%</sub>/PU**

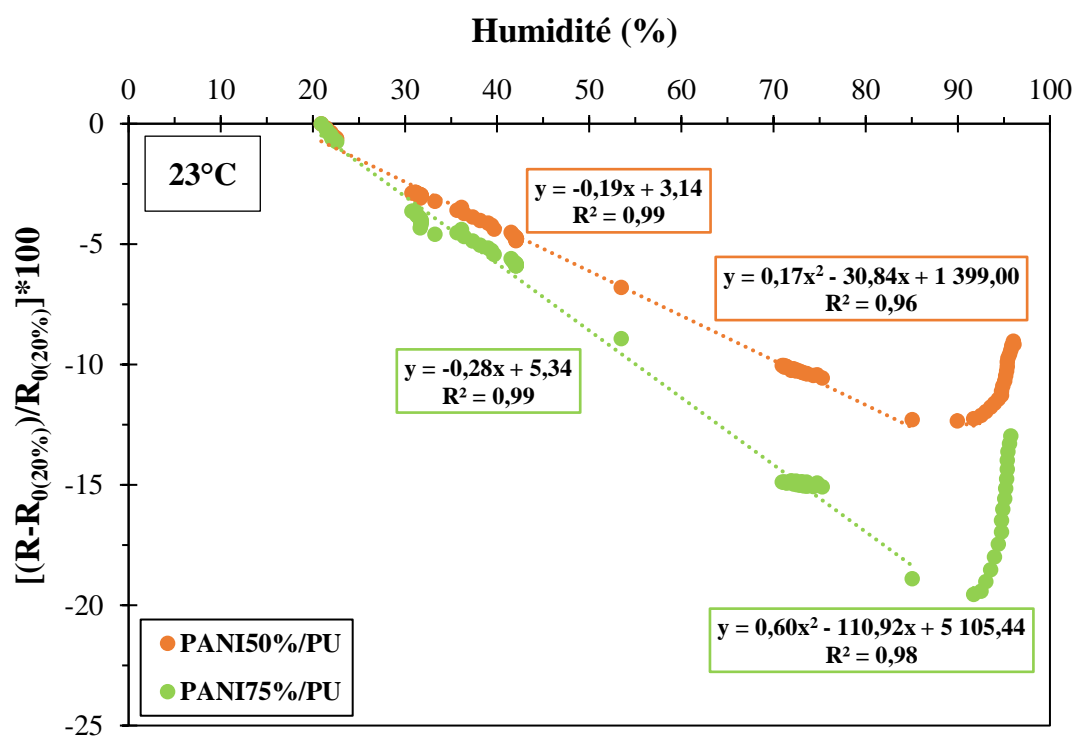
D'après la **Figure 3.12**, il est clair que l'augmentation de l'humidité relative jusqu'à 85% conduit à une diminution de la résistance initiale des capteurs ce qui se traduit par une réponse négative. Avec l'augmentation de l'humidité relative, la PANI adsorbe plus de molécules d'eau et ainsi les chaînes s'hydratent. Par conséquent, l'élargissement des chaînes PANI les oblige à se dérouler les unes les autres en formes linéaires [247]. Cette déformation morphologique intrinsèque favorise la mobilité des porteurs de charges au long de la chaîne polymère et entre les chaînes adjacentes par saut d'où l'augmentation de la conductivité électrique. A contrario, à des taux d'humidité faibles, la mobilité des porteurs de charges est restreinte, on observe alors une diminution de la conductivité électrique. La diminution de la résistance pourrait également être due à un dopage de la PANI par les molécules d'eau (modification de l'état électronique). Cette hypothèse est peu probable car la PANI est déjà dopée.

Par ailleurs, les capteurs montrent une variation linéaire ( $R^2=0,99$ ) de leur réponse avec l'augmentation de l'humidité relative entre 20% et 85%. Ainsi, la sensibilité des capteurs à l'humidité donnée en %/HR(%) correspondra à la pente de la droite d'étalonnage

[Réponse(%)=f(HR(%))]. On note alors une sensibilité comprise entre  $-0,11\%/HR(\%)$  et  $-0,19\%/HR(\%)$  pour les capteurs PANI<sub>50%</sub>/PU et une sensibilité comprise entre  $-0,14\%/HR(\%)$  et  $-0,28\%/HR(\%)$  pour les capteurs PANI<sub>75%</sub>/PU.

La détermination de la sensibilité des capteurs à l'humidité sous air zéro permet de corriger leur réponse à l'ammoniac dans le cas où l'exposition au gaz est accompagnée par une variation de l'humidité. En outre, certains gaz (H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, COV...) peuvent réagir avec les molécules d'eau et modifient le taux d'humidité. Etant donné que la PANI est sensible à cette variation d'humidité, il faudra donc soustraire la réponse à l'humidité relative de la réponse globale du capteur pour déterminer uniquement la réponse au gaz cible.

Si maintenant on élargit la gamme d'étude de l'impact de l'humidité à des teneurs plus élevées, on note un changement de comportement de la réponse des capteurs. La **Figure 3.13** montre la réponse des capteurs PANI<sub>50%</sub>/PU et PANI<sub>75%</sub>/PU à l'humidité sous air zéro sur un intervalle d'humidité relative allant de 20% à 95%.



**Figure 3.13 : Effet de l'humidité relative (20% à 95%) à 23°C sur la résistance initiale des capteurs PANI<sub>50%</sub>/PU et PANI<sub>75%</sub>/PU**

Comme expliqué précédemment, la résistance électrique des capteurs diminue avec l'augmentation de l'humidité relative jusqu'à 85%. En revanche, à partir de 85% d'humidité, la résistance électrique augmente brusquement. Cela peut être expliqué par la modification du pH du milieu à des forts taux d'humidité, par conséquent, les molécules d'eau se comportent

comme un dédopant de la PANI d'où l'augmentation de la résistance électrique des capteurs. Il est également possible que le gonflement du matériau à des taux d'humidité élevés soit responsable de l'augmentation de la résistance électrique (éloignement des chaînes polymères).

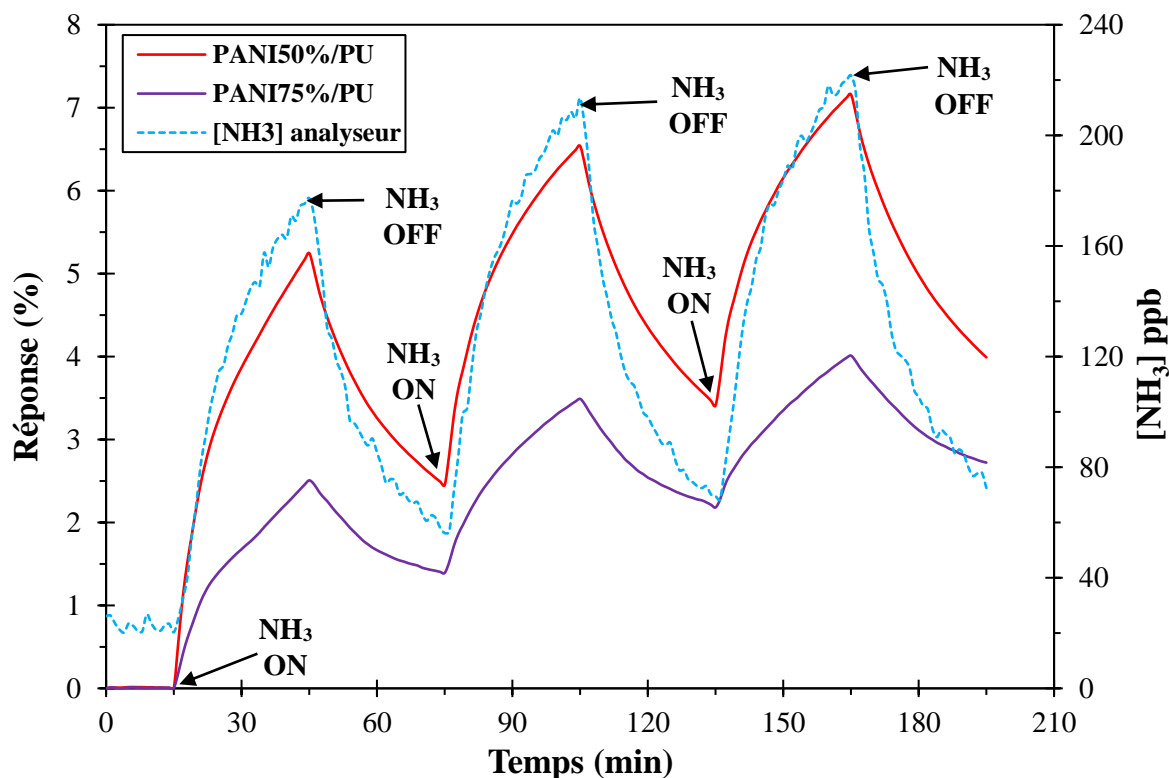
Dans les précédents paragraphes, nous avons montré le rôle des molécules d'ammoniac dans le dédopage la PANI préalablement dopée conduisant à une augmentation de sa résistance électrique. En revanche, la variation de l'humidité relative sous air zéro entre 20% et 85% se traduit par une diminution de la résistance électrique de la PANI. Par conséquent, les capteurs devraient présenter une réponse à l'ammoniac inversement proportionnelle à l'humidité relative entre 20% et 85% en raison de l'effet compétitif qui pourrait avoir lieu entre les molécules d'eau et d'ammoniac notamment si la présence d'eau provoque une modification de l'état électronique de la PANI. Cette réponse à l'ammoniac devrait ensuite être amplifiée à des taux d'humidité supérieurs à 85% car les molécules d'ammoniac et d'eau peuvent agir ensemble comme dédopant de la PANI. Afin de valider ces hypothèses, nous avons qualifié les capteurs en présence d'ammoniac à différents taux d'humidité (30-90%). Nous avons d'abord étudié l'impact des faibles taux d'humidité (30%) sur la réponse des capteurs PANI<sub>50%</sub>/PU et PANI<sub>75%</sub>/PU. Nous avons ensuite déterminé la sensibilité des capteurs PANI<sub>50%</sub>/PU à l'ammoniac à différents taux d'humidité.

### 1.6.2. Effet de l'humidité sur la sensibilité des capteurs à l'ammoniac

Après avoir déterminé la réponse des capteurs sous air zéro à différents taux d'humidité relative, nous avons étudié l'impact de l'humidité sur la sensibilité des capteurs à l'ammoniac à température ambiante ( $23 \pm 1^\circ\text{C}$ ). Pour cela, les capteurs ont été exposés à des concentrations en ammoniac inférieures à 200 ppb à différents taux d'humidité (30%-90%). La résistance initiale des capteurs (valeur de référence) a été notée pour chaque taux d'humidité après une étape de stabilisation sous air zéro. Ainsi, la réponse des capteurs est uniquement due à la présence d'ammoniac pour chaque taux d'humidité.

Les capteurs PANI<sub>50%</sub>/PU et PANI<sub>75%</sub>/PU ont d'abord été exposés à l'ammoniac gazeux dans une gamme de concentration comprise entre 20 ppb et 220 ppb à un taux d'humidité de 30% (**Figure 3.14**). Le but de ce test est de comparer la réponse des capteurs dans des conditions proches de celles de la génération et de la décomposition thermique des particules de nitrate d'ammonium sachant que ces dernières sont générées à un taux d'humidité de 40%-45% et ensuite chauffées à 50°C. L'impact des très faibles taux d'humidité sur la réponse des capteurs PANI<sub>75%</sub>/PU à l'ammoniac s'avère très important car leur réponse est deux fois moindre que celle des capteurs PANI<sub>50%</sub>/PU. Par conséquent, les capteurs PANI<sub>50%</sub>/PU correspondent

davantage à l'usage ciblé qui est la détection des particules de nitrate d'ammonium (dans des conditions d'humidité relativement faibles).

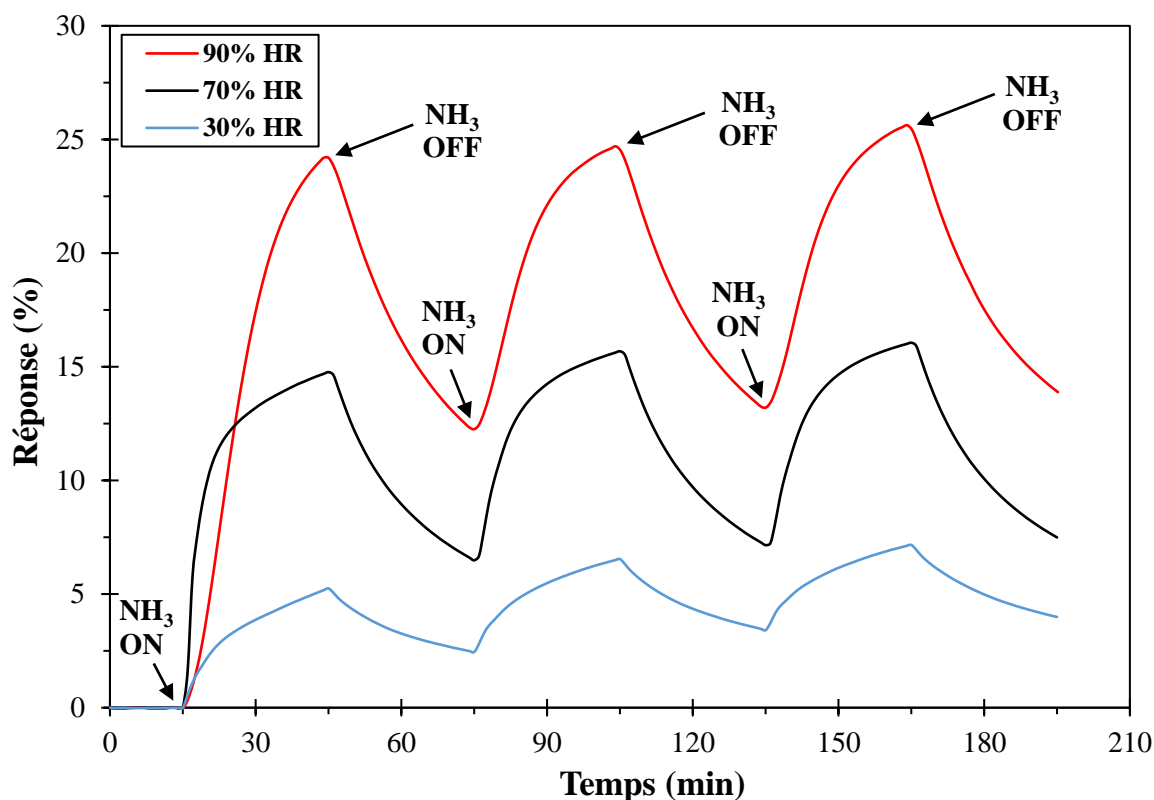


**Figure 3.14 : Réponse des capteurs PANI<sub>50%</sub>/PU et PANI<sub>75%</sub>/PU à l'ammoniac à 30% d'humidité ( $23 \pm 1^\circ\text{C}$ )**

Suite aux premiers tests d'exposition des capteurs à l'ammoniac à 30% d'humidité qui ont révélé une réponse plus élevée des capteurs PANI<sub>50%</sub>/PU, ces derniers ont subi des cycles d'exposition à l'ammoniac à trois taux d'humidité : 30%, 70% et 90% (à température ambiante). La **Figure 3.15** montre l'effet de l'humidité sur la réponse relative des capteurs PANI<sub>50%</sub>/PU à l'ammoniac pour une concentration de consigne de 100 ppb.

Contrairement à l'effet de l'humidité relative sur la résistance initiale des capteurs dont la réponse est inversement proportionnelle à l'humidité, la réponse des capteurs à l'ammoniac augmente avec l'augmentation de l'humidité relative. En effet, la variation du taux d'humidité de 30% à 70% contribue davantage à l'élargissement et l'alignement des chaînes de PANI (chaînes reliées) et ainsi à l'amélioration de la mobilité des porteurs de charges comme démontré par la **Figure 3.12** (augmentation de la conductivité). Par conséquent, la déprotonation de la PANI par les molécules d'ammoniac est plus importante d'où l'augmentation de la réponse des capteurs à l'ammoniac en passant de 30% à 70% d'humidité. Or, à un taux d'humidité de 90%, les molécules d'eau jouent le rôle de dédopant de la même

manière que les molécules d'ammoniac. L'effet combiné des deux espèces conduit donc à une réponse plus élevée des capteurs.

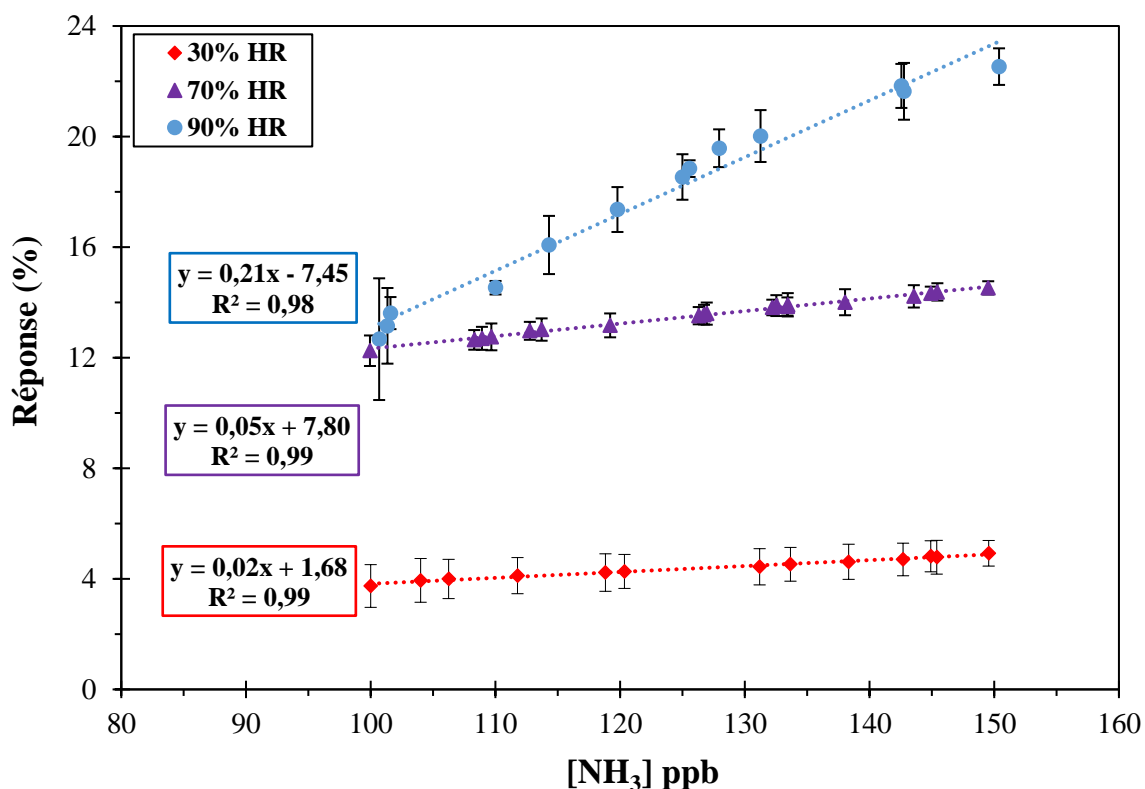


**Figure 3.15 : Réponse relative des capteurs PANI<sub>50%</sub>/PU à une concentration de consigne en ammoniac de 100 ppb à différents taux d'humidité (23 ± 1°C)**

Les droites d'étalonnage des capteurs PANI<sub>50%</sub>/PU obtenues sur une gamme de concentration en ammoniac comprise entre 100 ppb et 150 ppb pour chaque taux d'humidité sont présentées par la **Figure 3.16**. Comme expliqué auparavant, les droites d'étalonnage sont obtenues par synchronisation des données des capteurs et celles de l'instrument de référence. Pour les trois taux d'humidité, les capteurs présentent une réponse linéaire ( $R^2=0,99$  à 30% et 70% et  $R^2=0,98$  à 90%) dont les valeurs de la sensibilité (pente de la courbe d'étalonnage) sont  $0,02\% \cdot \text{ppb}^{-1}$ ,  $0,05\% \cdot \text{ppb}^{-1}$  et  $0,21\% \cdot \text{ppb}^{-1}$  à 30%, 70% et 90% respectivement.

Les résultats obtenus indiquent clairement que le changement des conditions d'humidité peut impacter la sensibilité des capteurs à l'ammoniac gazeux. D'après les hypothèses évoquées précédemment sur l'impact attendu de l'humidité sur la sensibilité des capteurs à l'ammoniac, on aurait constaté une diminution de la sensibilité des capteurs à l'ammoniac à des taux d'humidité compris entre 20% et 85%. Néanmoins, on s'aperçoit que la sensibilité des capteurs à l'ammoniac augmente lorsque l'humidité relative passe de 30% à 90%. En effet, à des très faibles taux d'humidité ( $\leq 30\%$ ), la PANI pourrait avoir une structure enroulée, par conséquent, la mobilité des porteurs de charges est restreinte [247], [248]. Cette structure de la PANI peut

être responsable de la diminution de la sensibilité des capteurs. Lorsque le taux d'humidité augmente jusqu'à 70%, le transport de charges est amélioré grâce au changement morphologique de la PANI sous forme de chaînes droites [247], [248]. Cette structure élargie de la PANI pourrait contribuer à l'amélioration de la sensibilité des capteurs à l'ammoniac en raison de l'accès facile des molécules d'ammoniac aux sites déprotonables. En revanche, à des taux d'humidité très élevés (>85%), la sensibilité des capteurs augmente car les molécules d'ammoniac et d'eau agissent ensemble comme dédopant de la PANI. Généralement, les capteurs de gaz à base de PANI sont qualifiés dans des conditions d'humidité comprise entre 30% et 80% (intervalle de fonctionnement).



**Figure 3.16 : Droites d'étalonnage des capteurs PANI<sub>50%</sub>/PU à différents taux d'humidité (23 ± 1°C)**

Par ailleurs, la détermination de la sensibilité des capteurs à différents taux d'humidité permettra de déterminer la fonction qui relie la sensibilité des capteurs à l'humidité. Par conséquent, il sera possible de corriger la réponse des capteurs dans le cas d'une application sur le terrain où les conditions d'humidité sont variables. Dans notre cas, seulement trois taux d'humidité ont été testés afin de déterminer le comportement des capteurs dans différentes conditions d'humidité. Il serait donc plus judicieux de caractériser les capteurs sous d'autres taux d'humidité afin d'augmenter la précision de l'équation de correction.



### **1.6.3. Conclusion**

Pour la majorité des capteurs de gaz à base PANI, l'humidité est considérée comme un interférent majeur qui peut induire à une variation de la résistance des capteurs même en absence du gaz cible. Cette sensibilité à l'humidité doit être déterminée au préalable lors de l'étape de calibration des capteurs pour s'assurer que la réponse des capteurs donnée dans le cas d'une application sur le terrain est due principalement à l'ammoniac. Dans notre cas, la résistance initiale des capteurs sous air zéro diminue avec l'augmentation de l'humidité relative entre 20% et 85%. Ceci s'explique par l'amélioration du transport de charges due au changement morphologique de la PANI sous forme de chaînes élargies et droites. A des taux d'humidité supérieurs à 85%, la résistance de la PANI augmente car les molécules d'eau se comportent comme un dédopant de la PANI à cause de la variation du pH du milieu (pH basique). En revanche, la sensibilité des capteurs à l'ammoniac augmente lorsque l'humidité relative passe de 30% à 90% contrairement à son effet sur la résistance initiale des capteurs. Ceci est expliqué par le changement morphologique de la PANI à des taux d'humidité compris entre 20% et 85% ce qui pourrait améliorer la sensibilité des capteurs. Lorsque le taux d'humidité dépasse 85%, les molécules d'eau et d'ammoniac agissent ensemble comme dédopant de la PANI, ainsi, la réponse des capteurs est amplifiée.

Outre l'impact de l'humidité sur la réponse des capteurs à l'ammoniac, un deuxième interférent d'intérêt pour notre cas d'usage est l'acide nitrique gazeux. Ce gaz acide est également produit lors de la décomposition des particules de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Ainsi, sa présence pourrait créer un effet compétitif avec l'ammoniac (gaz basique) conduisant à une diminution de la réponse des capteurs aux particules de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Par conséquent, nous avons déterminé la réponse des capteurs à l'acide nitrique gazeux seul, à température ambiante et à 50°C. Cette réponse a ensuite été comparée avec celle obtenue en présence d'ammoniac seul pour évaluer le potentiel des capteurs à détecter les particules de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  en présence simultanée des deux gaz.

## **2. Etude d'interférence de l'acide nitrique gazeux $\text{HNO}_3$**

La décomposition thermique des particules de nitrate d'ammonium à des températures inférieures à 170°C produit l'ammoniac et l'acide nitrique gazeux. Le caractère base/acide de ces deux gaz respectivement peut influencer différemment la réponse des capteurs. En admettant que la PANI est préalablement dopée, les capteurs devraient présenter une sensibilité plus élevée à l'ammoniac gazeux. Néanmoins, les molécules de l'acide nitrique gazeux pourraient entrer en compétition avec les molécules d'ammoniac en redopant la PANI. Par conséquent, la réponse globale des capteurs aux particules de nitrate d'ammonium pourrait

diminuer. Afin d'étudier cet effet potentiel, les capteurs ont été caractérisés en présence de l'acide nitrique gazeux seul à des concentrations équivalentes à celles produites lors de la décomposition des particules, c'est-à-dire dans une gamme inférieure à 200 ppb.

La génération de l'acide nitrique gazeux a été assurée par un banc de perméation Owlstone et un tube à perméation de  $\text{HNO}_3$  fourni par KIN-TEK ayant un taux de perméation de  $490 \text{ ng} \cdot \text{min}^{-1}$  à  $70^\circ\text{C}$  (paragraphe 4.3.C - Chapitre 2). Le tube contient également de l'acide sulfurique afin de piéger la vapeur d'eau générée et ainsi réduire l'impact de l'humidité sur la réponse des capteurs. D'autre part, les concentrations en acide nitrique gazeux générées ont été vérifiées en analysant les ions nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) par chromatographie ionique après prélèvement d'acide nitrique gazeux dans 20 mL d'eau ultra pure. Les résultats d'analyse obtenus indiquaient que le taux de perméation expérimental ( $120 \text{ ng} \cdot \text{min}^{-1}$ ) n'est pas en adéquation avec le taux de perméation fourni par le fabricant ce qui laisse des doutes sur l'efficacité de la méthode de prélèvement ou la perméation du tube. Ainsi, les tests d'exposition des capteurs ont été réalisés en faisant confiance au taux de perméation indiqué par le fabricant lors du calcul des concentrations générées par les équations éq 2-8 et éq 2-9. Ces tests ont donc permis de réaliser uniquement une qualification semi-quantitative des capteurs.

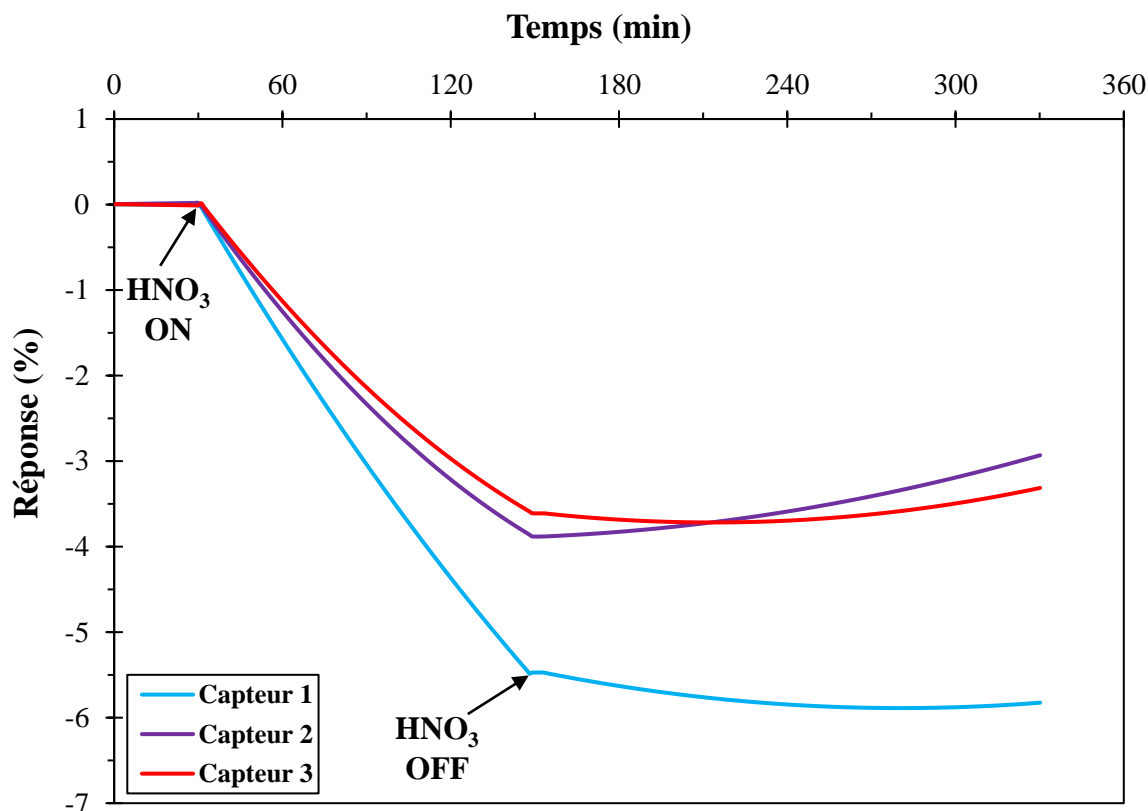
## 2.1. Réponse des capteurs au $\text{HNO}_3$ à température ambiante

Au vu de la forte influence de la température sur la sensibilité des capteurs PANI<sub>75%</sub>/PU à l'ammoniac notamment à  $50^\circ\text{C}$ , seuls les capteurs PANI<sub>50%</sub>/PU ont montré un réel potentiel pour détecter les particules de nitrate d'ammonium (sensibilité moins impactée par l'augmentation de la température). Pour cette raison les capteurs PANI<sub>50%</sub>/PU ont été choisis pour étudier l'éventuelle interférence de l'acide nitrique gazeux à température ambiante et à  $50^\circ\text{C}$ .

La réponse relative des capteurs calculée par l'éq 3-1 à 195 ppb d'acide nitrique gazeux à  $23 \pm 1^\circ\text{C}/50\%$  d'humidité est donnée par la **Figure 3.17**. Le débit total du gaz entrant dans la chambre d'exposition est de  $0,9 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ . Ce débit est équivalent au débit de génération des particules ( $1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ). En outre, l'augmentation du débit de génération réduit davantage les concentrations du gaz.

Les capteurs sont d'abord exposés sous air zéro pendant 30 minutes. Ils subissent ensuite une exposition à 195 ppb d'acide nitrique gazeux pendant 2 heures. Enfin, les capteurs sont à nouveau exposés sous air zéro pendant 3 heures. La durée d'exposition a été plus importante par rapport au protocole défini pour la caractérisation des capteurs en présence d'ammoniac (30 minutes d'exposition) en raison de la difficulté rencontrée pour confirmer la capacité de

perméation du tube. Ainsi, afin de s'assurer que la réponse des capteurs est due à la présence de l'acide nitrique gazeux, il a fallu prolonger la durée d'exposition. La durée de recouvrement a également été prolongée afin d'évaluer la réversibilité de la réponse des capteurs sachant que le mécanisme de détection de l'acide nitrique gazeux avec la PANI reste encore méconnu.



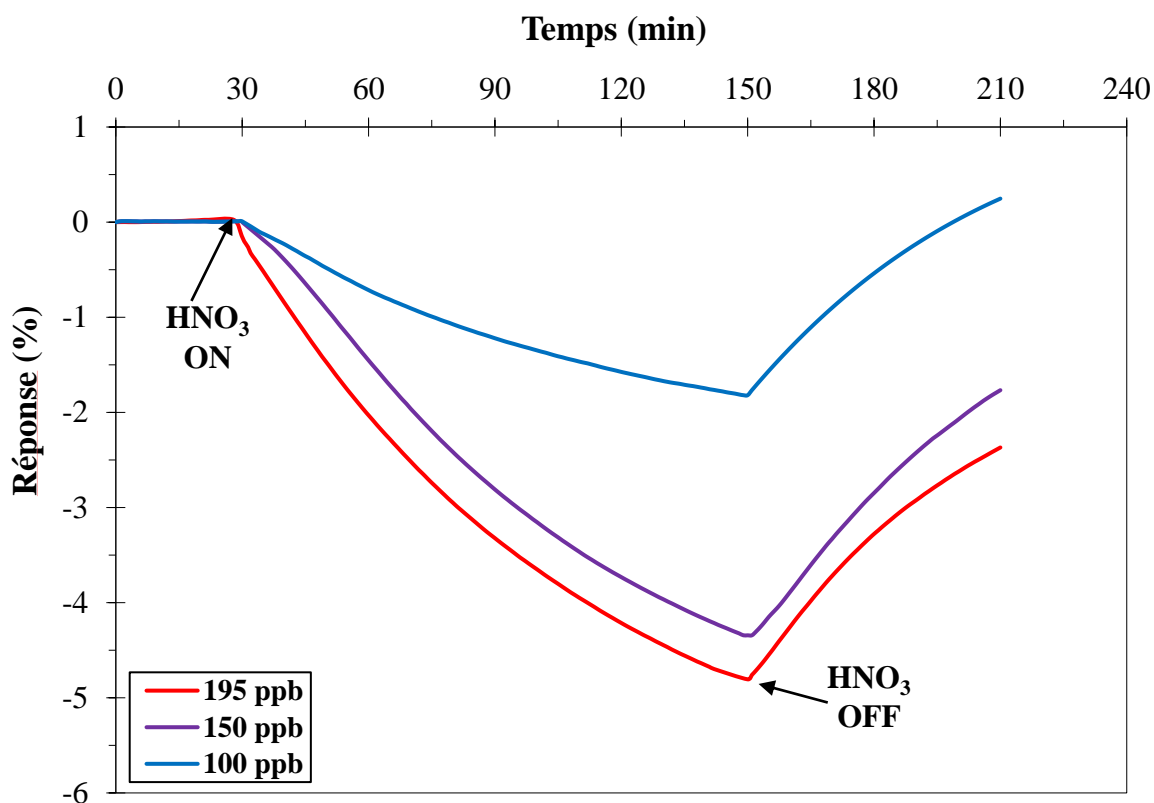
**Figure 3.17 : Réponse de trois capteurs PANI<sub>50%</sub>/PU à une concentration de consigne en acide nitrique gazeux de 195 ppb (23 ± 1°C) / 50% d'humidité)**

En présence de l'acide nitrique gazeux, la résistance électrique des capteurs diminue. Cela peut être expliqué par la protonation de la PANI car l'acide nitrique est un acide fort ( $pK_a = -1,45$ ), il libère donc facilement un proton ( $H^+$ ) qui va doper davantage la PANI ( $pK_a \text{ PANI-H}^+ = 2,5$ ). Bien que le dopage de la PANI soit réalisé à un taux de dopage théorique de 50% (taux de dopage maximum), il n'est pas toujours évident d'atteindre ce taux notamment si la durée de dopage n'est pas suffisante. D'ailleurs, une durée de dopage d'une semaine au minimum est recommandée. Supposant que la PANI n'est pas totalement dopée, la présence de l'acide nitrique gazeux peut donc doper la PANI d'où la diminution de la résistance électrique des capteurs. Par ailleurs, quand les capteurs sont à nouveau exposés sous air zéro, la résistance électrique des capteurs ne revient pas à sa valeur initiale contrairement à la réponse des capteurs à l'ammoniac, malgré une durée de repos prolongée jusqu'à 3 heures. Néanmoins, l'allure de la courbe montre que la résistance électrique des capteurs tend à augmenter. Le retour de la

résistance électrique des capteurs pourrait donc prendre plus de temps que prévu pour désorber totalement le gaz. Des tests plus approfondis seront nécessaires pour mieux expliquer la réponse irréversible des capteurs à température ambiante.

## 2.2. Réponse des capteurs au $\text{HNO}_3$ à $50^\circ\text{C}$

La température de décomposition des particules a été fixée à  $50^\circ\text{C}$  afin d'augmenter la vitesse de décomposition et la quantité des particules que l'on peut décomposer sachant que les capteurs ont été caractérisés en premier lieu à des concentrations relativement élevées par rapport aux concentrations reconcentrées dans l'air ambiant. Ces concentrations sont de l'ordre de quelques dizaines de  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  lors des épisodes de pollution particulaire. Ainsi, il était incontournable de déterminer la réponse des capteurs à l'acide nitrique gazeux seul à  $50^\circ\text{C}$  et ensuite comparer cette réponse avec celle obtenue en présence d'ammoniac gazeux seul pour bien évaluer la capacité des capteurs à détecter les particules de nitrate d'ammonium. La **Figure 3.18** regroupe les réponses du capteur PANI<sub>50%</sub>/PU (capteur 1) à trois concentrations en acide nitrique gazeux (100 ppb, 150 ppb, 195 ppb) à  $50^\circ\text{C}$ .



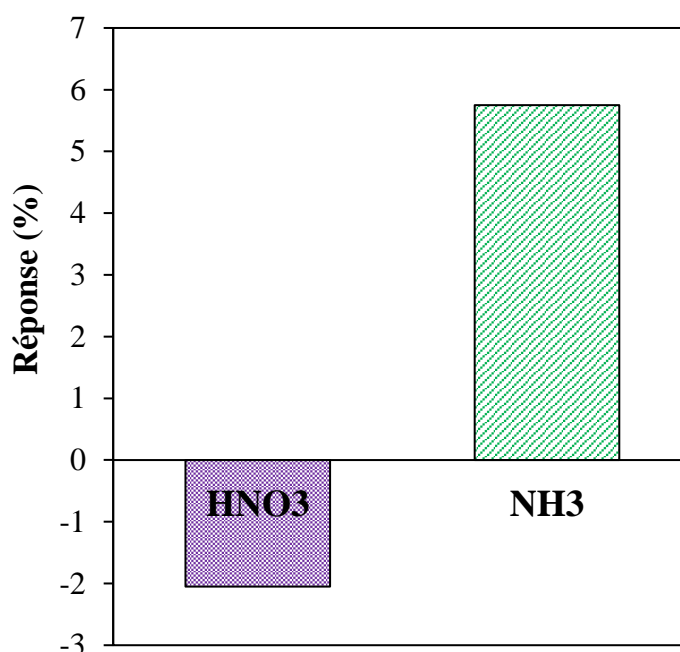
**Figure 3.18 : Réponse des capteurs PANI<sub>50%</sub>/PU à 100 ppb, 150 ppb et 195 ppb d'acide nitrique gazeux à  $50^\circ\text{C}$**

Identiquement à la réponse à température ambiante, la résistance électrique des capteurs diminue en présence de l'acide nitrique gazeux pour les raisons citées auparavant. En outre, la

réponse du capteur est moins impactée par l'augmentation de la température (-5,48% et -4,81% à température ambiante et à 50°C respectivement pour une concentration de 195 ppb).

Le capteur montre également des réponses proches à 150 ppb et 195 ppb, cela peut être expliqué soit par l'incertitude sur la génération de concentrations de même grandeur en tenant compte des incertitudes liées à la méthode de génération du gaz (paragraphe 4.3.E - Chapitre 2), soit par la saturation du matériau (nombre de sites protonables limité) car la PANI est déjà dopée au maximum. Par ailleurs, quand les capteurs sont à nouveau exposés sous air zéro, leur résistance électrique a tendance à revenir à sa valeur initiale plus rapidement que dans le cas de la réponse à température ambiante. La réversibilité de la réponse des capteurs peut être justifiée par la favorisation de la désorption du gaz à 50°C. De plus, l'augmentation de la température peut provoquer une dérive (augmentation) de la résistance électrique des capteurs.

La réponse du capteur à l'acide nitrique gazeux seul a ensuite été comparée avec sa réponse obtenue en présence d'ammoniac seul à 50°C pour une concentration de consigne de 200 ppb après 30 minutes d'exposition (**Figure 3.19**).



**Figure 3.19 : Réponse du capteur PANI<sub>50%</sub>/PU à une concentration de consigne de 200 ppb d'ammoniac et d'acide nitrique gazeux à 50°C**

On note une réponse de -2,05% et 5,75% à l'acide nitrique gazeux et à l'ammoniac respectivement. Ainsi, la réponse du capteur à l'ammoniac seul est presque trois fois supérieure à sa réponse en présence de l'acide nitrique gazeux seul. Par conséquent, les capteurs PANI<sub>50%</sub>/PU sont plus sensibles à l'ammoniac qu'à l'acide nitrique gazeux sous réserve que la

concentration en acide nitrique générée soit de la même valeur que la concentration calculée théoriquement. Dans le cas contraire, les capteurs pourraient présenter une sensibilité de même grandeur aux deux gaz, par conséquent, il serait possible d'observer l'impact de l'acide nitrique lors de la détection des particules de nitrate d'ammonium.

### **3. Conclusion**

L'identification et la quantification des particules de nitrate d'ammonium à l'aide de capteurs à base de PANI(CSA) et de PU (PANI<sub>50%</sub>/PU, PANI<sub>75%</sub>/PU) dépend de leur capacité à détecter des faibles teneurs en ammoniac gazeux ( $\leq 100$  ppb) notamment dans les conditions de température favorables à la décomposition des particules ( $> 30^\circ\text{C}$ ). Les capteurs doivent également présenter une sensibilité plus élevée à l'ammoniac qu'à l'acide nitrique gazeux, produit de la décomposition des particules, pour ne pas impacter la réponse des capteurs aux particules car cet effet est en compétition avec la quantification d'ammoniac.

Les capteurs ont présenté des réponses linéaires dans une gamme de concentrations en ammoniac comprises entre 20 ppb et 100 ppb avec des sensibilités de l'ordre  $0,35\%.\text{ppb}^{-1}$  et  $0,2\%.\text{ppb}^{-1}$  pour les capteurs PANI<sub>50%</sub>/PU et PANI<sub>75%</sub>/PU respectivement. La limite de détection ( $L_D$ ) de ces capteurs est estimée à 18 ppb et 7 ppb respectivement, ce qui correspond aux objectifs attendus en air ambiant. Les capteurs ont également démontré une bonne répétabilité (4 répétitions) et reproductibilité (3 capteurs) en tenant compte des faibles concentrations auxquelles ils étaient exposés, avec des notes de 4/5, ce qui répond aux niveaux hauts d'exigences de qualité de données proposés par le LCSQA.

Par ailleurs, la sensibilité des capteurs a diminué avec l'augmentation de la température. Une sensibilité de l'ordre de  $0,07\%.\text{ppb}^{-1}$  a été obtenue avec les capteurs PANI<sub>50%</sub>/PU à  $50^\circ\text{C}$ . A cette température, la sensibilité des capteurs PANI<sub>75%</sub>/PU a fortement diminué sachant que cette température a initialement été choisie pour la caractérisation des capteurs en présence de particules de nitrate d'ammonium afin d'améliorer le taux et la vitesse de décomposition des particules. Par conséquent, les matériaux PANI<sub>50%</sub>/PU ont été retenus pour constituer la surface sensible du capteur de nitrate d'ammonium.

D'autre part, l'étude d'impact de l'humidité sur la sensibilité des capteurs à l'ammoniac a démontré que cette sensibilité est proportionnelle à l'humidité pour des taux compris entre 30% et 90%. En outre, l'impact des faibles taux d'humidité (30%) sur la réponse des capteurs a été plus élevé dans le cas des capteurs PANI<sub>75%</sub>/PU, ce qui conforte le choix d'utiliser préférentiellement les capteurs PANI<sub>50%</sub>/PU pour la réalisation des surfaces sensibles aux particules de nitrate d'ammonium.

Enfin, même si l'acide nitrique gazeux constitue bien un interférent dans la technique de mesure par dégradation thermique des particules que l'on souhaite mettre en œuvre, les capteurs PANI<sub>50%</sub>/PU conservent une réponse trois fois plus élevée à l'ammoniac qu'à l'acide nitrique gazeux à 50°C, ce qui confirme ce matériau dans sa position de bon candidat potentiel pour la détection des particules de nitrate d'ammonium.





## **Chapitre 4 : Détection du nitrate d'ammonium particulaire, résultats et discussions**

La caractérisation des capteurs en présence d'ammoniac gazeux dans différentes conditions de température et humidité relative a démontré que la sensibilité des capteurs peut diminuer avec l'augmentation de la température et à des faibles taux d'humidité notamment dans le cas des capteurs PANI<sub>75%</sub>/PU. Néanmoins, les capteurs PANI<sub>50%</sub>/PU répondent toujours au cahier des charges fixé initialement concernant la détection d'ammoniac à des teneurs de l'ordre de quelques ppb ( $\leq 100$  ppb). Par ailleurs, la réponse des capteurs à l'ammoniac seul a été nettement supérieure à leur réponse en présence de l'acide nitrique gazeux seul. En revanche, une interférence de l'acide nitrique gazeux, coproduit de la décomposition thermique des particules à des températures inférieures à 170°C, pourrait impacter la réponse globale des capteurs aux particules.

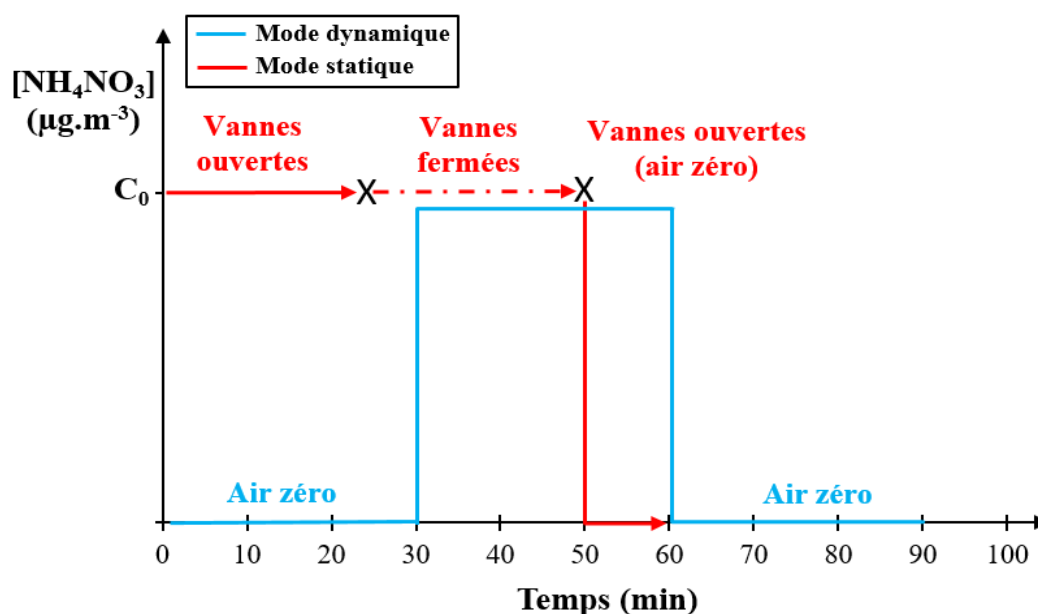
Après avoir déterminé l'impact des principaux paramètres physiques sur la sensibilité des capteurs à l'ammoniac qui est le gaz intermédiaire permettant l'identification et la quantification des particules de nitrate d'ammonium, les capteurs ont été caractérisés en présence de ces particules à 50°C. A cette température, seuls les capteurs PANI<sub>50%</sub>/PU ont été capables de détecter des faibles teneurs en ammoniac ( $\leq 100$  ppb). Par conséquent, ces capteurs ont été sélectionnés pour mener les tests de caractérisation en présence de particules.

Dans le présent chapitre, nous présenterons les principaux résultats obtenus lors de la qualification métrologique des capteurs en présence des particules de nitrate d'ammonium selon deux modes de fonctionnement : statique et dynamique. Nous concluons ensuite sur le potentiel de la méthode proposée pour développer des capteurs spécifiques aux particules de nitrate d'ammonium

## 1. Rappel des protocoles de caractérisation des capteurs

Dans le précédent chapitre, nous avons expliqué l'impact de la température sur la cinétique de décomposition des particules de nitrate d'ammonium et leur taux de décomposition. En théorie, l'augmentation de la température de 10°C peut réduire le temps de décomposition d'un ordre de grandeur. D'autre part, lorsque le diamètre des particules est faible et la concentration est élevée, le temps de décomposition est court. Ainsi, en fixant la température à 50°C (chauffage global du flux d'air par enceinte climatique), la concentration maximale de particules que l'on peut décomposer est de 333  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (équivalent de 100 ppb d'ammoniac). Cette concentration est nettement supérieure aux teneurs rencontrées dans l'air ambiant ce qui permet de corréler les concentrations de particules et d'ammoniac produit. A cette température, le temps nécessaire pour décomposer les particules est uniquement de quelques secondes plus exactement 4 secondes d'après Wexler et Seinfeld [276] en tenant compte du diamètre moyen des particules qui est de 0,25  $\mu\text{m}$ .

En se basant sur ces données théoriques, nous avons défini deux modes de fonctionnement pour la caractérisation des capteurs. D'abord, en mode statique en piégeant les particules dans la chambre d'exposition pendant 30 minutes à l'aide de vannes placées à l'entrée et à la sortie de la chambre d'exposition. Pour cela, les particules sont générées pendant 20 minutes en continu avec un débit de 1,5  $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  avant d'être piégées dans la chambre d'exposition. Les capteurs sont ensuite exposés sous air zéro pour évaluer la réversibilité de leur réponse (**Figure 4.1**). L'intérêt de ce test est d'assurer un temps suffisant pour la décomposition des particules.

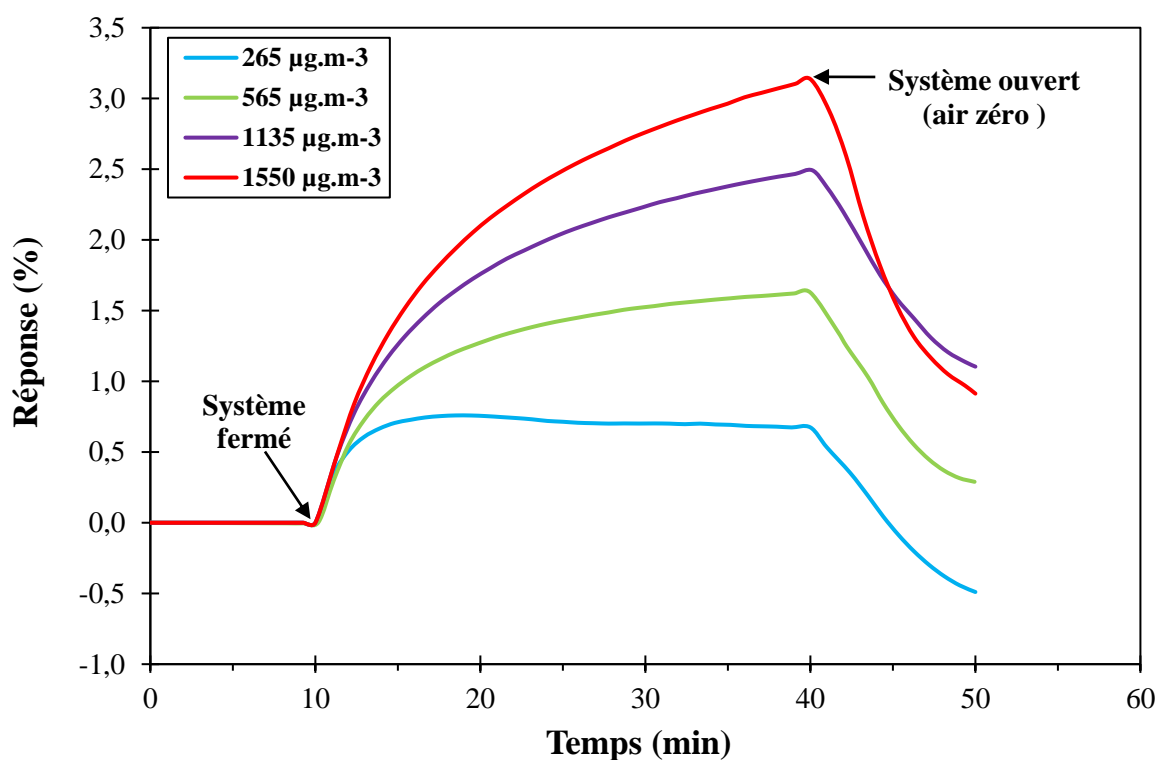


**Figure 4.1 :** Cycle d'exposition des capteurs aux particules de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  en modes statique et dynamique (50°C)

Les capteurs sont ensuite caractérisés en mode dynamique en gardant un flux continu de particules à  $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ , ce qui correspond à un temps de résidence théorique de 20 secondes ( $V_{\text{chambre}} = 0,35 \text{ L}$ ). En théorie, ce temps de résidence ( $> 4 \text{ s}$ ) devrait être suffisant pour décomposer les particules comme démontré par les mesures de référence (**Figure 2.31** du Chapitre 2).

## 2. Caractérisation des capteurs en mode statique

La réponse relative du capteur PANI<sub>50%</sub>/PU à différentes concentrations du nitrate d'ammonium particulaire est présentée par la **Figure 4.2**. Le capteur a d'abord subi des expositions à des concentrations plus élevées que celles rencontrées dans l'air ambiant afin de valider le principe de fonctionnement du capteur.

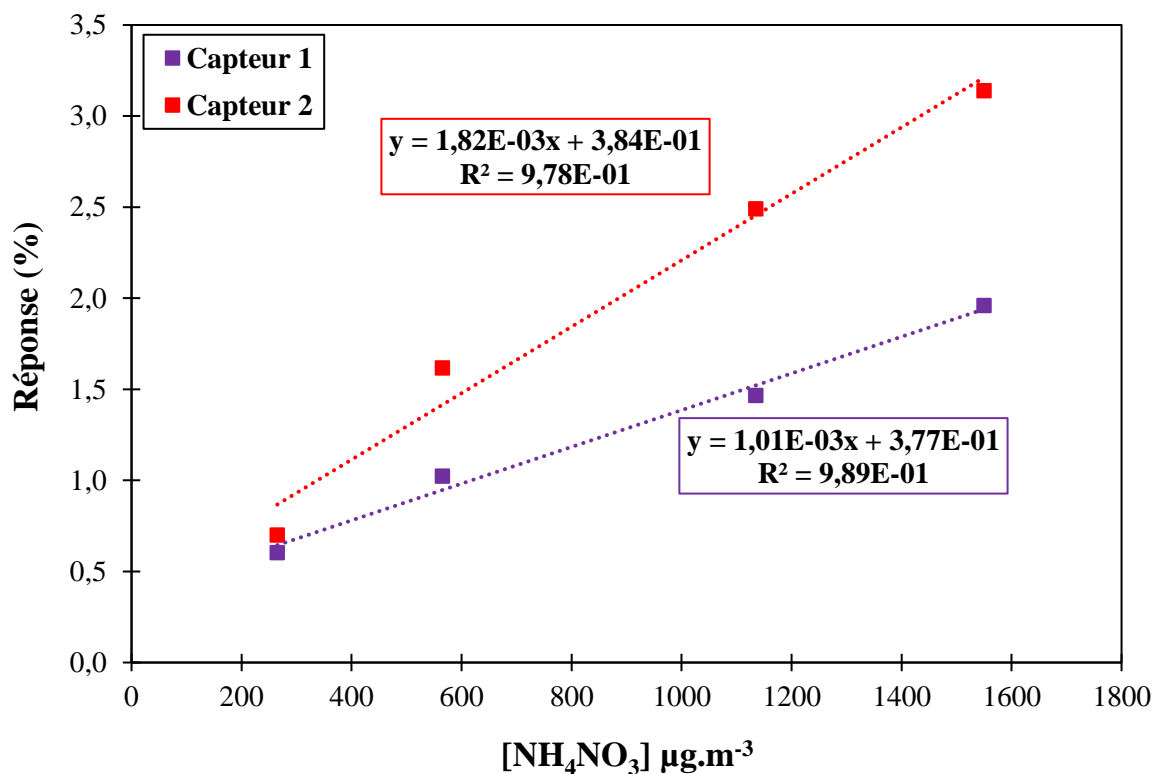


**Figure 4.2 : Réponse du capteur PANI<sub>50%</sub>/PU à différentes concentrations en  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (temps de résidence = 30 minutes,  $50^\circ\text{C}$ )**

Suite à la fermeture des vannes, la résistance électrique du capteur augmente car à  $50^\circ\text{C}$  les particules de nitrate d'ammonium se décomposent en ammoniac et acide nitrique gazeux. En admettant que le capteur est plus sensible à l'ammoniac qu'à l'acide nitrique gazeux, l'ammoniac produit dédope la PANI comme expliqué dans le Chapitre 3 en conduisant à une augmentation de la résistance électrique du capteur. Après la réouverture des vannes et injection d'air zéro, la résistance électrique du capteur diminue ce qui peut renseigner sur la réversibilité de sa réponse. La désorption du gaz prend généralement plus de temps comme démontré

précédemment lors de la caractérisation des capteurs sous ammoniac (Chapitre 3 - **Figure 3.1**). La désorption totale du gaz peut donc prendre un peu plus de temps que prévu (10 minutes).

La droite d'étalonnage des capteurs PANI<sub>50%</sub>/PU obtenue sur une gamme de concentration en NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> comprise entre 265 µg.m<sup>-3</sup> et 1550 µg.m<sup>-3</sup> est donnée par la **Figure 4.3**.

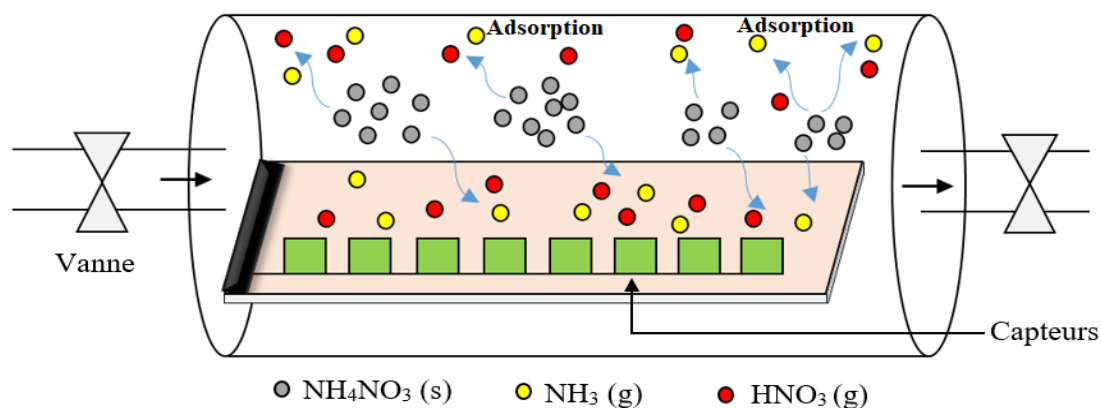


**Figure 4.3 : Droite d'étalonnage et sensibilité des capteurs PANI<sub>50%</sub>/PU sous NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (temps de résidence = 30 minutes, 50°C)**

Les capteurs présentent une réponse linéaire sur la gamme de concentrations allant de 265 µg.m<sup>-3</sup> à 1550 µg.m<sup>-3</sup> ( $R^2 = 0,98$ ). Ainsi, la sensibilité des capteurs (pente de la droite d'étalonnage) est de l'ordre de  $1,82 \cdot 10^{-3} \% \cdot \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{m}^3$ . Bien que ces concentrations soient encore plus élevées que la gamme ciblée en air ambiant, ces tests démontrent le potentiel des capteurs PANI<sub>50%</sub>/PU à détecter les particules de nitrate d'ammonium.

Comme expliqué dans le paragraphe 5.3.3 du Chapitre 2, la concentration maximale de particules que l'on peut décomposer à 50°C est de l'ordre de 333 µg.m<sup>-3</sup> (calculée à partir de la constante de dissociation  $K_p$  [104]). Ainsi, la concentration d'ammoniac produit à des concentrations de particules supérieures à 333 µg.m<sup>-3</sup> est constante et vaut 100 ppb. Néanmoins, les capteurs présentent une réponse proportionnelle à la concentration de particules même à des concentrations supérieures à 333 µg.m<sup>-3</sup> ce qui pose question.

A température constante, il existe une valeur unique de la constante de dissociation ( $K_p$ ) exprimée par le produit des pressions partielles (concentrations) des deux gaz ( $\text{NH}_3$  et  $\text{HNO}_3$ ). En revanche, l'équilibre peut se déplacer vers le sens favorisant la décomposition des particules si la concentration de l'un ou des deux gaz diminue. Par conséquent, on peut justifier la réponse linéaire des capteurs à des concentrations supérieures à  $333 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  par la diminution de la concentration de l'un ou des deux gaz suite à des phénomènes d'adsorption sur les parois de la chambre d'exposition (**Figure 4.4**).



**Figure 4.4 : Schéma représentatif des éventuels phénomènes physico-chimiques qui peuvent avoir lieu dans la chambre d'exposition en mode statique**

Ces phénomènes d'adsorption aux parois ont déjà été observés lors de la caractérisation des capteurs sous ammoniac. Cette adsorption de la phase gazeuse casse l'équilibre thermodynamique et les particules peuvent donc se décomposer davantage même à des concentrations supérieures à  $333 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  d'où la réponse linéaire des capteurs sur une gamme de concentration plus élevée. D'autre part, ces phénomènes d'adsorption pourraient engendrer une distribution qui n'est pas homogène de la phase gazeuse dans la chambre d'exposition, ce qui pourrait expliquer l'écart entre les réponses des deux capteurs.

### 3. Estimation de la concentration d'ammoniac produit

La comparaison des concentrations d'ammoniac produit lors de la décomposition des particules avec les valeurs théoriques permet de mieux expliquer la sensibilité des capteurs aux particules à  $50^\circ\text{C}$  qui est de l'ordre de  $1,82 \cdot 10^{-3} \% \cdot \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{m}^3$ . Elle permet surtout d'évaluer l'influence de l'acide nitrique gazeux sur la réponse des capteurs.

Les concentrations théoriques en ammoniac produit ont été calculées en faisant l'hypothèse que pour les concentrations inférieures à  $333 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (concentration maximale à décomposer à  $50^\circ\text{C}$ ), toutes les particules sont décomposées. Par conséquent, la concentration en ammoniac

(en ppb) est calculée en multipliant la concentration des particules (en  $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) par un facteur de 0,3 car 1  $\mu\text{g.m}^{-3}$  de particules peut libérer 0,3 ppb d'ammoniac. Pour toutes les concentrations supérieures à 333  $\mu\text{g.m}^{-3}$ , la concentration en ammoniac produit est de l'ordre de 100 ppb car la réaction de décomposition n'évolue plus si l'équilibre est atteint (c'est-à-dire  $K_p = [\text{NH}_3] \times [\text{HNO}_3] = 10^4$  ppb) sans changement de température ou évacuation de la phase gazeuse (Chapitre 2 - **Figure 2.30**).

Par ailleurs, les concentrations expérimentales en ammoniac produit ont été calculées à partir de la réponse des capteurs aux particules et leur sensibilité à l'ammoniac seul car il était compliqué de mesurer ces concentrations par un analyseur automatique en mode statique dans une cellule de 0,35 L. Par conséquent, la concentration en ammoniac a été calculée en divisant la réponse des capteurs en présence de particules par leur sensibilité à l'ammoniac à 50°C qui est de 0,07 %.ppb (Chapitre 3 - **Figure 3.9**). Les concentrations obtenues sont récapitulées dans le **Tableau 4-1**.

**Tableau 4-1 : Comparaison des concentrations théoriques et expérimentales en ammoniac produit par la décomposition thermique des particules à 50°C**

Concentration de particules ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ )	265	565	1135	1550
Réponse du capteur aux particules (%)	0,7	1,62	2,49	3,14
Concentration théorique $\text{NH}_3$ (ppb)	80	100	100	100
Concentration expérimentale $\text{NH}_3$ (ppb)	10	23	36	45

Les concentrations expérimentales en ammoniac produit par la décomposition thermique des particules sont inférieures aux concentrations théoriques. Deux hypothèses peuvent justifier ces écarts de concentrations. D'abord, l'adsorption de l'ammoniac produit sur les parois de la chambre d'exposition est probablement plus importante dans un régime statique en raison d'absence de renouvellement ou de brassage d'air. La seconde hypothèse est que la présence d'acide nitrique entre en compétition avec l'ammoniac et impacte ainsi défavorablement la réponse du capteur. La caractérisation en mode dynamique devrait permettre de lever certains verrous.

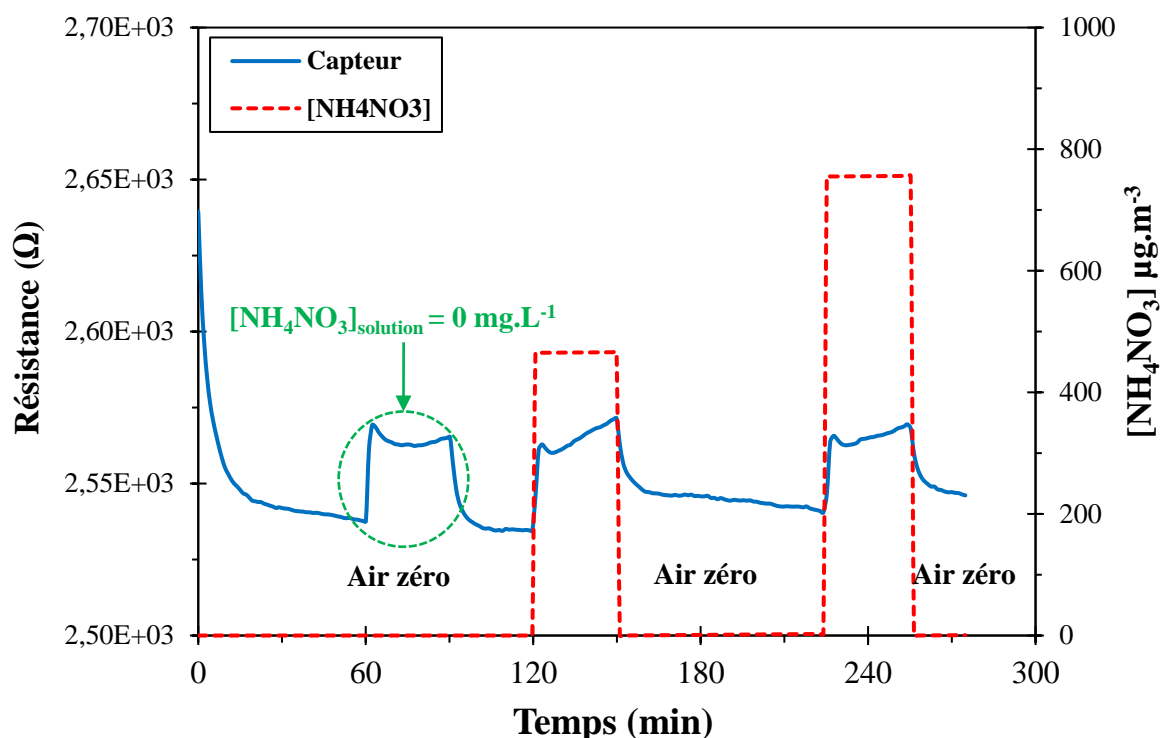
#### 4. Caractérisation des capteurs en mode dynamique

Après avoir caractérisé les capteurs en présence de particules dans un mode statique (temps de résidence = 30 minutes) et démontré leur potentiel à détecter ces particules, les capteurs ont ensuite été caractérisés dans un mode dynamique avec un débit de 1  $\text{L.min}^{-1}$  correspondant à

un temps de résidence théorique de 20 secondes. Cette caractérisation en mode dynamique permettra d'évaluer la capacité des capteurs à fournir des résultats de mesure à des résolutions temporelles plus fines.

#### 4.1. Caractérisation des capteurs à température ambiante

Les tests ont d'abord été réalisés à température ambiante (23°C) afin de vérifier, d'une part, si cette température est suffisante pour la décomposition des particules et d'autre part, si la génération des particules est également accompagnée par un dégagement d'ammoniac gazeux qui peut interférer avec la réponse des capteurs. L'autre intérêt est de déterminer l'impact des particules seules sur la résistance électrique des capteurs car leur caractère oxydant pourrait engendrer une diminution de la résistance électrique (dopage de la PANI). Ainsi, l'évolution de la résistance électrique du capteur PANI<sub>50%</sub>/PU en présence de particules à température ambiante est donnée par la **Figure 4.5**.

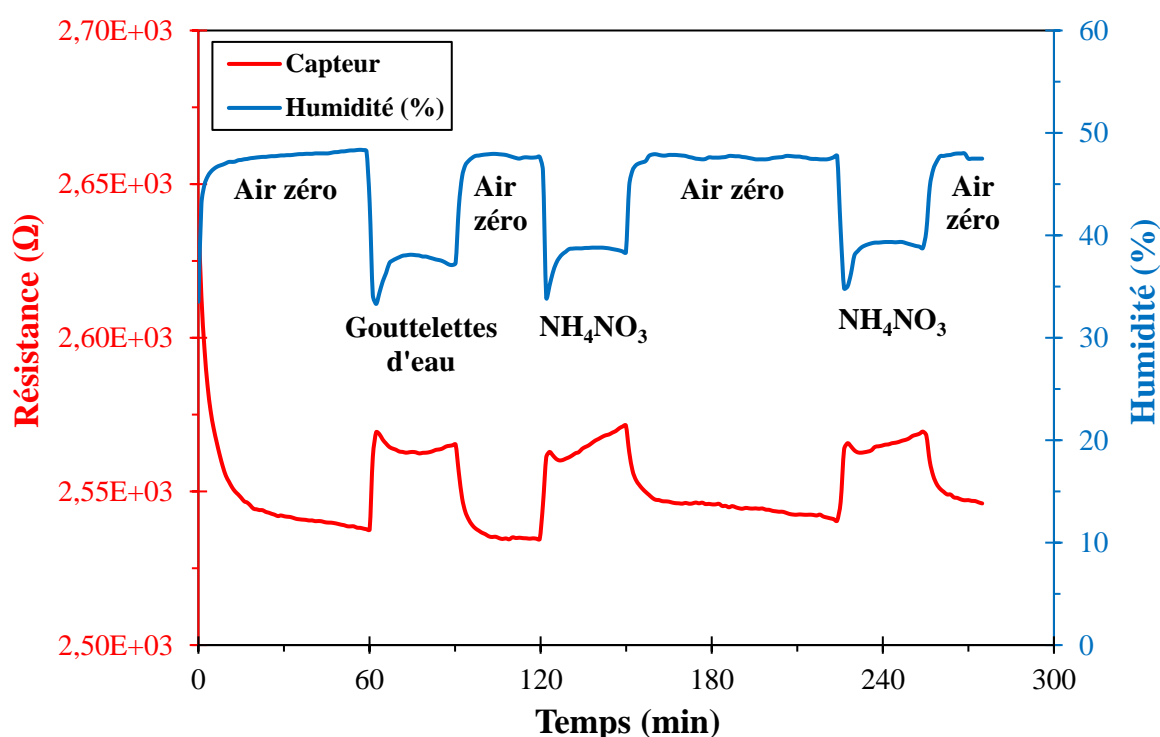


**Figure 4.5 : Evolution temporelle de la résistance électrique du capteur PANI<sub>50%</sub>/PU en présence de particules à 23 ± 1°C**

Après 1 heure d'exposition sous air zéro à 45% d'humidité, les capteurs ont subi une exposition à des gouttelettes d'eau en remplaçant la solution de nitrate d'ammonium par de l'eau déminéralisée ([NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>]<sub>solution</sub> = 0 mg.L<sup>-1</sup>). Etant donné que les particules sont générées par voie humide, la présence de gouttelettes d'eau pourrait avoir une influence sur la réponse des capteurs. Ce test permet donc d'évaluer cet impact et d'en tenir compte le cas échéant. Les

capteurs ont ensuite été exposés aux particules pendant un premier cycle de 30 minutes à  $465 \mu\text{g.m}^{-3}$  puis un deuxième cycle de 30 minutes à  $755 \mu\text{g.m}^{-3}$ .

L'évolution de la résistance électrique du capteur en absence et en présence de particules est quasi-similaire ce qui signifie que la réponse des capteurs aux particules à température ambiante est quasi nulle car à cette température les concentrations d'ammoniac produit sont trop faibles ( $<10$  ppb). Ainsi, la variation de la résistance électrique est seulement due aux écarts d'humidité entre la génération des particules et la génération d'air zéro (**Figure 4.6**) en considérant que l'évolution de la résistance électrique est inversement proportionnelle à l'humidité relative (**Figure 3.12** – Chapitre 3).



**Figure 4.6 : Evolution temporelle de la résistance électrique du capteur PANI<sub>50%</sub>/PU et de l'humidité relative en présence de particules à  $23^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$**

En outre, s'il existe une interaction directe des particules de nitrate d'ammonium sur la surface sensible, elle est négligeable devant la réponse liée à l'humidité relative.

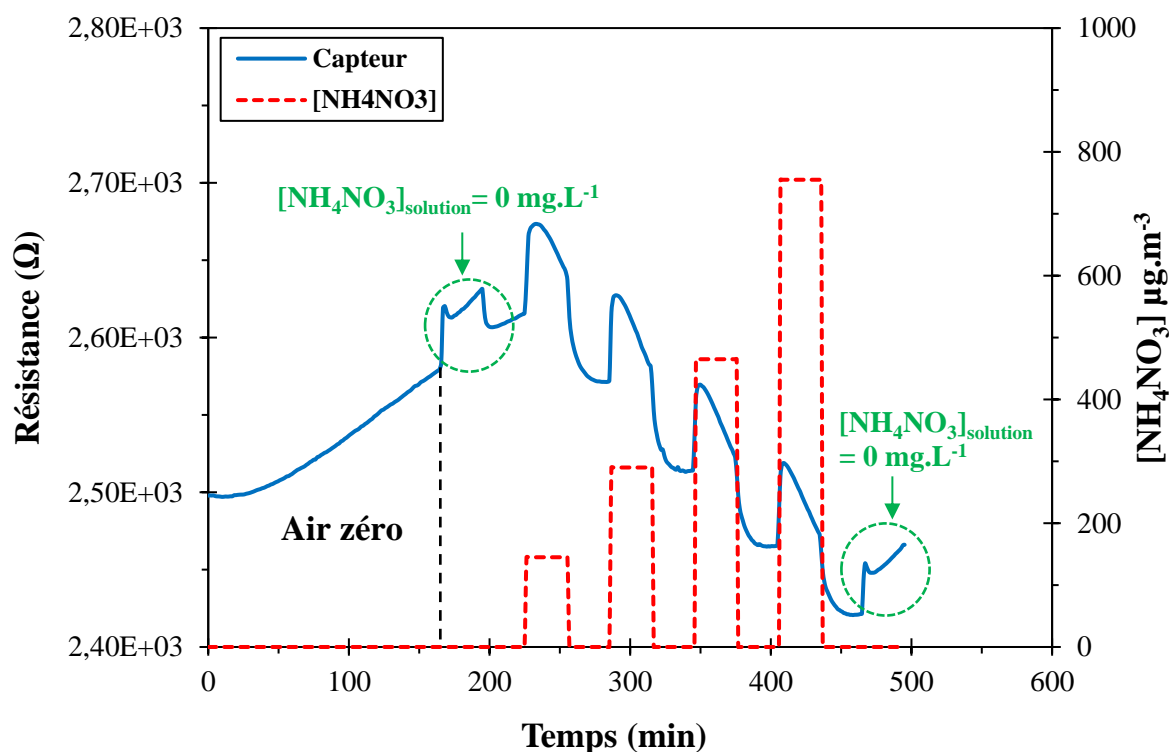
#### 4.2. Caractérisation des capteurs à $50^{\circ}\text{C}$

La caractérisation des capteurs en présence des particules à température ambiante ( $23^{\circ}\text{C}$ ) a démontré qu'à cette température, les concentrations d'ammoniac produites sont trop faibles pour être détectées par les capteurs. En outre, les interactions entre les particules et la surface sensible sont négligeables. Par conséquent, la température de chauffage a été fixée à  $50^{\circ}\text{C}$  afin



de réduire le temps de décomposition des particules et augmenter la concentration maximale que l'on peut décomposer ( $333 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ). En revanche, cette température peut engendrer une diminution de la sensibilité à l'ammoniac produit comme vu précédemment lors de la caractérisation des capteurs en présence d'ammoniac seul (Chapitre 3 - **Figure 3.11**).

L'évolution de la résistance électrique du capteur PANI<sub>50%</sub>/PU en présence de particules à 50°C est donnée par la **Figure 4.7**. Avant de commencer la génération des particules, le capteur a été exposé sous air zéro pendant 225 minutes. Cette étape a également été accompagnée par une génération de gouttelettes d'eau ( $[\text{NH}_4\text{NO}_3]_{\text{solution}} = 0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) comme expliqué précédemment afin de noter la variation de la résistance électrique du capteur dans le cas d'une variation d'humidité entre la génération de particules et la génération d'air zéro. Le capteur a ensuite été exposé à des concentrations en particules comprises entre  $145 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  et  $755 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  pendant 30 minutes. Enfin, le capteur est à nouveau exposé à des gouttelettes d'eau.

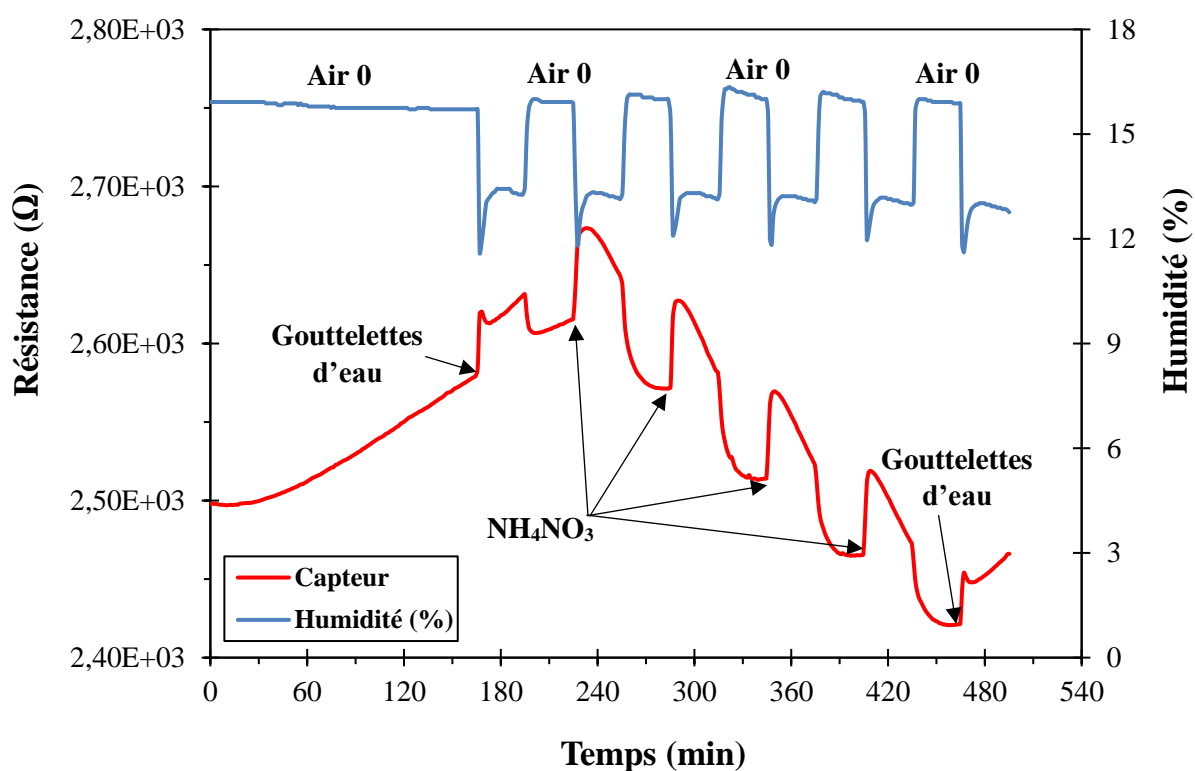


**Figure 4.7 : Evolution temporelle de la résistance électrique du capteur PANI<sub>50%</sub>/PU en présence de particules à 50 °C**

Sous air zéro, c'est-à-dire de  $t=0$  à  $t=165$  min, la résistance initiale du capteur augmente continuellement sous l'effet de la température en raison de la réduction de la mobilité des porteurs de charges. La résistance initiale continue à augmenter même en présence de gouttelettes d'eau car l'effet de la température est dominant. Lors des quatre cycles d'exposition aux particules, on observe deux phases dans la réponse des capteurs : la résistance électrique

augmente tout d'abord brusquement pendant un temps moyen de 7 min, on verra dans un paragraphe à suivre que ce phénomène pourra être corrélé aux variations d'humidité ; puis la résistance électrique commence à diminuer jusque la fin de chaque cycle. En effet, la décomposition des particules produit l'ammoniac et l'acide nitrique gazeux, ce dernier crée un effet compétitif avec l'ammoniac et interagit avec la surface sensible en redopant la PANI d'où la diminution de la résistance électrique du capteur. Lorsque le capteur est à nouveau exposé dans un dernier cycle à des gouttelettes d'eau, on retrouve la résistance le comportement initial, i.e. sa résistance augmente car l'effet de la température domine à nouveau.

Pour mieux expliquer le comportement du capteur en présence des particules, nous avons également tracé l'évolution de l'humidité dans la chambre d'exposition durant les cycles d'exposition (**Figure 4.8**).

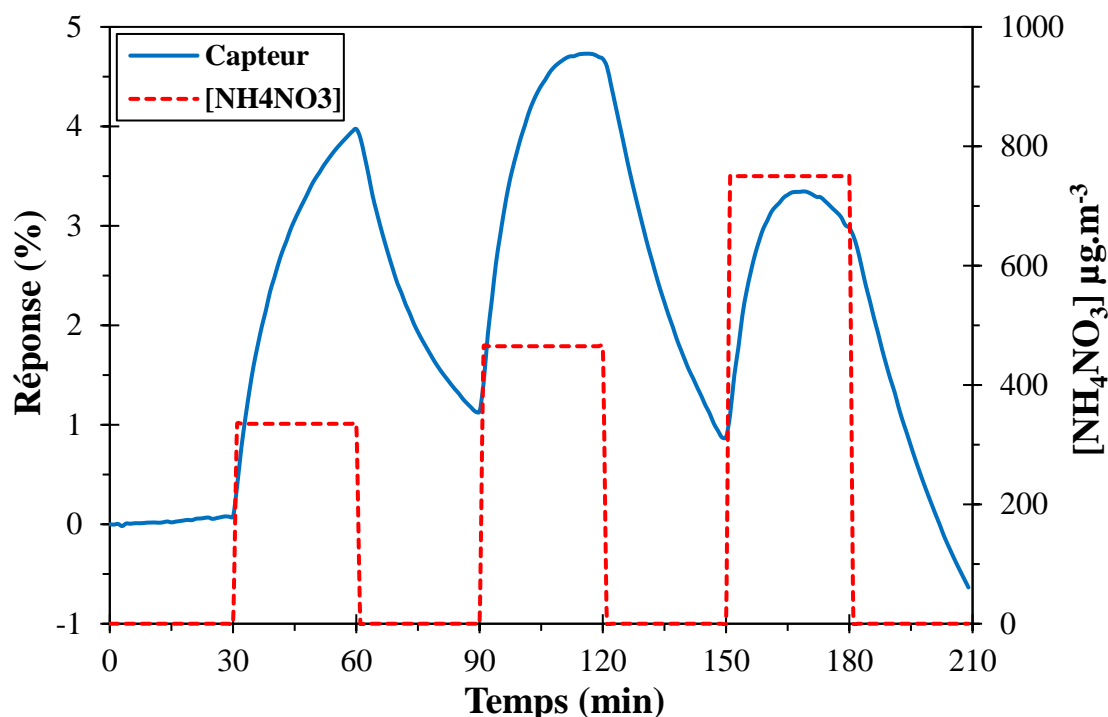


**Figure 4.8 : Evolution temporelle de la résistance électrique du capteur PANI<sub>50%</sub>/PU et de l'humidité relative en présence de particules à 50°C**

Lorsque les particules sont injectées, l'humidité relative diminue ce qui explique l'augmentation brusque de la résistance électrique du capteur. L'humidité tend ensuite à se stabiliser, néanmoins, la résistance électrique commence à diminuer. La variation de l'humidité est similaire à celle obtenue lors de la génération des gouttelettes d'eau sauf que la résistance électrique augmente sous l'effet de la température. Par conséquent, la diminution de la

résistance électrique du capteur en présence de particules n'est pas due à l'humidité mais plutôt à une éventuelle présence d'acide nitrique gazeux.

Afin de s'affranchir de l'impact de l'humidité sur la réponse du capteur en présence de particules, nous avons appliqué une correction de l'effet de l'humidité sur la résistance initiale du capteur (en absence de particules). Cette correction a été déterminée à partir de l'étape d'exposition du capteur à des gouttelettes d'eau à 50°C. La **Figure 4.9** donne un exemple de la réponse relative du capteur obtenue après correction de l'effet de l'humidité.



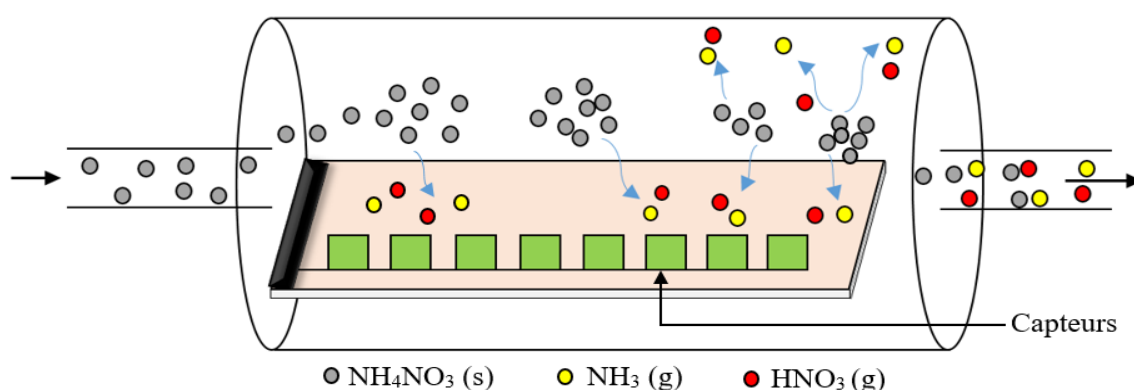
**Figure 4.9 : Réponse relative du capteur PANI<sub>50%</sub>/PU en présence de particules à 50°C après correction de l'effet de l'humidité**

En présence de particules, la résistance électrique du capteur augmente ce qui explique la déprotonation de la PANI par l'ammoniac produit par la décomposition des particules. On note une réponse de 4% à 335 µg.m<sup>-3</sup> correspondant à une concentration équivalente en ammoniac de 60 ppb. Ainsi, même dans un mode dynamique, il est possible d'avoir des concentrations en ammoniac produites supérieures à celles obtenues en mode statique. En outre, le capteur montre une réponse réversible favorisée par la désorption plus rapide du gaz sous l'effet de la température. En revanche, au fur et à mesure des répétitions des cycles d'exposition aux particules, sa réponse décroît et sa résistance électrique tend à diminuer alors que la concentration en particules est plus élevée. Ces résultats confirment à nouveau que la présence d'acide nitrique gazeux peut finir par entrer en compétition avec l'ammoniac pour diminuer la résistance électrique du capteur (effet de redopage de la PANI). Pour justifier l'apparition

progressive de l'effet de l'acide nitrique, on peut s'appuyer sur le fait que le temps de réponse du capteur à l'ammoniac est plus court que celui à l'acide nitrique. Ceci justifie que l'on observe l'augmentation de la réponse pendant les premières minutes d'exposition puis une diminution lorsque l'effet de l'acide nitrique gazeux devient dominant.

En mode statique, la réponse du capteur a également été influencée par la présence de l'acide nitrique gazeux, néanmoins, l'effet d'ammoniac était dominant car la phase gazeuse avait plus de temps pour réagir avec la surface sensible. Ainsi, la compétition créée entre l'ammoniac et l'acide nitrique peut finir par une dominance d'ammoniac. A contrario, en mode dynamique, la phase gazeuse est rapidement évacuée, par conséquent, seul le temps de réponse du capteur à ces deux gaz pourrait être déterminant de la réponse globale du capteur.

Par ailleurs, le capteur présente des réponses de même grandeur à différentes concentrations supérieures à  $333 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . En effet, à ces concentrations plus élevées, l'équilibre particules-gaz est établi une fois que la concentration en ammoniac atteint 100 ppb. Par conséquent la concentration en ammoniac dans la chambre d'exposition est constante d'où la réponse plus ou moins identique du capteur. En mode statique, ce phénomène n'était pas observé car une diminution de la concentration de la phase gazeuse par adsorption sur les parois était favorisée vu l'absence du renouvellement d'air. Autre hypothèse est que le temps de résidence des particules est trop court, par conséquent, la décomposition des particules se fait principalement à la sortie de la chambre d'exposition (**Figure 4.10**). Ainsi, seule une partie du gaz a le temps pour réagir avec la surface sensible, c'est pourquoi le capteur donne toujours les mêmes réponses.



**Figure 4.10 : Schéma représentatif de la décomposition des particules en mode dynamique à  $50^\circ\text{C}$**

Pour répondre à ces hypothèses, il est important de déterminer expérimentalement la concentration en ammoniac produit avec un outil de référence afin de confirmer la présence

d'ammoniac à des concentrations mesurables par les capteurs. Cette étape est compliquée à réaliser dans les conditions actuelles car le débit d'échantillonnage des instruments de référence dont on dispose est élevé par rapport au volume de la chambre d'exposition ce qui peut perturber le temps de résidence des particules. Par conséquent, il est indispensable d'augmenter le volume de la chambre d'exposition afin de réduire les phénomènes d'adsorption aux parois et de trouver un instrument de référence adéquat. Toutefois, l'augmentation du volume de la chambre d'exposition augmente son temps de remplissage pour atteindre un niveau de concentration stable

Une solution alternative consiste à réaliser la décomposition des particules dans une cellule infrarouge permettant de placer les capteurs à l'intérieur et d'accéder directement à la concentration en ammoniac dégagé sans avoir besoin d'échantillonner le gaz. Elle permettra donc de vérifier les concentrations en ammoniac produit dans les deux modes de fonctionnement : statique et dynamique.

## **5. Conclusion**

Les capteurs PANI<sub>50%</sub>/PU ont été caractérisés en présence de particules de nitrate d'ammonium en deux modes de fonctionnement. D'abord, en mode statique en fixant le temps de résidence des particules à 30 min afin d'assurer un temps suffisant pour leur décomposition thermique. Ensuite, les capteurs ont subi des expositions aux particules en mode dynamique en réduisant leur temps de résidence à 20 s.

Pour les deux modes, la décomposition thermique des particules a été réalisée par chauffage global du flux d'air à l'aide d'une enceinte climatique en fixant la température à 50°C. Les mesures de référence de la concentration massique des particules en aval de la chambre d'exposition ont démontré qu'un temps de passage de 20 secondes est suffisant pour décomposer les particules à 50°C.

En mode statique, les capteurs ont montré une réponse aux particules de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (3% à 1550 µg.m<sup>-3</sup>) qui est due principalement à la présence d'ammoniac gazeux issu de la décomposition thermique des particules. La sensibilité des capteurs dans la gamme de concentrations comprises entre 265 µg.m<sup>-3</sup> et 1550 µg.m<sup>-3</sup> est de l'ordre de 1,82.10<sup>-3</sup>%.µg<sup>-1</sup>.m<sup>3</sup>. Ces premiers résultats ont démontré le potentiel de la méthode proposée pour développer un capteur spécifique aux particules de nitrate d'ammonium. En revanche, la réponse des capteurs a été impactée par la présence d'acide nitrique gazeux au vu de l'écart constaté entre les concentrations expérimentales (calculée à partir de la sensibilité des capteurs) et théoriques en

ammoniac produit. En outre, l'adsorption d'ammoniac sur les parois de la chambre d'exposition pourrait être responsable de la faible réponse des capteurs aux particules (i.e. réponse moins élevée que celle obtenue à des concentrations équivalentes en ammoniac seul).

En mode dynamique, les capteurs ont également montré une réponse en présence de particules (4% à 335  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) liée au dégagement d'ammoniac. En revanche, la réponse des capteurs a été fortement impactée par la présence de l'acide nitrique notamment suite à des expositions répétées aux particules (diminution de la résistance électrique du capteur). Etant donné que les particules sont rapidement évacuées de la chambre d'exposition, le temps de réponse des capteurs aux deux gaz ( $\text{NH}_3$  et  $\text{HNO}_3$ ) devient un paramètre clé ce qui pourrait expliquer la réponse croissante des capteurs pendant les premières minutes d'exposition succédée par une réponse décroissante.



## Conclusion et perspectives

Depuis plus d'une douzaine d'années maintenant, le laboratoire capteurs du CERI EE de l'IMT Lille Douai répond aux problématiques de la Qualité de l'Air, en développant notamment des solutions sensibles pour les espèces suscitant l'intérêt de la communauté scientifique et ne disposant pas de solution commerciale satisfaisante. C'est dans ce contexte et dans l'optique d'élargir son champ d'application, que le laboratoire m'a proposé ce sujet de thèse sur la détection sélective et la quantification du nitrate d'ammonium particulaire. L'objectif fixé au démarrage de ma thèse était de développer des capteurs électroniques à bas coût et autonomes sur la base de surfaces nanocomposites conductrices pour l'identification et la quantification de cette espèce à des teneurs proches de celles rencontrées dans l'air ambiant (i.e. quelques dizaines de  $\mu\text{g.m}^{-3}$ ). Le principe imaginé dès le départ était de développer des capteurs bi-surfaciques disposant : i/ d'une surface sensible à l'ammoniac et chauffée afin de décomposer thermiquement les particules en ammoniac et acide nitrique gazeux, ii/ d'une seconde surface sensible non chauffée servant à mesurer l'ammoniac gazeux présent dans l'air. L'écart entre les deux concentrations en ammoniac mesurées par les deux surfaces sensibles devrait alors être corrélé à la concentration massique des particules. Ainsi, les capteurs permettraient de mesurer simultanément et sélectivement les particules de nitrate d'ammonium et leur précurseur gazeux ammoniac.

Après avoir démontré l'utilité de ces outils portatifs et la mise en place d'un banc expérimental permettant de réaliser la qualification métrologique des capteurs en présence de particules sous conditions contrôlées, nous résumons dans cette conclusion les principaux points à retenir de ce travail et nous concluons sur la capacité des capteurs à mesurer les particules de nitrate d'ammonium. Enfin, quelques perspectives pour les travaux à venir sont suggérées afin d'améliorer davantage les performances des capteurs.

En premier lieu, nous avons comparé les performances des **principales technologies de capteurs d'ammoniac** qui existent dans la littérature afin de choisir celle qui répond aux mieux à **notre cahier des charges notamment en termes de sensibilité et limite de détection (i.e.  $[\text{NH}_3] \leq 100$  ppb)**. Le choix s'est porté sur **les matériaux nanocomposites à base de la polyaniline (PANI)**. Ces matériaux polymères conducteurs **sont peu onéreux, faciles à synthétiser et leurs propriétés électriques sont aisément modifiables**. Par conséquent, Les surfaces sensibles à l'ammoniac ont été constituées d'un matériau nanocomposite à base de



polyaniline (PANI) dopée à 50% par l'acide camphorsulfonique (CSA) et d'une matrice polymère en polyuréthane (PU) dont les ratios massiques de la PANI dans le mélange sont : 50% (PANI<sub>50%</sub>/PU) et 75% (PANI<sub>75%</sub>/PU). Les mélanges ont été préparés par co-dissolution de la PANI et de la matrice PU dans l'acide dichloroacétique (DCAA). Les matériaux sensibles sous forme de solution ont ensuite été déposés par **drop-coating sur des peignes interdigités en or fixés sur un support céramique (alumine) et séchés pendant 5 jours à 100°C dans un four sous vide pour former un film sensible.**

Ensuite, les capteurs ont été caractérisés **en présence d'ammoniac** à des teneurs inférieures à **100 ppb dans les conditions environnementales standards et dans les conditions de température favorables à la décomposition des particules de nitrate d'ammonium.** Les capteurs ont révélé une réponse positive en présence d'ammoniac (augmentation de la résistance électrique) dans les conditions normales de température et humidité avec **des sensibilités de l'ordre de 0,35%.ppb<sup>-1</sup> et 0,2%.ppb<sup>-1</sup> pour les matériaux PANI<sub>50%</sub>/PU et PANI<sub>75%</sub>/PU respectivement à des concentrations inférieures à 100 ppb (jusqu'à 20 ppb).** Les capteurs ont également montré une bonne répétabilité et reproductibilité de leur réponse à l'ammoniac selon les critères LCSQA pour l'évaluation des capteurs de la qualité de l'air.

Par ailleurs, l'augmentation de la température jusqu'à 50°C s'est traduite par une **diminution de la sensibilité des capteurs à l'ammoniac.** Néanmoins, **les sensibilités obtenues répondent toujours à l'usage ciblé.** Une sensibilité de l'ordre de **0,07%.ppb<sup>-1</sup>** a été obtenue avec les capteurs PANI<sub>50%</sub>/PU à 50°C sur une gamme de **concentrations inférieures à 100 ppb.** Par conséquent, **ces résultats ont permis de démontrer le potentiel des capteurs PANI<sub>50%</sub>/PU à mesurer l'ammoniac gazeux à des faibles teneurs même à une température de 50°C.**

Contrairement à l'effet de la température, les capteurs ont présenté des **sensibilités à l'ammoniac proportionnelles à l'humidité relative** pour des taux compris **entre 30% et 90%.** Les capteurs répondent à l'ammoniac même à des faibles taux d'humidité ce qui est **plutôt favorable à la décomposition thermique des particules de nitrate d'ammonium.** L'évaluation de la sensibilité à l'humidité a permis d'apporter la correction adéquate dans les qualifications au nitrate d'ammonium.

En outre, l'étude d'interférence de l'acide nitrique gazeux, coproduit de la décomposition thermique des particules de nitrate d'ammonium, réalisée avec les capteurs PANI<sub>50%</sub>/PU a révélé une **réponse décroissante (diminution de la résistance électrique) des capteurs à ce**

gaz à 50°C ce qui pourrait réduire leur sensibilité aux particules de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Néanmoins, les capteurs se montrent plus réactifs à l'ammoniac qu'à l'acide nitrique gazeux à 50°C avec une sensibilité 3 fois plus élevée à 200 ppb, ce qui a conforté le potentiel des capteurs à mesurer les particules de nitrate d'ammonium. Suite à ces tests de qualification des capteurs en présence d'ammoniac et d'acide nitrique gazeux, **les capteurs PANI<sub>50%</sub>/PU ont été retenus pour mesurer les particules de nitrate d'ammonium.**

L'étape suivante a été dédiée à **la caractérisation des capteurs en présence des particules de nitrate d'ammonium** selon deux modes de fonctionnement. D'abord **en mode statique** en piégeant les particules dans la chambre d'exposition pendant 30 minutes. Les capteurs ont ensuite été caractérisés **en mode dynamique** (flux continu) en diminuant le temps de résidence théorique des particules à **20 secondes**. Pour l'ensemble des expérimentations, **la température a été fixée à 50°C**. A cette température, le temps de décomposition des particules est estimé à quelques secondes (< 10 s) en tenant compte du diamètre moyen des particules qui est de l'ordre de 0,25  $\mu\text{m}$ .

**En mode statique (temps de résidence = 30 min)**, les capteurs ont montré **une réponse positive aux particules de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (3% à 1550  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )** qui est due principalement à **la présence d'ammoniac gazeux** produit de la thermo-décomposition des particules. En outre, les capteurs ont présenté **une réponse linéaire dans la gamme de concentrations comprises entre 265  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  et 1550  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  avec une sensibilité de l'ordre de  $1,82\cdot 10^{-3}\% \cdot \mu\text{g}^{-1}\cdot\text{m}^3$** . Par conséquent, ces premiers résultats démontrent **la capacité des capteurs PANI<sub>50%</sub>/PU à détecter les particules de nitrate d'ammonium selon le principe proposé**. En revanche, l'écart constaté entre la réponse des capteurs sous particules de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  et sous ammoniac seul à des concentrations équivalentes semble être le signe d'une **interférence d'acide nitrique gazeux**.

**En mode dynamique**, les capteurs ont également montré **une réponse positive en présence de particules (4% à 335  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )** ce qui signifie que la réponse des capteurs est principalement liée à **la présence d'ammoniac issu de la thermo-décomposition des particules**. Néanmoins, **la réponse des capteurs a été fortement impactée par la présence de l'acide nitrique gazeux**. Avec des expositions répétées aux particules, **la résistance électrique des capteurs tend à diminuer sous l'effet de l'acide nitrique gazeux**. La différence entre les temps de réponse des capteurs aux deux gaz ( $\text{NH}_3$  et  $\text{HNO}_3$ ) pourrait expliquer **la réponse positive (i.e. croissante) des capteurs pendant les premières minutes d'exposition succédée par une réponse négative (i.e. décroissante)** sachant que les particules sont rapidement évacuées (idem pour la phase gazeuse).

Les résultats obtenus démontrent la faisabilité de la méthode proposée pour détecter spécifiquement les particules de nitrate d'ammonium. Néanmoins, la présence d'acide nitrique gazeux affecte la mesure. Ainsi, pour les futurs travaux, **des solutions alternatives à court et à moyen terme** pourraient être envisageables afin de répondre à certains verrous identifiés durant mes travaux. Ces perspectives visent **dans un premier lieu à optimiser la thermo-décomposition des particules du  $\text{NH}_4\text{NO}_3$**  afin d'améliorer la sensibilité des capteurs. **La seconde priorité est de réduire l'impact de l'acide nitrique gazeux. Enfin, la dernière étape est de concevoir le premier prototype du capteur.** Ces perspectives sont proposées en se basant principalement sur les propriétés thermodynamiques des particules du  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  et quelques techniques de fonctionnement de capteurs. Etant donné que rien n'a encore été testé sur le sujet, on suppose que ces perspectives pourraient apporter un plus. En outre, ces perspectives tiennent en **compte l'efficacité, la faisabilité, et le coût de réalisation** des solutions proposées.

- **Perspectives à court terme**

La première priorité est **d'optimiser la décomposition des particules** et d'assurer un temps suffisant à la phase gazeuse pour réagir avec les capteurs. Pour cela il faudra **augmenter le temps de résidence des particules (jusqu'à quelques minutes)** sur la surface sensible. Par conséquent, on pourra **diminuer la température de décomposition** [69] assurée par l'enceinte climatique ce qui permettra de réduire son impact sur la sensibilité des capteurs à l'ammoniac émis. Par ailleurs, les tests de caractérisation des capteurs devraient être réalisés à des concentrations inférieures à la concentration correspondant à l'équilibre entre la phase gazeuse et la phase particulaire (ex :  $330 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  à  $50^\circ\text{C}$ ) [104]. A des concentrations supérieures, la concentration en ammoniac émis est constante ce qui se traduit par des réponses similaires des capteurs. La seconde priorité est de **diminuer l'impact de l'acide nitrique gazeux**. Pour cela on pourrait commencer par une imprégnation de **la cellule de décomposition avec une base forte à l'exemple du carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ou hydroxyde de potassium (KOH)**, pour piéger l'acide nitrique gazeux produit. **Ces méthodes de piégeage ont déjà prouvé leur efficacité et elles sont faciles à mettre en œuvre** [83]. L'évacuation de ce gaz **favorise également la décomposition des particules**, car l'équilibre se déplace vers le sens favorisant la production de la phase gazeuse [106].

- **Perspectives à moyen terme**

**La thermo-décomposition des particules du  $\text{NH}_4\text{NO}_3$**  pourrait être ensuite assurée par **des modules à effet Peltier ou des résistances électriques moins encombrantes et moins**

**énergivores**. Ainsi, il est envisageable de réaliser un chauffage local en plaçant les modules sous les surfaces sensibles. En ce qui concerne **la réduction de l'impact de l'acide nitrique gazeux**, on pourrait encore essayer de **recouvrir la surface sensible par un film poreux imprégné** par une solution de rétention d'acide nitrique gazeux. Par conséquent, seules les interactions ammoniac-surfaces sensibles seront possibles.

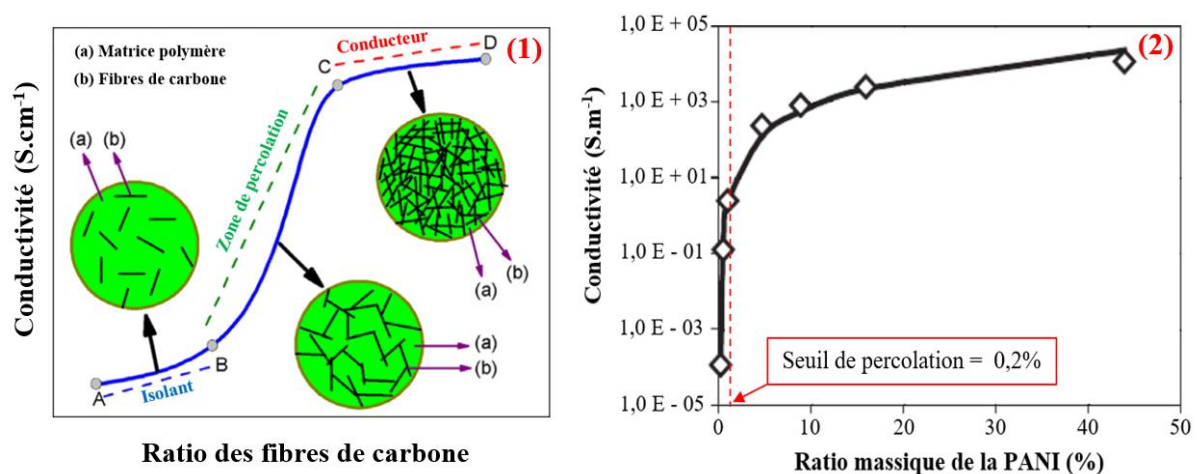
La dernière étape est de réaliser le premier prototype du capteur dans sa version finalisée après optimisation des conditions de décomposition des particules. Pour cela, on propose d'opter pour **un fonctionnement en mode statique**, avec par exemple un temps de résidence de 10 min, a priori suffisant pour décomposer les particules. Il faudra également assurer un **brassage d'air à l'aide de ventilateurs** permettant d'homogénéiser la concentration de la phase gazeuse dans la cellule de décomposition et **limiter les phénomènes d'adsorption**. Pour **réduire l'impact de la température de décomposition des particules**, on pourrait **séparer les cellules de décomposition de particules et de détection d'ammoniac émis**. D'autre part, **les dépôts de surfaces sensibles** pourraient encore être réalisés sur d'autres supports à l'exemple des **supports flexibles en Kapton**. Les capteurs réalisés récemment sur ces supports au laboratoire capteurs de l'IMT Lille Douai ont montré **une très faible dérive de leur résistance initiale sous air zéro**. On pourrait également utiliser un **générateur de courant** au lieu d'un pont de Wheatstone dans la partie électronique pour mesurer la résistance des capteurs. Cette technique permet aussi de **pallier aux problèmes de la dérive de la résistance initiale des capteurs sous air zéro**.



## Annexes

### Annexe 1 : Le phénomène de percolation

La conductivité électrique des matériaux nanocomposites polymères suit un comportement de type percolation qui est attribué à la formation d'un réseau connecté de la phase conductrice à l'intérieur de la matrice polymère isolante (**Figure 4.11.(1)**). Ainsi, le seuil de percolation est défini mathématiquement comme le point d'inflexion de la courbe de conductivité tracée en fonction du ratio de la charge conductrice. Il correspond alors à la quantité minimale de charges conductrices nécessaire pour convertir la matrice isolante en une matrice conductrice. Par conséquent, la détermination du seuil de percolation permet de créer des matériaux électriquement conducteurs avec une conductivité optimisée et une teneur aussi faible que possible de charges conductrices. Le seuil de percolation dépend de plusieurs facteurs notamment la dispersion, l'orientation et l'agglomération de la charge conductrice ainsi que la méthode de mélange et l'énergie de surface des charges et du polymère, etc. [277]. Par ailleurs, une charge excessive du composé conducteur peut conduire à une augmentation de l'aggrégation et de l'agglomération de celui-ci ce qui peut altérer les propriétés mécaniques du composite obtenu.

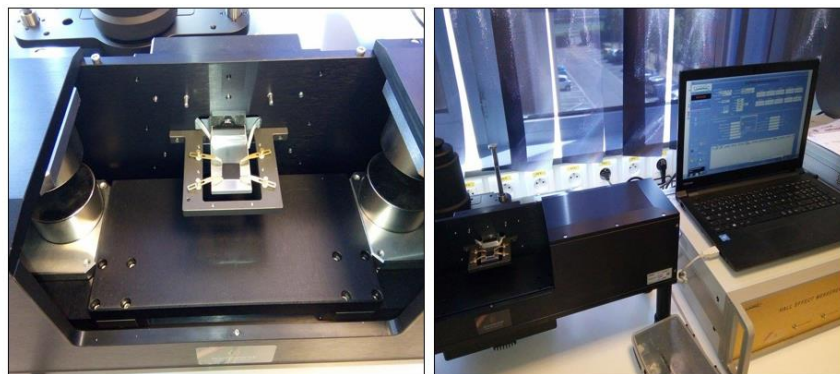


**Figure 4.11 : (1)- Théorie de la percolation électrique dans les composites polymères/charges conductrices [277]; (2)- Conductivité du matériau PANI/PU en fonction du ratio massique de la PANI [240]**

Les matériaux composites PANI/PU présentent généralement un très faible seuil de percolation. D'après Hoang et al. [240], le seuil de percolation de la PANI dopée à 50% avec l'acide CSA dans la matrice PU est uniquement 0,2% et la valeur maximale de la conductivité est de l'ordre de  $10^4 \text{ S.m}^{-1}$  (**Figure 4.11.(2)**).

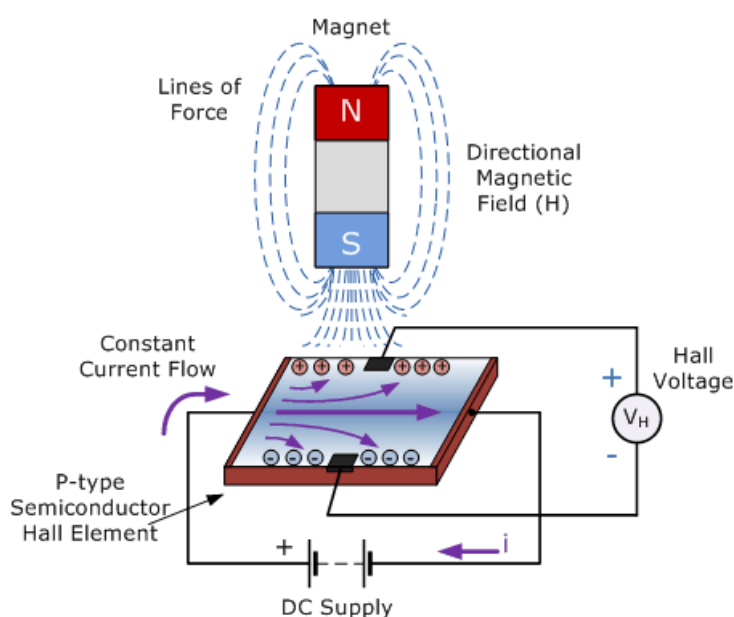
## Annexe 2 : Mesure de conductivité par la méthode de Van der Pauw

La mesure de la conductivité a été faite à l'aide d'un appareil de mesure à effet Hall dans la configuration de Van der Pauw (Ecopia HMS-5300, avec son module chaud AHT55T5) entre une température ambiante et 340 K (**Figure 4.12**). L'ensemble du système est piloté par un logiciel capable d'afficher et d'exporter plusieurs grandeurs intrinsèques comme la densité de porteurs de charge, la résistance de feuille, la conductivité électrique et la mobilité, etc.



**Figure 4.12 : Banc de mesure de conductivité à effet Hall**

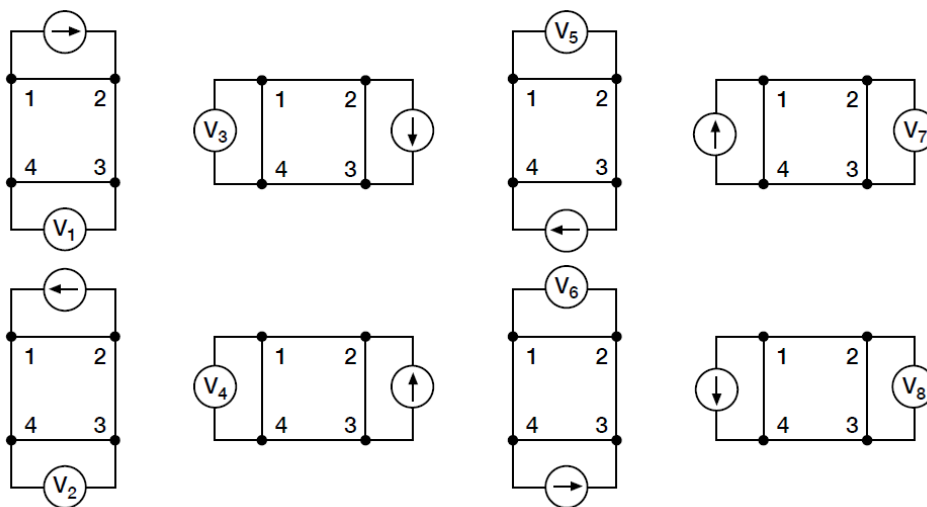
L'effet Hall peut avoir lieu lorsqu'un conducteur porteur de courant ou un semi-conducteur est introduit dans un champ magnétique perpendiculaire, une tension peut être mesurée à angle droit par rapport au trajet du courant (**Figure 4.13**). Cet effet de l'obtention d'une tension mesurable est connu sous le nom d'effet Hall.



**Figure 4.13 : Principe de l'effet Hall**



Par ailleurs, la méthode Van der Pauw consiste à appliquer un courant et mesurer la tension à l'aide de quatre contacts sur la circonférence d'un échantillon plat, de forme arbitraire et d'une épaisseur uniforme. Cette méthode est particulièrement utile pour mesurer de très petits échantillons en raison du faible espacement géométrique entre les contacts. En utilisant cette méthode, la résistivité peut être dérivée d'un total de huit mesures qui sont effectuées autour de la périphérie de l'échantillon avec les configurations illustrées par la **Figure 4.14**. Pour toutes ces configurations, deux contacts servent à injecter un courant continu, alors que les deux autres mesurent la tension créée.



**Figure 4.14 : Configurations conventionnelles pour la mesure de la résistivité par la méthode de Van der Pauw**

Une fois toutes les mesures de tension effectuées, deux valeurs de la résistivité,  $\rho_A$  et  $\rho_B$ , sont calculées comme suit:

$$\rho_A = \frac{\pi}{\ln 2} f_A t_s \frac{(V_1 - V_2 + V_3 - V_4)}{4 I} \quad \text{éq 4-1}$$

$$\rho_B = \frac{\pi}{\ln 2} f_B t_s \frac{(V_5 - V_6 + V_7 - V_8)}{4 I} \quad \text{éq 4-2}$$

Avec:

$\rho_A$  et  $\rho_B$  : les résistivités volumiques en ohm-cm ;

$t_s$  : l'épaisseur de l'échantillon en cm ;

$V_1, V_2, \dots, V_8$  : les tensions mesurées par le voltmètre ;

$I$  : le courant traversant l'échantillon en Ampère ;

$f_A$  et  $f_B$  : facteurs géométriques basés sur la symétrie de l'échantillon ( $f_A = f_B$  lorsque la symétrie de l'échantillon est parfaite).

Les facteurs  $f_A$  et  $f_B$  sont liés aux deux rapports de résistance  $Q_A$  et  $Q_B$ . Ces deux derniers sont exprimés par l'éq 4-3 :

$$Q_A = \frac{V_1 - V_2}{V_3 - V_4} \quad Q_B = \frac{V_5 - V_6}{V_7 - V_8} \quad \text{éq 4-3}$$

$f_A$  et  $f_B$  ( $f_i$ ) sont ensuite déterminés en résolvant l'éq 4-4 :

$$\frac{Q_i - 1}{Q_i + 1} = \frac{f_i}{0,693} \operatorname{arc} \cosh\left(\frac{e^{\frac{0,693}{f_i}}}{2}\right) \quad \text{éq 4-4}$$

La détermination des valeurs de  $f_A$  et  $f_B$  permet de calculer les valeurs de  $\rho_A$  et  $\rho_B$  à partir des équations éq 4-1 et éq 4-2. La moyenne de ces deux résistivités correspondra à la résistivité globale ( $\rho$ ) de l'échantillon (éq 4-5).

$$\rho = \frac{\rho_A + \rho_B}{2} \quad \text{éq 4-5}$$

### **Annexe 3 : Effet de la température sur la résistivité des métaux “comportement métallique”**

La résistance de tous les métaux purs augmente linéairement avec l'augmentation de la température sur une plage de température limitée. Lorsque la température augmente, les vibrations des ions métalliques dans le réseau augmentent également. Ainsi, les atomes commencent à vibrer avec une amplitude plus élevée. Cette énergie vibratoire échangée entre les atomes est connue sous le nom de phonon. Les vibrations provoquent à leur tour de fréquentes collisions entre les électrons libres et les autres électrons. Chaque collision absorbe une partie de l'énergie des électrons libres et les empêche de se déplacer. Par conséquent, les mouvements des électrons délocalisés sont restreints. Cela signifie que la résistivité du métal augmente et que le flux de courant dans le métal diminue.

La variation de la résistivité  $\rho$  d'un métal en fonction de la température peut être exprimée par l'éq 4-6 :

$$\rho = \rho_0[1 + \alpha_t(T - T_0)] \quad \text{éq 4-6}$$

Où  $\rho$  et  $\rho_0$  sont respectivement la résistivité aux températures  $T$  et  $T_0$  et  $\alpha_t$  est le coefficient thermique de la résistivité. Pour les conducteurs métalliques, la valeur de  $\alpha_t$  est positive, montrant que leur résistivité augmente avec l'augmentation de la température.

## Annexe 4 : Notions fondamentales sur la résistance et la résistivité

La propriété d'un conducteur de s'opposer à un flux de courant qui lui traverse s'appelle la résistance. Elle est notée **R** et dépend de deux facteurs : elle est directement proportionnelle à la longueur (*l*) du conducteur et inversement proportionnelle à l'aire de sa section transversale (**Figure 4.15**). Ainsi, la résistance d'un conducteur est exprimée par l'éq 4-7 :

$$R = \rho \times \frac{l}{S} \quad \text{éq 4-7}$$

Avec :

R : la résistance en ohm ;

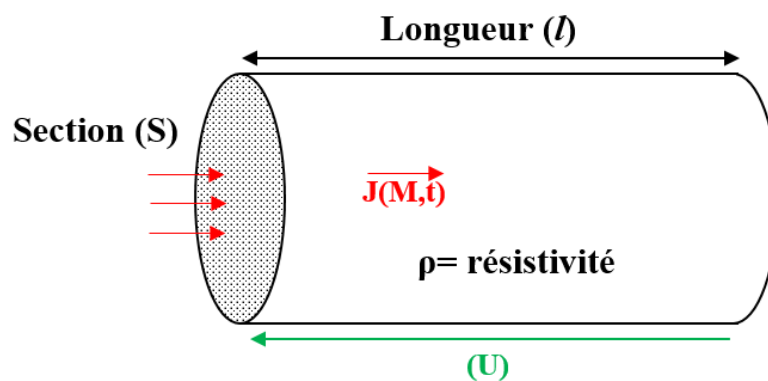
$\rho$  : la résistivité ou la résistance spécifique du conducteur en ohm-mètre. Elle correspond à la résistance d'un fil de longueur unité (1 m) et de section unité (1 m<sup>2</sup>) ;

*l* : longueur en m ;

S : l'aire de la section transversale en m<sup>2</sup>

La résistance électrique du conducteur peut également être exprimée par l'inverse de sa conductance (**G**) exprimée en siemens (éq 4-8).

$$R = \frac{1}{G} \quad \text{éq 4-8}$$

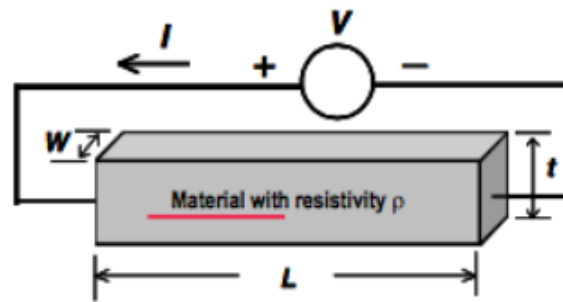


**Figure 4.15 : Résistance électrique dans un fil conducteur de section circulaire**

La résistance électrique d'un conducteur peut être calculée par la loi d'ohm en connaissant la tension (*U*) entre les bornes du conducteur et l'intensité du courant (*I*) qui lui traverse (éq 4-9).

$$R = \frac{U}{I} \quad \text{éq 4-9}$$

Pour les systèmes bidimensionnels comme dans le cas des films minces, nous parlons de résistance de feuille. Cela revient à admettre que le courant passe au long du plan du film et non perpendiculaire à celui-ci (**Figure 4.16**).



**Figure 4.16 : Résistance électrique des films minces (résistance de feuille)**

L'éq 4-7 peut donc être remplacée par l'éq 4-10 :

$$R = \rho \times \frac{L}{Wt} = R_s \times \frac{L}{W} \quad \text{éq 4-10}$$

Où  $R_s$ ,  $t$ , et  $W$  sont respectivement la résistance de feuille, l'épaisseur du film et sa largeur. Par conséquent, la résistance du film dépend de sa géométrie et son épaisseur. Si  $W=L$ , la résistance du film ( $R$ ) sera égale à sa résistance de feuille ( $R_s$ ).

## Annexe 5 : Spécifications de précision de tension continue, de résistance et de température des modules Agilent 34970A/34972A

± (% de la lecture + % de la plage) <sup>[1]</sup>

Inclut l'erreur de mesure, de commutation et de conversion du capteur

Fonction	Plage <sup>[3]</sup>	Courant de test ou chute de tension	24 Heures <sup>[2]</sup> 23 °C ± 1 °C	90 jours 23 °C ± 5 °C	1 an 23 °C ± 5 °C	Coefficient de température /°C 0 °C - 18 °C 28 °C - 55 °C
<b>Tension en courant continu</b>	100,0000 mV		0.0030 + 0.0035	0.0040 + 0.0040	0.0050 + 0.0040	0.0005 + 0.0005
	1,000000 V		0.0020 + 0.0006	0.0030 + 0.0007	0.0040 + 0.0007	0.0005 + 0.0001
	10,00000 V		0.0015 + 0.0004	0.0020 + 0.0005	0.0035 + 0.0005	0.0005 + 0.0001
	100,0000 V		0.0020 + 0.0006	0.0035 + 0.0006	0.0045 + 0.0006	0.0005 + 0.0001
	300,000 V		0.0020 + 0.0020	0.0035 + 0.0030	0.0045 + 0.0030	0.0005 + 0.0003
<b>Résistance<sup>[4]</sup></b>	100,0000 Ω	Source de courant de 1 mA	0.0030 + 0.0035	0.008 + 0.004	0.010 + 0.004	0.0006 + 0.0005
	1,000000 kΩ	1 mA	0.0020 + 0.0006	0.008 + 0.001	0.010 + 0.001	0.0006 + 0.0001
	10,00000 kΩ	100 µA	0.0020 + 0.0005	0.008 + 0.001	0.010 + 0.001	0.0006 + 0.0001
	100,0000 kΩ	10 µA	0.0020 + 0.0005	0.008 + 0.001	0.010 + 0.001	0.0006 + 0.0001
	1,000000 MΩ	5 µA	0.002 + 0.001	0.008 + 0.001	0.010 + 0.001	0.0010 + 0.0002
	10,00000 MΩ	500 nA	0.015 + 0.001	0.020 + 0.001	0.040 + 0.001	0.0030 + 0.0004
	100,0000 MΩ	500nA    10 MΩ	0.300 + 0.010	0.800 + 0.010	0.800 + 0.010	0.1500 + 0.0002
<b>Courant CC</b> <i>34901A seulement</i>	10,00000 mA	<Chute de tension de 0,1 V	0.005 + 0.010	0.030 + 0.020	0.050 + 0.020	0.002 + 0.0020
	100,0000 mA	< 0,6 V	0.010 + 0.004	0.030 + 0.005	0.050 + 0.005	0.002 + 0.0005
	1,000000 A	< 2 V	0.050 + 0.006	0.080 + 0.010	0.100 + 0.010	0.005 + 0.0010
Température	Type	Précision sur 1 an sur la meilleure plage <sup>[5]</sup>		Précision sur plage étendue <sup>[5]</sup>		Coefficient de température /°C
<b>Thermocouple<sup>[6]</sup></b>	B	1 100°C à 1 820°C	1,2°C	400°C à 1 100°C	1,8°C	0,03°C
	E	-150°C à 1 000°C	1,0°C	-200°C à -150°C	1,5°C	0,03°C
	J	<b>-150°C à 1 200°C</b>	<b>1,0°C</b>	<b>-210°C à -150°C</b>	<b>1,2°C</b>	<b>0,03°C</b>
	K	-100°C à 1 200°C	1,0°C	-200°C à -100°C	1,5°C	0,03°C
	N	-100°C à 1 300°C	1,0°C	-200°C à -100°C	1,5°C	0,03°C
	R	300°C à 1 760°C	1,2°C	-50°C à 300°C	1,8°C	0,03°C
	S	400°C à 1 760°C	1,2°C	-50°C à 400°C	1,8°C	0,03°C
T	-100°C à 400°C	1,0°C	-200°C à -100°C	1,5°C	0,03°C	
<b>RTD</b>	R <sub>0</sub> = 49Ω à 2,1 kΩ	-200°C à 600°C	0.06°C			0,003°C
<b>Thermistance</b>	2,2 k, 5 k, 10 k	-80°C à 150°C	0.08°C			0,002°C

[1] Les spécifications s'appliquent pour un préchauffage d'une heure, une résolution de 6½ chiffres et pour le filtre CA lent.

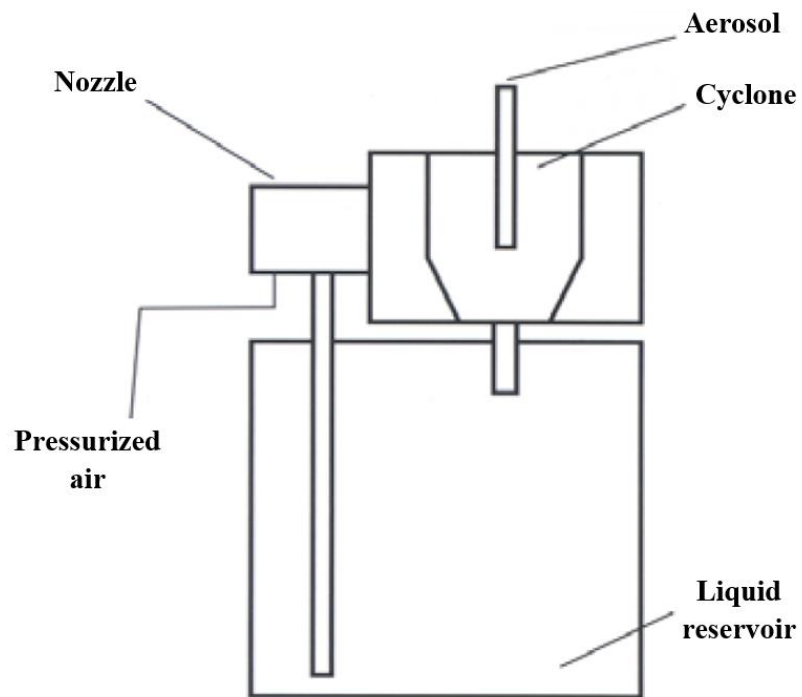
[2] Par rapport aux normes d'étalonnage.

[3] 20% de la plage sur toutes les plages sauf 300 VCC et 1 ACC.

[4] Les spécifications s'appliquent pour une fonction de mesure de résistance en 4 fils ou 2 fils avec le réglage d'échelle pour supprimer le décalage. Sans réglage d'échelle, ajoutez une erreur supplémentaire de 4Ω pour la fonction de mesure de résistance en 2 fils.

[5] Précision sur 1 an. Pour la précision de mesure totale, ajoutez l'erreur de la sonde de température.

[6] Les spécifications des mesures de thermocouples ne sont pas garanties lorsque le module 34907A est installé.

**Annexe 6 : Générateur de particules par voie humide ‘AGK 2000 (PALAS®)’****Figure 4.17 : Schéma du générateur de particules AGK 2000 (PALAS®)**

## Glossaire

### A

**AASQA:** Association Agréée de Surveillance de la Qualité de l'Air

**ACSM:** Aerosol Composition Speciation Monitor

**AMS:** Aerosol Mass Spectrometer

**APS:** Persulfate d'ammonium

### C

**CERI EE:** Centre d'Enseignement, de Recherche et d'Innovation Energie Environnement

**COV:** Composés organiques volatils

**CSA:** Acide 10-camphorsulfonique

### D

**DBSA:** Dodécylbenzène sulfonique

**DCAA:** Acide dichloroacétique

**DMSO:** Diméthylsulfoxyde

### H

**HOMO:** Highest Occupied Molecular Orbital

### I

**IMT:** Institut Mines-Télécom

**INRS:** Institut National de Recherche et de Sécurité

### L

**LCSQA:** Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

**LUMO:** Lowest Unoccupied Molecular Orbital

### M

**MEB:** Microscope Electronique à balayage

**MWCNT:** Nanotubes de carbone multi-parois

### N

**NMP:** N-méthylpyrrolidone

**NTC:** Nanotubes de carbone

### P

**PA6:** Polyamide

**PANI:** Polyaniline

**PANI-EB:** Polyaniline émeraldine base

**PBuA:** Poly(butyl acrylate)



**PCI:** Polymères conducteurs intrinsèques

**PEDOT: PSS:** Poly(3,4-éthylène-dioxythiophène)-poly(styrènesulfonate)

**PET:** Polyéthylène-téréphtalate

**PMMA:** Polyméthacrylate de méthyle

**ppb:** Partie par milliard (billion en anglais)

**ppm:** Partie par million

**PPy:** Polypyrrole

**PS:** Polystyrène

**PSBS:** Poly(styrène-butadiène-styrène)

**PU:** Polyuréthane

**PVC:** Polychlorure de vinyle

**PVDF:** Polyfluorure de vinylidène

## S

**SAN:** Styrène-acrylonitrile

## T

**TEOM:** Tapered element oscillating microbalance

## Valorisation scientifique

### Publication en journal

- **M. L. Boukhenane**, N. Redon, J.-L. Wojkiewicz, C. Duc, and P. Coddeville, “Novel and Cost-efficient Sensors for the Concentration Measurement of Ammonia and Ammonium Nitrate Particles,” *Sensors & Transducers Journal*, vol. 237, no. 9, pp. 80–87, 2019.

### Publication en conférence

- **M.L. Boukhenane**, N. Redon, J.-L. Wojkiewicz, P. Coddeville, “Polyaniline nanocomposites based sensor for simultaneous and selective measurement of ammonium nitrate aerosol and ammonia gas,” in *Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Conference on Sensors Engineering and Electronics Instrumentation Advances (SEIA' 2019)*, Canary Islands, Spain, 25-27 September 2019, pp. 250–254

### Publication en journal (soumis)

- “The effect of gaseous nitric acid on the measurement of ammonium nitrate particles using polyaniline based sensors”

## Références

- [1] S. K. Satheesh and K. Krishna Moorthy, “Radiative effects of natural aerosols: A review,” *Atmospheric Environment*, vol. 39, no. 11, pp. 2089–2110, Apr. 2005, doi: 10.1016/j.atmosenv.2004.12.029.
- [2] M. Wang and J. E. Penner, “Aerosol indirect forcing in a global model with particle nucleation,” *Atmos. Chem. Phys.*, p. 22, 2009.
- [3] Z. Ren-Jian, H. Kin-Fai, and S. Zhen-Xing, “The Role of Aerosol in Climate Change, the Environment, and Human Health,” *Atmospheric and Oceanic Science Letters*, vol. 5, no. 2, pp. 156–161, Jan. 2012, doi: 10.1080/16742834.2012.11446983.
- [4] G. Polichetti, S. Cocco, A. Spinali, V. Trimarco, and A. Nunziata, “Effects of particulate matter (PM10, PM2.5 and PM1) on the cardiovascular system,” *Toxicology*, vol. 261, no. 1, pp. 1–8, Jun. 2009, doi: 10.1016/j.tox.2009.04.035.
- [5] X. Tie, D. Wu, and G. Brasseur, “Lung cancer mortality and exposure to atmospheric aerosol particles in Guangzhou, China,” *Atmospheric Environment*, vol. 43, no. 14, pp. 2375–2377, May 2009, doi: 10.1016/j.atmosenv.2009.01.036.
- [6] Health Effects Institute, “State of Global Air 2018,” Health Effects Institute Boston, MA, 2018. [Online]. Available: [stateofglobalair.org/sites/default/files/soga-2018-report.pdf](http://stateofglobalair.org/sites/default/files/soga-2018-report.pdf).
- [7] K. Y. Kondratyev, L. S. Ivlev, V. F. Krapivin, and C. A. Varostos, *Atmospheric Aerosol Properties: Formation, Processes and Impacts*. Springer Science & Business Media, 2006.
- [8] C. Tomasi, S. Fuzzi, and A. Kokhanovsky, *Atmospheric Aerosols: Life Cycles and Effects on Air Quality and Climate*. John Wiley & Sons, 2017.
- [9] Commissariat général au développement durable, “Bilan de la qualité de l’air en France en 2016,” Oct. 2017. [Online]. Available: [statistiques.developpement-durable.gouv.fr/sites/default/files/2018-10/Datalab-26-bilan-de-la-qualite-de-l-air-en-france-en-2016-oct2017.pdf](http://statistiques.developpement-durable.gouv.fr/sites/default/files/2018-10/Datalab-26-bilan-de-la-qualite-de-l-air-en-france-en-2016-oct2017.pdf).
- [10] O. Favez and T. Amodéo, “Episode de pollution particulaire de janvier 2017 (24 janvier 2017) | LCSQA,” 2017. <https://www.lcsqa.org/fr/rapport/2017/ineris/episode-pollution-particulaire-janvier-2017-elements-comprehension-partir-mesure> (accessed Sep. 24, 2020).
- [11] O. Favez and V. Riffault, “Episode de pollution de mi-février 2018 : Eléments de compréhension à partir de mesures automatiques lors des premiers jours de l’épisode (21 au 23 février 2018) | LCSQA,” 2018. <https://www.lcsqa.org/fr/rapport/2018/ineris-imt-lille-douai/episode-pollution-mi-fevrier-2018-elements-comprehension-partir-> (accessed Mar. 26, 2019).
- [12] N. Jiang *et al.*, “Characteristics of mass concentration, chemical composition, source apportionment of PM2.5 and PM10 and health risk assessment in the emerging megacity in China,” *Atmospheric Pollution Research*, vol. 9, no. 2, pp. 309–321, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.apr.2017.07.005.
- [13] X. Querol *et al.*, “Spatial and temporal variations in airborne particulate matter (PM10 and PM2.5) across Spain 1999–2005,” *Atmospheric Environment*, vol. 42, no. 17, pp. 3964–3979, Jun. 2008, doi: 10.1016/j.atmosenv.2006.10.071.
- [14] L. He *et al.*, “Fine particles at a background site in Central France: Chemical compositions, seasonal variations and pollution events,” *Science of The Total Environment*, vol. 612, pp. 1159–1170, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.08.273.
- [15] Y. Sun *et al.*, “Characterization of summer organic and inorganic aerosols in Beijing, China with an Aerosol Chemical Speciation Monitor,” *Atmospheric Environment*, vol. 51, pp. 250–259, May 2012, doi: 10.1016/j.atmosenv.2012.01.013.

- [16] R. K. Pathak, W. S. Wu, and T. Wang, “Summertime PM<sub>2.5</sub> ionic species in four major cities of China: nitrate formation in an ammonia-deficient atmosphere,” *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 5, pp. 1711–1720, 2009.
- [17] “2020-nh3,” *Citepa*, Jun. 05, 2020. <https://www.citepa.org/fr/2020-nh3/> (accessed Jan. 06, 2021).
- [18] Otjes, R.P. *et al.*, “Summer ammonia measurements in a densely populated Mediterranean city,” Jan. 2012, Accessed: Sep. 25, 2020. [Online]. Available: <http://resolver.tudelft.nl/uuid:ab90a1b0-824c-42a7-a786-887b43cecabb>.
- [19] X. Su *et al.*, “Effect of hydrolysis of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on nitrate and ammonium formation in Beijing China: WRF-Chem model simulation,” *Science of The Total Environment*, vol. 579, pp. 221–229, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.11.125.
- [20] “2019-NO<sub>x</sub>,” *Citepa*, Jun. 08, 2018. <https://www.citepa.org/fr/2019-nox/> (accessed Apr. 04, 2020).
- [21] A. W. Stelson, S. K. Friedlander, and J. H. Seinfeld, “A note on the equilibrium relationship between ammonia and nitric acid and particulate ammonium nitrate,” *Atmospheric Environment (1967)*, vol. 13, no. 3, pp. 369–371, Jan. 1979, doi: 10.1016/0004-6981(79)90293-2.
- [22] D. Hu, J. Chen, X. Ye, L. Li, and X. Yang, “Hygroscopicity and evaporation of ammonium chloride and ammonium nitrate: Relative humidity and size effects on the growth factor,” *Atmospheric Environment*, vol. 45, no. 14, pp. 2349–2355, May 2011, doi: 10.1016/j.atmosenv.2011.02.024.
- [23] S. Sousan *et al.*, “Inter-comparison of low-cost sensors for measuring the mass concentration of occupational aerosols,” *Aerosol Science and Technology*, vol. 50, no. 5, pp. 462–473, May 2016, doi: 10.1080/02786826.2016.1162901.
- [24] T. Zheng *et al.*, “Field evaluation of low-cost particulate matter sensors in high- and low-concentration environments,” *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 11, pp. 4823–4846, Aug. 2018, doi: 10.5194/amt-11-4823-2018.
- [25] D. Kwak, Y. Lei, and R. Maric, “Ammonia gas sensors: A comprehensive review,” *Talanta*, vol. 204, pp. 713–730, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.talanta.2019.06.034.
- [26] Z. A. Boeva and V. G. Sergeev, “Polyaniline: Synthesis, properties, and application,” *Polym. Sci. Ser. C*, vol. 56, no. 1, pp. 144–153, Sep. 2014, doi: 10.1134/S1811238214010032.
- [27] S. Abdulla, T. L. Mathew, and B. Pullithadathil, “Highly sensitive, room temperature gas sensor based on polyaniline-multiwalled carbon nanotubes (PANI/MWCNTs) nanocomposite for trace-level ammonia detection,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 221, pp. 1523–1534, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.snb.2015.08.002.
- [28] H. Tai, Y. Jiang, G. Xie, J. Yu, and X. Chen, “Fabrication and gas sensitivity of polyaniline–titanium dioxide nanocomposite thin film,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 125, no. 2, pp. 644–650, Aug. 2007, doi: 10.1016/j.snb.2007.03.013.
- [29] J. L. Wojkiewicz *et al.*, “Nanostructured polyaniline-based composites for ppb range ammonia sensing,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 160, no. 1, pp. 1394–1403, Dec. 2011, doi: 10.1016/j.snb.2011.09.084.
- [30] O. Boucher, *Aérosols atmosphériques: Propriétés et impacts climatiques*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [31] C. Papastefanou, “Residence time of tropospheric aerosols in association with radioactive nuclides,” *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 64, no. 1, pp. 93–100, Jan. 2006, doi: 10.1016/j.apradiso.2005.07.006.
- [32] M. Yamashita and S. Yamanaka, “Dust Resulting from Tire Wear and the Risk of Health Hazards,” *Journal of Environmental Protection*, vol. 04, pp. 509–515, Jan. 2013, doi: 10.4236/jep.2013.46059.
- [33] C. N. Hewitt and A. V. Jackson, *Atmospheric Science for Environmental Scientists*. John Wiley & Sons, 2009.

- [34] R. Delmas, G. Mégie, and V.-H. Peuch, *Physique et chimie de l'atmosphère*, Belin. 2005.
- [35] S. Menon, J. Hansen, L. Nazarenko, and Y. Luo, "Climate Effects of Black Carbon Aerosols in China and India," *Science*, vol. 297, no. 5590, pp. 2250–2253, Sep. 2002, doi: 10.1126/science.1075159.
- [36] R. P. Hosker and S. E. Lindberg, "Review: Atmospheric deposition and plant assimilation of gases and particles," *Atmospheric Environment (1967)*, vol. 16, no. 5, pp. 889–910, Jan. 1982, doi: 10.1016/0004-6981(82)90175-5.
- [37] G. Nalbone, "Pollution par les particules atmosphériques fines et ultrafines et risque cardiovasculaire," *Médecine & Longévité*, vol. 2, no. 1, pp. 22–39, Mar. 2010, doi: 10.1016/j.mlong.2009.10.006.
- [38] A. M. Knaapen, P. J. A. Borm, C. Albrecht, and R. P. F. Schins, "Inhaled particles and lung cancer. Part A: Mechanisms," *International Journal of Cancer*, vol. 109, no. 6, pp. 799–809, 2004, doi: 10.1002/ijc.11708.
- [39] M. Zhou, Y. Liu, L. Wang, X. Kuang, X. Xu, and H. Kan, "Particulate air pollution and mortality in a cohort of Chinese men," *Environmental Pollution*, vol. 186, pp. 1–6, Mar. 2014, doi: 10.1016/j.envpol.2013.11.010.
- [40] J.-P. Putaud *et al.*, "A European aerosol phenomenology—2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe," *Atmospheric Environment*, vol. 38, no. 16, pp. 2579–2595, May 2004, doi: 10.1016/j.atmosenv.2004.01.041.
- [41] V. Ariola *et al.*, "Elemental characterization of PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>1</sub> in the town of Genoa (Italy)," *Chemosphere*, vol. 62, no. 2, pp. 226–232, Jan. 2006, doi: 10.1016/j.chemosphere.2005.05.004.
- [42] D. Lv, Y. Chen, T. Zhu, T. Li, F. Shen, and X. Li, "The pollution characteristics of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> during summer and winter in Beijing, Suning and Islamabad," *Atmospheric Pollution Research*, vol. 10, no. 4, pp. 1159–1164, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.apr.2019.01.021.
- [43] Y. Wang *et al.*, "In situ measurement of atmospheric particles mass concentration in Anshan," *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.*, vol. 69, p. 012026, Jun. 2017, doi: 10.1088/1755-1315/69/1/012026.
- [44] P. A. Kassomenos *et al.*, "Study of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> levels in three European cities: Analysis of intra and inter urban variations," *Atmospheric Environment*, vol. 87, pp. 153–163, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.atmosenv.2014.01.004.
- [45] D. Salameh *et al.*, "PM<sub>2.5</sub> chemical composition in five European Mediterranean cities: A 1-year study," *Atmospheric Research*, vol. 155, pp. 102–117, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.atmosres.2014.12.001.
- [46] S. K. Sharma and T. K. Mandal, "Chemical composition of fine mode particulate matter (PM<sub>2.5</sub>) in an urban area of Delhi, India and its source apportionment," *Urban Climate*, vol. 21, pp. 106–122, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.uclim.2017.05.009.
- [47] J. Tao *et al.*, "Chemical composition of PM<sub>2.5</sub> in an urban environment in Chengdu, China: Importance of springtime dust storms and biomass burning," *Atmospheric Research*, vol. 122, pp. 270–283, Mar. 2013, doi: 10.1016/j.atmosres.2012.11.004.
- [48] H. Wang *et al.*, "PM<sub>2.5</sub> Chemical Compositions and Aerosol Optical Properties in Beijing during the Late Fall," *Atmosphere*, vol. 6, no. 2, pp. 164–182, Jan. 2015, doi: 10.3390/atmos6020164.
- [49] X. Wu, T. V. Vu, Z. Shi, R. M. Harrison, D. Liu, and K. Cen, "Characterization and source apportionment of carbonaceous PM<sub>2.5</sub> particles in China - A review," *Atmospheric Environment*, vol. 189, pp. 187–212, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.atmosenv.2018.06.025.
- [50] A. I. Calvo *et al.*, "Chemical composition of urban aerosols in Toulouse, France during CAPITOUL experiment," *Meteorology and Atmospheric Physics*, vol. 102, no. 3–4, pp. 307–323, 2008, doi: 10.1007/s00703-008-0319-2.

- [51] N. M. Donahue, A. L. Robinson, and S. N. Pandis, "Atmospheric organic particulate matter: From smoke to secondary organic aerosol," *Atmospheric Environment*, vol. 43, no. 1, pp. 94–106, Jan. 2009, doi: 10.1016/j.atmosenv.2008.09.055.
- [52] Y. Sun *et al.*, "The impact of relative humidity on aerosol composition and evolution processes during wintertime in Beijing, China," *Atmospheric Environment*, vol. 77, pp. 927–934, Oct. 2013, doi: 10.1016/j.atmosenv.2013.06.019.
- [53] M. Schaap, M. Van Loon, H. M. Ten Brink, F. J. Dentener, and P. J. H. Builtjes, "Secondary inorganic aerosol simulations for Europe with special attention to nitrate," *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 4, no. 3, pp. 857–874, Jun. 2004.
- [54] V. P. Aneja, D. R. Nelson, P. A. Roelle, J. T. Walker, and W. Battye, "Agricultural ammonia emissions and ammonium concentrations associated with aerosols and precipitation in the southeast United States," *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 108, no. D4, 2003, doi: 10.1029/2002JD002271.
- [55] A. Ianniello, F. Spataro, G. Esposito, I. Allegrini, M. Hu, and T. Zhu, "Chemical characteristics of inorganic ammonium salts in PM<sub>2.5</sub> in the atmosphere of Beijing (China)," *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 11, no. 21, pp. 10803–10822, Nov. 2011, doi: <https://doi.org/10.5194/acp-11-10803-2011>.
- [56] X. Tang, X. Zhang, Z. Ci, J. Guo, and J. Wang, "Speciation of the major inorganic salts in atmospheric aerosols of Beijing, China: Measurements and comparison with model," *Atmospheric Environment*, vol. 133, pp. 123–134, May 2016, doi: 10.1016/j.atmosenv.2016.03.013.
- [57] Y. Tao *et al.*, "Insights into different nitrate formation mechanisms from seasonal variations of secondary inorganic aerosols in Shanghai," *Atmospheric Environment*, vol. 145, pp. 1–9, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.atmosenv.2016.09.012.
- [58] W. E. Luttrell, "Ammonium nitrate," *Journal of Chemical Health and Safety*, vol. 20, no. 4, pp. 38–39, Jul. 2013, doi: 10.1016/j.jchas.2013.06.005.
- [59] S. Chaturvedi and P. Dave, "Review on Thermal Decomposition of Ammonium Nitrate," *Journal of Energetic Materials*, vol. 31, Jan. 2013, doi: 10.1080/07370652.2011.573523.
- [60] K. D. Shah and A. G. Roberts, "Properties of ammonium nitrate," *GSA Journals.org*, Jan. 01, 1985. <https://gsajournals.org/articles/000/000/000000994-properties-of-ammonium-nitrate.php> (accessed Feb. 13, 2020).
- [61] S. B. Hendricks, E. Posnjak, and F. C. Kracek, "MOLECULAR ROTATION IN THE SOLID STATE. THE VARIATION OF THE CRYSTAL STRUCTURE OF AMMONIUM NITRATE WITH TEMPERATURE," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 54, no. 7, pp. 2766–2786, Jul. 1932, doi: 10.1021/ja01346a020.
- [62] J. B. Sullivan and G. R. Krieger, *Clinical Environmental Health and Toxic Exposures*. Lippincott Williams & Wilkins, 2001.
- [63] null Oommen and null Jain, "Ammonium nitrate: a promising rocket propellant oxidizer," *J. Hazard. Mater.*, vol. 67, no. 3, pp. 253–281, Jun. 1999, doi: 10.1016/s0304-3894(99)00039-4.
- [64] E. Renner and R. Wolke, "Modelling the formation and atmospheric transport of secondary inorganic aerosols with special attention to regions with high ammonia emissions," *Atmospheric Environment*, vol. 44, no. 15, pp. 1904–1912, May 2010, doi: 10.1016/j.atmosenv.2010.02.018.
- [65] R. K. Pathak, X. Yao, and C. K. Chan, "Sampling Artifacts of Acidity and Ionic Species in PM<sub>2.5</sub>," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, no. 1, pp. 254–259, Jan. 2004, doi: 10.1021/es0342244.
- [66] J. H. Seinfeld and S. N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons, 2016.
- [67] C. B. Richardson and R. L. Hightower, "Evaporation of ammonium nitrate particles," *Atmospheric Environment (1967)*, vol. 21, no. 4, pp. 971–975, Jan. 1987, doi: 10.1016/0004-6981(87)90092-8.

- [68] M. H. Bergin, J. A. Ogren, S. E. Schwartz, and L. M. McInnes, “Evaporation of Ammonium Nitrate Aerosol in a Heated Nephelometer: Implications for Field Measurements,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 10, pp. 2878–2883, Oct. 1997, doi: 10.1021/es970089h.
- [69] K. G. Dassios and S. N. Pandis, “The mass accommodation coefficient of ammonium nitrate aerosol,” *Atmospheric Environment*, vol. 33, no. 18, pp. 2993–3003, Aug. 1999, doi: 10.1016/S1352-2310(99)00079-5.
- [70] M. L. Pitchford, R. L. Poirot, B. A. Schichtel, and W. C. Malm, “Characterization of the Winter Midwestern Particulate Nitrate Bulge,” *Journal of the Air & Waste Management Association*, vol. 59, no. 9, pp. 1061–1069, Sep. 2009, doi: 10.3155/1047-3289.59.9.1061.
- [71] H. Kobara, K. Takeuchi, and T. Ibusuki, “Effect of Relative Humidity on Aerosol Generation through Experiments at Low Concentrations of Gaseous Nitric Acid and Ammonia,” *Aerosol Air Qual. Res.*, vol. 7, no. 2, pp. 193–204, 2007, doi: 10.4209/aaqr.2006.10.0023.
- [72] P. H. McMurry, H. Takano, and G. R. Anderson, “Study of the Ammonia (Gas)-Sulfuric Acid (Aerosol) Reaction Rate,” *E and T Contents*, vol. 17, no. 6, pp. 347–352, Jun. 1983, doi: 10.1021/es00112a008.
- [73] K. He *et al.*, “Spatial and seasonal variability of PM<sub>2.5</sub> acidity at two Chinese megacities: insights into the formation of secondary inorganic aerosols,” *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 12, no. 3, pp. 1377–1395, Feb. 2012, doi: <https://doi.org/10.5194/acp-12-1377-2012>.
- [74] S. Squizzato *et al.*, “Factors determining the formation of secondary inorganic aerosol: a case study in the Po Valley (Italy),” *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 13, no. 4, pp. 1927–1939, Feb. 2013, doi: <https://doi.org/10.5194/acp-13-1927-2013>.
- [75] Y. Wang *et al.*, “The ion chemistry and the source of PM<sub>2.5</sub> aerosol in Beijing,” *Atmospheric Environment*, vol. 39, no. 21, pp. 3771–3784, Jul. 2005, doi: 10.1016/j.atmosenv.2005.03.013.
- [76] J. L. Hand and W. C. Malm, “Review of the IMPROVE Equation for Estimating Ambient Light Extinction Coefficients,” p. 146, 2005.
- [77] D. H. Lowenthal and N. Kumar, “PM<sub>2.5</sub> Mass and Light Extinction Reconstruction in IMPROVE,” *Journal of the Air & Waste Management Association*, vol. 53, no. 9, pp. 1109–1120, Sep. 2003, doi: 10.1080/10473289.2003.10466264.
- [78] H. Cachier, M.-P. Bremond, and P. Buat-Ménard, “Determination of atmospheric soot carbon with a simple thermal method: *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology: Vol 41, No 3*,” 1989, doi: 10.3402/tellusb.v41i3.15095.
- [79] T. Fosco and M. Schmeling, “Determination of Water-soluble Atmospheric Aerosols Using Ion Chromatography | SpringerLink,” 2007, doi: 10.1007/s10661-006-9388-1.
- [80] V. M. H. Lavanchy, H. W. Gaggeler, S. Nyeki, and U. Baltensperger, “Elemental carbon (EC) and black carbon (BC) measurements with a thermal method and an aethalometer at the high-alpine research station Jungfrauoch - ScienceDirect,” 1999, doi: 10.1016/S1352-2310(98)00328-8.
- [81] P. MASCLET and N. MARCHAND, “Méthodes de prélèvement et d’analyse des aérosols,” *Ref: TIP630WEB - “Techniques d’analyse,”* Jun. 10, 2004. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/analyses-dans-l-environnement-eau-et-air-42831210/methodes-de-prelevement-et-d-analyse-des-aerosols-p4040/> (accessed Mar. 28, 2019).
- [82] J. C. Chow, J. G. Watson, D. H. Lowenthal, and K. L. Magliano, “Loss of PM<sub>2.5</sub> Nitrate from Filter Samples in Central California,” *Journal of the Air & Waste Management Association*, vol. 55, no. 8, pp. 1158–1168, Aug. 2005, doi: 10.1080/10473289.2005.10464704.
- [83] R. M. Harrison and A.-M. N. Kitto, “Field intercomparison of filter pack and denuder sampling methods for reactive gaseous and particulate pollutants,” *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, vol. 24, no. 10, pp. 2633–2640, Jan. 1990, doi: 10.1016/0960-1686(90)90142-A.

- [84] X. Zhang and P. H. McMurry, “Evaporative losses of fine particulate nitrates during sampling,” *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, vol. 26, no. 18, pp. 3305–3312, Dec. 1992, doi: 10.1016/0960-1686(92)90347-N.
- [85] L. Keck and K. Wittmaack, “Effect of filter type and temperature on volatilisation losses from ammonium salts in aerosol matter,” *Atmospheric Environment*, vol. 39, no. 22, pp. 4093–4100, Jul. 2005, doi: 10.1016/j.atmosenv.2005.03.029.
- [86] L. Drinovec *et al.*, “The ‘dual-spot’ Aethalometer: an improved measurement of aerosol black carbon with real-time loading compensation,” *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 8, no. 5, pp. 1965–1979, May 2015, doi: 10.5194/amt-8-1965-2015.
- [87] J. T. Jayne *et al.*, “Development of an Aerosol Mass Spectrometer for Size and Composition Analysis of Submicron Particles,” *Aerosol Science and Technology*, vol. 33, no. 1–2, pp. 49–70, Jul. 2000, doi: 10.1080/027868200410840.
- [88] J. L. Jimenez *et al.*, “Ambient aerosol sampling using the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer,” *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 108, no. D7, 2003, doi: 10.1029/2001JD001213.
- [89] M. C. Minguillón *et al.*, “Chemical characterization of submicron regional background aerosols in the western Mediterranean using an Aerosol Chemical Speciation Monitor,” *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 15, no. 11, pp. 6379–6391, Jun. 2015, doi: <https://doi.org/10.5194/acp-15-6379-2015>.
- [90] J. Ovadnevaite, D. Ceburnis, and K. Kvietkus, “Chemical composition and size distribution of fine aerosol particles on the east coast of the Baltic Sea,” *Lith. J. Phys.*, vol. 47, Jan. 2007, doi: 10.1007/978-1-4020-6475-3\_157.
- [91] M. R. Canagaratna *et al.*, “Chemical and microphysical characterization of ambient aerosols with the aerodyne aerosol mass spectrometer,” *Mass Spectrometry Reviews*, vol. 26, no. 2, pp. 185–222, 2007, doi: 10.1002/mas.20115.
- [92] R. Fröhlich *et al.*, “The ToF-ACSM: a portable aerosol chemical speciation monitor with TOFMS detection,” *Atmos. Meas. Tech.*, vol. 6, no. 11, pp. 3225–3241, Nov. 2013, doi: 10.5194/amt-6-3225-2013.
- [93] N. L. Ng *et al.*, “An Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) for Routine Monitoring of the Composition and Mass Concentrations of Ambient Aerosol,” *Aerosol Science and Technology*, vol. 45, no. 7, pp. 780–794, Jul. 2011, doi: 10.1080/02786826.2011.560211.
- [94] J. Slanina *et al.*, “The continuous analysis of nitrate and ammonium in aerosols by the steam jet aerosol collector (SJAC): extension and validation of the methodology,” *Atmospheric Environment*, vol. 35, no. 13, pp. 2319–2330, May 2001, doi: 10.1016/S1352-2310(00)00556-2.
- [95] D. A. Orsini, Y. Ma, A. Sullivan, B. Sierau, K. Baumann, and R. J. Weber, “Refinements to the particle-into-liquid sampler (PILS) for ground and airborne measurements of water soluble aerosol composition,” *Atmospheric Environment*, vol. 37, no. 9, pp. 1243–1259, Mar. 2003, doi: 10.1016/S1352-2310(02)01015-4.
- [96] R. J. Weber, D. Orsini, Y. Daun, Y.-N. Lee, P. J. Klotz, and F. Brechtel, “A Particle-into-Liquid Collector for Rapid Measurement of Aerosol Bulk Chemical Composition,” *Aerosol Science and Technology*, vol. 35, no. 3, pp. 718–727, Jan. 2001, doi: 10.1080/02786820152546761.
- [97] C. Emmenegger, R. Jansen, and M. Laebli, “(PDF) Determination of anions and cations in aerosols by ion chromatography,” *ResearchGate*, 2015. [https://www.researchgate.net/publication/265358590\\_Determination\\_of\\_anions\\_and\\_cations\\_in\\_aerosols\\_by\\_ion\\_chromatography](https://www.researchgate.net/publication/265358590_Determination_of_anions_and_cations_in_aerosols_by_ion_chromatography) (accessed Mar. 28, 2019).
- [98] L. L. COQ, “Élimination des particules,” *Ref: TIP800WEB - “Environnement,”* Jan. 10, 2006. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/42600210-traitements-de-l-air/download/g1710/elimination-des-particules.html> (accessed Apr. 01, 2019).
- [99] G. Allen, C. Sioutas, P. Koutrakis, R. Reiss, F. W. Lurmann, and P. T. Roberts, “Evaluation of the TEOM® Method for Measurement of Ambient Particulate Mass in Urban Areas,” *Journal of*



- the Air & Waste Management Association*, vol. 47, no. 6, pp. 682–689, Jun. 1997, doi: 10.1080/10473289.1997.10463923.
- [100] G. P. Ayers, “Potential for simultaneous measurement of PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>1</sub> for air quality monitoring purposes using a single TEOM,” *Atmospheric Environment*, vol. 38, no. 21, pp. 3453–3458, Jul. 2004, doi: 10.1016/j.atmosenv.2004.02.041.
- [101] O. Favez, H. Cachier, J. Sciare, and Y. Le Moullec, “Characterization and contribution to PM<sub>2.5</sub> of semi-volatile aerosols in Paris (France),” *Atmospheric Environment*, vol. 41, no. 36, pp. 7969–7976, Nov. 2007, doi: 10.1016/j.atmosenv.2007.09.031.
- [102] D. M. Agudelo-Castañeda *et al.*, “Potential utilization for the evaluation of particulate and gaseous pollutants at an urban site near a major highway,” *Science of The Total Environment*, vol. 543, pp. 161–170, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.11.030.
- [103] Y.-H. Cheng, Y.-L. Lin, and C.-C. Liu, “Levels of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in Taipei Rapid Transit System,” *Atmospheric Environment*, vol. 42, no. 31, pp. 7242–7249, Oct. 2008, doi: 10.1016/j.atmosenv.2008.07.011.
- [104] A. W. Stelson and J. H. Seinfeld, “Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant,” *Atmospheric Environment (1967)*, vol. 16, no. 5, pp. 983–992, Jan. 1982, doi: 10.1016/0004-6981(82)90184-6.
- [105] M. Mozurkewich, “The dissociation constant of ammonium nitrate and its dependence on temperature, relative humidity and particle size,” *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, vol. 27, no. 2, pp. 261–270, Feb. 1993, doi: 10.1016/0960-1686(93)90356-4.
- [106] T. V. Larson and G. S. Taylor, “On the evaporation of ammonium nitrate aerosol,” *Atmospheric Environment (1967)*, vol. 17, no. 12, pp. 2489–2495, Jan. 1983, doi: 10.1016/0004-6981(83)90074-4.
- [107] R. M. Harrison, W. T. Sturges, A.-M. N. Kitto, and Y. Li, “Kinetics of evaporation of ammonium chloride and ammonium nitrate aerosols,” *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, vol. 24, no. 7, pp. 1883–1888, Jan. 1990, doi: 10.1016/0960-1686(90)90520-W.
- [108] A. G. Allen, R. M. Harrison, and J.-W. Erisman, “Field measurements of the dissociation of ammonium nitrate and ammonium chloride aerosols,” *Atmospheric Environment (1967)*, vol. 23, no. 7, pp. 1591–1599, Jan. 1989, doi: 10.1016/0004-6981(89)90418-6.
- [109] L. M. Hildemann, A. G. Russell, and G. R. Cass, “Ammonia and nitric acid concentrations in equilibrium with atmospheric aerosols: Experiment vs theory,” *Atmospheric Environment (1967)*, vol. 18, no. 9, pp. 1737–1750, Jan. 1984, doi: 10.1016/0004-6981(84)90349-4.
- [110] J. G. Watson, J. C. Chow, F. W. Lurmann, and S. P. Musarra, “Ammonium Nitrate, Nitric Acid, and Ammonia Equilibrium in Wintertime Phoenix, Arizona,” *Air & Waste*, vol. 44, no. 4, pp. 405–412, Apr. 1994, doi: 10.1080/1073161X.1994.10467262.
- [111] “Ammoniac et sels d’ammonium M-13 - MétroPol - INRS.” [http://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL\\_13](http://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL_13) (accessed Apr. 07, 2020).
- [112] M. D. Krom, “Spectrophotometric determination of ammonia: a study of a modified Berthelot reaction using salicylate and dichloroisocyanurate,” *Analyst*, vol. 105, no. 1249, pp. 305–316, Jan. 1980, doi: 10.1039/AN9800500305.
- [113] H. Huszár, A. Pogány, Z. Bozóki, Á. Mohácsi, L. Horváth, and G. Szabó, “Ammonia monitoring at ppb level using photoacoustic spectroscopy for environmental application,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 134, no. 2, pp. 1027–1033, Sep. 2008, doi: 10.1016/j.snb.2008.05.013.
- [114] S. Schilt, L. Thévenaz, M. Niklès, L. Emmenegger, and C. Hüglin, “Ammonia monitoring at trace level using photoacoustic spectroscopy in industrial and environmental applications,” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 60, no. 14, pp. 3259–3268, Dec. 2004, doi: 10.1016/j.saa.2003.11.032.

- [115] M. Hassouna *et al.*, *Mesurer les émissions gazeuses en élevage : gaz à effet de serre, ammoniac et oxydes d'azote*. 2015.
- [116] A.-S. Clincke, “Métrologie Appareils de mesure Techniques de mesures de l'ammoniac l'hydrogène sulfuré dans l'air ambiant Bilan bibliographique NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S - PDF,” 2011. Accessed: Apr. 05, 2019. [Online]. Available: <https://docplayer.fr/20284349-Metrologie-appareils-de-mesure-techniques-de-mesures-de-l-ammoniac-l-hydrogene-sulfure-dans-l-air-ambiant-bilan-bibliographique-nh3-h2s.html>.
- [117] P. E. Perros and T. Marion, “Photochemical pollution indicators (in French),” *Analisis*, vol. 26, no. 9, pp. 43–47, Nov. 1998, doi: 10.1051/analisis:199826090043.
- [118] H. Edner, P. Ragnarson, S. Spännare, and S. Svanberg, “Differential optical absorption spectroscopy (DOAS) system for urban atmospheric pollution monitoring,” *Appl Opt*, vol. 32, no. 3, pp. 327–333, Jan. 1993, doi: 10.1364/AO.32.000327.
- [119] G. H. Mount *et al.*, “Measurement of atmospheric ammonia at a dairy using differential optical absorption spectroscopy in the mid-ultraviolet,” *Atmospheric Environment*, vol. 36, no. 11, pp. 1799–1810, Apr. 2002, doi: 10.1016/S1352-2310(02)00158-9.
- [120] K. E. Kelly *et al.*, “Ambient and laboratory evaluation of a low-cost particulate matter sensor,” *Environmental Pollution*, vol. 221, pp. 491–500, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.envpol.2016.12.039.
- [121] Y. Wang, J. Li, H. Jing, Q. Zhang, J. Jiang, and P. Biswas, “Laboratory Evaluation and Calibration of Three Low-Cost Particle Sensors for Particulate Matter Measurement,” *Aerosol Science and Technology*, vol. 49, no. 11, pp. 1063–1077, Nov. 2015, doi: 10.1080/02786826.2015.1100710.
- [122] “Premier essai national d’aptitude des micro-capteurs (EA $\mu$ C) pour la surveillance de la qualité de l’air : synthèse des résultats | LCSQA.” <https://www.lcsqa.org/fr/rapport/premier-essai-national-daptitude-des-micro-capteurs-eamc-pour-la-surveillance-de-la-qualite> (accessed Apr. 09, 2020).
- [123] I. Paprotny, F. Doering, P. A. Solomon, R. M. White, and L. A. Gundel, “Microfabricated air-microfluidic sensor for personal monitoring of airborne particulate matter: Design, fabrication, and experimental results,” *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 201, pp. 506–516, Oct. 2013, doi: 10.1016/j.sna.2012.12.026.
- [124] di Liu, Q. Zhang, J. Jiang, and D.-R. Chen, “Performance Calibration of Low-cost and Portable Particulate Matter (PM) Sensors,” *Journal of Aerosol Science*, vol. 112, May 2017, doi: 10.1016/j.jaerosci.2017.05.011.
- [125] J. Li and P. Biswas, “Optical Characterization Studies of a Low-Cost Particle Sensor,” *Aerosol Air Qual. Res.*, vol. 17, no. 7, pp. 1691–1704, 2017, doi: 10.4209/aaqr.2017.02.0085.
- [126] F. M. J. Bulot *et al.*, “Long-term field comparison of multiple low-cost particulate matter sensors in an outdoor urban environment,” *Scientific Reports*, vol. 9, no. 1, Art. no. 1, May 2019, doi: 10.1038/s41598-019-43716-3.
- [127] A. Manikonda, N. Zíková, P. K. Hopke, and A. R. Ferro, “Laboratory assessment of low-cost PM monitors,” *Journal of Aerosol Science*, vol. 102, pp. 29–40, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.jaerosci.2016.08.010.
- [128] X. Liu, S. Cheng, H. Liu, S. Hu, D. Zhang, and H. Ning, “A Survey on Gas Sensing Technology,” *Sensors (Basel)*, vol. 12, no. 7, pp. 9635–9665, Jul. 2012, doi: 10.3390/s120709635.
- [129] Pierre MONTMEAT, F. THERY-MERLAND, and L. HAIRAULT, “Capteurs chimiques pour la détection d’explosifs,” *Ref: TIP672WEB - “Mesures physiques,”* Dec. 10, 2003. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/metrologie-relative-aux-gaz-42539210/capteurs-chimiques-pour-la-detection-d-explosifs-in14/> (accessed Apr. 11, 2020).
- [130] I. Rodriguez-Lujan, J. Fonollosa, A. Vergara, M. Homer, and R. Huerta, “On the calibration of sensor arrays for pattern recognition using the minimal number of experiments,” *Chemometrics*

- and *Intelligent Laboratory Systems*, vol. 130, pp. 123–134, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.chemolab.2013.10.012.
- [131] L. Hamaoui-Laguel *et al.*, “Improving ammonia emissions in air quality modelling for France,” *Atmospheric Environment*, vol. 92, pp. 584–595, Aug. 2014, doi: 10.1016/j.atmosenv.2012.08.002.
- [132] B. Karunakaran, P. Uthirakumar, S. J. Chung, S. Velumani, and E.-K. Suh, “TiO<sub>2</sub> thin film gas sensor for monitoring ammonia,” *Materials Characterization*, vol. 58, no. 8, pp. 680–684, Aug. 2007, doi: 10.1016/j.matchar.2006.11.007.
- [133] E. Llobet *et al.*, “Fabrication of Highly Selective Tungsten Oxide Ammonia Sensors,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, no. 2, pp. 776–779, Jan. 2000, doi: 10.1149/1.1393270.
- [134] V. Krivetsky, A. Ponzoni, E. Comini, M. Rumyantseva, and A. Gaskov, “Selective modified SnO<sub>2</sub>-based materials for gas sensors arrays,” *Procedia Chemistry*, vol. 1, no. 1, pp. 204–207, Sep. 2009, doi: 10.1016/j.proche.2009.07.051.
- [135] M. Poloju, N. Jayababu, and M. V. Ramana Reddy, “Improved gas sensing performance of Al doped ZnO/CuO nanocomposite based ammonia gas sensor,” *Materials Science and Engineering: B*, vol. 227, pp. 61–67, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.mseb.2017.10.012.
- [136] A. Dey, “Semiconductor metal oxide gas sensors: A review,” *Materials Science and Engineering: B*, vol. 229, pp. 206–217, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.mseb.2017.12.036.
- [137] M. Graf, A. Gurlo, N. Bârsan, U. Weimar, and A. Hierlemann, “Microfabricated gas sensor systems with sensitive nanocrystalline metal-oxide films,” *J Nanopart Res*, vol. 8, no. 6, pp. 823–839, Dec. 2006, doi: 10.1007/s11051-005-9036-7.
- [138] C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang, and R. Gao, “Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors,” *Sensors*, vol. 10, no. 3, pp. 2088–2106, Mar. 2010, doi: 10.3390/s100302088.
- [139] C. N. Xu, N. Miura, Y. Ishida, K. Matsuda, and N. Yamazoe, “Selective detection of NH<sub>3</sub> over NO in combustion exhausts by using Au and MoO<sub>3</sub> doubly promoted WO<sub>3</sub> element,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 65, no. 1, pp. 163–165, Jun. 2000, doi: 10.1016/S0925-4005(99)00413-X.
- [140] P. Menini, “Du capteur de gaz à oxydes métalliques vers les nez électroniques sans fil,” 2012.
- [141] I. Hotovy, V. Rehacek, P. Siciliano, S. Capone, and L. Spiess, “Sensing characteristics of NiO thin films as NO<sub>2</sub> gas sensor,” *Thin Solid Films*, vol. 418, no. 1, pp. 9–15, Oct. 2002, doi: 10.1016/S0040-6090(02)00579-5.
- [142] B. Ding, M. Wang, J. Yu, and G. Sun, “Gas Sensors Based on Electrospun Nanofibers,” *Sensors (Basel)*, vol. 9, no. 3, pp. 1609–1624, Mar. 2009, doi: 10.3390/s90301609.
- [143] H.-I. Chen *et al.*, “Characteristics of a Pt/NiO thin film-based ammonia gas sensor,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 256, pp. 962–967, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.snb.2017.10.032.
- [144] B. Timmer, W. Olthuis, and A. van den Berg, “Ammonia sensors and their applications—a review,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 107, no. 2, pp. 666–677, Jun. 2005, doi: 10.1016/j.snb.2004.11.054.
- [145] P. Dhivya, A. K. Prasad, and M. Sridharan, “Nanostructured TiO<sub>2</sub> films: Enhanced NH<sub>3</sub> detection at room temperature,” *Ceramics International*, vol. 40, no. 1, Part A, pp. 409–415, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2013.06.016.
- [146] G. H. Mhlongo, D. E. Motaung, and H. C. Swart, “Pd<sup>2+</sup> doped ZnO nanostructures: Structural, luminescence and gas sensing properties,” *Materials Letters*, vol. 160, pp. 200–205, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.matlet.2015.07.139.
- [147] D. Biskupski, B. Herbig, G. Schottner, and R. Moos, “Nanosized titania derived from a novel sol–gel process for ammonia gas sensor applications,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 153, no. 2, pp. 329–334, Apr. 2011, doi: 10.1016/j.snb.2010.10.029.

- [148] P.-G. Su and L.-Y. Yang, "NH<sub>3</sub> gas sensor based on Pd/SnO<sub>2</sub>/RGO ternary composite operated at room-temperature," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 223, pp. 202–208, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.snb.2015.09.091.
- [149] G. Wang, Y. Ji, X. Huang, X. Yang, P.-I. Gouma, and M. Dudley, "Fabrication and Characterization of Polycrystalline WO<sub>3</sub> Nanofibers and Their Application for Ammonia Sensing," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 47, pp. 23777–23782, Nov. 2006, doi: 10.1021/jp0635819.
- [150] A. Ghosh, Y. G. Gudage, R. Sharma, R. S. Mane, and S.-H. Han, "Room Temperature Ammonium Gas Sensing Behavior of Upright-standing ZnO Nano-sheets," *Sensors & Transducers Journal*, vol. 98, no. 11, pp. 1–5, Nov. 2008.
- [151] N. L. Hung, E. S. Ahn, H. C. Jung, H. J. Kim, and D. J. Kim, "Synthesis and gas sensing properties of ZnO nanostructures," *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 57, no. 61, pp. 1784–1788, 2010.
- [152] Q. Qi *et al.*, "SnO<sub>2</sub> nanoparticle-coated In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofibers with improved NH<sub>3</sub> sensing properties," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 194, pp. 440–446, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.snb.2013.12.115.
- [153] Z. Yunusa, M. N. Hamidon, A. Kaiser, and Z. Awang, "Gas Sensors: A Review," *Sensors and Transducers*, vol. 168, pp. 61–75, Apr. 2014.
- [154] P. Jacquinet, A. W. E. Hodgson, P. C. Hauser, B. Müller, and B. Wehrli, "Amperometric detection of gaseous ethanol and acetaldehyde at low concentrations on an Au–Nafion electrode," *Analyst*, vol. 124, no. 6, pp. 871–876, Jan. 1999, doi: 10.1039/A809685F.
- [155] M. Aleixandre and M. Gerboles, "Review of Small Commercial Sensors for Indicative Monitoring of Ambient Gas," *CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS*, vol. 30, Sep. 2012, doi: 10.3303/CET1230029.
- [156] J. F. M. Oudenhoven, W. Knoben, and R. van Schaijk, "Electrochemical Detection of Ammonia Using a Thin Ionic Liquid Film as the Electrolyte," *Procedia Engineering*, vol. 120, pp. 983–986, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.proeng.2015.08.636.
- [157] K. S. Alber, J. A. Cox, and P. J. Kulesza, "Solid-state amperometric sensors for gas phase analytes: A review of recent advances," *Electroanalysis*, vol. 9, no. 2, pp. 97–101, 1997, doi: 10.1002/elan.1140090202.
- [158] N. Jaffrezic-Renault, C. Martelet, and P. Clechet, "Capteurs chimiques et biochimiques," p. 24, 1994.
- [159] S. Kulinyi *et al.*, "Olfactory detection of methane, propane, butane and hexane using conventional transmitter norms," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 111–112, pp. 286–292, Nov. 2005, doi: 10.1016/j.snb.2005.06.068.
- [160] P. T. Moseley, "Solid state gas sensors," *Meas. Sci. Technol.*, vol. 8, no. 3, pp. 223–237, Mar. 1997, doi: 10.1088/0957-0233/8/3/003.
- [161] L. Kalvoda, J. Aubrecht, and R. Klepáček, "Fiber Optic Detection of Ammonia Gas," *Acta Polytechnica*, vol. 46, no. 2, Jan. 2006, doi: 10.14311/820.
- [162] W. Cao and Y. Duan, "Optical fiber-based evanescent ammonia sensor," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 110, no. 2, pp. 252–259, Oct. 2005, doi: 10.1016/j.snb.2005.02.015.
- [163] D. J. Miller, K. Sun, L. Tao, M. A. Khan, and M. A. Zondlo, "Open-path, quantum cascade-laser-based sensor for high-resolution atmospheric ammonia measurements," *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 7, no. 1, pp. 81–93, Jan. 2014, doi: <https://doi.org/10.5194/amt-7-81-2014>.
- [164] J. Wang *et al.*, "Measurement of Ammonia by a Portable UV-DOAS Gas Sensor Based on Multi-Pass Cell," *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, vol. 7853, Nov. 2010, doi: 10.1117/12.870578.
- [165] H. Bai and G. Shi, "Gas Sensors Based on Conducting Polymers," *Sensors (Basel)*, vol. 7, no. 3, pp. 267–307, Mar. 2007.

- [166] S. Feng *et al.*, “Review on Smart Gas Sensing Technology,” *Sensors*, vol. 19, no. 17, Art. no. 17, Jan. 2019, doi: 10.3390/s19173760.
- [167] J. L. Bredas and G. B. Street, “Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers,” May 01, 2002. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ar00118a005> (accessed May 08, 2019).
- [168] R. T. Fox, V. Wani, K. E. Howard, A. Bogle, and L. Kempel, “Conductive polymer composite materials and their utility in electromagnetic shielding applications,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 107, no. 4, pp. 2558–2566, 2008, doi: 10.1002/app.27317.
- [169] † Vera Bocharova *et al.*, “Ultrathin Transparent Conductive Films of Polymer-Modified Multiwalled Carbon Nanotubes,” Jul. 11, 2006. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp062458e> (accessed May 08, 2019).
- [170] L. Dai, *Intelligent macromolecules for smart devices: from materials synthesis to device applications*. London: Springer, 2004.
- [171] D. Kumar and R. C. Sharma, “Advances in conductive polymers,” *European Polymer Journal*, vol. 34, no. 8, pp. 1053–1060, Aug. 1998, doi: 10.1016/S0014-3057(97)00204-8.
- [172] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, “Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>,” *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, vol. 0, no. 16, pp. 578–580, Jan. 1977, doi: 10.1039/C39770000578.
- [173] T.-H. Le, Y. Kim, and H. Yoon, “Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers,” *Polymers*, vol. 9, no. 4, p. 150, Apr. 2017, doi: 10.3390/polym9040150.
- [174] T. Pisuchpen *et al.*, “Electrospinning and solid state polymerization: A simple and versatile route to conducting PEDOT composite films,” *European Polymer Journal*, vol. 96, pp. 452–462, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2017.09.033.
- [175] H. Kaneko and T. Ishiguro, “Electrical conductance in metallic phases of fully doped polyacetylene,” *Synthetic Metals*, vol. 65, no. 2, pp. 141–148, Aug. 1994, doi: 10.1016/0379-6779(94)90175-9.
- [176] S. Bhadra, D. Khastgir, N. K. Singha, and J. H. Lee, “Progress in preparation, processing and applications of polyaniline,” *Progress in Polymer Science*, vol. 34, no. 8, pp. 783–810, Aug. 2009, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2009.04.003.
- [177] H. Khatoon and S. Ahmad, “A review on conducting polymer reinforced polyurethane composites,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 53, pp. 1–22, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.jiec.2017.03.036.
- [178] D. S. Vicentini, G. M. O. Barra, J. R. Bertolino, and A. T. N. Pires, “Polyaniline/thermoplastic polyurethane blends: Preparation and evaluation of electrical conductivity,” *European Polymer Journal*, vol. 43, no. 10, pp. 4565–4572, Oct. 2007, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2007.06.046.
- [179] M. Ahlskog and R. Menon, “The localization-interaction model applied to the direct-current conductivity of metallic conducting polymers,” *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 10, no. 32, p. 7171, 1998, doi: 10.1088/0953-8984/10/32/009.
- [180] M. S. Freund and B. A. Deore, *Self-Doped Conducting Polymers*. John Wiley & Sons, 2007.
- [181] U. Salzner, “Electronic structure of conducting organic polymers: insights from time-dependent density functional theory,” *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, vol. 4, no. 6, pp. 601–622, Nov. 2014, doi: 10.1002/wcms.1194.
- [182] H. Stubb, E. Punkka, and J. Paloheimo, “Electronic and optical properties of conducting polymer thin films,” *Materials Science Reports*, vol. 10, no. 3, pp. 85–140, Jul. 1993, doi: 10.1016/0920-2307(93)90004-X.
- [183] C. K. Chiang, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, and A. G. MacDiarmid, “Conducting polymers: Halogen doped polyacetylene,” *J. Chem. Phys.*, vol. 69, no. 11, pp. 5098–5104, Dec. 1978, doi: 10.1063/1.436503.
- [184] R. R. Chance, J. L. Brédas, and R. Silbey, “Bipolaron transport in doped conjugated polymers,” *Phys. Rev. B*, vol. 29, no. 8, pp. 4491–4495, Apr. 1984, doi: 10.1103/PhysRevB.29.4491.

- [185] H. Goto, "Soliton electric generators based on conducting polymers," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 54, p. 012019, Mar. 2014, doi: 10.1088/1757-899X/54/1/012019.
- [186] W. P. Su, J. R. Schrieffer, and A. J. Heeger, "Solitons in Polyacetylene," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 42, no. 25, pp. 1698–1701, Jun. 1979, doi: 10.1103/PhysRevLett.42.1698.
- [187] J. H. Kaufman, N. Colaneri, J. C. Scott, and G. B. Street, "Evolution of Polaron States into Bipolarons in Polypyrrole," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 53, no. 10, pp. 1005–1008, Sep. 1984, doi: 10.1103/PhysRevLett.53.1005.
- [188] H. S. Nalwa, *Advanced Functional Molecules and Polymers: Electronic and photonic properties*. CRC Press, 2001.
- [189] M. DEFRANCESCHI, "Polymères organiques conducteurs, influence de la chimie, de la formulation et de la structuration," *Ref: TIP510WEB - "Constantes physico-chimiques,"* Nov. 10, 2013. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/42336210-proprietes-electriques-et-electrochimiques/download/k719/polymeres-organiques-conducteurs-influence-de-la-chimie-de-la-formulation-et-de-la-structuration.html> (accessed May 14, 2018).
- [190] S. J. Park, C. S. Park, and H. Yoon, "Chemo-Electrical Gas Sensors Based on Conducting Polymer Hybrids," *Polymers*, vol. 9, no. 5, Art. no. 5, May 2017, doi: 10.3390/polym9050155.
- [191] J. Huang, Y. Kang, T. Yang, Y. Wang, and S. Wang, "Preparation of polythiophene/WO<sub>3</sub> organic-inorganic hybrids and their gas sensing properties for NO<sub>2</sub> detection at low temperature," *Journal of Natural Gas Chemistry*, vol. 20, no. 4, pp. 403–407, Jul. 2011, doi: 10.1016/S1003-9953(10)60196-X.
- [192] W. Wang *et al.*, "Sulfonated Poly(ether ether ketone)/Polypyrrole Core-Shell Nanofibers: A Novel Polymeric Adsorbent/Conducting Polymer Nanostructures for Ultrasensitive Gas Sensors," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 11, pp. 6080–6084, Nov. 2012, doi: 10.1021/am301712t.
- [193] J. Zhang, X. Liu, G. Neri, and N. Pinna, "Nanostructured Materials for Room-Temperature Gas Sensors," *Advanced Materials*, vol. 28, no. 5, pp. 795–831, Feb. 2016, doi: 10.1002/adma.201503825.
- [194] S. T. Navale, A. T. Mane, M. A. Chougule, R. D. Sakhare, S. R. Nalage, and V. B. Patil, "Highly selective and sensitive room temperature NO<sub>2</sub> gas sensor based on polypyrrole thin films," *Synthetic Metals*, vol. 189, pp. 94–99, Mar. 2014, doi: 10.1016/j.synthmet.2014.01.002.
- [195] D. H. Shin, J. S. Lee, J. Jun, S. G. Kim, and J. Jang, "Detection of Hazardous Gas Using Multidimensional Porous Iron Oxide Nanorods-Decorated Carbon Nanoparticles," Jan. 16, 2015. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/am507314t> (accessed Apr. 14, 2020).
- [196] D. Lv *et al.*, "Enhanced flexible room temperature ammonia sensor based on PEDOT: PSS thin film with FeCl<sub>3</sub> additives prepared by inkjet printing," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 298, p. 126890, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.snb.2019.126890.
- [197] M. D. Shirsat, M. A. Bangar, M. A. Deshusses, N. V. Myung, and A. Mulchandani, "Polyaniline nanowires-gold nanoparticles hybrid network based chemiresistive hydrogen sulfide sensor," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 8, p. 083502, Feb. 2009, doi: 10.1063/1.3070237.
- [198] Y. Zhang, J. J. Kim, D. Chen, H. L. Tuller, and G. C. Rutledge, "Electrospun Polyaniline Fibers as Highly Sensitive Room Temperature Chemiresistive Sensors for Ammonia and Nitrogen Dioxide Gases," *Advanced Functional Materials*, vol. 24, no. 25, pp. 4005–4014, 2014, doi: 10.1002/adfm.201400185.
- [199] F. M. Kelly, L. Meunier, C. Cochrane, and V. Koncar, "Polyaniline: Application as solid state electrochromic in a flexible textile display," *Displays*, vol. 34, no. 1, pp. 1–7, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.displa.2012.10.001.
- [200] Q. Li *et al.*, "Application of microporous polyaniline counter electrode for dye-sensitized solar cells," *Electrochemistry Communications*, vol. 10, no. 9, pp. 1299–1302, Sep. 2008, doi: 10.1016/j.elecom.2008.06.029.

- [201] A. G. MacDiarmid, L. S. Yang, W. S. Huang, and B. D. Humphrey, "Polyaniline: Electrochemistry and application to rechargeable batteries," *Synthetic Metals*, vol. 18, no. 1, pp. 393–398, Feb. 1987, doi: 10.1016/0379-6779(87)90911-8.
- [202] W.-S. Huang, B. D. Humphrey, and 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*, vol. 82, no. 8, pp. 2385–2400, Jan. 1986, doi: 10.1039/F19868202385.
- [203] O. L. Gribkova, A. A. Nekrasov, A. A. Isakova, V. F. Ivanov, and A. V. Vannikov, "Specific features characterizing electrochemical synthesis of polyaniline conducted in the presence of poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) and the spectroelectrochemical characteristics of the obtained films," *Russ J Electrochem*, vol. 42, no. 10, pp. 1085–1092, Oct. 2006, doi: 10.1134/S1023193506100156.
- [204] A. R. Elkais, M. M. Gvozdenović, B. Z. Jugović, J. S. Stevanović, N. D. Nikolić, and B. N. Grgur, "Electrochemical synthesis and characterization of polyaniline thin film and polyaniline powder," *Progress in Organic Coatings*, vol. 71, no. 1, pp. 32–35, May 2011, doi: 10.1016/j.porgcoat.2010.12.004.
- [205] Y. Wang, Z. Liu, B. Han, Z. Sun, Y. Huang, and G. Yang, "Facile Synthesis of Polyaniline Nanofibers Using Chloroaurate Acid as the Oxidant," *Langmuir*, vol. 21, no. 3, pp. 833–836, Feb. 2005, doi: 10.1021/la047442z.
- [206] X.-R. Zeng and T.-M. Ko, "Structures and properties of chemically reduced polyanilines," *Polymer*, vol. 39, no. 5, pp. 1187–1195, Mar. 1998, doi: 10.1016/S0032-3861(97)00381-9.
- [207] A. L. Kukla, Yu. M. Shirshov, and S. A. Piletsky, "Ammonia sensors based on sensitive polyaniline films," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 37, no. 3, pp. 135–140, Dec. 1996, doi: 10.1016/S0925-4005(97)80128-1.
- [208] I. Sapurina and J. Stejskal, "The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structures," *Polymer International*, vol. 57, no. 12, pp. 1295–1325, Dec. 2008, doi: 10.1002/pi.2476.
- [209] M. Gholamian and A. Q. Contractor, "holl," *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 252, no. 2, pp. 291–301, Oct. 1988, doi: 10.1016/0022-0728(88)80217-1.
- [210] M. D Catedral, A. K. Tapia, R. V Sarmago, J. P Tamayo, and E. del Rosario, "Effect of Dopant Ions on the Electrical Conductivity and Microstructure of Polyaniline (Emeraldine Salt)," *Science Diliman*, vol. 16, Dec. 2004.
- [211] T. Vikki *et al.*, "Molecular Recognition Solvents for Electrically Conductive Polyaniline," *Macromolecules*, vol. 29, no. 8, pp. 2945–2953, Jan. 1996, doi: 10.1021/ma951555v.
- [212] P. Sengupta, S. Barik, and B. Adhikari, "Polyaniline as a Gas-Sensor Material," *Materials and Manufacturing Processes - MATER MANUF PROCESS*, vol. 21, pp. 263–270, May 2006, doi: 10.1080/10426910500464602.
- [213] L. Tiggemann *et al.*, "Electronic nose system based on polyaniline films sensor array with different dopants for discrimination of artificial aromas," *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, vol. 43, pp. 112–116, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.ifset.2017.08.003.
- [214] Y. Cao, P. Smith, and A. J. Heeger, "Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers," *Synthetic Metals*, vol. 48, no. 1, pp. 91–97, Jun. 1992, doi: 10.1016/0379-6779(92)90053-L.
- [215] M. U. Anu Prathap, B. Thakur, S. N. Sawant, and R. Srivastava, "Synthesis of mesostructured polyaniline using mixed surfactants, anionic sodium dodecylsulfate and non-ionic polymers and their applications in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and glucose sensing," *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 89, pp. 108–116, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.colsurfb.2011.09.002.

- [216] L. Ren, K. Li, and X. Chen, "Soft template method to synthesize polyaniline microtubes doped with methyl orange," *Polym. Bull.*, vol. 63, no. 1, pp. 15–21, Jul. 2009, doi: 10.1007/s00289-009-0076-5.
- [217] G. Li, H. Peng, Y. Wang, Y. Qin, Z. Cui, and Z. Zhang, "Synthesis of Polyaniline Nanobelts," *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 25, no. 18, pp. 1611–1614, Sep. 2004, doi: 10.1002/marc.200400242.
- [218] J. Chen, D. Chao, X. Lu, and W. Zhang, "Novel interfacial polymerization for radially oriented polyaniline nanofibers," *Materials Letters*, vol. 61, no. 6, pp. 1419–1423, Mar. 2007, doi: 10.1016/j.matlet.2006.07.043.
- [219] J. Huang and R. B. Kaner, "A General Chemical Route to Polyaniline Nanofibers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 3, pp. 851–855, Jan. 2004, doi: 10.1021/ja0371754.
- [220] F. Yan, C. Zheng, X. Zhai, and D. Zhao, "Preparation and characterization of polyacrylamide in cationic microemulsion," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 67, no. 4, pp. 747–754, 1998, doi: 10.1002/(SICI)1097-4628(19980124)67:4<747::AID-APP17>3.0.CO;2-O.
- [221] B. T. Raut, P. R. Godse, S. G. Pawar, M. A. Chougule, D. K. Bandgar, and V. B. Patil, "Novel method for fabrication of polyaniline–CdS sensor for H<sub>2</sub>S gas detection," *Measurement*, vol. 45, no. 1, pp. 94–100, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.measurement.2011.09.015.
- [222] A. Z. Sadek, W. Wlodarski, K. Kalantar-Zadeh, C. Baker, and R. B. Kaner, "Doped and dedoped polyaniline nanofiber based conductometric hydrogen gas sensors," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 139, no. 1, pp. 53–57, Sep. 2007, doi: 10.1016/j.sna.2006.11.033.
- [223] X. B. Yan, Z. J. Han, Y. Yang, and B. K. Tay, "NO<sub>2</sub> gas sensing with polyaniline nanofibers synthesized by a facile aqueous/organic interfacial polymerization," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 123, no. 1, pp. 107–113, Apr. 2007, doi: 10.1016/j.snb.2006.07.031.
- [224] K. Meerholz and J. Heinze, "Influence of chain length and defects on the electrical conductivity of conducting polymers," *Synthetic Metals*, vol. 57, no. 2, pp. 5040–5045, Apr. 1993, doi: 10.1016/0379-6779(93)90859-U.
- [225] Y. Long, Z. Chen, N. Wang, Z. Zhang, and M. Wan, "Resistivity study of polyaniline doped with protonic acids," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 325, pp. 208–213, Jan. 2003, doi: 10.1016/S0921-4526(02)01526-0.
- [226] A. B. Puthirath, S. Methattel Raman, S. J. Varma, and J. S., "Exceptionally crystalline and conducting acid doped polyaniline films by level surface assisted solution casting approach," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 108, no. 16, p. 161901, Apr. 2016, doi: 10.1063/1.4947083.
- [227] E. R. Holland, S. J. Pomfret, P. N. Adams, and A. P. Monkman, "Conductivity studies of polyaniline doped with CSA," *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 8, no. 17, pp. 2991–3002, Apr. 1996, doi: 10.1088/0953-8984/8/17/011.
- [228] A. G. MacDiarmid and A. J. Epstein, "Secondary doping in polyaniline," *Synthetic Metals*, vol. 69, no. 1, pp. 85–92, Mar. 1995, doi: 10.1016/0379-6779(94)02374-8.
- [229] K. Krukiewicz and A. Katunin, "The effect of reaction medium on the conductivity and morphology of polyaniline doped with camphorsulfonic acid," *Synthetic Metals*, vol. 214, pp. 45–49, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.synthmet.2016.01.017.
- [230] J. Chen, J. Yang, X. Yan, and Q. Xue, "NH<sub>3</sub> and HCl sensing characteristics of polyaniline nanofibers deposited on commercial ceramic substrates using interfacial polymerization," *Synthetic Metals*, vol. 23–24, no. 160, pp. 2452–2458, 2010, doi: 10.1016/j.synthmet.2010.09.026.
- [231] A. Choudhury, "Polyaniline/silver nanocomposites: Dielectric properties and ethanol vapour sensitivity," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 138, no. 1, pp. 318–325, Apr. 2009, doi: 10.1016/j.snb.2009.01.019.
- [232] A. R. Jabur, "Effect of polyaniline on the electrical conductivity and activation energy of electrospun nylon films," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 1, pp. 530–536, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.04.005.



- [233] A. Malinauskas, J. Malinauskiene, and A. Ramanavičius, “Conducting polymer-based nanostructured materials: electrochemical aspects,” *Nanotechnology*, vol. 16, no. 10, p. R51, 2005, doi: 10.1088/0957-4484/16/10/R01.
- [234] J. Gong, Y. Li, Z. Hu, Z. Zhou, and Y. Deng, “Ultrasensitive NH<sub>3</sub> Gas Sensor from Polyaniline Nanograin Enchased TiO<sub>2</sub> Fibers,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 21, pp. 9970–9974, Jun. 2010, doi: 10.1021/jp100685r.
- [235] S. B. Kulkarni *et al.*, “Enhanced ammonia sensing characteristics of tungsten oxide decorated polyaniline hybrid nanocomposites,” *Organic Electronics*, vol. 45, pp. 65–73, Jun. 2017, doi: 10.1016/j.orgel.2017.02.030.
- [236] S. Bai *et al.*, “Polyaniline@SnO<sub>2</sub> heterojunction loading on flexible PET thin film for detection of NH<sub>3</sub> at room temperature,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 226, pp. 540–547, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.snb.2015.12.007.
- [237] S. L. Patil, M. A. Chougule, S. Sen, and V. B. Patil, “Measurements on room temperature gas sensing properties of CSA doped polyaniline–ZnO nanocomposites,” *Measurement*, vol. 45, no. 3, pp. 243–249, Apr. 2012, doi: 10.1016/j.measurement.2011.12.012.
- [238] L. Xue, W. Wang, Y. Guo, G. Liu, and P. Wan, “Flexible polyaniline/carbon nanotube nanocomposite film-based electronic gas sensors,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 244, pp. 47–53, Jun. 2017, doi: 10.1016/j.snb.2016.12.064.
- [239] J. Laska, “Conformations of polyaniline in polymer blends,” *Journal of Molecular Structure*, vol. 701, pp. 13–18, Sep. 2004, doi: 10.1016/j.molstruc.2004.05.021.
- [240] N. H. Hoang, J.-L. Wojkiewicz, J.-L. Miane, and R. S. Biscarro, “Lightweight electromagnetic shields using optimized polyaniline composites in the microwave band,” *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 18, no. 4, pp. 257–262, 2007, doi: 10.1002/pat.829.
- [241] A. Pud, N. Ogurtsov, A. Korzhenko, and G. Shapoval, “Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers,” *Progress in Polymer Science*, vol. 28, no. 12, pp. 1701–1753, Dec. 2003, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2003.08.001.
- [242] P. M. Visakh, C. D. Pina, and E. Falletta, *Polyaniline Blends, Composites, and Nanocomposites*. Elsevier, 2017.
- [243] X. Wang *et al.*, “Nanostructured polyaniline/poly(styrene-butadiene-styrene) composite fiber for use as highly sensitive and flexible ammonia sensor,” *Synthetic Metals*, vol. 233, pp. 86–93, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.synthmet.2017.09.012.
- [244] J. Bhadra, N. J. Al-Thani, N. K. Madi, and M. A. Al-Maadeed, “High performance sulfonic acid doped polyaniline–polystyrene blend ammonia gas sensors,” *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 27, no. 8, pp. 8206–8216, Aug. 2016, doi: 10.1007/s10854-016-4825-6.
- [245] S. Jain, S. Chakane, A. B. Samui, V. N. Krishnamurthy, and S. V. Bhoraskar, “Humidity sensing with weak acid-doped polyaniline and its composites,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 96, no. 1, pp. 124–129, Nov. 2003, doi: 10.1016/S0925-4005(03)00511-2.
- [246] F.-W. Zeng, X.-X. Liu, D. Diamond, and K. T. Lau, “Humidity sensors based on polyaniline nanofibres,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 143, no. 2, pp. 530–534, Jan. 2010, doi: 10.1016/j.snb.2009.09.050.
- [247] S. Manjunatha, T. Machappa, Y. T. Ravikiran, B. Chethan, and A. Sunilkumar, “Polyaniline based stable humidity sensor operable at room temperature,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 561, pp. 170–178, May 2019, doi: 10.1016/j.physb.2019.02.063.
- [248] M. V. Fuke, A. Vijayan, M. Kulkarni, R. Hawaldar, and R. C. Aiyer, “Evaluation of Co-Polyaniline nanocomposite thin films as humidity sensor,” *Talanta*, vol. 76, no. 5, pp. 1035–1040, Sep. 2008, doi: 10.1016/j.talanta.2008.04.064.
- [249] T. Mérian, N. Redon, Z. Zujovic, D. Stanisavljev, J. L. Wojkiewicz, and M. Gizdavic-Nikolaidis, “Ultra sensitive ammonia sensors based on microwave synthesized nanofibrillar polyanilines,”

- Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 203, pp. 626–634, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.snb.2014.07.004.
- [250] S. Mikhaylov *et al.*, “Ammonia/amine electronic gas sensors based on hybrid polyaniline–TiO<sub>2</sub> nanocomposites. The effects of titania and the surface active doping acid,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 26, pp. 20218–20226, Feb. 2015, doi: 10.1039/C4RA16121A.
- [251] L. Geng *et al.*, “The preparation and gas sensitivity study of polypyrrole/zinc oxide,” *Synthetic Metals*, vol. 156, no. 16, pp. 1078–1082, Aug. 2006, doi: 10.1016/j.synthmet.2006.06.019.
- [252] S. Srinives, T. Sarkar, and A. Mulchandani, “Nanothin Polyaniline Film for Highly Sensitive Chemiresistive Gas Sensing,” *Electroanalysis*, vol. 25, no. 6, pp. 1439–1445, 2013, doi: 10.1002/elan.201300015.
- [253] Y. Li, H. Ban, H. Zhao, and M. Yang, “Facile preparation of a composite of TiO<sub>2</sub> nanosheets and polyaniline and its gas sensing properties,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 129, pp. 106945–106952, Dec. 2015, doi: 10.1039/C5RA20879C.
- [254] Z. Wu *et al.*, “Enhanced sensitivity of ammonia sensor using graphene/polyaniline nanocomposite,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 178, pp. 485–493, Mar. 2013, doi: 10.1016/j.snb.2013.01.014.
- [255] J.-H. Lim, N. Phiboolsirichit, S. Mubeen, M. A. Deshusses, A. Mulchandani, and N. V. Myung, “Electrical and gas sensing properties of polyaniline functionalized single-walled carbon nanotubes,” *Nanotechnology*, vol. 21, no. 7, p. 75502, Feb. 2010, doi: 10.1088/0957-4484/21/7/075502.
- [256] U. V. Patil *et al.*, “Room temperature ammonia sensor based on copper nanoparticle intercalated polyaniline nanocomposite thin films,” *Applied Surface Science*, vol. 339, pp. 69–74, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.02.164.
- [257] P. Le Maout, “Analyse de l’air exhalé par des matrices de capteurs nanocomposites : le nez électronique pour l’aide au diagnostic. Application aux insuffisances rénales,” thesis, Ecole nationale supérieure Mines-Télécom Atlantique Bretagne Pays de la Loire, 2019.
- [258] S. Carquigny, “Conception, caractérisation et mise en œuvre de matériaux organiques conducteurs pour le développement de capteurs de gaz pour l’environnement,” thesis, Lille 1, 2011.
- [259] J. L. Wojkiewicz *et al.*, “Hybrid and Bio Nanocomposites for Ultrasensitive Ammonia Sensors,” *Proceedings*, vol. 1, no. 4, p. 407, 2017, doi: 10.3390/proceedings1040407.
- [260] D. S. Sutar, N. Padma, D. K. Aswal, S. K. Deshpande, S. K. Gupta, and J. V. Yakhmi, “Preparation of nanofibrous polyaniline films and their application as ammonia gas sensor,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 128, no. 1, pp. 286–292, Dec. 2007, doi: 10.1016/j.snb.2007.06.015.
- [261] H. Kebiche, D. Debarnot, A. Merzouki, F. Poncin-Epaillard, and N. Haddaoui, “Relationship between ammonia sensing properties of polyaniline nanostructures and their deposition and synthesis methods,” *Analytica Chimica Acta*, vol. 737, pp. 64–71, Aug. 2012, doi: 10.1016/j.aca.2012.06.003.
- [262] Z. Pang, J. Fu, P. Lv, F. Huang, and Q. Wei, “Effect of CSA Concentration on the Ammonia Sensing Properties of CSA-Doped PA6/PANI Composite Nanofibers,” *Sensors*, vol. 14, no. 11, Art. no. 11, Nov. 2014, doi: 10.3390/s141121453.
- [263] L.-Y. Yang and W.-B. Liao, “Environmental responses of nanostructured polyaniline films based on polystyrene–polyaniline core–shell particles,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 115, no. 1, pp. 28–32, May 2009, doi: 10.1016/j.matchemphys.2008.10.074.
- [264] K. H. Hong, K. W. Oh, and T. J. Kang, “Polyaniline–nylon 6 composite fabric for ammonia gas sensor,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 92, no. 1, pp. 37–42, 2004, doi: 10.1002/app.13633.
- [265] V. Singh, S. Mohan, G. Singh, P. C. Pandey, and R. Prakash, “Synthesis and characterization of polyaniline–carboxylated PVC composites: Application in development of ammonia sensor,”

- Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 132, no. 1, pp. 99–106, May 2008, doi: 10.1016/j.snb.2008.01.007.
- [266] 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,” thesis, Lille 1, 2012.
- [267] N. A. Rangel-Vázquez, R. Salgado-Delgado, E. García-Hernández, and A. M. Mendoza-Martínez, “Characterization of Copolymer Based in Polyurethane and Polyaniline (PU/PANI),” *Journal of the Mexican Chemical Society*, vol. 53, no. 4, pp. 248–252, Dec. 2009.
- [268] K. Lee, S. Cho, S. H. Park, A. Heeger, C.-W. Lee, and J. Lee, “Metallic transport in polyaniline,” *Nature*, vol. 441, pp. 65–8, Jun. 2006, doi: 10.1038/nature04705.
- [269] S. Mukhtar *et al.*, “Assessment of Ammonia Adsorption onto Teflon and LDPE Tubing Used in Pollutant Stream Conveyance,” *Agricultural Engineering International: CIGR Journal*, Dec. 2003, Accessed: Sep. 28, 2020. [Online]. Available: <https://cigrjournal.org/index.php/Ejournal/article/view/437>.
- [270] M. Webber, M. B. Pushkarsky, and C. Patel, “Ultra-sensitive gas detection using diode lasers and resonant photoacoustic spectroscopy,” *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, vol. 4817, pp. 4817–11, Aug. 2002, doi: 10.1117/12.452104.
- [271] F. Samie, J. Tidblad, V. Kucera, and C. Leygraf, “Atmospheric corrosion effects of HNO<sub>3</sub>—Comparison of laboratory-exposed copper, zinc and carbon steel,” *Atmospheric Environment*, vol. 41, no. 23, pp. 4888–4896, Jul. 2007, doi: 10.1016/j.atmosenv.2007.02.007.
- [272] Z. Meng and J. H. Seinfeld, “Time scales to achieve atmospheric gas-aerosol equilibrium for volatile species,” *Atmospheric Environment*, vol. 30, no. 16, pp. 2889–2900, Aug. 1996, doi: 10.1016/1352-2310(95)00493-9.
- [273] M. M. Lunden *et al.*, “The transformation of outdoor ammonium nitrate aerosols in the indoor environment,” *Atmospheric Environment*, vol. 37, no. 39, pp. 5633–5644, Dec. 2003, doi: 10.1016/j.atmosenv.2003.09.035.
- [274] N. Redon, F. Delcourt, S. Crunaire, and N. Locoge, “Protocole de détermination des caractéristiques de performance métrologique des micro-capteurs - étude comparative des performances en laboratoire de micro-capteurs de NO<sub>2</sub> | LCSQA,” 2017. Accessed: Oct. 07, 2020. [Online]. Available: <https://www.lcsqa.org/fr/rapport/2016/mines-douai/protocole-determination-caracteristiques-performance-metrologique-micro-cap>.
- [275] N. Redon, S. Crunaire, and L. Spinelle, “Premier essai national d’aptitude des micro-capteurs (EAμC) pour la surveillance de la qualité de l’air : synthèse des résultats | LCSQA,” Nov. 2018. Accessed: Oct. 07, 2020. [Online]. Available: <https://www.lcsqa.org/fr/rapport/premier-essai-national-daptitude-des-micro-capteurs-eamc-pour-la-surveillance-de-la-qualite>.
- [276] A. S. Wexler and J. H. Seinfeld, “The distribution of ammonium salts among a size and composition dispersed aerosol,” *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, vol. 24, no. 5, pp. 1231–1246, Jan. 1990, doi: 10.1016/0960-1686(90)90088-5.
- [277] R. Ram, M. Rahaman, A. Aldabahi, and D. Khastgir, “Determination of percolation threshold and electrical conductivity of polyvinylidene fluoride (PVDF)/short carbon fiber (SCF) composites: effect of SCF aspect ratio,” *Polymer International*, vol. 66, no. 4, pp. 573–582, 2017, doi: 10.1002/pi.5294.

**Mots clés :** Capteurs, nitrate d'ammonium particulaire, ammoniac, polymères conducteurs, polyaniline

**Résumé :** La pollution atmosphérique par les particules fines (PM<sub>2,5</sub>) constitue un enjeu sanitaire et environnemental majeur. Avec une composition chimique présentant une grande variabilité, les particules fines (PM<sub>2,5</sub>) sont dominées par des sels d'ammonium (jusqu'à 40%), parmi eux, le nitrate d'ammonium. Ce dernier est formé majoritairement par la combinaison d'ammoniac, dont 80% des émissions en Europe proviennent des activités agricoles, avec de l'acide nitrique gazeux à température ambiante (<20°C). La mesure des particules de nitrate d'ammonium par les moyens habituels déployés pour la mesure des particules atmosphériques est une tâche lourde et coûteuse. En outre, les seuls capteurs optiques de particules qui existent n'informent en aucun cas sur la nature chimique des particules. Ainsi, l'objectif de cette thèse est de développer de nouveaux capteurs à faible coût capables de mesurer spécifiquement la concentration des particules de nitrate d'ammonium. La méthode de mesure repose sur la thermo-décomposition des particules de nitrate d'ammonium en acide nitrique gazeux et ammoniac. Ce dernier est quantifié à l'aide d'une couche sensible à base de matériaux nanocomposites conducteurs constitués de la polyaniline dopée (PANI), élément réactif, et d'une matrice en polyuréthane (PU). La concentration en ammoniac libéré est corrélée à la concentration massique des particules de nitrate d'ammonium. Les capteurs développés au cours de ce projet ont montré une réponse à l'ammoniac gazeux à des concentrations inférieures ou égales à 20 ppb avec une sensibilité de 0,35%.ppb<sup>-1</sup>, ce qui répond aux objectifs attendus en air ambiant et permettrait d'envisager des mesures du nitrate d'ammonium particulaire. Les capteurs ont également démontré une bonne répétabilité et reproductibilité de leur réponse à ce gaz. L'impact de la température (23-50°C) et l'humidité relative (30%-90%) sur la sensibilité des capteurs à ce gaz est étudié afin d'évaluer la capacité des capteurs à mesurer l'ammoniac issu de la thermo-décomposition des particules de nitrate d'ammonium à des températures et à des taux d'humidité propices à leur décomposition. Certaines formulations de surfaces sensibles continuent à présenter des réponses concluantes à l'ammoniac même dans ces conditions particulières. Par ailleurs, les capteurs ont montré une sensibilité à l'acide nitrique gazeux seul à 50°C (-4,85% à 195 ppb). Malgré cette interférence, les capteurs ont été capables de mesurer des concentrations en nitrate d'ammonium particulaire de l'ordre de 265 µg.m<sup>-3</sup> avec une sensibilité de 1,82.10<sup>-3</sup>%.µg<sup>-1</sup>.m<sup>3</sup> à 50°C. Ces résultats prometteurs démontrent la capacité des capteurs à mesurer le nitrate d'ammonium particulaire selon la méthode proposée. En revanche, l'interférence de l'acide nitrique gazeux pourrait réduire la sensibilité des capteurs à ces particules.

**Keywords:** Sensors, ammonium nitrate particles, ammonia, conductive polymers, polyaniline.

**Abstract:** Atmospheric pollution due to fine particles (PM<sub>2,5</sub>) is a major global health and environmental issue. Fine particles (PM<sub>2,5</sub>) exhibit high variability of their chemical composition which is dominated by ammonium salt (up to 40%), among them, ammonium nitrate. The latter is essentially formed by the combination, at room temperature (<20°C), of gaseous nitric acid with ammonia gas, which is mainly emitted by agricultural activities (over 80% of emissions in Europe). The determination of ammonium nitrate particles by the classical methods of atmospheric particles measurement is a high cost and heavy task. Moreover, atmospheric particles sensors that are currently available do not give any information on the chemical nature of the particles. Thus, the objective of this thesis is to develop new low-cost sensors able to measure specifically the concentration of ammonium nitrate particles. The measurement method is based on the thermal decomposition of ammonium nitrate particles into ammonia and nitric acid gas. The concentration of ammonia is measured using a sensitive layer based on conductive nanocomposite materials combining doped polyaniline and polyurethane matrix. Therefore, the concentration of the released ammonia is correlated to the mass concentration of ammonium nitrate particles. The sensors that are developed in this project showed a response to ammonia gas at concentrations as low as 20 ppb with a sensitivity of 0.35%.ppb<sup>-1</sup>, which corresponds to ammonia concentrations that are expected in ambient air and would allow the measurement of ammonium nitrate particles. The sensors also showed good repeatability and reproducibility of their response to ammonia. The impact of temperature (23-50°C) and relative humidity (30%-90%) is also studied to assess the ability of the sensors to measure ammonia produced after the thermal decomposition of ammonium nitrate particles at temperatures and humidity that are favourable to their decomposition. Some sensitive materials showed a good response to ammonia gas even under these specific conditions. On the other hand, the sensors showed a response to gaseous nitric acid at 50°C (-4.85% at 195 ppb). Despite this interference, the sensors were able to measure ammonium nitrate particles at 50°C at concentrations in the order of 265 µg.m<sup>-3</sup> with a sensitivity of 1.82.10<sup>-3</sup>%.µg<sup>-1</sup>.m<sup>3</sup>. These promising results demonstrate the ability of the sensors to measure ammonium nitrate particles through the proposed method. However, the interference of gaseous nitric acid could reduce the sensitivity of the sensors to these particles.