



**HAL**  
open science

# Conception et réalisation d'un système de détection de gaz à faible coût sur substrat flexible

Rouba Alammouz

► **To cite this version:**

Rouba Alammouz. Conception et réalisation d'un système de détection de gaz à faible coût sur substrat flexible. Electronique. Université Montpellier; École doctorale des Sciences et de Technologie (Beyrouth), 2019. Français. NNT : 2019MONT134 . tel-03907973

**HAL Id: tel-03907973**

**<https://theses.hal.science/tel-03907973>**

Submitted on 20 Dec 2022

**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.

# THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Electronique

École doctorale Information, Structures, Systèmes (I2S)

Unité de recherche Institut d'Electronique et des Systèmes (IES, UMR 5214)

En partenariat international avec l'Université Libanaise, Ecole doctorale des Sciences et Technologie (EDST)

## Conception et réalisation d'un système de détection de gaz à faible coût sur substrat flexible

Présentée par Rouba ALRAMMOUZ

Le 12 Novembre 2019

Sous la direction de M. Brice SORLI et M. Roland HABCHI

Devant le jury composé de

Mme Hélène DÉBÉDA, Maître de conférences-HDR, Université de Bordeaux

M. Wehbeh FARAH, Professeur, Université Saint-Joseph de Beyrouth

M. Rodolphe VAUZELLE, Professeur, Université de Poitiers

M. Youssef ZAATAR, Professeur, Université Libanaise

M. Brice SORLI, Maître de conférences-HDR, Université de Montpellier

M. Roland HABCHI, Professeur, Université Libanaise

M. Jean PODLECKI, Maître de conférences, Université de Montpellier

Mme Pascale ABOUD, Maître de conférences, Université Saint Joseph

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Président du jury

Directeur de thèse

Directeur de thèse

Encadrant

Encadrant



UNIVERSITÉ  
DE MONTPELLIER



# Remerciements

Ce travail a été effectué au sein de l'équipe Matériaux, Micro capteur et Acoustique (M2A) à l'Institut d'électronique et des systèmes (IES, UMR5214), rattaché à l'Université de Montpellier – Montpellier, France, et de l'équipe de recherche au laboratoire EC2M (Experimental and Computational Materials and Molecules), attaché à l'Université Libanaise – Beyrouth, Liban.

Je souhaite tout d'abord remercier Monsieur Brice SORLI, Maître de conférences à l'Université de Montpellier, et Monsieur Roland HABCHI, Professeur et Directeur du laboratoire EC2M à l'Université Libanaise – Faculté des Sciences, pour avoir accepté de diriger ma thèse. Ils m'ont donné dès le départ la motivation et les moyens nécessaires à l'accomplissement de ce travail. Tout en m'accordant une grande autonomie dans la manière de gérer mes travaux de recherche, leur bienveillance et leur soutien furent précieux tout au long de ces trois années.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Jean PODLECKI, Maître de conférences à l'Université de Montpellier, Madame Pascale ABBOUD, Maître de conférences à l'Université Saint Joseph, pour m'avoir conseillé et soutenu pendant mes recherches. Leur grande disponibilité et leurs conseils constructifs m'ont beaucoup aidé tout au long de mes recherches.

J'exprime mes sincères remerciements à Madame Hélène DÉBÉDA, Maître de conférences HDR à l'Université de Bordeaux, et Monsieur Wehbeh FARAH, Professeur à l'Université Saint Joseph, qui ont accepté de juger ce travail et d'en être les rapporteurs.

Je tiens à remercier Monsieur Rodolphe VAUZELLE, Professeur à l'Institut de recherche Xlim, CNRS et Monsieur Youssef ZAATAR, Professeur et Directeur de la Faculté des Sciences II de l'Université Libanaise, pour avoir accepté de mettre leurs compétences pour juger ce travail de thèse et pour avoir accepté de participer au jury de thèse.

Je remercie également Monsieur Alain FOUCARAN, Professeur et Directeur de l'Institut d'Electronique et des Systèmes, pour son encouragement et son soutien tout au long de ces trois années.

Je remercie vivement toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail. Je pense en particulier Messieurs Didier COT, responsable du service de Microscopie Electronique à Balayage (Institut Européen des Membranes, IEM Montpellier), David MAURIN, ingénieur du service de Spectroscopie Infrarouge-Raman (Laboratoire Charles-Coulomb, Montpellier), Fabrice CANO et Thomas COHEN de l'atelier mécanique à l'IES, Montpellier. Leurs expertises dans le domaine des matériaux et de la mécanique m'ont énormément appris.

J'adresse un remerciement au Conseil National de Recherche Scientifique (CNRS-L), l'Agence Universitaire de la Francophonie (AUF) et l'Université de Montpellier pour la bourse de mobilité qui m'a été attribuée.

Un grand merci à mes amis qui ont été là pour me redonner le sourire dans les moments les plus difficiles.

Enfin, mes derniers et plus forts remerciements vont à maman, papa et mon frère qui ont toujours cru en moi, qui m'ont soutenu moralement tout au long de mes études. J'ai conscience des efforts qu'ils ont faits pour moi et je ne saurais jamais les remercier assez de cela.

## Résumé

Les préoccupations actuelles de protection de l'environnement et de la santé publique se focalisent sur la qualité de l'air dans l'industrie, les villes et foyers domestiques. De nos jours, les **capteurs de gaz** sur papier présentent un intérêt croissant au vu de leur faible coût, leur biodégradabilité, leur flexibilité, et leurs applications dans les textiles, les pansements et les emballages intelligents.

L'oxyde de graphène (GO) est un dérivé du graphène qui présente des propriétés électriques, mécaniques et thermiques exceptionnelles. Ce matériau est très prometteur pour le développement de capteurs de gaz peu chers et fonctionnant à température ambiante.

Dans ce contexte, cette thèse a pour objectif d'intégrer une couche sensible **d'oxyde de graphène** dans un **papier poreux** pour la détection de gaz. La première partie de ce travail est consacrée à la mise au point et à l'optimisation d'un processus de fabrication et de fonctionnalisation de capteurs **capacitifs** poreux sur papier. Un nouveau processus de réduction locale d'oxyde de graphène sur papier en électrodes est également introduit. Il s'agit de la thermocompression, économique et compatible avec la fabrication grande échelle.

La seconde partie du travail porte sur l'étude des propriétés de détection d'humidité et d'ammoniac des capteurs. L'oxyde de graphène sur papier, présente une sensibilité élevée à l'ammoniac, l'humidité étant un gaz interférent. La réduction locale du GO en électrodes, et sa fonctionnalisation par de l'oxyde de zinc augmentent la sensibilité et la sélectivité des capteurs à l'humidité. Les capteurs fabriqués sont répétables, stables, reproductibles et flexibles.

**Mots clés :** Capteurs de gaz, oxyde de graphène, papier poreux, capteur capacitif, technologie substrat souple.

## Abstract

Current concerns for environmental protection and public health focus on air quality in industries, cities and households. Nowadays, paper-based **gas sensors** are of increasing interest due to their low cost, biodegradability, flexibility and applications in e-textiles, e-dressings and e-packaging.

Graphene oxide is a derivative of graphene with exceptional electrical, mechanical and thermal properties. Graphene oxide is a promising material for the development of low-cost room temperature gas sensors.

In this context, this thesis aims to integrate a **graphene oxide** sensing layer inside a **porous paper** substrate for humidity and ammonia detection. The first part of this work focuses on the fabrication, functionalization and optimization of **capacitive** porous gas sensors on paper. A new local reduction process of graphene oxide into electrodes is introduced. The process is hot-plating, a low cost technique compatible with large scale production

The second part of this work studies the humidity and ammonia sensing capabilities of the sensors. Graphene oxide on paper exhibits a high sensitivity towards ammonia, with humidity as an interfering gas. The local reduction of graphene oxide into electrodes, and its functionalization with zinc oxide increased the sensitivity and selectivity of the device towards humidity. The fabricated sensors exhibit a good repeatability, reproducibility and flexibility.

**Keywords:** Gas sensors, graphene oxide, porous paper, capacitive sensors, flexible substrate technology



# Table des matières

<b>Table des matières</b> .....	<b>I</b>
<b>Liste des figures</b> .....	<b>V</b>
<b>Liste des tableaux</b> .....	<b>XIII</b>
<b>Liste des acronymes</b> .....	<b>XV</b>
<b>Introduction Générale</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapitre 1. Mesure de la qualité de l'air « Contexte, enjeux, technologies et positionnement du sujet de thèse »</b> .....	<b>7</b>
<b>1. Présentation</b> .....	<b>9</b>
<b>2. Qualité de l'air et enjeux : sanitaires, socio-économiques, technologiques</b> .....	<b>9</b>
2.1. Sources de dégradation de la qualité de l'air .....	9
2.2. Enjeux sanitaires et socio-économiques .....	11
2.3. Enjeux technologiques : quels systèmes de détection de gaz .....	15
2.3.1. Electronique rigide ou flexible ? .....	15
2.3.2. Electronique flexible : quel substrat ? .....	16
<b>3. Etat de l'art sur les capteurs de gaz flexibles existants</b> .....	<b>18</b>
3.1. Les capteurs basés sur des variations physiques .....	18
3.1.1. Les capteurs acoustiques SAW .....	18
3.1.2. Capteurs optiques : colorimétriques .....	19
3.2. Capteurs basés sur des variations électriques de matériaux .....	20
3.2.1. Principes de détection.....	21
3.2.1.1. Transistors à effet de champ (FET et OFET).....	21
3.2.1.2. Capteurs résistifs .....	22
3.2.1.3. Capteurs impédance-métriques .....	22
3.2.1.4. Capteurs capacitifs .....	23
3.2.2. Matériaux et techniques de fabrication .....	29
3.2.2.1. Matériaux sensibles.....	29
3.2.2.2. Techniques de fabrication .....	31
<b>4. Positionnement du sujet de thèse</b> .....	<b>33</b>
4.1. Proposition d'une nouvelle approche .....	33
4.2. Choix technologiques .....	36
4.2.1. Particularités du papier comme substrat souple .....	36
4.2.1.1. Historique.....	36
4.2.1.2. Composition et procédé de fabrication .....	36
4.2.1.3. Propriétés mécaniques et thermiques du papier .....	37



4.2.1.4.	Propriétés électriques du papier et sensibilité à l'humidité.....	38
4.2.2.	Particularités de l'oxyde de graphène comme matériau sensible.....	40
4.2.2.1.	Structure et composition chimique.....	40
4.2.2.2.	Propriétés mécaniques, thermiques et électriques du GO.....	43
4.2.2.3.	Application à la détection de gaz.....	43
4.3.	Objectifs visés.....	44

## **Chapitre 2. Moyens, techniques de fabrication et de caractérisation .....45**

<b>1.</b>	<b>Présentation.....</b>	<b>47</b>
<b>2.</b>	<b>Quel papier choisir comme substrat flexible ? Avec quelles propriétés ?.....</b>	<b>47</b>
2.1.	Choix du type de papier.....	48
2.2.	Moyens techniques de caractérisation du papier.....	49
2.2.1.	Test Cobb.....	49
2.2.2.	Ascension capillaire.....	50
2.2.3.	Saturation massique en eau.....	51
2.3.	Etude comparative entre les papiers.....	51
<b>3.</b>	<b>Moyens de caractérisation structurale et morphologique.....</b>	<b>52</b>
3.1.	Microscopie électronique à balayage.....	53
3.1.1.	Principe.....	53
3.1.2.	Morphologie de l'oxyde de graphène.....	54
3.1.3.	Morphologie du papier.....	55
3.2.	Spectroscopie Raman.....	55
3.2.1.	Principe.....	55
3.2.2.	Spectre Raman du graphène et de ses dérivés.....	57
3.2.3.	Spectre Raman du papier SWM.....	58
3.3.	Spectroscopie infrarouge.....	59
3.3.1.	Principe.....	59
3.3.2.	Comparaison avec la spectroscopie Raman.....	61
3.3.3.	Spectre infrarouge de l'oxyde de graphène.....	61
3.3.4.	Spectre infrarouge du papier.....	62
3.4.	Diffraction de rayons X.....	64
3.4.1.	Principe.....	64
3.4.2.	DRX et oxyde de graphène.....	65
3.4.3.	DRX et papier.....	66
<b>4.</b>	<b>Moyens de caractérisation électrique.....</b>	<b>67</b>
4.1.	Mesure deux pointes.....	67
4.2.	Mesure d'impédance.....	67
4.3.	Bancs de test électriques sous gaz.....	69
4.3.1.	Banc de test d'humidité.....	69
4.3.2.	Banc de test d'ammoniac.....	71
4.3.3.	Evaluation des performances d'un capteur de gaz.....	72
<b>5.</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>74</b>

## **Chapitre 3. Technologie de fabrication des capteurs .....75**

<b>1. Présentation .....</b>	<b>77</b>
<b>2. Auto-assemblage d'oxyde de graphène sur du papier.....</b>	<b>78</b>
2.1. Technique de fabrication .....	78
2.2. Morphologie .....	79
2.3. Epaisseur et gravimétrie .....	80
2.4. Analyse structurelle .....	82
2.4.1. Spectroscopie Raman .....	82
2.4.2. Spectroscopie infrarouge.....	83
2.5. Caractérisation mécanique : adhésion et résistance au lavage .....	85
2.6. Caractérisation électrique .....	86
<b>3. Intégration d'électrodes en oxyde de graphène réduit par thermocompression .....</b>	<b>88</b>
3.1. Principe.....	88
3.2. Optimisation des conditions expérimentales (température, temps et force).....	90
3.2.1. Effet de la durée de compression .....	91
3.2.2. Effet de la force de compression .....	92
3.3. Morphologie .....	92
3.4. Propriétés mécaniques : adhésion et résistance au lavage .....	94
3.5. Caractérisation électrique .....	96
<b>4. Fonctionnalisation.....</b>	<b>99</b>
4.1. L'oxyde de zinc (ZnO) comme matériau sensible.....	99
4.2. Fabrication .....	101
4.3. Morphologie .....	102
4.4. Propriétés mécaniques : adhésion et résistance au lavage .....	103
4.5. Analyse structurelle : Spectroscopie infrarouge et diffraction rayons X.....	106
<b>5. Conclusion .....</b>	<b>109</b>

## **Chapitre 4. Application à la détection de gaz : Humidité et ammoniac ....113**

<b>1. Présentation .....</b>	<b>115</b>
<b>2. Caractérisation sous humidité de l'oxyde de graphène intégré dans un papier .....</b>	<b>115</b>
2.1. Optimisation de la couche sensible d'oxyde de graphène : Effet de la concentration et de la durée de traitement.....	115
2.2. Caractérisation fréquentielle et choix de la fréquence de fonctionnement.....	118
2.2.1. Caractérisation fréquentielle .....	118
2.2.2. Fréquence de fonctionnement .....	119
2.3. Caractérisation sous humidité du capteur optimal à 40 kHz .....	120
2.3.1. Réponse à un escalier d'humidité : sensibilité, hystérésis et répétabilité.....	120
2.3.2. Flexibilité .....	121
2.3.3. Stabilité.....	122
2.3.4. Reproductibilité.....	123
2.3.5. Effet de la température .....	123
2.4. Modèle électrique .....	125

<b>3. Capteurs d'humidité avec électrodes en oxyde de graphène réduit par thermocompression .....</b>	<b>126</b>
3.1. Performances des électrodes en oxyde de graphène réduit .....	127
3.1.1. Flexibilité des électrodes en rGO .....	127
3.1.2. Sensibilité à l'humidité des électrodes en oxyde de graphène réduit.....	128
3.2. Etude des performances des capteurs en fonction de l'espace inter-electrodes .....	130
3.2.1. Caractérisation sous humidité .....	130
3.2.1.1. Sensibilité et répétabilité.....	130
3.2.1.2. Flexibilité .....	133
3.2.1.3. Effet de la température .....	135
3.2.2. Modèle électrique.....	136
3.3. Comparaison entre les performances des capteurs avec des électrodes en aluminium et des électrodes en oxyde de graphène réduit .....	137
<b>4. Fonctionnalisation de l'oxyde de graphène par l'oxyde de zinc .....</b>	<b>137</b>
4.1. Mise en évidence de l'effet de l'oxyde de zinc sur la sensibilité de l'oxyde de graphène.....	138
4.2. Sensibilité à l'humidité des capteurs à base d'oxyde de graphène et d'oxyde de graphène réduit fonctionnalisés .....	139
<b>5. Application à la détection de l'ammoniac.....</b>	<b>141</b>
<b>6. Conclusion .....</b>	<b>144</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>147</b>
<b>Liste des publications.....</b>	<b>151</b>
<b>Bibliographie . .....</b>	<b>153</b>
<b>Annexe A. Thermocompression de l'oxyde de graphène .....</b>	<b>171</b>
<b>Annexe B. Caractérisation sous humidité de l'oxyde de graphène intégré dans un papier à 1 kHz .....</b>	<b>177</b>

# Liste des figures

<b>Figure 1.1.</b> Effet de l'humidité relative selon [51].....	14
<b>Figure 1.2.</b> Structure d'un capteur SAW.....	19
<b>Figure 1.3.</b> Structure d'un capteur colorimétrique à guide d'onde .....	20
<b>Figure 1.4.</b> Structure d'un capteur de gaz FET .....	21
<b>Figure 1.5.</b> Capacité parallèle .....	23
<b>Figure 1.6.</b> La teneur en eau du papier Kraft en fonction de l'humidité relative à 33°C [187] ...	39
<b>Figure 1.7.</b> Structure du graphène [192] .....	41
<b>Figure 1.8.</b> Groupements fonctionnels de l'oxyde de graphène .....	41
<b>Figure 1.9.</b> Modèle structurel de l'oxyde de graphène selon (a) Hoffman (b) Ruess (c) Scholz et Boehm.....	42
<b>Figure 1.10.</b> Représentation du processus de fabrication proposé dans ce travail.....	44
<b>Figure 2.1.</b> Papiers (a) Gascogne (b) Vélin (c) SWM.....	49
<b>Figure 2.2.</b> Dispositif de test Cobb [219].....	49
<b>Figure 2.3.</b> Méthode de Klemm .....	50
<b>Figure 2.4.</b> Microscope électronique à balayage Hitachi S4800 de l'Institut Européen des Membranes (IEM, UMR5635) [221].....	54
<b>Figure 2.5.</b> Image MEB de l'oxyde de graphène [222] .....	54
<b>Figure 2.6.</b> Images MEB du papier (a,b,c) sans dépôt (d) papier avec quelques feuillets d'oxyde de graphène .....	55
<b>Figure 2.7.</b> Evolution de l'énergie de vibration d'un atome stimulé par un laser [223] .....	56
<b>Figure 2.8.</b> Spectromètre Raman Renishaw (L2C, UMR5221) [224] .....	57
<b>Figure 2.9.</b> Spectres Raman du graphène et de l'oxyde de graphène [227].....	58
<b>Figure 2.10.</b> Spectres Raman du graphène, de l'oxyde de graphène et de l'oxyde de graphène réduit .....	58

<b>Figure 2.11.</b> Spectre Raman du papier .....	59
<b>Figure 2.12.</b> Spectroscopie infrarouge par (a) transmission (b) réflectance diffuse (c) réflectance spéculaire (d) réflectance totale atténuée.....	60
<b>Figure 2.13.</b> FTIR en mode réflectance totale atténuée (ATR) .....	60
<b>Figure 2.14.</b> Spectres infrarouge de l'oxyde de graphène selon (a) [231] (b) [232] .....	62
<b>Figure 2.15.</b> Spectre infrarouge du papier.....	63
<b>Figure 2.16.</b> Principe de la diffraction rayons X.....	64
<b>Figure 2.17.</b> (a) Interférences d'ondes diffusées (b) Loi de Bragg.....	65
<b>Figure 2.18.</b> Spectres DRX de l'oxyde de graphène selon (a) [234] (b) [235] .....	66
<b>Figure 2.19.</b> Spectre DRX du papier SWM .....	66
<b>Figure 2.20.</b> Dispositif de test à deux pointes .....	68
<b>Figure 2.21.</b> (a) Modèle électrique d'une capacité (b) schéma électrique équivalent série (c) schéma électrique équivalent parallèle .....	69
<b>Figure 2.22.</b> Banc de test d'humidité .....	70
<b>Figure 2.23.</b> VI labview .....	70
<b>Figure 2.24.</b> Banc de test d'humidité HUMOR 10 .....	71
<b>Figure 2.25.</b> Banc de test d'ammoniac.....	72
<b>Figure 3.1.</b> Procédé de fabrication de capteurs .....	77
<b>Figure 3.2.</b> (a) Processus de fabrication des capteurs (b) Dimensions des électrodes interdigitées en millimètre (c) Un capteur de 2 mg/ml.....	78
<b>Figure 3.3.</b> Photos MEB (a) papier (b) GO à 1 mg/ml (c) GO à 2 mg/ml (d) GO à 4 mg/ml.....	79
<b>Figure 3.4.</b> Photos MEB d'un dépôt d'oxyde de graphène de 4 mg/ml avec des temps d'immersion de (a) 10 min (b) 30 min (c) 1 heure ; et d'un dépôt d'oxyde de graphène de 2 mg/ml avec des temps d'immersion de (d) 10 min (e) 30 min (f) 1 heure .....	80
<b>Figure 3.5.</b> Images MEB des tranches de papier immergés dans une solution d'oxyde de graphène de concentration 4 mg/ml pendant (a) 10 min (b) 30 min (c) 60 min .....	81

<b>Figure 3.6. (a)</b> Épaisseur du dépôt en fonction du temps de traitement dans une solution d'oxyde de graphène de 4 mg/ml <b>(b)</b> Mesures gravimétriques du papier/GO en fonction de la durée de traitement dans des solutions d'oxyde de graphène de différentes concentrations .....	82
<b>Figure 3.7. (a)</b> Spectre Raman du papier <b>(b)</b> Spectre Raman du papier avec un dépôt d'oxyde de graphène .....	82
<b>Figure 3.8.</b> Spectre infrarouge du papier nu et du papier avec oxyde de graphène .....	83
<b>Figure 3.9.</b> Spectres infrarouge <b>(a)</b> du papier avec oxyde de graphène avant et après chauffage à 90°C <b>(b)</b> du papier et du papier avec oxyde de graphène après chauffage. ....	84
<b>Figure 3.10.</b> Spectres infrarouge du papier avec oxyde de graphène en absence et en présence de catalyseur acide. ....	84
<b>Figure 3.11.</b> Photos MEB <b>(a,b)</b> avant lavage <b>(c,d)</b> après lavage <b>(e,f)</b> après traitement ultrasons	85
<b>Figure 3.12.</b> Spectres Raman des capteurs <b>(a)</b> avant <b>(b)</b> après lavage <b>(c)</b> après traitement par ultrasons .....	86
<b>Figure 3.13.</b> Courbes I(U) de capteurs fabriqués à partir d'une solution d'oxyde de graphène de concentration <b>(a)</b> 1 mg/ml <b>(b)</b> 2 mg/ml <b>(c)</b> 4 mg/ml avec des différents temps d'immersion (10 min, 30 min, 60 min).....	87
<b>Figure 3.14. (a)</b> Banc de test à thermodes TTS 300 de Mulbhauer <b>(b)</b> Thermode.....	89
<b>Figure 3.15. (a)</b> Capteur 2 mg/ml réduit <b>(b)</b> capteur 4 mg/ml réduit.....	89
<b>Figure 3.16.</b> Procédé d'intégration d'électrodes en oxyde de graphène réduit.....	90
<b>Figure 3.17.</b> Images MEB du <b>(a,c)</b> papier-GO 4mg/ml <b>(b,d)</b> papier-rGO 4mg/ml .....	93
<b>Figure 3.18.</b> Images MEB de la section du papier avec oxyde de graphène réduit à 220°C pendant 10 s avec une force d'impact de <b>(a)</b> 0,06 N <b>(b)</b> 1 N <b>(c)</b> 2 N.....	93
<b>Figure 3.19.</b> Variation de l'épaisseur de l'oxyde de graphène réduit en fonction de la force d'impact en Newton.....	94
<b>Figure 3.20.</b> Images MEB du papier avec une couche d'oxyde de graphène réduit <b>(a,b)</b> témoin <b>(c,d)</b> après lavage <b>(e,f)</b> après traitement ultrasons .....	95
<b>Figure 3.21.</b> Spectres Raman du papier-rGO <b>(a)</b> témoin <b>(b)</b> après lavage <b>(c)</b> après traitement ultrasons .....	95
<b>Figure 3.22.</b> Spectres infrarouge du papier-rGO <b>(a)</b> témoin <b>(b)</b> après lavage .....	96

<b>Figure 3.23.</b> Caractéristiques I(U) de l'oxyde de graphène réduit en fonction de la durée de thermocompression pour une température de (a) 210°C (b) 220°C (c) 230°C .....	97
<b>Figure 3.24.</b> Caractéristique I(U) d'oxyde de graphène réduit pendant 10 s avec différentes forces d'impact à (a) 210°C (b) 220°C (c) 230°C.....	98
<b>Figure 3.25.</b> Structure wurtzite de l'oxyde de zinc .....	100
<b>Figure 3.26.</b> Mécanisme de détection de gaz de l'oxyde de zinc selon [269] .....	101
<b>Figure 3.27.</b> (a) Capteur à base de ZnO (blanc) et à base de ZnO-GO (beige) (b) Capteur à base de ZnO-GO par auto-assemblage couche par couche.....	102
<b>Figure 3.28.</b> Procédé de fabrication de capteurs à base de ZnO avec électrodes en rGO intégrées .....	102
<b>Figure 3.29.</b> (a,b) ZnO (c,d) ZnO auto-assemblé sur du GO (e,f) ZnO-GO .....	103
<b>Figure 3.30.</b> Papier avec dépôt de ZnO (a,b) témoin (c,d) après lavage (e,f) après traitement ultrasons .....	104
<b>Figure 3.31.</b> Papier avec GO et ZnO selon la méthode 2 de fabrication (a,b) témoin (c,d) après lavage (e,f) après traitement ultrasons .....	105
<b>Figure 3.32.</b> Papier avec GO et ZnO selon la méthode 1 de fabrication (a,b) témoin (c,d) après lavage (e,f) après traitement ultrasons .....	105
<b>Figure 3.33.</b> Spectres DRX du (a) papier (b) papier-ZnO (c) papier-GO (d) papier-GO-ZnO.	106
<b>Figure 3.34.</b> Spectres FTIR comparant (a) le papier avec le papier-ZnO (b) le papier-GO avec le papier-GO-ZnO.....	108
<b>Figure 3.35.</b> Spectres FTIR avant et après chauffage du (a) papier (b) papier-GO (c) papier-ZnO (d) papier-GO-ZnO.....	109
<b>Figure 4.1.</b> Réponse relative du papier enrobé de GO en fonction de la fréquence et de la (a) concentration de la solution d'oxyde de graphène pour une durée de traitement fixe de 10 s (b) durée de traitement pour une concentration de GO de 1 mg/ml (c) durée de traitement pour une concentration d'oxyde de graphène de 2 mg/ml (d) durée de traitement pour une concentration d'oxyde de graphène de 4 mg/ml.....	116
<b>Figure 4.2.</b> Réponse relative des capteurs 4 mg/ml – 30 min, 2 mg/ml – 10 min et 1 mg/ml – 10 min en fonction de (a) la fréquence (b) du temps à 40 kHz .....	118
<b>Figure 4.3.</b> Courbes C(f) (a) du papier (b) du papier-GO en fonction de la fréquence et du taux d'humidité relative .....	119

<b>Figure 4.4.</b> Réponse relative à 90% RH du papier nu et du papier-GO en fonction de la fréquence de fonctionnement.....	119
<b>Figure 4.5.</b> (a) Consigne d'humidité relative (b) Variations de la capacité du capteur 2 mg/ml – 10 min .....	120
<b>Figure 4.6.</b> (a) Hystérésis pour trois cycles d'exposition (b) Déviation de la capacité en fonction de l'humidité relative et du cycle d'exposition.....	120
<b>Figure 4.7.</b> Variation de la sensibilité en fonction du cycle d'exposition.....	121
<b>Figure 4.8.</b> Banc de test de flexibilité .....	121
<b>Figure 4.9.</b> Réponse relative (%) en fonction (a) de l'angle de courbure (b) du cycle de courbure .....	122
<b>Figure 4.10.</b> Stabilité sous 85% RH à 50°C .....	123
<b>Figure 4.11.</b> Effet de la température sur la réponse du papier enrobé de GO 2mg/ml - 10min. ....	124
<b>Figure 4.12.</b> (a) Schématisation du capteur fabriqué (b) Modèle électrique équivalent .....	125
<b>Figure 4.13.</b> Graphe Cole-Cole des capteurs a base d'oxyde de graphène 2 mg/ml pour des taux d'humidité relative de (a) 30% RH (b) 50% RH (c) 75% RH (d) 90% RH.....	126
<b>Figure 4.14.</b> Papier-rGO fléchi 150 fois et étiré 2 fois .....	127
<b>Figure 4.15.</b> Caractéristiques I(U) du capteur avant flexion et (a) après 150 cycles de flexion (b) après 150 cycles de flexion convexe et 2 cycles de flexions concave et convexe et d'étirement .....	127
<b>Figure 4.16.</b> Variations de la résistance de la couche d'oxyde de graphène réduit en fonction du nombre de cycles de flexion convexe. ....	128
<b>Figure 4.17.</b> Consigne d'humidité relative.....	129
<b>Figure 4.18.</b> Variations de la (a) capacité (b) résistance de l'oxyde de graphène réduit à l'escalier d'humidité.....	129
<b>Figure 4.19.</b> (a) Hystérésis (b) Sensibilité de l'oxyde de graphène réduit à l'humidité.....	130
<b>Figure 4.20.</b> (a) Escalier d'humidité (b) Variations en temps réel de l'humidité relative dans l'enceinte climatique .....	131
<b>Figure 4.21.</b> Variations de la capacité des capteurs avec des espacements inter-électrodes de (a) 1 mm (b) 2 mm .....	132



<b>Figure 4.22.</b> Hystérésis des capteurs (a) 1 mm et (b) 2 mm .....	132
<b>Figure 4.23.</b> Déviation de la capacité en fonction du cycle d'exposition et en fonction de l'humidité relative des capteurs (a) 1 mm (b) 2 mm .....	133
<b>Figure 4.24.</b> Sensibilité en fonction du nombre de cycle d'exposition des capteurs (a) 1 mm (b) 2 mm .....	133
<b>Figure 4.25.</b> Réponse relative en fonction de l'angle de courbure du capteur (a) 1 mm (b) 2 mm .....	134
<b>Figure 4.26.</b> Réponse relative du capteur 2 mm en fonction du cycle de flexion.....	134
<b>Figure 4.27.</b> Variations de la capacité et de la réponse relative en fonction de la température des capteurs (a,c) 1 mm (b,d) 2 mm .....	135
<b>Figure 4.28.</b> (a) Schéma des capteurs avec électrodes en rGO (b) Représentation réelle de la tranche d'un capteur avec les électrodes (c) Circuit électrique équivalent des capteurs 100% à base de dérivées de graphène .....	136
<b>Figure 4.29.</b> Réponse a 90% RH du (a) ZnO/papier a 23°C (b) ZnO/papier à 50°C (c) ZnO-GO/papier à 23°C et à 50°C .....	138
<b>Figure 4.30.</b> Réponse à l'humidité d'un capteur à base de GO-ZnO avec électrodes en rGO espacées de 2 mm.....	140
<b>Figure 4.31.</b> (a) Hystérésis du capteur fonctionnalisé pour quatre cycles d'exposition (b) Déviation de la capacité du capteur fonctionnalisé en fonction de l'humidité relative et du cycle d'exposition.....	140
<b>Figure 4.32.</b> Sensibilité du capteur fonctionnalisé en fonction du nombre de cycles d'exposition .....	140
<b>Figure 4.33.</b> (a) Réponse relative à plusieurs concentrations d'ammoniac des capteurs GO-papier-électrodes Al (b) sensibilité en fonction de la concentration d'ammoniac en ppmv .....	142
<b>Figure 4.34.</b> Réponse relative à 25 ppmv d'ammoniac (a) d'un capteur GO/papier/électrodes en aluminium (b) de capteurs à base de GO/papier/électrodes en rGO non fonctionnalisés et fonctionnalisés par du ZnO.....	142
<b>Figure A.1.</b> Spectres Raman de l'oxyde de graphène réduit à (a) 210°C pendant 10 s (b) 210°C pendant 30 s (c) 210°C pendant 60 s (d) 220°C pendant 10 s (e) 220°C pendant 30 s (f) 220°C pendant 60 s (g) 230°C pendant 10 s (h) 230°C pendant 30 s (i) 230°C pendant 60 s (j) 210°, 220° et 230°C pendant 5 min.....	174

**Figure A.2.** Spectres Raman de l'oxyde de graphène réduit à **(a)** 210°C et une force de 0.5 N **(b)** 210°C et une force de 1 N **(c)** 210°C et une force de 1.5 N **(d)** 210°C et une force de 2 N **(e)** 220°C et une force de 0.5 N **(f)** 220°C et une force de 1 N **(g)** 220°C et une force de 1.5 N **(h)** 220°C et une force de 2 N **(i)** 230°C et une force de 0.5 N **(j)** 230°C et une force de 1 N..... 175

**Figure B.1.** **(a)** Réponse du capteur a un escalier d'humidité à 1 kHz **(b)** Hystérésis..... 179

**Figure B.2.** Sensibilité (fF/%RH) du capteur 2 mg/ml – 10 min en fonction de l'humidité relative à 1 kHz ..... 179

**Figure B.3.** Réponse relative du capteur en fonction de l'angle de courbure à 1 kHz..... 180

**Figure B.4.** **(a)** Variations de la capacité du capteur 2 mg/ml – 10 min en fonction de la température à 1 kHz **(b)** Réponse relative du capteur 2 mg/ml – 10 min en fonction de la température à 1 kHz. .... 181



# Liste des tableaux

<b>Tableau 1.1.</b> Polluants gazeux : sources et concentration limite [34].....	10
<b>Tableau 1.2.</b> Effet de la pollution atmosphérique sur la charge mondiale de morbidité [2].....	11
<b>Tableau 1.3.</b> Effet des principaux gaz toxiques sur la santé [37-45].....	12
<b>Tableau 1.4.</b> Effet de l'inhalation de l'ammoniac sur la santé en fonction de sa concentration dans l'air [37] .....	13
<b>Tableau 1.5.</b> Tableau comparatif entre les substrats flexibles .....	17
<b>Tableau 1.6.</b> Capteurs de gaz flexibles .....	24
<b>Tableau 1.7.</b> Tableau comparatif entre les matériaux sensibles .....	31
<b>Tableau 1.8.</b> Tableau comparatif des capteurs de gaz sur papier .....	35
<b>Tableau 1.9.</b> Tableau comparatif entre les procédés chimique et mécanique de fabrication de la pâte à papier .....	37
<b>Tableau 1.10.</b> Propriétés mécaniques du papier et de quelques substrats en plastique [176-182] .....	37
<b>Tableau 1.11.</b> Tableau comparatif entre les propriétés électriques du papier et de quelques polymères .....	40
<b>Tableau 1.12.</b> Résumé des modèles structurels de l'oxyde de graphène présents dans la littérature .....	42
<b>Tableau 2.1.</b> Saturation massique en eau des papiers .....	51
<b>Tableau 2.2.</b> Ascension capillaire .....	51
<b>Tableau 2.3.</b> Coefficient de Cobb .....	51
<b>Tableau 2.4.</b> Propriétés du papier SWM.....	52
<b>Tableau 2.5.</b> Pics infrarouge de l'oxyde de graphène selon la littérature .....	62
<b>Tableau 2.6.</b> Liaisons polaires obtenues par spectroscopie infrarouge.....	63
<b>Tableau 2.7.</b> Pics DRX du papier SWM.....	66

<b>Tableau 2.8.</b> Caractéristiques de l’enceinte climatique Espec SH-242 .....	69
<b>Tableau 2.9.</b> Volume d’ammoniac en fonction du volume d’hydroxyde d’ammonium.....	72
<b>Tableau 3.1.</b> Résistance en $M\Omega$ des capteurs en fonction de la concentration d’oxyde de graphène et du temps d’immersion.....	87
<b>Tableau 3.2.</b> Variation du rapport $I_G$ en fonction de la température et du temps de réduction ...	91
<b>Tableau 3.3.</b> Variation du rapport $I_G$ en fonction de la température et de la force d’impact.....	92
<b>Tableau 3.4.</b> Variation de la résistance des électrodes en rGO en fonction de la température et du temps de réduction .....	97
<b>Tableau 3.5.</b> Variation de la résistance des électrodes en rGO en fonction de la température et de la force d’impact .....	98
<b>Tableau 3.6.</b> Les méthodes de synthèse de nanoparticules d’oxyde de zinc selon la littérature	100
<b>Tableau 3.7.</b> Diffraction rayons X du papier fonctionnalisé par des nanoparticules d’oxyde de zinc .....	107
<b>Tableau 4.1.</b> Sensibilité et répétabilité du capteur 2 mg/ml – 10 min .....	121
<b>Tableau 4.2.</b> Réponse relative et déviation de la capacité après désorption du capteur 2 mg/ml – 10 min en fonction de la température .....	124
<b>Tableau 4.3.</b> Réponse relative (%) des différents capteurs fabriqués à 23°C et à 50°C .....	139
<b>Tableau 4.4.</b> Réponse relative et sensibilité des différentes structures fabriqués dans ce travail .....	143

# Liste des acronymes

NH <sub>3</sub>	Ammoniac
NO <sub>2</sub>	Dioxyde d'azote
NO	Monoxyde d'azote
CO <sub>2</sub>	Dioxyde de carbone
CO	Monoxyde de carbone
COVs	Composés organiques volatiles
GO	Oxyde de graphène
rGO	Oxyde de graphène réduit
SAW	Surface Acoustic Wave
IHD	Ischemic Heart Disease
ALRI	Acute Lower Respiratory Infections
COPD	Chronic Obstructive Pulmonary Disease
PET	Polyéthylène téréphtalate
PEN	Polyéthylène naphtalate
PI	Polyimide
LCD	Liquid Crystal Display
PDMS	Polydimethylsiloxane
RF	Radiofréquence
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
BPB	Bleu de bromothymol
FET	Field-Effect Transistor
OFET	Organic Field-Effect Transistor
DMMP	Dimethyl methyl phosphonate
DIMP	Diisopropyl methyl phosphonate
SWCNT	Single walled carbon nanotubes
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Oxyde ferrique III
CVD	Chemical vapor deposition
MWCNTs	Multi-walled carbon nanotubes

PEDOT/PSS	poly(3,4-éthylènedioxythiophène) : poly(styrène sulfonate) de sodium.
Pani	Polyaniline
Ppy	Polypyrrole
ITO	Oxyde d'indium-étain
Ag	Argent
Au	Or
TiO <sub>2</sub>	Dioxyde de titane
GaN	Nitride de gallium
ZnO	Oxyde de zinc
PMMA	Methyl methacrylate
MAPTAC	[3-(methacrylamino)propyl] trimethyl ammonium chloride
NaCl	Chlorure de sodium
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Carbonate de potassium
SnO <sub>2</sub>	Dioxyde d'étain
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Oxyde d'aluminium
WO <sub>3</sub>	Oxyde de tungstène
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Oxyde d'indium III
CuO	Oxyde de cuivre I
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Oxyde de cobalt III
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Oxyde de chrome III
NiO	Oxyde de nickel
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Oxyde de manganèse
PVD	Dépôt physique à phase vapeur
TFT	Thin film transistor
RFID	Radio-frequency identification
RMS	Root mean square ou moyenne quadratique
MEB	Microscopie électronique à balayage
SEM	Scanning electron microscopy
DRX	Diffraction de rayons X
-OH	Hydroxyle
Al	aluminium

# Introduction Générale

## Contexte général :

Le contrôle et la surveillance de la qualité de l'air devient un enjeu sanitaire majeur ainsi qu'une problématique économique et politique. La pollution atmosphérique se traduit par la présence d'espèces gazeuses à des concentrations toxiques ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{COVs}$ ...), parmi lesquelles l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ), largement utilisé en agriculture et en industrie. La concentration de ces polluants, ainsi que leurs effets sanitaires, sont liés aux conditions météorologiques de température et d'humidité [1]. Plusieurs études ont mis en évidence l'impact de la pollution atmosphérique sur le fardeau global des maladies respiratoires, cardio-vasculaires, néonatales et des cancers. À l'échelle mondiale, la pollution de l'air extérieur est responsable de 4,2 millions de décès en 2016 [2]. La pollution de l'air intérieur, à son tour, est responsable de 3,8 millions de morts et 7,7% du taux global de mortalité en 2016. Selon les statistiques, 91% de la population mondiale vit dans des zones où le taux de polluants dépasse les limites proposées par l'organisation mondiale de la santé [2].

Les enjeux sanitaires, environnementaux et économiques ont amené les autorités à légiférer depuis des années. La qualité de l'air aux Etats-Unis est gouvernée par la loi fédérale 'Clean Air Act'. Cette loi a pour but d'atteindre les standards de la qualité de l'air ambiant (National Ambient Air Quality Standards, NAAQS) mis par l'Agence de Protection Environnementale des Etats-Unis (EPA). Sur le plan européen, la Commission Européenne a mis en place une série de standards et de directives pour le contrôle de la qualité de l'air. La société américaine des ingénieurs en chauffage, ventilation et climatisation, CVC (American Society of Heating, Refrigerating and air-conditioning engineers, ASHRAE) a proposé deux standards concernant les conditions ambiantes de température et d'humidité. Ces standards limitent le taux d'humidité relative à un maximum de 65%. Ils mettent également en relief le lien de cause à effet entre un faible taux d'humidité relative (<20%) d'une part, et la sécheresse cutanée, oculaire et l'irritation des muqueuses, d'autre part.

L'application de ces lois et standards nécessite alors la surveillance en temps réel continue de la qualité de l'air intérieur et extérieur. Ceci n'est possible qu'avec des systèmes de détection de gaz et d'humidité. Ces systèmes peuvent être montés à l'intérieur, à l'extérieur, ou même être portables. Pour cela, le domaine de la détection d'espèces gazeuses nocives et d'humidité demeure un axe de recherche important. En effet, les études statistiques ont montré une augmentation du marché des capteurs de gaz, dont les ventes sont estimées atteindre 3 milliards de dollars en 2027 (selon IdTechEx [3]).

Les capteurs de gaz « rigides » sont les premiers à être développés et commercialisés en 1970. Ces capteurs utilisent des supports en verre, en céramique ou en silicium. Ils sont performants et fiables. Cependant, ces systèmes manquent de flexibilité et sont cassants. Cet inconvénient devient de plus en plus problématique dans les nouvelles applications émergentes, telles que la surveillance de paramètres physiologiques, les textiles intelligents (électronique prêt-à-porter) et les emballages intelligents. En effet, dans ce type d'applications, le dispositif est soumis à des contraintes mécaniques importantes et requiert alors une certaine capacité d'adaptation dynamique aux



différents angles de courbure sans pertes de performance. Une solution à ce problème est l'intégration de capteurs sur des supports souples tels que les polymères, les papiers ou les textiles. Ces capteurs utilisent plusieurs types de matériaux sensibles tel que les polymères [4-13], les biopolymères tels que le gluten [14-17], les oxydes métalliques[18-20], les nanotubes de carbone[21], les dichalogénures de métaux de transition (TDMCs) [22, 23], le graphène et ses dérivées (GO et rGO) [24-31] et la cellulose[32, 33].

Les capteurs d'humidité et de gaz « flexibles » utilisent principalement trois types de transduction : résistif, capacitif et impédance-métrique. Le principe de transduction résistif se base sur un changement de la résistance du dispositif, le principe impédance-métrique se base sur un changement de son impédance et le principe capacitif se base sur un changement au niveau de la capacité ou de la constante diélectrique. Les principaux avantages des capteurs de gaz capacitifs sont leur faible consommation énergétique et la possibilité de les intégrer dans des applications haute fréquence (RFID, antennes).

### **Problématique :**

Le cadre dans lequel se place cette thèse est la surveillance de la qualité de l'air pour veiller sur la santé et sur le bien-être des personnes et protéger l'écosystème. Les capteurs de gaz flexibles écologiques sont alors incontournables pour ce type d'applications. Toutefois, l'intégration de capteurs de gaz sur des supports souples fait encore face à plusieurs défis et verrous technologiques. Ces verrous sont liés d'une part à la structure des capteurs (matériel, procédé de fabrication) et d'autre part à leur performances (sensibilité et flexibilité).

Un premier verrou à considérer concerne la sensibilité des capteurs. La maximisation de la sensibilité des capteurs dépend du choix du matériau sensible et de la morphologie des capteurs. Du point de vue morphologie, la fabrication de capteurs poreux permet d'améliorer leur sensibilité en augmentant la surface de contact entre la couche sensible et le gaz cible et donc en augmentant le nombre de site d'adsorption de gaz en surface. Plus particulièrement, dans le cas des capteurs capacitifs, la porosité permet de bénéficier des changements de la constante diélectrique de l'air sous gaz pour augmenter les variations de leur capacité.

Un deuxième défi réside dans la flexibilité des capteurs. En effet, la flexibilité constitue la caractéristique la plus importante d'un capteur flexible. Celle-ci se résume par la capacité d'un capteur à être plié, déplié et fléchi sans pertes de ses performances. Les performances des détecteurs sur substrats en polymères ou en papier couché se détériorent avec l'augmentation de la contrainte de flexion appliquée. Cette dégradation des performances est principalement due à la formation de petites craquelures au niveau du substrat et de la couche sensible.

Outre leurs performances électriques et mécaniques, les capteurs, visant principalement à réduire la pollution, doivent être écologiques. Un dernier défi concerne alors la structure et la technique de fabrication des capteurs. En effet, la fabrication de capteurs écologiques requiert l'utilisation de matériaux non toxiques, biodégradables et/ou incinérables. Le développement d'une technologie écologique nécessite non seulement des matériaux biodégradables, mais la minimisation de la pollution produite lors de la fabrication. Ceci n'est achevable qu'en minimisant le nombre d'étapes de fabrication produisant des polluants gazeux ou chimiques.

## **Objectif :**

La fabrication de capteurs extrêmement flexibles, sensibles et écologiques constitue une problématique majeure dans le domaine de la détection d'humidité et de gaz. Jusqu'à présent, il n'existe pas de capteurs flexibles satisfaisant tous ces critères. En effet, tous les capteurs de gaz et d'humidité capacitifs flexibles se basent sur la déposition d'une couche sensible en surface d'un substrat flexible polymérique (non-biodégradable), ou sur un substrat en papier lissé par une couche de kaolin, bentonite... Ceci entraîne une diminution au niveau de la flexibilité des capteurs. Une approche intéressante est alors d'intégrer une couche sensible dans le substrat flexible au lieu de la déposer en surface. Ceci n'est envisageable qu'avec un substrat en papier cellulosique poreux. Ce type de substrat est peu cher et beaucoup plus flexible que les substrats polymériques et les papiers lissés. Outre sa flexibilité, le papier poreux présente une grande surface spécifique. Celle-ci augmente naturellement la surface d'échange entre le capteur et le gaz cible en augmentant le nombre de sites d'adsorption sur sa surface. Le papier en cellulose est recyclable, biodégradable et incinérable, facilitant ainsi l'élimination des déchets électroniques. De plus, l'intégration de l'électronique dans du papier poreux introduit de nouvelles perspectives telles que la réalisation de membranes intelligentes à travers lesquelles un flux d'air ou de liquide peut passer, les textiles intelligents, les pansements intelligents.

Le travail de cette thèse se focalise donc sur la mise au point d'un processus d'intégration d'une couche sensible et des électrodes à base de dérivés de graphène (oxyde de graphène et oxyde de graphène réduit) dans un papier poreux pour la détection d'humidité et d'ammoniac. Ce travail constitue une approche innovante pour la fabrication de capteurs capacitifs extrêmement poreux, flexibles, biodégradables, résistants au lavage et fiables.

## **Contribution :**

Les contributions dans cette thèse se divisent en deux grands axes :

### **Premier axe :**

La fabrication d'un capteur de gaz flexible poreux par l'intégration d'une couche sensible dans la tranche d'un papier. Ceci n'est pas envisageable par les techniques de fabrication conventionnelles d'imprimerie et de microélectronique. Une partie importante du travail de thèse est alors consacrée au développement d'un processus d'intégration et de fonctionnalisation d'une couche sensible dans la tranche d'un papier.

Les contributions principales de cette partie se résument par les points suivants :

- Mise en place et optimisation d'un processus permettant d'enrouler les feuillets d'oxyde de graphène autour des fibres d'un papier poreux. Ce processus vise à fabriquer des capteurs sensibles, poreux et flexibles.
- L'amélioration de la sensibilité et de la sélectivité des capteurs vis-à-vis l'humidité. Il s'agit de fonctionnaliser la couche sensible d'oxyde de graphène par un oxyde métallique, l'oxyde de zinc.

### **Deuxième axe :**

L'intégration de contacts électriques à base d'oxyde de graphène réduit dans le substrat en papier. La seconde partie de cette thèse propose une méthode innovante pour la graphitisation in-situ à basse température et sous pression de l'oxyde de graphène intégré dans un papier poreux. Ce processus est peu cher et compatible avec la fabrication roll-to-roll. Les contributions ainsi réalisées sont les suivantes :

- Mise en place et optimisation d'un nouveau processus de graphitisation in-situ d'oxyde de graphène intégré dans un papier poreux.
- Fabrication de capteurs d'humidité entièrement à base de dérivées de graphène (GO et rGO), poreux, sensibles et sélectifs.

### **Organisation :**

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres.

Au cours du premier chapitre, nous présentons les enjeux sanitaires et socio-économiques autour de la qualité de l'air. Le lien entre le taux d'humidité et l'aggravation des effets sanitaires des polluants gazeux est mis en avant, justifiant ainsi l'intérêt de développer des capteurs d'humidité et d'ammoniac à bas coût, portables, sensibles et sélectifs. Ensuite, un état de l'art des technologies de capteurs d'ammoniac et d'humidité existantes est réalisé. Il couvre tous les aspects technologiques du développement de capteurs flexibles tels que les substrats, les principes de transduction et les matériaux sensibles. Nous terminons ce chapitre par une description des propriétés du papier et de l'oxyde de graphène comme substrat et matériau sensible.

Le chapitre deux est consacré d'une part au choix du substrat en papier et d'autre part aux différents moyens techniques de caractérisation utilisés. Une étude comparative entre plusieurs types de papiers poreux est proposée. Cette étude se base sur les différentes techniques de caractérisation de l'absorbance surfacique, massique et capillaire des papiers. Ce travail est suivi par une présentation des différentes techniques de caractérisation morphologiques, structurelles et électriques des capteurs utilisés dans cette thèse.

Le troisième chapitre est dédié aux procédés d'intégration d'une couche sensible en oxyde de graphène dans un papier poreux, de sa réduction locale en électrodes et de sa fonctionnalisation par un oxyde métallique. Un descriptif de la méthodologie expérimentale comprenant la fabrication et la caractérisation de capteurs à base d'oxyde de graphène est effectué. Nous décrivons par la suite la nouvelle méthode de réduction in-situ de l'oxyde de graphène en électrodes parallèles. Nous terminons par un descriptif du protocole expérimental de fonctionnalisation des capteurs fabriqués. Les différentes structures fabriquées sont caractérisées morphologiquement, structurellement, mécaniquement et électriquement.

Dans le chapitre quatre, les performances sous humidité des différentes structures proposées dans le chapitre trois sont investies. La sensibilité, la répétabilité, l'hystérésis, la flexibilité, la stabilité et la reproductibilité des capteurs sont caractérisées. De plus, l'effet de la température sur la réponse et la stabilité des capteurs est également investi. Enfin, les capacités de détection

d'ammoniac de ces structures sont évaluées. Ce dernier chapitre se termine par une évaluation critique des structures réalisées pour la détection d'humidité et d'ammoniac.



# Chapitre 1.

## Mesure de la qualité de l'air « Contexte, enjeux, technologies et positionnement du sujet de thèse »

### 1. Présentation

### 2. Qualité de l'air et enjeux : sanitaires, socio-économiques et technologiques

- 2.1. Source de dégradation de la qualité de l'air
- 2.2. Enjeux sanitaires et socio-économiques
- 2.3. Enjeux technologiques : Quels systèmes de détection de gaz ?
  - 2.3.1. Electronique rigide ou flexible ?
  - 2.3.2. Electronique flexible : quel substrat ?

### 3. Etat de l'art sur les capteurs de gaz flexibles existants

- 3.1. Les capteurs basés sur les variations physiques
  - 3.1.1. Les capteurs acoustiques SAW
  - 3.1.2. Les capteurs optiques : colorimétriques
- 3.2. Capteurs basés sur les variations électriques de matériaux
  - 3.2.1. Principes de détection
  - 3.2.2. Matériaux et techniques de fabrication

### 4. Positionnement du sujet de thèse

- 4.1. Proposition d'une nouvelle approche
- 4.2. Choix technologiques
  - 4.2.1. Particularités du papier comme substrat souple
    - 4.2.1.1. Historique
    - 4.2.1.2. Composition et processus de fabrication
    - 4.2.1.3. Propriétés électriques du papier et sensibilité à l'humidité
  - 4.2.2. Particularités de l'oxyde de graphène comme matériau sensible
    - 4.2.2.1. Structure et composition chimique
    - 4.2.2.2. Propriétés mécaniques, thermiques et électriques de l'oxyde de graphène
    - 4.2.2.3. Application à la détection de gaz
- 4.3. Objectifs visés



# **1** **Mesure de la qualité de l'air « Contexte, enjeux, technologies et positionnement du sujet de thèse »**

## **1. Présentation**

La dégradation de la qualité de l'air devient une problématique majeure de santé publique. L'industrialisation, la surpopulation, ainsi que le réchauffement climatique entraînent une augmentation du taux de polluants gazeux. À l'heure de l'internet des objets (IOT), le contrôle et la surveillance de la concentration de ces polluants nécessitent alors le développement de systèmes de détection de gaz à faible coût, portables, flexibles et intégrables sur tout type de support, et ce afin de pouvoir faire un quadrillage précis de la mesure pour agir plus rapidement. Ce premier chapitre est alors consacré aux différentes technologies de capteurs de gaz flexibles présents dans la littérature. Dans un premier temps, nous présentons les différentes sources de pollution atmosphérique, en particulier l'ammoniac. Nous allons également mettre en relief les enjeux technologiques des capteurs de gaz afin de souligner l'importance du développement de capteurs d'humidité et de gaz flexibles. Ensuite, nous décrivons les différents principes de fabrication de capteurs d'humidité et de gaz flexibles en tant que mécanismes de détection, matériaux sensibles et techniques de fabrication. Les propriétés structurales, chimiques, électriques, mécaniques et thermiques du papier comme substrat flexible, et de l'oxyde de graphène comme matériau sensible sont également données et nous permettent de justifier l'intérêt de l'utilisation de ces matériaux pour le développement de capteurs d'humidité et de gaz flexibles. Enfin, nous présentons notre projet et nous soulignons son intérêt par rapport aux travaux déjà réalisés.

## **2. Qualité de l'air et enjeux : sanitaires, socio-économiques, technologiques**

### **2.1. Sources de dégradation de la qualité de l'air**

Le contrôle et la surveillance de la qualité de l'air présentent un enjeu sanitaire majeur ainsi qu'une problématique économique et politique. La pollution atmosphérique est une altération de la qualité de l'air par des polluants et des particules qui atteignent des concentrations toxiques que ce soit en milieu interne ou externe. Les polluants de l'air ne sont pas toujours visibles (fumée), ils peuvent être invisibles (CO, NO<sub>2</sub>, NO, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>...) et peuvent provenir de plusieurs sources locales (usines), dispersées (échappements de voitures), mobiles (transport maritime) et même naturelles (volcans, pollens, humidité...).

Vu l'impact négatif de la pollution atmosphérique sur les plans sanitaire et économique, la Commission Européenne a mis en place une série de standards et de directives pour le contrôle de la qualité de l'air intérieur et extérieur. Le tableau 1.1. résume les sources des différents polluants gazeux et leur concentration moyenne limite calculée sur une période donnée.



**Tableau 1.1.** Polluants gazeux : sources et concentration limite [34]

<i>Polluant atmosphérique</i>	<i>Source</i>	<i>Normes européennes</i>	
		<i>Concentration</i>	<i>Période</i>
Particules fines (PM 2,5 et PM10)	- Emissions automobiles	PM2,5 : 25 µg/m <sup>3</sup>	1 an
	- Production d'électricité	PM10 : 40 µg/m <sup>3</sup>	
	- Transport maritime		
	- Industries	PM10 : 50 µg/m <sup>3</sup>	24 heures
	- Combustion de biomasse		
	- Erosion		
	- Eruption volcanique		
Dioxyde de soufre (SO <sub>2</sub> )	- Production d'électricité	350 µg/m <sup>3</sup>	1 heure
	- Transport maritime		
	- Chauffage domestique	125 µg/m <sup>3</sup>	24 heures
	- Véhicules à moteur		
Dioxyde d'azote(NO <sub>2</sub> )	- Emissions automobiles	200 µg/m <sup>3</sup>	1 heure
	- Production d'électricité		
	- Engrais azotés	40 µg/m <sup>3</sup>	1 an
	- Foudre		
Monoxyde de carbone (CO)	- Emissions automobiles	40 mg/m <sup>3</sup>	8 heures
	- Appareils de chauffage au kérosène ou au gaz		
	- Cheminées		
	- Four		
	- Cuisinière à gaz		
Dioxyde de carbone (CO <sub>2</sub> )	- Emission automobile	--	--
	- Production d'électricité		
	- Chauffage domestique		
	- Photosynthèse		
Ammoniac (NH <sub>3</sub> )	- Engrais et fumier	20 µg/m <sup>3</sup>	8 heures
	- Convertisseurs catalytiques des voitures à essence	(25 ppm)	
	- Sites de décharge		
	- Eaux usées		
	- Compostage		
	- Combustion		
	- Industries (papier et peinture)		
	- Produits de ménage et de coloration		
Ozone (O <sub>3</sub> )	- Réactions chimiques entre les COVs et les oxydes d'azote (NOx) avec le soleil comme catalyseur	120 µg/m <sup>3</sup>	8 heures
Composés organiques volatils : BTEX	- Solvants et produits industriels	Benzène : 5 µg/m <sup>3</sup>	Long terme
	- Emissions automobiles	Toluène : 300 µg/m <sup>3</sup>	

	- Dispositifs de chauffage	Ethylbenzène : 250 µg/m <sup>3</sup>	
	- Production d'énergie	Xylène : 200 µg/m <sup>3</sup>	
Plomb (Pb)	- Combustion du charbon, du pétrole, des ordures ménagères	0,5 µg/m <sup>3</sup>	1 an
Arsenic (As)		6 ng/m <sup>3</sup>	1 an
Cadmium (Cd)	- Emissions automobiles	5 ng/m <sup>3</sup>	1 an
Nickel (Ni)		20 ng/m <sup>3</sup>	1 an

L'ammoniac, en particulier, est largement utilisé pour le blanchiment, le nettoyage, dans la production d'engrais, des plastiques, des produits pharmaceutiques, du caoutchouc, dans les industries pétrochimiques et comme antifongique dans l'industrie alimentaire. Les principales sources naturelles d'ammoniac sont les excréments des êtres humains et des animaux. Cependant, d'autres sources d'ammoniac sont liées à l'activité humaine telles que les engrais, les sites de décharge, le compostage et d'autres procédés industriels.

La dégradation de la qualité de l'air n'est pas uniquement liée à la présence de polluants chimiques dans l'air. En effet, les conditions météorologiques telles que la température et l'humidité peuvent modifier l'effet de la pollution sur la santé publique et augmenter le taux de polluants dans l'air [1]. D'où l'intérêt de surveiller et de contrôler le taux d'humidité en parallèle avec la concentration des polluants afin de minimiser leurs effets sur la santé humaine.

## 2.2. Enjeux sanitaires et socio-économiques

L'exposition à des polluants atmosphériques présente des risques pour la santé. Plusieurs rapports ont mis en évidence l'impact de la pollution atmosphérique sur le pourcentage de malades atteint d'accidents vasculaires cérébraux, de cardiopathie ischémique (Ischemic Heart Disease, IHD), cancers de poumons, maladies aiguës des voies respiratoires inférieures (Acute Lower Respiratory Infections, ALRI), maladie chronique obstructive des poumons (Chronic Obstructive Pulmonary Disease, COPD) [2, 35, 36]. Selon l'Organisation Mondiale de la Santé (World Health Organization), la pollution atmosphérique est la cause de plus de 3 millions de morts par année (tableau 1.2.).

**Tableau 1.2.** Effet de la pollution atmosphérique sur la charge mondiale de morbidité [2]

<i>Maladie</i>	<i>ALRI</i>	<i>COPD</i>	<i>Cancer des poumons</i>	<i>Accident vasculaire cérébral</i>	<i>IHD</i>
Nombre de mort	169 250	242 250	402 350	1 082 750	1 078 800
Pourcentage (%)	5	8	14	36	36

La pollution atmosphérique se caractérise par une concentration toxique de polluants d'origine chimique ou biologique. Les effets sanitaires de ces polluants dépendent de la concentration de ces polluants dans l'air, ainsi que de la durée d'exposition à ces polluants. Une exposition à une forte

concentration d'un polluant gazeux pour une durée inférieure à 8 heures entraîne des effets aigus, ou à court terme, sur la santé humaine. Une exposition à de faibles concentrations d'un polluant gazeux pour une longue durée, ou d'une façon répétitive peut entraîner des effets chroniques sur la santé humaine (tableau 1.3.).

**Tableau 1.3.** Effet des principaux gaz toxiques sur la santé [37-45]

<i>Gaz</i>	<i>Effets sur la santé</i>	
	<i>Aigus*</i>	<i>Chroniques</i>
Particules fines (PM 2,5 et PM10)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pouls irréguliers</li> <li>- Aggravation des crises d'asthme</li> <li>- Diminution de la fonctionnalité des poumons</li> <li>- Irritation du système pulmonaire</li> <li>- Toux</li> <li>- Essoufflement</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Décès prématuré chez les personnes atteintes de maladies pulmonaires ou cardiovasculaires</li> <li>- Crise cardiaques</li> <li>- Inflammation du système pulmonaire</li> </ul>
Ozone (O <sub>3</sub> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Toux</li> <li>- Irritation de la gorge</li> <li>- Douleur et inconfort pendant la respiration</li> <li>- Essoufflement</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Maladies respiratoires chroniques</li> </ul>
Ammoniac (NH <sub>3</sub> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Irritation des voies respiratoires supérieures</li> <li>- Brûlures dans la cavité orale, le nasopharynx, le larynx et dans les trachées</li> <li>- Obstruction des voies respiratoires</li> <li>- Œdème aigu des poumons : syndrome alvéolaire</li> <li>- Essoufflement</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ostéoporose</li> <li>- Augmentation du taux de toux et de flegme</li> <li>- Asthme</li> <li>- Respiration sifflante</li> </ul>
Oxyde d'azote (NO <sub>x</sub> ) et de soufre (SO <sub>2</sub> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Irritation des yeux</li> <li>- Irritation de la gorge (toux)</li> <li>- Irritation du système respiratoire</li> <li>- Essoufflement</li> <li>- Déclenchement de crises d'asthme</li> <li>- Œdème pulmonaire aigu</li> <li>- Nausée</li> <li>- Maux de tête</li> <li>- Douleurs abdominales</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Asthme</li> <li>- Bronchiolite oblitérante</li> <li>- Bronchite chronique</li> <li>- Augmentation de la sensibilité aux allergènes</li> <li>- Infections du système respiratoire</li> </ul>
CO	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Maux de tête</li> <li>- Nausée</li> <li>- Vomissement</li> <li>- Vertige</li> <li>- Vision floue</li> <li>- Douleurs à la poitrine</li> <li>- Essoufflement</li> <li>- Évanouissement</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Maladies cardiovasculaires</li> <li>- Fausse couche</li> <li>- Retard au niveau du développement mental d'un fœtus</li> <li>- Coma</li> <li>- Arrêt cardiaque</li> <li>- Attaque cérébrale</li> </ul>

CO <sub>2</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Maux de tête</li> <li>- Dyspnée</li> <li>- Augmentation de la tension artérielle</li> <li>- Vertige</li> <li>- Evanouissement</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pas d'effets chroniques mis en évidence</li> </ul>
Composés organiques volatils (COVs)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Irritation des yeux, du nez et de la gorge</li> <li>- Maux de tête</li> <li>- Nausée</li> <li>- Dyspnée</li> <li>- Fatigue</li> <li>- Vertige</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Cancers</li> <li>- Atteinte hépatique</li> <li>- Lésions rénales</li> <li>- Dommages au système nerveux central</li> </ul>
Métaux lourds	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Confusion</li> <li>- Engourdissement</li> <li>- Nausée</li> <li>- Coma</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Maux de tête</li> <li>- Fatigue</li> <li>- Douleur musculaire et articulaire</li> <li>- Constipation</li> </ul>

\* : jusqu'à 8 heures

L'ammoniac, en particulier, est un gaz incolore, très toxique et corrosif. La présence de l'ammoniac à faible concentration (>1 ppm) est facilement décelable grâce à son odeur piquante. L'ammoniac induit un malaise à partir d'une concentration aussi faible que 50 ppm (40 µg/m<sup>3</sup>) et devient fatal à partir de 2500 ppm (2000 µg/m<sup>3</sup>) (tableau 1.4.). En plus de ses effets sanitaires, ce polluant contribue à la formation des particules fines PM<sub>2,5</sub> [46], à la formation de la pluie acide et à l'eutrophisation des milieux aquatiques [47].

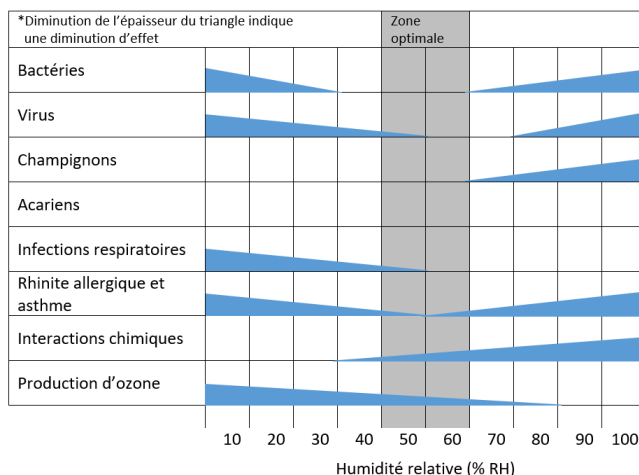
**Tableau 1.4.** Effet de l'inhalation de l'ammoniac sur la santé en fonction de sa concentration dans l'air [37]

<i>Dose (ppm)</i>	<i>Symptômes</i>
50	Irritation des yeux, du nez et de la gorge (2 heures)
100	Irritation rapide des yeux et des voies respiratoires supérieures
250	Irritation rapide des yeux et des voies respiratoires supérieures Tolérable par la majorité des gens pour une durée comprise entre 30 et 60 minutes
700	Irritation immédiate des yeux et de la gorge
>1500	Œdème pulmonaire, toux et laryngospasme
2500-4500	Mort au bout de 30 minutes d'exposition
5000-10000	Mort immédiate par obstruction pulmonaire

L'humidité, malgré sa non toxicité, présente un intérêt particulier au niveau de la surveillance de la qualité de l'air. Plusieurs études ont montré une liaison de cause à effet entre un taux d'humidité relative élevée et l'augmentation du taux d'hospitalisation à cause des maladies pulmonaires obstructives chroniques dues à la pollution atmosphérique [1]. D'autres études ont montré que la chaleur et l'humidité aggravent le smog et donc augmentent la pollution atmosphérique. En effet, le smog est une brume brunâtre épaisse qui provient d'un mélange de polluants atmosphériques principalement composé d'ozone et de particules fines. Pendant l'été, le taux d'ozone dans l'atmosphère augmente à cause du rayonnement solaire qui catalyse sa formation. Du point de vue

humidité, un taux élevé d'humidité relative favorise la formation de particules fines et entraîne une augmentation de la concentration des oxydes d'azote et du dioxyde de soufre dans l'air [48-50]. L'humidité réagit avec le dioxyde d'azote et le dioxyde de soufre pour former de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique et donc de la pluie acide [51]. De plus, plusieurs études ont mis en évidence un lien entre le taux d'humidité relative et le taux d'ammoniac dans l'air dans les fermes [52, 53]. Parmi ces études, une a mis en évidence qu'un taux d'humidité relative élevé augmente le taux d'incidence et la sévérité des brûlures causées par l'ammoniac sur les oiseaux [53].

Outre son effet sur la qualité de l'air extérieur, l'humidité favorise le développement de micro-organismes, d'acariens, des champignons, protozoaires, virus et bactéries capables de créer des réactions allergiques chez les êtres humains. L'humidité affecte aussi le taux de transmission de pathogènes. En effet, l'air expiré par un malade se propage plus facilement en milieu sec qu'en milieu humide. Ceci favorise la contagion des maladies infectieuses. De plus, des taux d'humidité relative élevés (>75%) ou faibles (<40%) aggravent les infections respiratoires et favorisent la croissance de virus (grippe, rougeole, varicelle...) et de certaines bactéries à l'origine de maladies telles que la pneumonie, la tuberculose, la fièvre Q... [51]. Les effets de l'humidité sur la santé humaine sont présentés dans le graphe suivant :



**Figure 1.1.** Effet de l'humidité relative selon [51]

Sur le plan socio-économique, la dégradation de la qualité de l'air entraîne des pertes en termes d'absence au travail, et d'hospitalisation à cause de maladies respiratoires liées à l'exposition aiguë ou chronique à des polluants gazeux. L'Organisation de Coopération et de Développement Economique (OCDE) estime une augmentation des frais médicaux liés à la pollution atmosphérique (hospitalisation et soins de santé) de 21 milliards de dollars en 2015 à 176 milliards de dollars en 2060, et une augmentation des pertes de jours de travail de 1,2 billion en 2016 à 3,7 billions en 2060 [54].

Enfin, la surveillance et le contrôle de la concentration des polluants gazeux demeurent alors bénéfiques et même indispensables à l'économie mondiale. En effet, la dépollution de l'air réduit

les dépenses de santé, les pertes en productivité du personnel travailleur et les pertes au niveau du rendement agricole. La dépollution de l'air crée également des nouvelles économies et opportunités de travail liées à la production de dispositifs dépolluants (filtres, déshumidificateurs, purificateurs d'air...) et à la mise en place et au maintien des systèmes de surveillance et de contrôle de la qualité de l'air.

### **2.3. Enjeux technologiques : quels systèmes de détection de gaz**

De nos jours, l'électronique est dominée par les composants minéraux, en particulier le silicium, reconnu pour sa rigidité et sa robustesse. Avec la découverte des polymères conducteurs en 2000, une nouvelle alternative à l'électronique traditionnelle rigide s'est présentée : l'électronique flexible. Cette dernière remplace la rigidité des substrats en silicium par l'élasticité des substrats polymères (PEN, PET, PI, cellulose, viscose...) afin de donner aux dispositifs fabriqués un certain degré de malléabilité. Dans cette section, nous présentons un aperçu historique sur le développement de capteurs d'humidité et de gaz rigides et flexibles. Les différents types de substrats disponibles seront cités et comparés. Les principaux challenges rencontrés lors du développement de ces technologies seront également mis en relief.

#### **2.3.1. Electronique rigide ou flexible ?**

Le premier capteur de gaz rigide a été introduit en 1962 par Seiyama et al. Ce capteur de propane était à base d'une couche de ZnO sur du verre borosilicate [55]. Suite à ce travail, Shaver a mis en évidence l'effet de la fonctionnalisation des oxydes métalliques par des métaux nobles pour la détection de gaz (1967) [56]. Ce n'est qu'en 1970 que le premier capteur chimirésistif commercial à base de SnO<sub>2</sub> a été introduit par Tagushi et al [57].

Les capteurs rigides sont commercialement plus utilisés que les capteurs flexibles. Les substrats rigides les plus utilisés sont le silicium, le verre et les céramiques. Les substrats en verre sont peu chers et de bonne qualité. Les substrats en verre sont généralement utilisés pour des techniques de fabrication à faible température. Cependant, il est difficile de déposer de bons contacts électriques sur ce type de substrat. Pour ces raisons, le verre est généralement utilisé dans la phase de prototypage et rarement comme substrat pour la fabrication grande échelle. Les céramiques, telles que l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Oxyde d'aluminium), AlN (Nitrure d'aluminium), Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Nitrure de silicium) et le BeO (Oxyde de béryllium), présentent une bonne alternative pour les techniques de dépôt à haute température, cependant, ils sont difficiles à fabriquer et à manipuler et sont généralement épais. Le silicium est le substrat le plus utilisé en électronique rigide, non seulement pour ses propriétés semi-conductrices (ce dernier pouvant être recouvert de SiO<sub>2</sub> pour le rendre isolant), mais pour la possibilité d'utiliser des techniques de fabrication utilisées dans la technologie des semi-

conducteurs, et pour la facilité d'intégrer des circuits électriques de test. Le principal inconvénient du silicium est son coût élevé qui peut atteindre quelques dizaines d'euros.

Malgré ses nombreuses applications, l'électronique rigide, en particulier les capteurs rigides, présente toujours un inconvénient majeur, sa faible résistance à la flexion. Cet inconvénient devient de plus en plus problématique lorsque le système de détection est destiné à la surveillance de paramètres physiologiques, ou aux textiles intelligents (électronique prêt-à-porter), ou même aux emballages intelligents, dans lesquelles le dispositif est soumis à une contrainte mécanique importante. Une approche alternative est alors d'intégrer des dispositifs sur un substrat souple, permettant l'adaptation dynamique du capteur aux différents angles de courbure sans perte de performance.

### **2.3.2. Electronique flexible : quel substrat ?**

Le développement de l'électronique flexible date des années 1960 où le premier réseau de cellules photovoltaïques à base d'une couche cristalline de silicium (100  $\mu\text{m}$ ) assemblée sur un substrat en plastique a été fabriqué. Le premier transistor flexible (Thin film flexible transistor TFT) a été fabriqué en 1968 par Brody. C'était un transistor en tellure sur un papier. Dans les années 1980, la production des matrices actives LCD (active matrix liquid-crystal display AMLCD) a commencé au Japon en utilisant le dépôt chimique à phase vapeur assisté par plasma (PECVD). En 2001, les premiers transistors à base de polymère ont été introduits par "Philips research". Pendant cette même année, TITKF/Siemens a également fabriqué des transistors à effet de champ organiques à base de polymères comme matériau sensible et comme encapsulation. En 2006, un prototype de diode électroluminescente organique a été proposé par Universal Display Corporation et le centre de recherche de Paolo Alto [58, 59].

L'électronique flexible utilise plusieurs types de substrats : les polymères ou plastiques, le papier et les textiles. Les polymères sont les plus utilisés pour le développement de systèmes de détection de gaz flexibles. Ces substrats sont flexibles, peu chers et compatibles avec la fabrication roll to roll. Le polyéthylène téréphtalate (PET), le polyéthylène naphtalate (PEN), le pyralène, le nylon, la PDMS, le polystyrène et le polyamide sont les polymères les plus utilisés pour le développement de capteurs de gaz [60, 61]. Le choix du substrat est lié aux contraintes mécaniques, thermiques et électriques de l'application visée. Par exemple, le PET et le PEN sont transparents et peu chers. Cependant, ils présentent une température de transition vitreuse  $T_g$  ou 'Glass transition temperature' inférieure à  $150^\circ\text{C}$  et ne peuvent pas être utilisés dans des applications qui nécessitent des techniques de fabrication à haute température, un recuit, ou des températures de fonctionnement élevées, telles que les capteurs à base d'oxydes métalliques ( $\sim 400^\circ\text{C}$ ) [62-64]. De plus, ces plastiques présentent un coefficient d'expansion thermique élevé (20-80 ppm/ $^\circ\text{C}$ ) et ne peuvent pas être utilisés dans les applications nécessitant un recuit. En effet, le recuit produit des forces et des contraintes entre le substrat et les couches déposées. La magnitude de ces forces

dépend des coefficients d'expansion thermiques du substrat et de la couche déposée. Un coefficient d'expansion thermique (ppm/°C) élevé peut alors entraîner des cassures dans le dispositif.

Le papier, en tant que substrat flexible, attire de plus en plus l'attention des chercheurs pour le développement de l'électronique flexible. En effet, le papier permet la fabrication de dispositifs électroniques à faible coût et à base de produits abondants, recyclables, accessibles à tout le monde et éco-compatibles. L'électronique sur papier peut être pliée, dépliée, découpée avec des ciseaux et utilisée dans des applications et des milieux non-conventionnels ce qui est impossible avec l'électronique rigide. L'intégration de l'électronique sur papier permet la fabrication de dispositifs minces, légers et compatibles avec la production roll-to-roll. De plus, le papier est moins cher que les polymères et présente un coefficient d'expansion thermique beaucoup plus faible (2-16 ppm/°C) que celui des polymères (20-80 ppm/°C). Cependant, la rugosité et l'absorbance élevées du papier empêche le dépôt de couches minces uniformes et donc limitent l'utilisation du papier en électronique flexible. C'est pourquoi les recherches se sont orientées vers du papier calandré, couché et photo avec un état de surface lisse. Un inconvénient de cela est que la couche est peu flexible.

Le dernier type de substrat flexible est le textile. Contrairement à la technologie flexible sur papier et sur plastique, dans lesquelles la couche sensible est directement déposée sur le substrat, deux approches sont utilisées pour la fabrication de capteurs de gaz sur textiles. La première est de fabriquer un textile sensible à un gaz donné. Ce dernier agit à la fois comme substrat et comme matériau sensible [65]. La seconde approche est de coudre un capteur de gaz flexible (sur un fil en textile ou sur polymère) dans un textile. Cependant, cette approche est limitée par les contraintes mécaniques de flexion et d'étirement que subit le capteur pendant son intégration dans le textile [66-68]. Les avantages et les inconvénients des trois types de substrats flexibles sont regroupés dans le tableau 1.5.

**Tableau 1.5.** Tableau comparatif entre les substrats flexibles

	<i>Polymères</i>	<i>Papiers</i>	<i>Textiles</i>
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Lisses</li> <li>- Compatibles avec la fabrication roll-to-roll</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Recyclable</li> <li>- Faible coût</li> <li>- Abondant</li> <li>- Mince et léger</li> <li>- Extrêmement flexible</li> <li>- Coefficient d'expansion thermique faible</li> <li>- Compatible avec la fabrication roll-to-roll</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Abondants</li> <li>- Extrêmement flexible</li> <li>- Compatibles avec la fabrication roll-to-roll</li> </ul>
Limitations	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Coût élevé</li> <li>- Epaisseur élevée</li> <li>- Coefficient d'expansion thermique élevé</li> <li>- Flexibilité limitée</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Rugueux</li> <li>- Absorbant</li> <li>- Poreux</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Rugueux</li> <li>- Absorbant</li> <li>- Poreux</li> <li>- Contraintes mécaniques sur les capteurs lors du tissage</li> </ul>



### **3. Etat de l'art sur les capteurs de gaz flexibles existants**

Le besoin croissant des systèmes de détection de gaz, ainsi que les nouvelles applications émergentes (emballages intelligents, textiles et pansements intelligents) requièrent la fabrication de capteurs légers, portables, à faible coût, fiables et surtout flexibles. Plusieurs types de capteurs de gaz flexibles ont été introduits au cours des années. Ils peuvent être classés en deux groupes selon leur principe de détection physique ou électrique. Le choix du principe de détection est directement lié au cahier des charges demandé, et donc à l'application. Dans cette partie, nous détaillerons les différents principes de détection physique et électriques. De plus, nous présenterons les différents matériaux sensibles et techniques de fabrication utilisés pour le développement de capteurs de gaz flexibles électriques.

#### **3.1. Les capteurs basés sur des variations physiques**

##### **3.1.1. Les capteurs acoustiques SAW**

Un capteur acoustique SAW (surface acoustic wave) est constitué d'un substrat piézoélectrique, sur lequel sont déposées deux paires de transducteurs interdigités (figure 1.2.). La première paire de transducteur 'source' a pour but de convertir un signal électrique radiofréquence RF en une onde mécanique, qui se propage sur la surface du substrat piézoélectrique. La seconde paire de transducteurs, appelés 'charge', reçoit l'onde mécanique se propageant en surface du substrat pour la convertir en signal électrique. Parfois, les transducteurs 'charge' sont gardés en circuit ouvert, afin de réfléchir l'onde mécanique aux transducteurs sources. Dans ce cas, les transducteurs 'charge' sont appelés transducteurs réfléchissants. L'utilisation de cette structure pour le développement de capteurs est due à la dépendance entre l'onde mécanique propagée et l'état physique du substrat. En effet, toute perturbation au niveau de la masse du substrat, de sa température, de sa conductivité, de son élasticité ou de sa pression engendre des perturbations au niveau de l'amplitude et/ou la phase de l'onde mécanique propagée [69, 70].

Dans le cas d'un capteur de gaz SAW, une couche sensible est déposée sur le substrat afin d'améliorer sa sensibilité à un certain gaz cible. Cette couche sensible permet la modification de l'onde SAW de deux manières. La première se traduit par un changement de masse au niveau de la couche sensible, proportionnel à la concentration du gaz cible [71-73]. Ce changement de masse induit une variation au niveau de la fréquence d'un circuit oscillateur. La seconde se base sur un changement de conductivité de la couche sensible proportionnellement à la concentration de l'espèce gazeuse à détecter [74-76].



**Figure 1.2.** Structure d'un capteur SAW

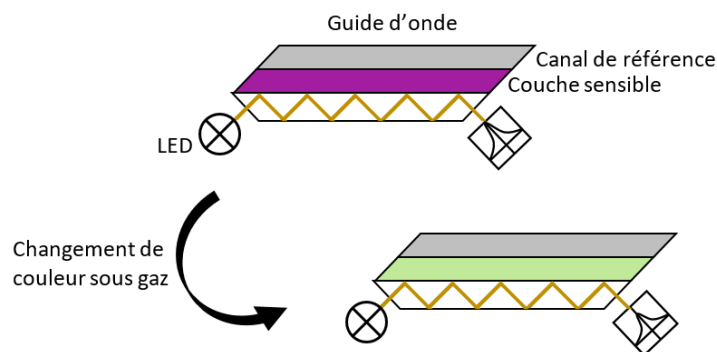
Le principe de détection SAW a été largement utilisé pour le développement de capteurs de gaz rigides. Cependant, l'intégration de ce type de capteurs sur des substrats flexibles est limitée par le fait qu'il n'existe pas de substrat piézoélectrique flexible. Une approche alternative a été proposée par X. He et al. [77], et par P. Reyes et al. [78]. Cette approche consiste à déposer une couche d'oxyde de zinc piézoélectrique sur un substrat en polyimide par pulvérisation magnétron à courant continu et par pulvérisation magnétron RF respectivement. Ces capteurs détectent l'humidité avec une sensibilité de 34,7 kHz/10%RH [77] et de 3151,22 PPMv [78] respectivement. Le capteur d'humidité proposé par P. Reyes et al. [78] présente en plus une couche antimicrobienne à base de protéine Zéine. Cette couche a pour but de préserver la fraîcheur des produits alimentaires.

### 3.1.2. Capteurs optiques : colorimétriques

Le principe de détection colorimétrique se base sur un changement de couleur d'une couche sensible lorsqu'elle entre en contact avec un gaz cible. Le matériau sensible est généralement constitué d'un colorant gasochromique tel que les complexes métalliques, les quinones-imines et les indicateurs pH. Ces composés peuvent être intégrés dans d'autres matériaux tels que les polymères, l'oxyde de graphène et l'oxyde de graphène réduit.

L'élément central d'un capteur colorimétrique est un guide d'onde sur lequel est déposé le matériau sensible colorimétrique. Une source de lumière LED est placée à la première extrémité du guide. La lumière générée se réfléchit totalement dans le guide d'onde jusqu'à atteindre un photo-détecteur à la seconde extrémité du guide. Un changement de la couleur de la couche sensible va induire un changement dans le coefficient d'absorption de la lumière. Le signal de mesure n'est autre que la variation du courant généré par le photo-détecteur. Cependant, cette structure est rarement utilisée pour le développement de capteurs de gaz flexible. Un exemple de capteur à base de guide d'onde est celui proposé par J.Courbat et al. [79]. Ce capteur est basé sur une couche sensible de PMMA (polyméthacrylate de méthyle) et de BPB (bleu de bromothymol) déposée par inkjet-printing sur un guide d'onde en PDMS à motif micro-miroirs. Les micro-miroirs assurent la réflexion totale de l'onde lumineuse générée par la source LED. La sensibilité du capteur à

l'ammoniac se traduit par une augmentation au niveau de la tension générée par le photo-détecteur et vaut 12,1 mV/ppm.



**Figure 1.3.** Structure d'un capteur colorimétrique à guide d'onde

Il est à noter que certains capteurs se limitent à un matériau colorimétrique déposé sur un substrat ou intégré dans un autre matériau sensible (polymère, oxyde de graphène...). La concentration du gaz dans ce cas est proportionnelle aux variations de la couleur du capteur. Cette structure est très simple, peu encombrante et peu chère. L'inconvénient majeur de cette structure est la faible précision de mesure (erreur de l'ordre de 30%). Malgré cela, cette structure est la plus utilisée pour la fabrication de capteurs de gaz colorimétriques flexibles. Le papier est le substrat le plus utilisé pour le développement de ce type de capteurs. Un exemple d'un tel capteur colorimétrique est le capteur d'ammoniac à base de polyaniline sur du papier filtre proposé par Y.Gu et al. Sa couleur passe du vert au bleu lors de l'exposition du capteur à l'ammoniac [80]. D'autres capteurs d'ammoniac colorimétriques sont reportés dans la littérature [81, 82]. Il existe également un seul capteur colorimétrique flexible dédié à la détection d'un agent stimulant nerveux ; le DFP (diisopropylfluorophosphate) [83].

En conclusion, les capteurs d'humidité et de gaz se basant sur des principes de détection mécaniques et optiques peuvent être intégrés sur des substrats flexibles. Les capteurs SAW flexibles sont principalement utilisés pour la détection de l'humidité, tandis que les capteurs colorimétriques flexibles visent principalement la détection de l'ammoniac.

### 3.2. Capteurs basés sur des variations électriques de matériaux

En addition aux principes de détection se basant sur des variations physiques, des principes de détection électriques (transistor à effet de champ FET, résistif, capacitif et impédance-métrique) sont utilisés pour le développement de capteurs de gaz souples. Ces capteurs sont basés sur le changement des grandeurs électriques du matériau sensible (conductivité ou constante diélectrique). Dans ce paragraphe, nous détaillerons chacun de ces principes, avant de passer aux

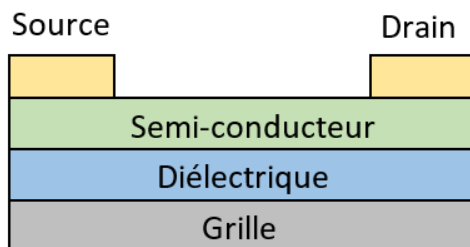
matériaux sensibles et aux techniques de fabrication utilisés pour le développement de capteurs de gaz flexibles.

### 3.2.1. Principes de détection

#### 3.2.1.1. Transistors à effet de champ (FET et OFET)

Les transistors à effet de champ organiques présentent une excellente plateforme portable pour la détection de polluants gazeux. Premièrement, les composés organiques sont facilement déposés sur des substrats en plastiques en utilisant des techniques de dépôt simples et peu chères telles que le dip-coating, le spin-coating, le spray-coating ainsi que les techniques d'impression. Deuxièmement, le courant drain-source est extrêmement sensible aux variations électrostatiques générées par les molécules de gaz adsorbées dans le canal formé entre la source et le drain. Troisièmement, le temps de réponse de ce type de capteur est très rapide (de l'ordre de quelques secondes).

La structure 'bottom gate/top contact' (BG/TC) est la plus utilisée pour le développement de capteurs de gaz à effet de champ flexibles (figure 1.4.). Dans cette structure, la grille est déposée sur la face inférieure du substrat. Un diélectrique est déposé sur la face supérieure du substrat. Ce dépôt est suivi par le dépôt du matériau sensible semi-conducteur puis par le dépôt de la source et du drain. Lorsque le capteur est exposé à un gaz cible, les molécules de gaz seront adsorbées sur la surface du matériau sensible, et donc du canal. Ces molécules vont modifier par conséquent sa conductivité. Il en résulte une variation au niveau du courant drain-source.



**Figure 1.4.** Structure d'un capteur de gaz FET

Plusieurs exemples de transistors à effet de champ sont présents dans la littérature. Ces capteurs détectent soit l'ammoniac soit le dioxyde d'azote. Un exemple de capteur d'ammoniac est proposé par G.-S. Ryu et al.. Une grille en aluminium est déposée sur la face inférieure d'un substrat en PEN. Un diélectrique en photo acryl (PA) est déposé sur la face supérieure du substrat par spin-coating. Ce dépôt est suivi par le dépôt d'un polymère sensible de type p (P-29-DPP-SVS) et d'électrodes source et drain en or par évaporation par effet joule [84]. D'autres capteurs d'ammoniac [85-87] et de dioxyde d'azote [88] sont également présents dans la littérature.

### 3.2.1.2. Capteurs résistifs

Le principe de transduction résistif est assez simple. Un capteur de gaz résistif se base sur le changement de la conductivité (résistance ou conductance) d'un matériau sensible, en réponse aux variations de la concentration d'un certain gaz cible.

Un capteur de gaz résistif est constitué d'une couche sensible déposée sur un substrat, et d'une paire d'électrodes parallèles ou interdigitées. La variation de la résistance peut être mesurée i) directement par un multimètre ii) ou en appliquant une tension soit directement entre les électrodes et en mesurant le courant, soit sur un montage diviseur de tension avec une résistance de référence, et en utilisant la formule du pont diviseur.

Le principe de détection résistif est le plus utilisé pour le développement de capteurs de gaz flexibles au vu de sa simplicité. Le seul inconvénient de cette structure est sa consommation énergétique élevée et l'impossibilité de l'utiliser pour des applications HF, ce qui encourage les chercheurs à développer des capteurs capacitifs ou impédance-métriques flexibles. De nombreux capteurs de gaz résistifs sont présents dans la littérature. Ces capteurs utilisent les oxydes métalliques, les nanotubes de carbone, le graphène, l'oxyde de graphène, les polymères, les métaux et leurs composés pour la détection de gaz tels que l'ammoniac, le dioxyde d'azote, le dioxyde de carbone, l'humidité, le dihydrogène, le dioxygène, l'éthanol, le DMMP et le DIMP, le monoxyde de carbone, l'ozone et le dichlore [89]. Ces capteurs sont résumés dans le tableau 1.3.

### 3.2.1.3. Capteurs impédance-métriques

La structure d'un capteur de type impédance est similaire à celle d'un capteur résistif : elle est constituée d'un substrat, d'une couche sensible, et d'une paire d'électrodes parallèles ou interdigitées. La différence avec les capteurs résistifs réside dans leur fréquence de fonctionnement et la grandeur électrique mesurée. En effet, un capteur de gaz impédance-métrique fonctionne à haute fréquence. Son impédance est donnée par la formule suivante :

$$Z = Z' + Z'' \quad (1.1)$$

Avec :

$$Z' = R \quad (1.2)$$

$$Z'' = jX = j(L\omega - \frac{1}{C\omega}) \quad (1.3)$$

Où :

- Z : impédance complexe en Ohms
- Z' : composante réelle de l'impédance en Ohms
- Z'' : composante imaginaire de l'impédance en Ohms
- R : résistance en Ohms
- X : réactance en Ohms

- $\omega$  : fréquence angulaire ( $2\pi f$ ) en radians/s
- L : inductance en Henry
- C : capacité en Farad

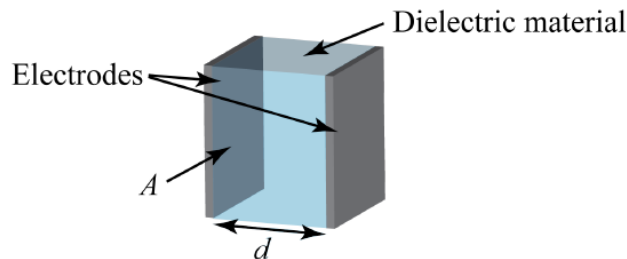
Une fréquence non nulle résulte en une composante imaginaire non nulle de l'impédance. Lorsque la couche sensible est exposée à un gaz cible, les molécules de gaz adsorbées en surface modifient la conductivité et la constante diélectrique du matériau et donc, son impédance. A notre connaissance, le principe de transduction impédance-métrique est uniquement utilisé pour le développement de capteurs d'humidité flexibles vu que la constante diélectrique élevée de l'eau induit une augmentation significative au niveau de la réactance du capteur. Les capteurs impédance-métrique d'humidité flexibles sont résumés dans le tableau 1.6.

### 3.2.1.4. Capteurs capacitifs

Les capteurs capacitifs attirent de plus en plus l'attention des chercheurs vu leur simplicité, leur sensibilité élevée, leur faible coût et leur faible consommation énergétique. Comme son nom l'indique, le principe de transduction capacitif se base sur un changement au niveau de la capacité d'une couche sensible suite à son exposition à un gaz cible. Une capacité est composée de deux électrodes parallèles séparées par un diélectrique comme le montre la figure 1.5. La valeur de la capacité est donnée par l'équation suivante :

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon A}{d} \quad (1.4)$$

Où  $\epsilon_0$  et  $\epsilon$  désignent respectivement la permittivité du vide ( $8,85 \times 10^{-12}$  F/m) et la constante diélectrique du matériau séparant les électrodes, A la surface des électrodes et d la distance inter-électrodes.



**Figure 1.5.** Capacité parallèle

La structure d'un capteur de gaz capacitif est identique à celle des capteurs de type impédance-métrique : des électrodes planaires parallèles ou planaires interdigitées sont déposées sur un substrat flexible couché d'un matériau sensible. Comparées aux électrodes parallèles, les électrodes interdigitées augmentent le rapport A/d et donc la capacité mesurée. Puisque le substrat et la couche sensible sont généralement composés de différents matériaux, la capacité équivalente

peut être modélisée avec deux capacités en parallèle. L'une correspond au substrat flexible, et l'autre à la couche sensible. La capacité équivalente du système est alors égale à :

$$C = C_S + C_L = \frac{\varepsilon_0(\varepsilon_S + \varepsilon_L).A}{d} \quad (1.5)$$

Où  $C_S$  et  $C_L$  sont les capacités en Farad du substrat et de la couche sensible respectivement. La surface des électrodes  $A$  en  $m^2$  et la distance inter-électrodes  $d$  en  $m$  sont les mêmes que ce soit pour le substrat ou pour la couche sensible. Lorsque le capteur est exposé à un gaz cible, les molécules de gaz s'adsorbent sur le substrat et sur le matériau sensible, modifiant ainsi leurs propriétés diélectriques. A titre d'exemple, les constantes diélectriques des substrats flexibles tels que les polymères (PEN, PET et PI) et le papier sont comprises entre 1 et 6, tandis que celle de l'eau est de 80. L'exposition de ces substrats à l'humidité va induire alors une augmentation au niveau de la constante diélectrique de ces polymères et donc une augmentation de la capacité du capteur fabriqué.

Le tableau suivant résume, à notre connaissance, tous les capteurs d'ammoniac et d'humidité flexibles cités dans la littérature jusqu'à présent.

**Tableau 1.6.** Capteurs de gaz flexibles

<i>Gaz cible</i>	<i>Matériau sensible</i>	<i>Substrat</i>	<i>Technique de fabrication</i>	<i>Principe de transduction</i>	<i>Sensibilité</i>	<i>Réf</i>
NH <sub>3</sub>	SWCNTs	PDMS	Filtration sous vide	Résistif ( $\Delta R/R_0$ )	Cg*=1% S**=10% RT***	[90]
	CNTs	PI	Spray deposition	Résistif ( $\Delta R/R_0$ )	Cg=10 ppm S=10% RT	[91]
	SWCNT-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Plastic substrate	CVD et recuit	Résistif ( $\Delta R/R_0$ )	Cg=10 ppm S=1,5% RT	[92]
	MWCNTs/polymère (PVP/PEO/EC/PMS)	PI	Drop-casting	Résistif ( $\Delta R/R_0$ )	Cg=1000 ppm S(PVP)=10% S(PEO)7,5% S(EC)=5% S(PMS)=4% RT	[93]
	PEDOT/PSS	Papier photo	Inkjet printing	Résistif ( $\Delta R/R_0$ )	Cg=100 ppm S=10% RT	[94]
	Pani	PET	Inkjet printing	Résistif ( $\Delta R/R_0$ )	Cg=100 ppm S=24% RT	[95]
	Pani/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PET	Polymérisation in-situ	Résistif ( $\Delta R/R_0$ )	Cg=100 ppm S=39% RT	[96]
	Pani- Nylon 6	Nylon 6	Polymérisation	Résistif ( $\Delta R/R_0$ )	Cg=1000 ppm S=120% RT	[65]
	Pani	PET	Polymérisation in-situ	Résistif ( $\Delta R/R_0$ )	Cg=200 ppm S=30% RT	[97]
	Pani-CNTs	PET	Polymérisation in-situ	Résistif ( $\Delta R/R_0$ )	Cg=10 ppm S=6% RT	[98]

Polymère (PVC/Cumene- PSMA/PSE/PVP) - CNTs	PEN	Inkjet printing	Résistif ( $\Delta R/R_0$ )	Cg=100 ppm Smax=17% RT	[99]
Pani-MWCNTs	PET	Polymérisation in-situ	Résistif ( $\Delta R/R_0$ )	Cg=10 ppm S=5% RT	[100]
PPy	PET	Auto-assemblage	Résistif ( $\Delta R/R_0$ )	Cg=50 ppm S=77,75% RT	[101]
PEDOT/PSS - graphène	Substrat en plastique	Inkjet printing	Résistif ( $\Delta R/R_0$ )	Cg=500 ppm S=9,6% RT	[102]
Pani-rGO	PET	Polymérisation in-situ	Résistif ( $\Delta R/R_0$ )	Cg=10 ppm S=5,5% RT	[103]
Pani-PMMA	Polyéthylène (PE)	electrospinning	Résistif ( $\Delta R/R_0$ )	Cg=20 ppm S=3,5% RT	[104]
SWCNTs-ITO	Substrat en plastique	Drop-casting	Résistif ( $\Delta R/R_0$ )	Cg=10 ppm S=5,6% RT	[105]
SWCNTs	Substrat en plastique	Drop-casting	Résistif ( $\Delta R/R_0$ )	Cg=10 ppm S=2% RT	[105]
GO-Ag Nps****	PET	Inkjet printing	Résistif ( $\Delta R/R_0$ )	Cg=15 ppm S=4,25% RT	[24]
rGO	PET	Inkjet printing	Résistif ( $\Delta R/R_0$ )	Cg=100 ppm S=21% RT	[30]
rGO	PET	Ancrage covalent	Résistif ( $\Delta R/R_0$ )	Cg=20 ppm S=10,7% RT	[28]
rGO	Papier filtre	Filtration sous vide	Résistif ( $\Delta R/R_0$ )	Cg=400 ppm S=5% RT	[106]
Graphène	Substrat en plastique	Inkjet printing	Résistif ( $\Delta R/R_0$ )	Cg=500 ppm S=2,4% RT	[102]
PEDOT/PSS	Substrat en plastique	Inkjet printing	Résistif ( $\Delta R/R_0$ )	Cg=500 ppm S=4,4% RT	[102]
SWCNT-Au Nps	PET	Spray deposition de SWCNTs Evaporation par un faisceau d'électrons de Nps d'or	Résistif ( $\Delta R/R_0$ )	Cg=6 ppm S=0,15% RT	[107]
CNT	Papier en cellulose	Drop-casting	Résistif ( $\Delta R/R_0$ )	Cg=50 ppm S=2% RT	[108]
CNT	Papier en cellulose	Filtration pour la fabrication de papiers	Résistif ( $\Delta R/R_0$ )	Cg=50 ppm S=1% RT	[108]
MWCNTs	Papier	Plasma jet printing	Résistif ( $\Delta R/R_0$ )	Cg=60 ppm S=4% RT	[109]
TiO <sub>2</sub> -MWCNT	Fibres en cellulose	Ancrage covalent avec une molécule liante	Résistif ( $\Delta R/R_0$ )	Cg=50 ppm S=17% RT	[110]
GaN	Papier en cellulose	coating	Résistif ( $\Delta R/R_0$ )	Cg=50 ppm S=5% RT	[111]
PEN	PMMA-bleu de bromophénol	Inkjet printing	Colorimétrique ( $\Delta V/\Delta ppm$ )	Cg=100 ppm S=12.1 mV/ppm	[79]



Chapitre 1. Mesure de la qualité de l'air « Contexte, enjeux, technologies et positionnement du sujet de thèse »

	Polyaniline	Papier filter en cellulose	Filtration	Colorimétrie	RT Couleur bleue Cg>100 ppm	[80]
	rGO-BPB (bleu de bromophénol)	PEN	Auto-assemblage d'oxyde de graphène Coating du BPB	Colorimétrie	Couleur bleue Cg>20 ppm	[112]
	P-29-DPP-SVS (polymère de type p)	PEN	Spin coating	FET (Vds/Ids)	RT Cg=1000 ppm S=100	[84]
	poly (3,3'-didodecylquaterthiophène) (PQT-12)	PET	Drop-casting	FET ( $\Delta$ Ids/Ids)	RT Cg=1,5 ppm S=53,7%	[86]
	TIPS (6,13-bis(triisopropylsilylethynyl)pentacène)	Polyester	Spray-coating	FET ( $\Delta$ Ids/Ids)	RT Cg=100 ppm S=25%	[85]
	PDFDT (fluorinated difluorobenzothiadiazole-dithienosilole polymer)	PEN	Spin-coating	FET ( $\Delta$ Ids/Ids)	RT S=56% Cg=1 ppm	[87]
H <sub>2</sub> O	ZnO piézoélectrique	PI	Pulvérisation magnétron à courant continu	SAW ( $\Delta$ F/ $\Delta$ RH)	S=34,7 kHz/10%RH RT	[77]
	Zéine-ZnO	PI	Spin coating de la protéine Pulvérisation magnétron RF du ZnO	SAW	--	[78]
	rGO - PDDA	PI	Nanoassemblage couche par couche	Résistif ( $\Delta$ R/R <sub>0</sub> )	S=20,91% Cg= 52% RT	[25]
	CNT	Papier filtre en cellulose	Drop-casting	Résistif ( $\Delta$ R/R <sub>0</sub> )	S=43% Cg=60% RH RT	[21]
	methyl methacrylate and [3-(methacrylamino)propyl] trimethyl ammonium chloride (MAPTAC) (PMMA/MAPTAC)	PET	Brush coating	Impédance (logZ/%RH)	S=0,0221 Cg=[20:90]%RH F=1 kHz RT	[113]
	TiO <sub>2</sub> NPs/Py/PMAPTAC Py : pyrrole	PET	Coating	Impédance (logZ/%RH)	S=0,0655 G=[20:90]% RH F=1 kHz RT	[114]
	PMMA/MAPTAC	Textile en cotton blanc tissé	Spray-coating	Impédance (logZ/%RH)	S=0,0379 Cg=[20:90]% RH F=1 kHz RT	[115]
	Nafion (sulfonated tetrafluoroethylene)	Textile	Drop casting par micropipette	Impédance (logZ/%RH)	0,3 (logZ/%RH) Cg=[5:95]%RH F=1 kHz RT	[116]
	Magnesium formate M050 M050/KOH M050/AuNps	PET	Coating	Impédance (logZ/%RH)	S1=0,047 S2=0,0559 S3=0,0496 Cg=[20:90]% RH F=1 kHz RT	[117]
	Disulfure d'étain/dioxyde de titane	PI	Auto-assemblage	Impédance (K $\Omega$ /%RH)	S=442 Cg=[11:97]%RH F=100 Hz RT	[118]
	S1: 2,5-dimethyl-1-phenyl-1H-pyrrole	PET	Coating	Impédance (logZ/%RH)	S1= 0,0245 S2=0,0306	[119]

S2: 1-(4-aminophenyl)- 2,5-dimethyl-1H- pyrrole S3: 1-(4-nitrophenyl)- 2,5-dimethyl-1H- pyrrole					S3=0,0518 Cg=[20:90]%RH F=1 kHz RT	
Nps d'or/GO/silice thiolatée	PET	Sol-gel and auto- assemblage		Impédance (logZ/%RH)	S=0,0281 Cg=[20:90]%RH F=1 kHz RT	[120]
PMMA/MAPTAC	PET	Ancrage couche par couche		Impédance (logZ/%RH)	S=0,0258 Cg=[20:90]%RH F=1 kHz RT	[121]
PMMA/MAPTAC	PET	Dip coating		Impédance (logZ/%RH)	S=0,0327 Cg=[20:90]%RH F=1 kHz RT	[122]
poly(2-acrylamido-2- méthylpropane sulfonate) (PAMPS) dopé avec du NaCl et du K2CO3	PET	Auto-assemblage couche par couche		Impédance (logZ/%RH)	S=0,0279 Cg=[20:90]%RH F=1 kHz RT	[123]
MWCNTS- kappa- carrageenan (KC) + glycérine comme plastifiant	MWCNTS- kappa- carrageenan (KC)	Dépôt (Casting) par évaporation		Impédance ( $\Delta I/I_0$ )	S=80% Cg=[10:90]RH F=1 MHz	[124]
GO fonctionnalisé par de l'éthylènediamine	PET	Brush coating		Impédance (logZ/%RH)	S=0,0545 Cg=[20:90]%RH F=1 kHz	[125]
amine terminated polyamidoamine (PAMAM) dendrimer ( G1-NH2)- Au nanoparticles (G1- NH2-AuNPs)	PET	Drop-casting		Impédance (logZ/%RH)	S=0,045 Cg=[20:90]%RH F=1 kHz RT	[126]
PMMA	PET	Spin-coating		Capacitif ( $\Delta C/C_0$ )	S=12% Cg=[40:90]%RH F=1 kHz RT	[6]
bis(benzo-cyclobutène)	PI	Spin coating		Capacitif ( $\Delta C/C_0$ )	S=11,5% Cg=[35:70]%RH F=1 MHz RT	[8]
poly (2-hydroxyethyl méthacrylate) (pHEMA)	PET	Gravure printing		Capacitif ( $\Delta C/C_0$ )	S=172% Cg=[30:80]%RH F=1KHz RT	[7]
Oxyde de fer/PDDAC (Hydroxypropyle cellulose)	Papier brillant	Drop-casting		Capacitif ( $\Delta C/C_0$ )	S~4,92 Cg=[27:60]%RH F=1KHz RT	[4]
SnO <sub>2</sub> /rGO	PI	Traitement hydrothermal et drop- casting		Capacitif ( $\Delta C/\Delta RH$ )	S=1604,89 pF/%RH Cg=[11:97]%RH F=10 kHz RT	[127]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PI	Sol-gel		Capacitif ( $\Delta C/\Delta RH$ )	S=4 pF/%RH Cg=[5 :83]% RH F=1 kHz RT	[19]
PI	PI	Inkjet printing		Capacitif ( $\Delta C/\Delta RH$ )	S=24,5 pF/%RH Cg=[1 :90]%RH	[12]

PAA	PAA	Inkjet printing	Capacitif ( $\Delta C/\Delta RH$ )	F=1 kHz RT S=0,083 pF/%RH Cg=[16:70]%RH S=2.687 pF/RH Cg=[70:90]%RH F=1 kHz	[12]
Polyester	polyester	Inkjet printing des électrodes en argent	Capacitif ( $\Delta C/C_0$ )	RT S=6,8% Cg=[25:60]%RH F=1 kHz	[10]
Polyimide	Polyimide	Procédé lithographique offset	Capacitif ( $\Delta C/\Delta RH$ )	RT S=1,023 pF/%RH F=1 MHz	[11]
Nanocristaux de cellulose-GO	PET	Drop-casting	Capacitif ( $\Delta C/C_0$ )	RT 54700% Cg=[10:90]%RH F= 1kHz	[33]
Nanocristaux de cellulose	PET	Drop-casting	Capacitif ( $\Delta C/C_0$ )	RT S=130 Cg=[10:90]%RH F=1KHz	[33]
ZnO-GO	PI	Auto-assemblage couche-par-couche	Capacitif ( $\Delta C/\Delta RH$ )	RT S=17785,6 pf/RH Cg=[0:97]%RH F=100 Hz	[128]
GO/PDDA	PI	Auto-assemblage couche-par-couche	Capacitif ( $\Delta C/C_0$ )	RT S=1552,3pF/%R H Cg=[11:97]%RH F=10 kHz	[129]
Graphène/methyl red	PET	Technique électro hydro dynamique (EHD)	Capacitif ( $\Delta C/\Delta RH$ )	RT S=2869500% Cg=[0:100]%RH F=1 kHz	[130]
cellulose acetate butyrate (CAB)	paper	Drop-casting	Capacitif ( $\Delta C/C_0$ )	RT S=168,75% Cg=[20:80]%RH F=30 kHz	[32]
poly(ether urethane) (PEUT)	PET	Coating		RT S=3,15fF/%RH Cg=[0:90]%RH F=100 Hz	[13]
Cellulose acetate butyrate (CAB)	PI	Spray coating et Inkjet printing	Capacitif ( $\Delta C/C_0$ )	RT S=7% Cg=[10:70]%RH F=100 kHz	[9]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Papier couché	Anodisation		RT S=4,25pF/%RH Cg=[20:80]%RH F=1 kHz	[18]

\*Cg: concentration du gaz cible

\*\*S: sensibilité

\*\*\*RT: Température ambiante

\*\*\*\*Nps: Nanoparticules

### 3.2.2. Matériaux et techniques de fabrication

Ce paragraphe est divisé en deux sous-parties. La première est consacrée à un état de l'art portant sur les différents matériaux sensibles utilisés pour le développement de capteur de gaz flexibles tels que les nanotubes de carbone, les polymères, le graphène, l'oxyde de graphène, les oxydes métalliques et les métaux. Les mécanismes de détection de ces matériaux sont expliqués et leurs performances pour la détection de gaz sont évaluées. La seconde partie est consacrée aux différentes techniques de fabrication utilisées pour le développement de capteurs de gaz flexibles.

#### 3.2.2.1. Matériaux sensibles

- *Les nanotubes de carbone* : Un nanotube de carbone simple-feuillet est formé d'une monocouche de graphène enroulée en un tube de diamètre de plusieurs nanomètres et de longueur comprise entre 0-100  $\mu\text{m}$ . Les nanotubes de carbone multi-feuillets consistent de plusieurs couches de graphène [131]. Les nanotubes de carbones sont connus pour leurs propriétés électriques (conductrices ou semi-conductrices selon l'orientation du vecteur chiral du nanotube [132]), thermiques et mécaniques exceptionnelles (module de Young de 1TPa pour un diamètre compris entre 1 et 2  $\mu\text{m}$ ) [133]. Les nanotubes de carbone sont un candidat idéal pour la détection de gaz au vu de leur rapport surface/masse élevé et donc de leur grande surface de contact avec les molécules cibles. Un nanotube de carbone interagit avec un gaz cible selon le principe de Van-der-Valls ou le principe de l'interaction donneur-accepteur. En effet, un nanotube de carbone est similaire à un semi-conducteur de type p dont la conductivité augmente lorsqu'il entre en contact avec un donneur d'électrons ( $\text{NH}_3$ ) et diminue lorsqu'il entre en contact avec un accepteur d'électrons ( $\text{NO}_2, \text{O}_2$ ).
- *Les polymères* : Les polymères conducteurs ont attiré l'attention des chercheurs pour la détection de gaz au vu de la possibilité de les utiliser à la fois comme substrat et comme matériau sensible. Les polymères sont synthétisés par des procédés chimiques et électrochimiques simples. De plus, ils peuvent être fonctionnalisés par des oxydes métalliques, des nanoparticules métalliques, du graphène, de l'oxyde de graphène et d'autres composés organiques tels que les amines. Afin de mieux comprendre le principe de détection des polymères, il est à noter que les polymères conducteurs sont obtenus après dopage de polymères intrinsèques isolants. En d'autres mots, l'intégration de charges positives, appelées polarons, tout au long de la chaîne du polymère, augmente sa conductivité. Ce taux de dopage est alors facilement modifié par l'ajout ou l'arrache d'électrons. Une variation au niveau du dopage du polymère induit une variation au niveau de sa conductivité. C'est le cas de l'interaction entre un polymère conducteur et un gaz donneur ou accepteur d'électrons. Il est à noter qu'il existe également des capteurs de gaz flexibles à base de biopolymères, tels que le gluten de blé [14-17].

- *Les oxydes métalliques* : Les oxydes métalliques semi-conducteurs tels que le ZnO (20,83%), SnO<sub>2</sub> (37,39%), TiO<sub>2</sub> (12,81%), WO<sub>3</sub> (8,65%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4,27%), In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6,64%), CuO (3,95%), Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (1,13%), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0,94%), NiO (3,29%) et le Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (0,1%) sont utilisés pour la détection de gaz [134]. Le mécanisme de détection de gaz d'un oxyde métallique est assez simple. Des atomes d'oxygène sont adsorbés à la surface de l'oxyde. Ces atomes extraient des électrons de la bande conductrice du matériau, et les piègent à sa surface sous forme d'anions. Lorsqu'un semi-conducteur de type p est exposé à un gaz réducteur (NH<sub>3</sub>), l'oxygène va se lier à ce gaz, et des électrons seront libérés dans le semi-conducteur. Il en résulte une diminution de la zone de déplétion et une augmentation de la conductivité de la couche sensible. Cette augmentation est proportionnelle à la concentration du gaz cible. Un phénomène opposé est observé lorsqu'un semi-conducteur de type n est exposé à un gaz réducteur [135]. Il est à noter que le nombre de molécules de dioxygène adsorbées, augmente avec la température. Cette augmentation induit une augmentation au niveau de la sensibilité du capteur vu l'augmentation du nombre de sites qui peuvent interagir avec le gaz cible. C'est pour cette raison que les capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques fonctionnent à haute température (>300°C) [62].
- *Le graphène et ses dérivées* : Le graphène est constitué d'une chaîne de carbone sp<sup>2</sup> sous la forme d'un fullerène. Il présente de bonnes propriétés mécaniques de résistance et de flexibilité, de bonnes propriétés thermiques et électriques. Le graphène et ses dérivées possèdent une grande surface spécifique, ce qui les rend favorables pour la détection de gaz. L'oxyde de graphène (GO) n'est autre que du graphène fonctionnalisé par des groupements fonctionnels hydroxyle, carbonyle, carboxyle, époxy... L'oxyde de graphène peut être réduit chimiquement, thermiquement ou par un faisceau laser pour augmenter sa conductivité. Le principe de détection de gaz de l'oxyde de graphène se base sur l'énergie de liaison entre les molécules de gaz et ses groupements fonctionnels [136]. Par exemple, l'ammoniac se lie au groupement hydroxyle de l'oxyde de graphène ; l'azote, le monoxyde d'azote et le monoxyde de carbone se lient au groupement carboxyle ; les molécules d'eau se lient aux groupements hydroxyle et époxy [137, 138]. La performance de l'oxyde de graphène en tant que matériau sensible dépend donc de i) l'énergie de liaison entre le gaz et les groupements fonctionnels du GO ; ii) le procédé de fabrication du GO qui détermine la concentration des groupements fonctionnels ; iii) la concentration du gaz cible.
- *Les métaux* : Les métaux nobles tels que l'or, le palladium, le platine et l'argent, possèdent une maille cristalline cubique à faces centrées (FCC) avec des constantes de maille de 407,82 pm, 392,42 pm, 389,07 pm et 408,53 pm respectivement [139, 140]. Les métaux nobles sont caractérisés par leur excellente conductivité, leur température de fusion élevée et leur résistance à l'oxydation. Ils sont généralement utilisés pour fonctionnaliser un autre matériau sensible (polymère, nanotubes de carbone, graphène, oxyde de graphène). Ils peuvent également être intégrés dans les mailles des oxydes métalliques sous forme de nanoparticules [141]. Les métaux nobles améliorent la sensibilité de ces matériaux en variant leur conductivité en y introduisant des électrons supplémentaires. Il est à noter que les couches minces de

palladium sont utilisées pour la détection de l'hydrogène [142, 143]. Ceci est dû à sa capacité d'adsorber des atomes d'hydrogène correspondant à 900 fois son volume à température ambiante. En effet, l'adsorption des molécules de dihydrogène entraîne la dissociation de ces molécules en atomes d'hydrogène. Ces atomes occupent les sites interstitiels de la maille cristalline du palladium. Il en résulte une expansion de la maille de palladium et la formation de complexes PdH<sub>x</sub>. Pour des faibles concentrations de H<sub>2</sub> (<200 ppm), la maille de Pd augmente légèrement de volume avec la formation d'hybrides alpha. Pour des concentrations élevées de (H<sub>2</sub>>5500 ppm), les matrices hybrides augmentent encore plus de taille (hybrides bêta) avec un plus grand nombre d'atomes d'hydrogène dans les sites interstitiels. Ce phénomène permet la fabrication de capteurs de dihydrogène à base d'une couche mince de palladium à nano-intervalles. Ce type de capteur fonctionne par le passage d'un état isolant à un état conducteur lorsque les molécules de palladium augmentent suffisamment de taille pour fermer les nano-intervalles [144, 145].

Le tableau comparatif suivant résume les caractéristiques de chaque type de matériau pour la détection de gaz. Il est à noter que des composés de plusieurs matériaux différents présentent une meilleure sensibilité et sélectivité que les matériaux purs non fonctionnalisés.

**Tableau 1.7.** Tableau comparatif entre les matériaux sensibles

	<i>CNT</i>	<i>Polymères</i>	<i>Graphène et GO</i>	<i>MOX</i>	<i>Métaux</i>
Sélectivité	Bonne <sup>a</sup>	Bonne <sup>b</sup>	Bonne <sup>c</sup>	Mauvaise	Excellente <sup>d</sup>
Température de fonctionnement	ambiante	ambiante	ambiante	>300°C	ambiante
Rapport surface/masse	Elevé	Faible	Elevé	faible	faible
Adhésion avec substrat flexible	Excellente <sup>e</sup>	Excellente <sup>f</sup>	Excellente <sup>g</sup>	Faible	Faible
Résistance mécanique	Excellente	Bonne	Excellente	Bonne	Bonne

<sup>a</sup>NH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, DMMP et DIMP

<sup>b</sup>NH<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O

<sup>c</sup>NH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O

<sup>d</sup>H<sub>2</sub>

<sup>e</sup>Se lie naturellement au papier

<sup>f</sup>Peut-être utilisé à la fois comme substrat et comme matériau sensible

<sup>g</sup>Attraction électrostatique avec les textiles et encreage covalent avec les polymères

### 3.2.2.2. Techniques de fabrication

La sensibilité des substrats flexibles à la chaleur a incité les chercheurs à utiliser les techniques de fabrication simples, à basse température, et compatibles avec la fabrication roll-to-roll. Cependant, il existe toujours quelques capteurs utilisant les méthodes classiques de fabrication telles que le dépôt chimique à phase vapeur (CVD) et le dépôt physique à phase vapeur (PVD). Les techniques de fabrication de capteurs flexibles se divisent en sept catégories :

- *Revêtement ou coating* : Puisque les substrats flexibles ne supportent pas de hautes températures, le revêtement ou 'coating' est la technique la plus simple pour le développement de capteurs de gaz flexibles. Le revêtement peut être soit : i) par gouttes (drop-casting) en

utilisant un compte-gouttes ou une pipette, ii) par centrifugation (spin-coating) où une quantité du matériau sensible est introduite sur un substrat fixé sur un support tournant [146] iii) par immersion (dip-coating) où le substrat est fixé sur un support qui se déplace verticalement afin d'immerger et retirer le substrat de la solution contenant le matériau sensible à une vitesse constante bien déterminée. L'épaisseur de la couche par cette dernière technique dépend de la viscosité de la solution, de la durée d'immersion et de la vitesse d'immersion et de retrait du substrat [147].

- *Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)* : Cette technique consiste à injecter un gaz précurseur dans une enceinte avec un substrat chauffé [148]. Les réactions chimiques sur et autour du substrat vont induire la formation d'une couche mince. Le dépôt chimique en phase vapeur requiert alors des températures élevées que les substrats flexibles ne peuvent pas supporter. C'est pour cette raison que cette technique est utilisée pour déposer une couche sensible sur un substrat rigide avant son transfert à un substrat flexible. Cette technique est surtout utilisée pour la fabrication de capteurs à base de graphène [144, 149, 150].
- *Dépôt physique en phase vapeur (PVD)* : Cette technique est largement utilisée en électronique. On distingue l'évaporation (thermique par effet joule ou par faisceau d'électrons), et la pulvérisation (magnétron à courant continu, magnétron RF, RF, faisceau d'électrons, diode DC, triode DC et AC) [151, 152]. La pulvérisation utilise des ions argon à grande énergie pour bombarder un matériau cible à déposer. Des atomes se détachent du matériau cible ou cathode pour se déposer sur le substrat ou anode. La pulvérisation DC se base sur une alimentation en courant continu entre l'anode et la cathode. Le désavantage de cette technique réside dans la faible densité du plasma (ions argons). La pulvérisation magnétron utilise des champs électriques et magnétiques croisés pour confiner le plasma à proximité de la cathode, ce qui augmente le taux de déposition. De plus, le plasma n'atteint plus le substrat dans le cas de la pulvérisation magnétron et donc le substrat reste intact à la fin du dépôt [152, 153]. Cette technique est principalement utilisée pour la fabrication de capteurs d'hydrogène à base de couche métalliques. La seconde technique de dépôt physique à phase vapeur est l'évaporation. L'évaporation par faisceau d'électrons utilise 6 sources d'électrons à très haute énergie. Une partie du faisceau d'électrons se focalise sur le matériau cible pour l'évaporer, l'autre sur le substrat pour le chauffer. On distingue aussi l'évaporation par effet joule qui consiste à chauffer le matériau sensible jusqu'à évaporation. Cependant, les échantillons fabriqués par cette technique peuvent être contaminés alors cette technique est généralement utilisée pour décorer des couches sensibles par des nanoparticules métalliques [154, 155].
- *L'impression* : C'est la technique la plus utilisée pour le développement de l'électronique flexible. Cette technique est à faible coût et compatible avec la fabrication roll-to-roll. Les techniques d'impression sont divisées en deux catégories : l'impression avec contact

(Sérigraphie, gravure printing, offset printing, flexography printing, micro-contact printing, nano-imprinting and dry transfer printing) et l'impression sans contact (inkjet printing, plasma jet printing and slot-die printing). La première catégorie requiert un contact entre le substrat et la source d'encre. La seconde utilise une aiguille pour éjecter un certain volume d'encre sur le substrat sans aucun contact avec ce dernier [155]. Les techniques les plus utilisées pour le développement de capteurs de gaz flexibles sont le 'screen-printing' ou sérigraphie, l'inkjet printing, le 'plasma jet printing', le 'nanoimprinting' et la 'gravure printing'.

- *L'auto-assemblage* : C'est une technique de fabrication 'bottom-up' par laquelle des nanostructures sont assemblées d'une manière structurée en créant des liaisons covalentes ou non-covalentes entre le matériau à déposer et le substrat. L'auto-assemblage par liaison covalente est réalisable uniquement par voie chimique. Cependant, l'auto-assemblage par liaison non-covalente peut se baser sur l'attraction électrostatique, les interactions hydrophobes, les forces de surfaces, les forces de Wan-der-Walls, ou les liaisons hydrogène entre le matériau sensible et le substrat. Ces techniques sont peu chères, simples et les dépôts réalisés sont stables et mécaniquement résistants [156]. Ces techniques sont surtout utilisées pour la fabrication de capteurs de gaz à base de polymères, de nanotubes de carbone et d'oxyde de graphène.
- *La polymérisation in situ* : Cette technique consiste à immerger un substrat dans une solution contenant un monomère et un agent oxydant. Le polymère déposé peut être fonctionnalisé en ajoutant des nanoparticules d'oxydes métalliques ou même d'autres matériaux à la solution contenant le monomère. Cette technique est utilisée pour la fabrication de capteurs à base de polymères, utilisés surtout pour la détection de l'ammoniac [65, 97].
- *La croissance in situ* : Un exemple de croissance in-situ est la croissance hydrothermale de nanotubes ou nanofils dans une chambre pour CVD avec un catalyseur. La technique hydrothermale consiste à immerger un substrat avec une couche d'oxyde métallique dans un autoclave, à haute température, rempli d'une solution contenant un précurseur. Cette technique est utilisée pour croître des nanofils d'oxyde de zinc, des nanotubes de palladium et des nanofils de carbone sur des substrats flexibles [157-159].

## **4. Positionnement du sujet de thèse**

### **4.1. Proposition d'une nouvelle approche**

Les préoccupations actuelles de protection de l'environnement et de la santé publique se focalisent sur la qualité de l'air dans les industries, les villes, et les foyers domestiques. La surveillance du taux d'humidité relative dans l'atmosphère présente un intérêt particulier, au vu de son effet sur la santé humaine (aggravation des maladies chroniques, transmission de pathogènes...) et sur l'augmentation de la concentration d'autres polluants gazeux, tels que les particules fines, le



dioxyde d'azote, le dioxyde de soufre et l'ammoniac. L'ammoniac, à son tour, est un gaz extrêmement toxique et dangereux pour les êtres vivants. La sévérité des effets sanitaires de l'ammoniac sur les êtres vivants est liée au taux d'humidité relative dans l'air. Il est alors nécessaire de développer de systèmes de surveillance et de contrôle de la concentration de l'ammoniac et de l'humidité d'une manière simultanée.

Outre leurs applications médicales et environnementales, la mesure de la teneur de l'air en humidité et en ammoniac présente de nombreuses applications industrielles. En effet, la détection de l'humidité est indispensable pour de nombreuses autres applications, telles que l'agriculture (contrôle de la qualité de l'air dans les serres), le CVC (chauffage, ventilation et climatisation), l'industrie automobile (désembuage des vitres des voitures), l'industrie pharmaceutique (appareils respiratoires), la fabrication de médicaments, et la logistique agroalimentaire [160]. La détection de l'ammoniac est également nécessaire dans l'industrie automobile (échappements, cabine de passagers, moteurs diesel) et dans l'industrie chimique (engrais, réfrigérants, production d'ammoniac) [161].

Le besoin croissant de systèmes de détection de gaz requiert non seulement des faibles coûts de fabrication, mais aussi le développement de capteurs flexibles, portables et légers. Les capteurs de gaz flexibles utilisent plusieurs principes de détection : mécaniques, optiques, FET, résistifs, capacitifs et impédance-métriques. Le principe de détection capacitif est avantageux pour la détection de gaz. En effet, les capteurs de gaz capacitifs consomment moins d'énergie que les autres types de capteurs, ces derniers nécessitant une source d'alimentation. De plus, les capteurs de gaz capacitifs sont idéals pour surveiller le taux d'humidité parce qu'ils se basent sur un changement de la constante diélectrique d'un matériau. La constante diélectrique de l'humidité est élevée et entraîne donc une variation significative de la réponse du capteur.

L'oxyde de graphène présente un intérêt particulier pour le développement de capteurs d'humidité et de gaz capacitifs flexibles. L'oxyde de graphène présente d'excellentes propriétés mécaniques. Il possède également une grande surface spécifique, favorable pour la détection de gaz. De plus, l'oxyde de graphène permet la réalisation de dépôts à basse température par des méthodes assez simples telles que le revêtement (coating) et l'auto-assemblage. Electriquement, l'oxyde de graphène est isolant. Il est donc idéal pour la fabrication de capteurs capacitifs.

L'oxyde de graphène, en tant que matériau sensible, possède des groupements fonctionnels hydrophiles hydroxyle (O-H) et époxy (=O). Ces groupements augmentent sa sensibilité à l'humidité et à l'ammoniac. La littérature reporte le développement de plusieurs capteurs de gaz capacitifs à base d'oxyde de graphène (tableau 1.6.). Cependant, tous ces capteurs se basent sur des couches d'oxyde de graphène déposées en surface de substrats en plastiques. Il est alors intéressant d'intégrer une couche sensible d'oxyde de graphène dans un substrat flexible. Ceci n'est réalisable qu'avec des substrats en papier cellulosique. Ce type de substrat est recyclable, peu cher et présente une grande surface spécifique. Cette dernière caractéristique augmente le nombre de sites d'adsorption des molécules de gaz, et par conséquent, la sensibilité du capteur. De

plus, la cellulose est recyclable, biodégradable et peut être incinérée, ce qui facilite l'élimination des déchets électroniques. Cette approche permet de nouvelles applications telles que les textiles intelligents, les pansements intelligents et les applications faible coût jetables.

Selon la littérature, il existe plusieurs capteurs de gaz sur des substrats en papier (tableau 1.8). Ces capteurs sont le plus souvent résistifs et utilisent des substrats en papier couché ou photo. Toutefois, il existe quelques capteurs de gaz résistifs sur des papiers cellulosiques poreux. Cependant, aucun parmi ces capteurs n'utilise l'oxyde de graphène comme matériau sensible. De plus, tous les capteurs de gaz sur papier soit manquent de flexibilité soit n'ont pas été testés sous contrainte.

**Tableau 1.8.** Tableau comparatif des capteurs de gaz sur papier

Gaz cible	Matériau	Substrat	Technique de fabrication	Sensibilité	Flexibilité	Ref.
NO <sub>2</sub>	CNT	Papier en cellulose	Inkjet printing	C <sub>g</sub> <sup>[1]</sup> =10ppm S <sup>[2]</sup> = 35% (ΔR/R <sub>0</sub> ) RT <sup>[3]</sup>	R <sup>[4]</sup> =10MΩ for 0°≤θ <sup>[5]</sup> ≤180° (concave) Non testé sous NO <sub>2</sub>	[162]
	Graphène	Papier	CVD	C <sub>g</sub> =200ppm S=32% (ΔR/R <sub>0</sub> ) RT	S=39% pour une contrainte de 0,5%	[163]
	rGO	Papier recyclable couché	Spray-coating	C <sub>g</sub> =10ppm S=70% (ΔR/R <sub>0</sub> ) RT	--	[164]
Cl <sub>2</sub>	CNT	Papier en cellulose	Inkjet printing	C <sub>g</sub> ~20ppm S~40% (ΔR/R <sub>0</sub> ) RT	R=10MΩ for 0°≤θ≤180° (concave) Non testé sous Cl <sub>2</sub>	[162]
NH <sub>3</sub>	CNT	Papier en cellulose	Drop-casting	C <sub>g</sub> =50ppm S=2%(ΔR/R <sub>0</sub> ) RT	--	[108]
	CNT	Papier en cellulose	Filtration pour fabrication de papier	C <sub>g</sub> =50ppm S=1%(ΔR/R <sub>0</sub> ) RT	--	[108]
	MWCNTs	Papier	Plasma jet printing	C <sub>g</sub> =60ppm S=4% (ΔR/R <sub>0</sub> ) RT	--	[109]
	PEDOT/PSS	Papier photo	Inkjet printing	C <sub>g</sub> =100 ppm S=10% (ΔR/R <sub>0</sub> ) RT	--	[94]
	rGO	Papier filtre	Filtration sous vide	C <sub>g</sub> =400 ppm S=5% (ΔR/R <sub>0</sub> ) RT	ΔS=5% θ=40° (convexe)	[106]
H <sub>2</sub> O	CNT	Papier filtre en cellulose	Drop-casting	C <sub>g</sub> = [10,60]%RH S= 65% (ΔG/G <sub>0</sub> ) RT	--	[21]
	Oxyde de fer/PDDAC (Hydroxypropyle cellulose)/MWCNT	Papier brillant	Drop-casting	S~4,92 (ΔC/C <sub>0</sub> ) C <sub>g</sub> =[27:60]%RH F=1 kHz RT	--	[4]

cellulose acétate butyrate (CAB)	papier	Drop-casting	S=168,75% ( $\Delta C/C_0$ ) Cg=[20:80]%RH F=30 kHz RT	--	[32]
-------------------------------------	--------	--------------	--	----	------

<sup>[1]</sup>Cg : concentration du gaz cible

<sup>[2]</sup>S : Sensibilité

<sup>[3]</sup>RT : Température ambiante

<sup>[4]</sup>R : Résistance

<sup>[5]</sup> $\theta$  : Angle de courbure

## 4.2. Choix technologiques

### 4.2.1. Particularités du papier comme substrat souple

#### 4.2.1.1. Historique

L'apparition du papier date du deuxième siècle où le premier processus de fabrication du papier a été mis en place en Chine par Cai Lun. Cependant, ce n'est qu'au XIIIème siècle que les premières papeteries ont été construites en Europe et au Moyen-Orient. Depuis, le papier est devenu le substrat le plus utilisé dans la vie quotidienne que ce soit dans le stockage matériel de documents, dans les emballages, dans la monnaie, pour le nettoyage (papiers toilette, mouchoirs...), pour le polissage (papier de verre), pour l'élimination de l'excès de liquides en microscopie (papier buvard) ainsi que pour la mesure du pH (papier tournesol).

Le développement de l'électronique sur papier n'est pas un concept nouveau. En effet, le papier est le moins cher (0.1 ct/dm<sup>2</sup>) parmi tous les substrats flexibles (2 ct/dm<sup>2</sup> pour le PET et 30 ct/dm<sup>2</sup> pour le PI). Le papier est recyclable et est compatible avec la fabrication roll-to-roll. De plus, le papier est isolant et présente de bonnes propriétés thermiques, mécaniques et diélectriques. Les premiers transistors (TFT) sur papier ont été introduits par Brody et Page dans les années 1960. Ces transistors ont été fabriqués sous vide, ce qui a empêché leur commercialisation. De nos jours, l'électronique flexible sur papier recommence à attirer l'attention des laboratoires de recherches grâce à l'émergence des nouvelles techniques de fabrication faible coût et roll-to-roll tel que le printing. L'électronique sur papier couvre de nombreuses applications telles que des capteurs [165-167], des actionneurs [168, 169], des super-capacités [170, 171], des cellules photovoltaïques [172, 173] et des tags RFID [174, 175].

#### 4.2.1.2. Composition et procédé de fabrication

Le papier est principalement constitué de fibres en cellulose pressées et séchées. La cellulose, de formule chimique (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub>, est présentée sous forme de microfibrilles dans la paroi des cellules du bois. Celles-ci sont extraites par un procédé chimique, mécanique ou thermomécanique (tableau 1.9). En plus des microfibrilles en cellulose, le bois contient de la lignine, qui assure la liaison entre les microfibrilles en cellulose. Une fois exposée à l'air et à la lumière, la lignine s'oxyde et donne

au papier sa couleur jaune. Le procédé de fabrication chimique permet l'élimination de la lignine et donc la fabrication de papiers résistants au jaunissement.

**Tableau 1.9.** Tableau comparatif entre les procédés chimique et mécanique de fabrication de la pâte à papier

<i>Propriétés</i>	<i>Procédé mécanique</i>	<i>Procédé chimique</i>
Rendement	90%	45-55%
Jaunissement	Oui	Non
Consommation énergétique	Forte	Faible**
Pollution	Faible	Forte
Résistance mécanique	Faible	Forte

\*\*Les résidus ligneux et les produits chimiques brûlés alimentent le site de production

Vu l'intérêt que présente le papier comme substrat pour l'électronique flexible, la recherche s'est focalisée sur le développement de papier à base de nanocellulose. En effet, la nanocellulose présente d'excellentes propriétés mécaniques. De plus, elle permet d'augmenter la surface spécifique des papiers. La nanocellulose est une forme cristalline de cellulose préparée par l'hydrolyse d'une suspension de microfibrilles de cellulose par des acides inorganiques.

#### 4.2.1.3. Propriétés mécaniques et thermiques du papier

Le papier présente un intérêt croissant comme substrat pour l'électronique flexible non seulement pour son faible coût et sa recyclabilité vis-à-vis les autres substrats souples, mais aussi pour ses bonnes propriétés mécaniques et thermiques. Du point de vue mécanique, le papier peut être plié, déplié et utilisé dans les lieux les moins conventionnels. De plus, le papier est léger, il présente une très faible épaisseur ( $\mu\text{m}$ ), et peut être découpé avec des ciseaux sans détérioration du dispositif. Thermiquement, le coefficient d'expansion thermique du papier (2-16 ppm/°C) est inférieur à celui des substrats en plastique (20-80 ppm/°C) comme indiqué dans le paragraphe 2.2.2.

La seule limitation du papier en tant que substrat flexible est sa rugosité (5000-10000 nm RMS) et son absorbance. C'est pour cette raison que les papiers commerciaux utilisés dans l'électronique flexible sont couchés de différents matériaux tels que le Kaolin, le talc, la bentonite et certains polymères. Une autre alternative pour diminuer la rugosité du papier est le nanopapier ou le papier à base de nanocellulose. En effet, le faible diamètre de la nanocellulose permet la fabrication de papiers avec une valeur moyenne quadratique de la rugosité aussi faible que 5 nm. De plus, la nanocellulose permet la fabrication de papiers plus robustes avec des propriétés mécaniques comparables à celles des substrats en plastique. Le tableau 1.10 compare les propriétés mécaniques du papier traditionnel et du papier à base de nanocellulose aux propriétés de quelques substrats en polymères.

**Tableau 1.10.** Propriétés mécaniques du papier et de quelques substrats en plastique [176-182]

	<i>Papier à base de nanocellulose (nanopaper)</i>	<i>Papier traditionnel</i>	<i>PEN</i>	<i>PET</i>	<i>PI</i>
Rugosité (nm)	5	5000 - 10000	~6 (6,3)	~2 (1,78)	~22 (22,51)
Porosité (%)	20-40	50	0	0	0
Taille des pores	10-50	3000	0	0	0
Contrainte maximale de traction (MPa)	200-400	6	200	80	110-190
Coefficient d'expansion thermique (ppm.K-1)	5-10	2-16	20-21	20-80	30-60
Module d'Young (GPa)	7.4-14	0.5	5-5.5	2-4	2-3
Angle de courbure (mm)	1	1	5-10	5-10	5-10
Renouvelable	Oui	Oui	Non	Non	Non

#### 4.2.1.4. Propriétés électriques du papier et sensibilité à l'humidité

Le papier présente un intérêt croissant en tant que substrat pour l'électronique flexible pour ses propriétés d'isolation. En effet, le papier est utilisé comme matériau isolant depuis plus de 100 ans dans les câbles et les capacités. La résistivité surfacique et volumique, la constante diélectrique, le facteur de pertes diélectriques, le potentiel électrique, le taux de décomposition du papier et la rigidité électrique sont les principales grandeurs électriques caractéristiques du papier. Ces paramètres varient avec le taux d'humidité relative, la température, le champ électrique, la fréquence de mesure, ainsi que la morphologie et la structure du papier.

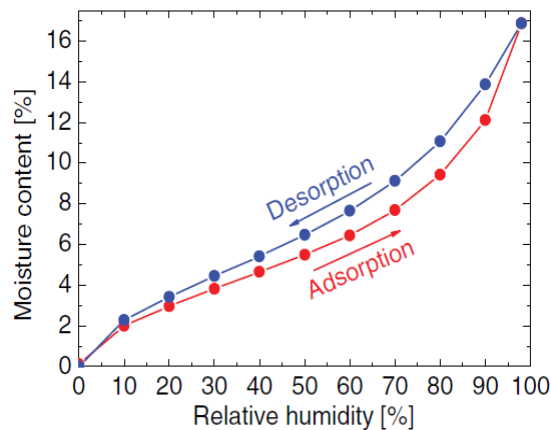
##### a) Résistance électrique

La résistivité surfacique du papier entre 20% et 40% RH varie entre  $10^{10}$  et  $10^{14} \Omega/\square$  et sa résistivité volumique varie entre  $10^{11}$  et  $10^{15} \Omega.cm$ . Les résistivités surfaciques et volumiques du papier sont directement liées au taux d'humidité relative dans l'air. En effet les résistivités surfacique et volumique de la cellulose diminuent d'un facteur de  $10^{12}$  pour un taux d'humidité relative allant de 1 à 99%RH.

Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer l'effet de la température et de l'humidité sur la conductivité du papier. Le premier modèle a été proposé par Murphy en 1960. Ce dernier se base sur l'augmentation de la teneur en eau du papier en fonction de l'humidité. En effet, les molécules d'eau adsorbées dans les fibres de cellulose vont créer un passage qui permettra le déplacement des ions et qui induira une augmentation de la conductivité du papier pour des taux d'humidité élevés [183]. Du point de vue température, Murphy a remarqué que le recuit de la cellulose à  $160^\circ C$

sous vide va induire une multiplication par 5 de sa conductivité [184]. Ces variations de conductivité sont liées à la dissociation thermique des molécules du papier et à leur énergie d'activation. La cellulose pure et les impuretés participent aux variations de la conductivité du papier suivant l'équation suivante :  $\sigma(T) = \sigma_0 e^{-W/K_B T}$  ; où  $\sigma_0$  est la conductivité électrique initiale de la cellulose,  $K_B$  la constante de Boltzmann et T la température, et W l'énergie d'activation.

D'autres modèles ont été proposés par Christie et al., Nilsson et Stromme [185, 186]. Ces modèles sont basés sur un mécanisme de saut des protons  $H^+$  entre les groupements hydroxyles de l'eau. De plus, pour des champs électriques assez forts, les groupements 'hydronium' et les impuretés jouent également un rôle dans les variations de la résistance du papier.



**Figure 1.6.** La teneur en eau du papier Kraft en fonction de l'humidité relative à 33°C [187]

Cependant, il reste toujours difficile de mesurer la résistance du papier sous humidité vu l'hystérésis que présente le papier dans l'adsorption et la désorption des molécules d'eau (figure 1.6.). De plus, même sous tension constante, le courant dans le papier présente un état transitoire lorsqu'on lui applique une tension continue. Le courant dans le papier atteint une valeur maximale au bout de quelques secondes, puis diminue avec le temps sans atteindre un état d'équilibre. Les courants élevés au début peuvent être attribués à la polarisation et à la formation d'une couche de diffusion d'ions entre les électrodes [188, 189].

#### *b) Constante diélectrique du papier*

La constante diélectrique du papier sec varie entre 1.3 et 4 à 1 MHz tandis que celle de la cellulose sèche est comprise entre 6 et 8. La valeur de la constante diélectrique du papier est inférieure à celle de la cellulose sèche. Ceci est principalement dû à la porosité du papier et à la faible constante diélectrique de l'air ( $K=1$ ). De plus, plusieurs études ont montré que la constante diélectrique du papier est liée à la température et à l'humidité [190, 191].

Le tableau 1.11 compare les propriétés électriques du nanopapier, du papier et de quelques polymères :

**Tableau 1.11.** Tableau comparatif entre les propriétés électriques du papier et de quelques polymères

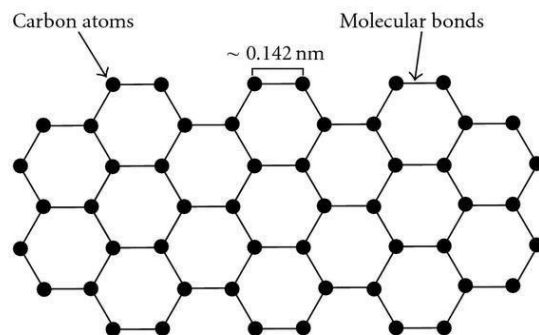
	<i>Papier à base de nanocellulose</i>	<i>Papier traditionnel</i>	<i>PEN</i>	<i>PET</i>	<i>PI</i>
Constante diélectrique (1MHz)	--	1,3-4	3,2 a 10KHz	3	3,9-5,4
Résistivité surfacique ( $\Omega/\square$ )	--	$10^{10}$ - $10^{14}$	$10^{14}$	$10^{13}$	$10^{16}$
Résistivité volumique ( $\Omega.cm$ )	$2,55.10^{12}$	$10^{11}$ - $10^{15}$	$10^{15}$	$10^{14}$	$10^{18}$
Rigidité diélectrique kV/mm	69,4	20,4	2134	17	23

#### 4.2.2. Particularités de l'oxyde de graphène comme matériau sensible

L'oxyde de graphène a été accidentellement découvert par C. Brodie dans les années 1850. Pendant 150 années, l'oxyde de graphène n'a été utilisé dans aucune application électronique. Son utilisation se limitait au développement de techniques de fabrication et de réduction. Aujourd'hui, l'oxyde de graphène est largement utilisé pour le développement de nombreux composants électroniques tels que les capteurs et les supercondensateurs. Dans cette partie, la structure de l'oxyde de graphène, ses propriétés mécaniques, thermiques et électriques sont présentées. L'intérêt de l'oxyde de graphène comme matériau sensible pour la détection de gaz est également mis en relief.

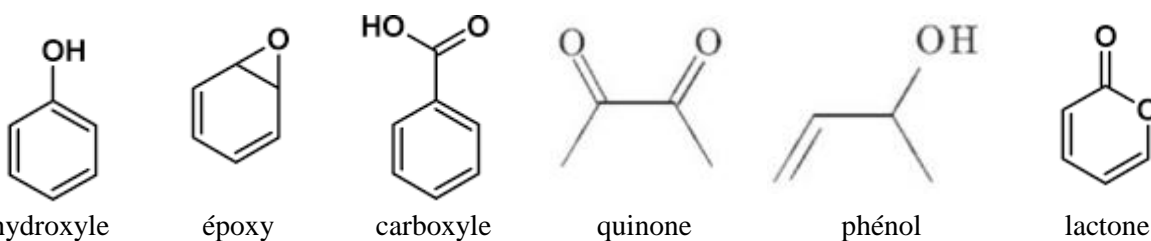
##### 4.2.2.1. Structure et composition chimique

Le graphène et ses dérivées, reconnus pour leurs excellentes propriétés physicochimiques, attirent de plus en plus l'attention des chercheurs pour le développement de capteurs de gaz flexibles... Le graphène est constitué d'une monocouche d'atomes de carbone  $sp^2$  sous forme de nid d'abeille (figure 1.7.). La longueur des liaisons carbone-carbone est de 0,142 nm. Les feuilles de graphène se superposent avec une distance inter-feuillet de 0,335 nm pour former le graphite. Le graphène présente d'excellentes propriétés cristallines. Électriquement, le graphène présente une conductivité électrique élevée ainsi qu'une mobilité élevée des porteurs de charge, ce qui le rend idéal pour la fabrication d'électrodes et de supercondensateurs. De plus, le graphène présente une excellente résistance mécanique, une très bonne pliability ainsi que de bonnes propriétés thermiques. Il est à noter que le graphène présente une grande surface spécifique ( $2630 \text{ m}^2/\text{g}$  pour une monocouche de graphène), ce qui le rend idéal pour la détection de gaz.



**Figure 1.7.** Structure du graphène [192]

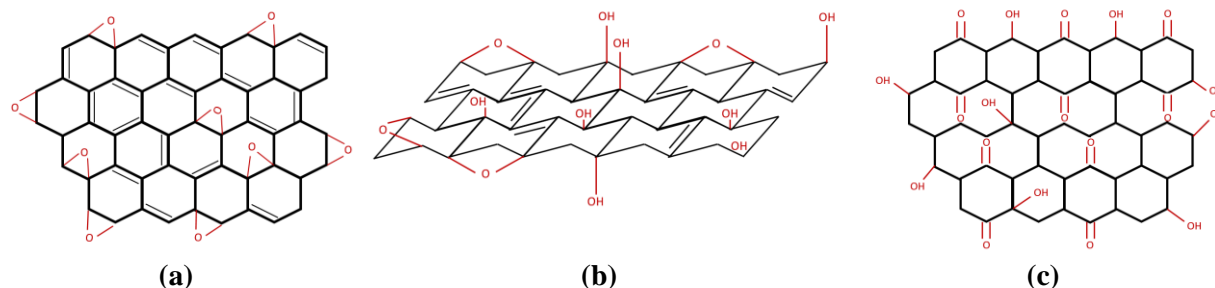
L'oxyde de graphène n'est autre que du graphène décoré par des groupements fonctionnels. L'oxyde de graphène est produit par une oxydation chimique du graphite, suivie par une dispersion et exfoliation dans un solvant organique ou dans l'eau. Les groupements fonctionnels identifiés dans l'oxyde de graphène sont l'hydroxyle (-OH) et l'époxy (=O) sur le plan basal du feuillet, et des groupements carboxyle (-COOH), phénol, lactone et quinone sur les bords (figure 1.8.).



**Figure 1.8.** Groupements fonctionnels de l'oxyde de graphène

De nombreuses études se sont focalisées sur l'établissement d'un modèle structural de l'oxyde de graphène. Cependant, la structure non-stœchiométrique et la sensibilité élevée de l'oxyde de graphène sec à l'humidité empêchent l'établissement d'un seul modèle. De plus, le type de groupements fonctionnels et leur concentration dépendent de la méthode de fabrication ainsi que du degré d'oxydation du graphite. Le premier modèle d'oxyde de graphène a été proposé en 1939 par Hoffman et Holst (figure 1.9.a). Ce modèle propose une structure planaire décorée par des groupements époxy (1,2-ether). Ce modèle a été suivi par le modèle de Ruess (1946). La structure proposée par Ruess est plissée avec des groupements époxy (1,3-ether) et des groupements hydroxyle (-OH) (figure 1.9.b.). Hoffman et al. ont conservé les groupements (1,3-ether) proposés par Ruess mais ont ajouté des groupements cét- et -énol pour expliquer l'acidité de l'oxyde de graphène. Cette structure a été modifiée par Scholz et Boehm en 1969. Ces derniers ont adopté une structure à base de groupements carbonyle (=O) et hydroxyle (-OH) (figure 1.9.c.). Ces modèles ont été suivis par de nombreux autres. Le tableau 1.12 résume les principaux modèles d'oxyde de graphène présents dans la littérature.





**Figure 1.9.** Modèle structurel de l'oxyde de graphène selon (a) Hoffman (b) Ruess (c) Scholz et Boehm

**Tableau 1.12.** Résumé des modèles structurels de l'oxyde de graphène présents dans la littérature

<i>Modèle</i>	<i>Structure</i>	<i>Groupe fonctionnel</i>	<i>Référence</i>
Hoffman	Planaire	• 1,2-ether (epoxy)	[193]
Ruess	Plissée	• 1,3-ether (epoxy)	[194]
Hoffman	Plissée	• Hydroxyle (-OH)	[195]
Scholz et Boehm	Planaire	• 1,3-ether	[196]
Nakajima et al.	Deux couches de carbones liées par une liaison carbone sp <sup>3</sup> perpendiculaire aux couches	• Groupe céto-	[197]
Lerf et al.	Planaire	• Groupe -énol	[198]
Szabo et al.	Molécules cyclohexane reliées par des liaisons trans, et d'autres molécules sous forme d'hexagone comportant les groupements fonctionnels	• Carbonyle (=O)	[199]
		• Hydroxyle (-OH)	
		• Carbonyle (=O)	
		• Hydroxyle (-OH)	
		• Hydroxyle (-OH)	
		• 1,2-ether (epoxy)	
		• Hydroxyle (-OH)	
		• 1,3-ether	
		• Cétone	
		• Quinone	
		• Phénol	

La réduction de l'oxyde de graphène se traduit par un détachement des groupements fonctionnels de ce dernier et donc par une augmentation du ratio carbone/oxygène. De nombreuses techniques de réductions sont reportées dans la littérature telles que la réduction thermique [200, 201], chimique [202, 203], photo-catalytique [204], électrochimique [205, 206], solvothermique [207, 208], et l'irradiation laser [209, 210]. La réduction thermique de l'oxyde de graphène se fait sous vide et requiert des températures très élevées pouvant atteindre 2000°C. Les réductions thermique, solvothermique, photo-catalytique et électrochimique utilisent des solvants et des agents réducteurs très toxiques tels que le borohydrure de sodium (NaBH<sub>4</sub>) et l'hydrazine. L'irradiation laser, à son tour, altère la morphologie d'une couche d'oxyde de graphène en augmentant sa rugosité et en triplant son épaisseur [211].

#### 4.2.2.2. Propriétés mécaniques, thermiques et électriques du GO

Le graphène et ses dérivées (GO et GO réduit) sont reconnus pour leurs excellentes propriétés mécaniques, thermiques et électriques. C'est pour leurs propriétés exceptionnelles, que le graphène et ses dérivées sont utilisés pour le développement de dispositifs électroniques tels que les supercondensateurs, les capteurs etc ...

Mécaniquement, le module de Young de l'oxyde de graphène est de  $207.6 \pm 23,4$  GPa pour une épaisseur de 0,7 nm tandis que le module de Young du graphène est de 1 TPa [212-214]. Il est à noter que module de Young des couches d'oxyde de graphène varie entre 270 et 500 GPa [215, 216]. Le module de Young de l'oxyde de graphène est de 32 GPa et sa contrainte à la rupture est de 120 MPa [213].

Les propriétés thermiques de l'oxyde de graphène sont liées à la teneur en oxygène du composé. En effet, la conductivité thermique du graphène varie entre  $3000 - 5000 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ . La conductivité thermique de l'oxyde de graphène diminue avec l'augmentation du nombre d'espèces oxygénées sur la surface de l'oxyde de graphène. Selon la littérature, la couverture de l'oxyde de graphène par des espèces oxygénées avec un pourcentage de couverture de 20% réduit sa conductivité thermique à  $8,8 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$  [217].

Les propriétés électriques de l'oxyde de graphène dépendent également du taux de liaisons  $\text{sp}^3$  C-O. L'oxyde de graphène synthétisé est généralement isolant avec une résistivité surfacique de  $10^{12} \Omega/\square$  ou plus.

Le principal avantage de la réduction de l'oxyde de graphène est l'augmentation de sa conductivité pour atteindre une valeur voisine à celle du graphène ( $400 \Omega/\square$ ) en utilisant des techniques de fabrication et des matières premières moins chères. La conductivité de l'oxyde de graphène réduit peut atteindre, dans certains cas,  $350 \text{ S/cm}$  ou  $14 \text{ k}\Omega/\square$  [218].

#### 4.2.2.3. Application à la détection de gaz

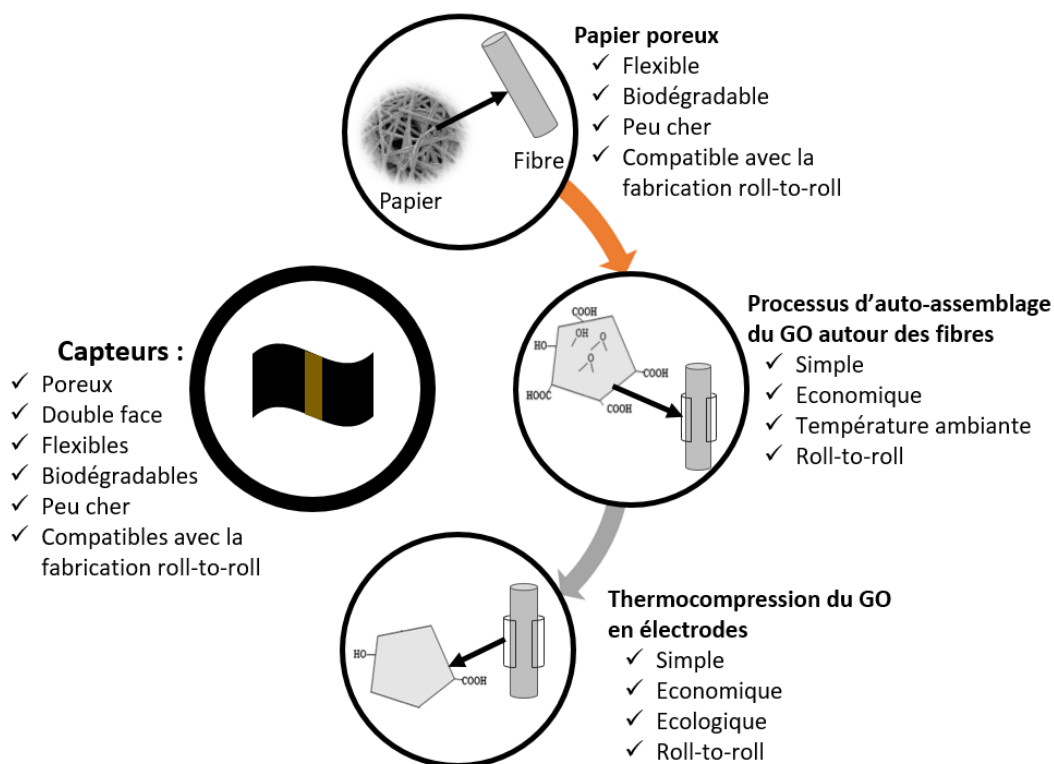
L'oxyde de graphène a été largement investi pour ses capacités de détection de gaz (voir paragraphe 3.1.2.2.). L'oxyde de graphène est surtout utilisé pour la détection du dioxyde d'azote [26, 28, 164], de l'ammoniac et de l'humidité (tableau 1.6.). Les capteurs chimi-résistifs se basent généralement sur une couche sensible d'oxyde de graphène réduit fonctionnalisée ou non, par d'autres matériaux, tels que les polymères et les nanoparticules de métaux nobles. Ceci est principalement dû à la meilleure conductivité de l'oxyde de graphène réduit. Un seul capteur d'ammoniac résistif à base d'oxyde de graphène est présent dans la littérature [24].

L'utilisation de l'oxyde de graphène non réduit est avantageuse dans le cas des capteurs impédance-métriques et capacitifs (tableau 1.6.). La majorité de ces capteurs se base sur une couche d'oxyde de graphène fonctionnalisée par un polymère. En effet, l'oxyde de graphène présente des groupements oxygénés (carboxyle, carbonyle, époxy, hydroxyle...). Ces

groupements augmentent l'hydrophilie du matériau et donc sa sensibilité à l'humidité. De plus, le caractère isolant de l'oxyde de graphène le rend un candidat idéal pour le développement de capteurs capacitifs et impédance-métriques.

### 4.3. Objectifs visés

Le but de cette thèse est de montrer la faisabilité technologique d'un système de détection d'humidité et d'ammoniac flexible, double-face, peu cher, compatible avec la fabrication roll-to-roll, non toxique et écologique entièrement basé sur des dérivées du graphène (GO et rGO) incorporées dans la tranche d'un papier (figure 1.10). Dans ce contexte, nous allons intégrer une couche sensible d'oxyde de graphène dans un papier en utilisant une technique de fabrication simple et à basse température : l'auto-assemblage. Les contacts électriques seront obtenus par réduction thermique locale sous pression de la couche d'oxyde de graphène déjà déposée. L'effet de la fonctionnalisation de l'oxyde de graphène par un matériau non toxique, l'oxyde de zinc, sur sa réponse à l'humidité, sera également testé. Pour terminer, l'utilisation de la structure réalisée pour la détection de l'ammoniac sera étudiée. Ce travail constitue un premier pas vers la fabrication de capteurs flexibles poreux, non toxiques, écologiques, pour les utiliser dans de nouvelles applications telles que la surveillance de la qualité de l'air et les pansements intelligents.



**Figure 1.10.** Représentation du processus de fabrication proposé dans ce travail

# Chapitre 2.

## Moyens, techniques de fabrication et de caractérisation

### 1. Présentation

### 2. Quel papier choisir comme substrat flexible ? Avec quelles propriétés ?

- 2.1. Choix du type de papier
- 2.2. Moyens techniques de caractérisation du papier
  - 2.2.1. Test Cobb
  - 2.2.2. Ascension capillaire
  - 2.2.3. Saturation massique en eau
- 2.3. Etude comparative entre les papiers

### 3. Moyens de caractérisation structurelle et morphologique

- 3.1. Microscopie électronique à balayage
  - 3.1.1. Principe
  - 3.1.2. Morphologie de l'oxyde de graphène
  - 3.1.3. Morphologie du papier
- 3.2. Spectroscopie Raman
  - 3.2.1. Principe
  - 3.2.2. Spectre Raman du graphène et de ses dérivées
  - 3.2.3. Spectre Raman du papier SWM
- 3.3. Spectroscopie infrarouge
  - 3.3.1. Principe
  - 3.3.2. Comparaison avec la spectroscopie Raman
  - 3.3.3. Spectre infrarouge de l'oxyde de graphène
  - 3.3.4. Spectre infrarouge du papier
- 3.4. Diffraction de rayons X
  - 3.4.1. Principe
  - 3.4.2. DRX et oxyde de graphène
  - 3.4.3. DRX et papier

### 4. Moyens de caractérisation électrique

- 4.1. Mesure deux pointes
- 4.2. Mesure d'impédance

4.3. Bancs de test électriques sous gaz

4.3.1. Banc de test d'humidité

4.3.2. Banc de test d'ammoniac

4.3.3. Evaluation des performances d'un capteur de gaz

**5. Conclusion**

# 2 Moyens, techniques de fabrication et de caractérisation

## 1. Présentation

L'état de l'art présenté dans le chapitre 1 nous a permis de retenir le papier comme substrat flexible, et l'oxyde de graphène comme matériau sensible. Plusieurs types de papiers sont commercialement disponibles, ils diffèrent dans leur texture, leur composition chimique, leur morphologie et leur propriétés mécaniques. La première partie de ce chapitre sera alors consacrée au choix du papier le mieux adapté à notre projet. Ce choix sera basé sur plusieurs techniques de caractérisation de l'absorbance de substrats en papier. La seconde partie portera sur la méthodologie de caractérisation des capteurs de gaz capacitifs. Nous présenterons les techniques de caractérisation structurales et morphologiques à utiliser. Nous mettrons en relief leur intérêt par rapport au matériaux utilisés. Nous décrirons également l'ensemble des dispositifs expérimentaux mis au point pour la caractérisation électrique sous humidité et sous ammoniac des capteurs fabriqués.

## 2. Quel papier choisir comme substrat flexible ? Avec quelles propriétés ?

Selon l'étude bibliographique réalisée dans le chapitre 1, il existe de nombreux types de papiers. Ces papiers diffèrent dans leur composition chimique, leur texture, leur porosité, la taille de leurs fibres... La première étape dans le développement de capteurs flexibles à base de papier est de choisir le type de papier à utiliser. Ce choix est strictement lié à l'application et au processus de fabrication des capteurs.

Puisque notre objectif est d'intégrer une couche sensible d'oxyde de graphène dans un papier au vue de la fabrication de capteurs poreux, double-face, flexibles, lavables et écologiques, le substrat en papier à utiliser devra alors présenter les caractéristiques suivantes :

- Bonnes propriétés mécaniques : les fibres du papier doivent présenter une bonne résistance mécanique à la flexion et au lavage. Cette propriété dépend de la composition chimique et de la technique de fabrication du papier.
- Porosité élevée : Le nano-papier, ou papier à base de nanocellulose, n'est pas alors adéquat pour notre application. Nous allons utiliser alors des papiers Kraft présentant un maximum de porosité.
- Absorbance élevée : L'absorbance est définie comme étant l'aptitude d'un matériel à absorber un liquide, en particulier l'eau. Puisque les substrats flexibles ne supportent pas de températures élevées, nous allons alors nous limiter aux techniques de fabrication en électronique à basse température. La majorité de ces techniques se basent sur des traitements humides tel que l'auto-assemblage, la polymérisation in-situ, la croissance in-situ, le dip-coating... De plus, l'oxyde de graphène est utilisé en électronique sous forme

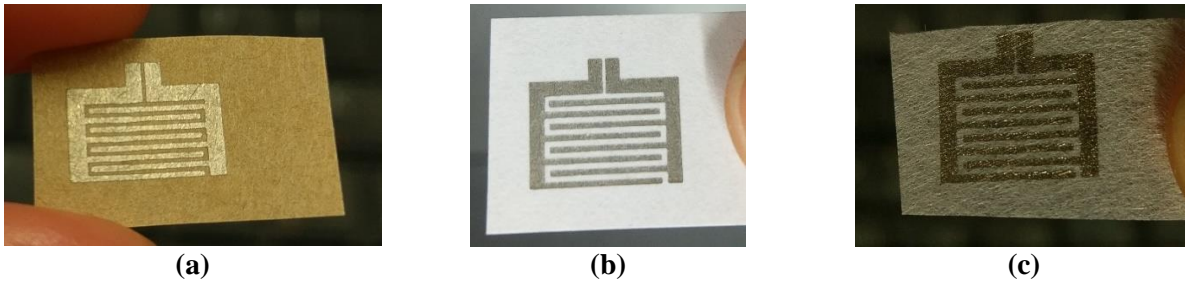
de suspension dans de l'eau ou d'encre pour impression. Un papier absorbant permet d'obtenir des dépôts minces, de bonne qualité avec des durées de fabrication assez courtes. Le papier optimal est alors celui qui assure la meilleure mouillabilité vis-à-vis le matériau sensible. Il s'agit donc du papier le plus absorbant.

Cette partie sera alors consacrée à la caractérisation de l'absorbance surfacique, massique et capillaire de plusieurs substrats en papier. En général, le test Cobb est utilisé pour la caractérisation de l'absorbance surfacique, la méthode de Klemm pour la caractérisation de l'ascension capillaire et l'immersion pour la caractérisation de la saturation massique en eau des papiers.

## 2.1. Choix du type de papier

De nombreux types de papiers sont commercialement disponibles. Selon leur composition et leur texture, ces papiers sont utilisés soit dans les emballages, soit dans les imprimeries, dans l'industrie du tabac, dans des applications alimentaires, pharmaceutiques, chimiques... Puisque l'électronique sur papier est le plus souvent utilisée dans les emballages intelligents, les textiles et les pansements intelligents ainsi qu'en électronique imprimée, nous allons alors tester trois types de papier visant ces trois applications :

- Les emballages : Le papier Gascogne est un papier Kraft de couleur marron produit par la société Gascogne en France. Ce papier est conçu pour l'emballage des produits alimentaires et pour la fabrication des sacs en papier. La masse surfacique du papier est d'environ 100 g/m<sup>2</sup>. De plus, il présente une excellente résistance mécanique et supporte des températures allant jusqu'à 220°C. Outre les emballages, ce papier est utilisé pour des applications qui requièrent du revêtement et du laminage.
- L'imprimerie : Le papier vélin est un papier pur fils en coton de couleur blanche. Ce papier est très lisse et ne laisse pas apparaître les vergeures. Ce type de substrat est principalement conçu pour l'impression, le dessin, la lithographie, la typographie, la sérigraphie, le gaufrage, la linogravure, la gravure, la dorure et la phototypie.
- Les pansements : Le dernier type de papier testé est le papier filtre SWM de Schweitzer Maudit. C'est un papier très mince, poreux et avec d'excellentes propriétés mécaniques. Ce papier peut supporter des températures allant jusqu'à 240°C. Ce papier est principalement utilisé dans les pansements.



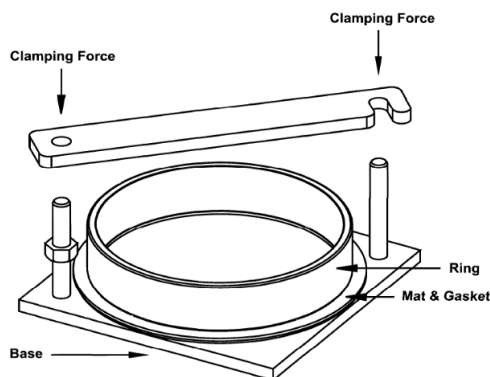
**Figure 2.1.** Papiers (a) Gascogne (b) Vélin (c) SWM

## 2.2. Moyens techniques de caractérisation du papier

### 2.2.1. Test Cobb

Le test Cobb permet de déterminer la quantité d'eau absorbée par les fibres d'un papier pendant un temps spécifique et dans des conditions standards de température et de pression. L'absorbance en eau (valeur de Cobb) est la masse d'eau absorbée par mètre carré de papier pendant un temps spécifique sous 1 cm d'eau. Cette valeur dépend des caractéristiques du papier tel que sa taille, sa porosité... [219]

Le dispositif de test Cobb permet de mouiller un côté d'un papier d'une manière uniforme par ajout d'une quantité d'eau suivi de l'évacuation rapide de cette eau. Ce dispositif est formé d'un anneau métallique de surface  $100 \text{ cm}^2$  et de hauteur 0,6 cm, serré sur une base métallique tapissée de caoutchouc. Tous les composants de l'appareil sont en métal non corrosif tel que le laiton.



**Figure 2.2.** Dispositif de test Cobb [219]

Détaillons à présent le protocole expérimental du test Cobb. D'abord, le papier, de surface  $12,5 \text{ cm} \times 12,5 \text{ cm}$  subi un pré-conditionnement dans une enceinte climatique à  $40^\circ\text{C}$  et à  $35\% \text{ RH}$  pendant 1 heure. Ensuite, le papier est conditionné à  $50\% \text{ RH}$  et à température ambiante ( $23^\circ\text{C}$ ) pendant 4h. Une fois conditionné, le papier est pesé à  $0,001$  près, sur une balance à précision, puis serré entre la base et l'anneau déjà séchés. Suite à cela,  $100 \text{ ml}$  d'eau déminéralisée à  $23^\circ\text{C}$  sont versés dans l'anneau, puis évacués au bout de  $120 \text{ s}$ . Le papier est rapidement enlevé du dispositif,



séché par un papier absorbant et pesé à l'aide de la balance de précision. Dix échantillons différents sont caractérisés suivant le même protocole. L'absorbance surfacique, ou valeur de Cobb, est calculée par la formule suivante :

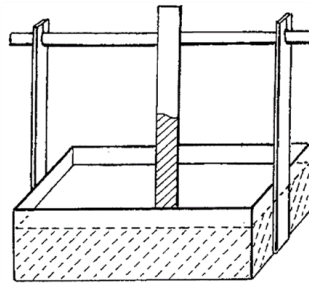
$$Abs_i (g/m^2) = \left( m_{finale_i}(g) - m_{initiale_i}(g) \right) \times 100 \quad (2.1)$$

$$Abs(g/m^2) = \frac{\sum_{i=1}^n abs_i}{n} \quad (2.2)$$

Où Abs désigne l'absorbance surfacique en g/m<sup>2</sup>, m est la masse en grammes et n le nombre total d'échantillons.

### 2.2.2. Ascension capillaire

L'ascension capillaire est la hauteur à laquelle s'élève un liquide dans une bande de papier ou de carton suspendue verticalement et dont l'extrémité inférieure est immergée dans ce liquide ; elle est mesurée selon la méthode de Klemm. Ce test est inutilisable dans le cas d'un papier avec un faible pouvoir absorbant, d'ascension capillaire <5 mm. Le test Cobb est le mieux adapté à ce type de matériaux [220].



**Figure 2.3.** Méthode de Klemm

Le banc de test utilisé consiste d'un bac rempli d'eau déminéralisée et d'un dispositif de déplacement vertical. Une bande de papier de surface 20 cm x 1 cm, marquée à 5 cm, est séchée dans un four à 60° jusqu'à ce que la variation de sa masse devienne négligeable. L'échantillon est par la suite fixé sur le support. Son extrémité est immergée dans l'eau jusqu'à ce que l'eau atteigne 5 cm. Enfin, le temps pris par l'eau pour atteindre 5 cm est noté. L'ascension capillaire est alors donnée par la formule suivante :

$$K = \frac{h}{t} \quad (2.3)$$

Où K est coefficient d'ascension capillaire en mm/s, h la hauteur atteinte par l'eau en mm et t le temps en s.

### 2.2.3. Saturation massique en eau

L'absorption massique d'eau par immersion, ou coefficient de saturation massique, exprimé en pourcentage, est la quantité maximale d'eau que peut absorber le papier. Elle est exprimée en pourcentage. Expliquons maintenant le principe de mesure de la saturation massique d'un papier.

Un papier, de taille quelconque, est chauffée dans un four à 70°C jusqu'à ce que la variation de sa masse soit négligeable (<0,1%). Le papier est ensuite immergé dans de l'eau déminéralisée pendant 1 minute. L'excès d'eau est absorbé par un papier absorbant, puis le papier est pesé. Cette étape est répétée jusqu'à la stabilisation de la masse du papier. L'absorption massique n'est autre que la variation relative de la masse de l'échantillon en fonction du temps. Elle est calculée par la formule suivante :

$$A(t) = \frac{(m_t - m_i)}{m_i} \times 100 \quad (2.4)$$

Où :

- $A(t)$ : Absorption massique au temps t
- $m_t$  : Masse de l'échantillon au temps t
- $m_i$  : Masse initiale de l'échantillon

### 2.3. Etude comparative entre les papiers

L'absorbance des trois types de papier (Gascogne, SWM et vélin) est caractérisée par le test Cobb, la méthode de Klemm et par immersion dans l'eau. Les résultats sont présentés dans les tableaux 2.1. à 2.3.

**Tableau 2.1.** Saturation massique en eau des papiers

	<i>SWM</i>	<i>Vélin</i>	<i>Gascogne</i>
Masse initiale (g)	0,0303	0,0905	0,0705
Masse finale (g)	0,0563	0,1845	0,1241
Absorption massique (%)	85,8086	103,8674	76,0284

**Tableau 2.2.** Ascension capillaire

	<i>SWM</i>	<i>Vélin</i>	<i>Gascogne</i>
Hauteur (cm)	5	0	0
Temps	13 min 16 s	60	60
Ascension capillaire (mm/s)	0,0628	0	0

**Tableau 2.3.** Coefficient de Cobb

	<i>SWM</i>	<i>Vélin</i>	<i>Gascogne</i>
Masse initiale (g)	0,225	0,673	0,5291
Masse finale (g)	N/A	0,8035	0,683

Absorbance surfacique ( $\text{g}/\text{cm}^2$ )	26,1000	30,7800
--	---------	---------

Les résultats expérimentaux montrent que le papier vélin présente le coefficient de saturation massique en eau le plus élevé. Cependant, ce dernier présente un faible coefficient d'absorbance surfacique ( $26 \text{ g}/\text{cm}^2$ ) et une ascension capillaire nulle. Le papier Gascogne présente le coefficient de saturation massique en eau le plus faible et une ascension capillaire nulle. Ces deux papiers ne sont alors pas très absorbants.

Le dernier type de papier, SWM, présente une bonne absorption massique en eau (85%), une ascension capillaire non nulle ( $0,0628 \text{ mm/s}$ ). De plus, ce papier est tellement absorbant que l'eau passait dans le papier à travers le dispositif Cobb, d'où l'impossibilité de mesurer l'absorbance surfacique de ce papier par cette technique.

**Tableau 2.4.** Propriétés du papier SWM

<i>Propriété</i>	<i>Valeur</i>
Grammage ( $\text{g}/\text{cm}^2$ )	25
Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	102
Résistance ( $\text{cN}/30\text{mm}$ )	4200
Allongement (%)	7,2
Résistance humide ( $\text{cN}/10\text{min}$ )	270
Perméabilité a l'air ( $\text{cm}^3/\text{cm}^2.\text{min}$ )	38000

En conclusion, le papier SWM sera utilisé dans la suite comme substrat pour la fabrication de capteurs d'humidité et d'ammoniac. Ce papier est à base de viscosse. Ses propriétés sont regroupées dans le tableau 2.4.

### 3. Moyens de caractérisation structurelle et morphologique

La seconde partie de ce chapitre sera consacrée aux différentes techniques de caractérisation structurelles et morphologiques que nous allons utiliser tout au long de ce projet. Nous allons justifier l'intérêt de chacune de ces techniques pour la caractérisation du papier et de l'oxyde de graphène en se basant à la fois sur la littérature et l'expérimentation.

Puisque la structure chimique de l'oxyde de graphène ne varie pas énormément avec la technique de fabrication, et que c'est le nombre de liaisons chimiques qui change et non pas leur nature, nous allons nous baser sur la littérature pour expliquer la morphologie et la structure de l'oxyde de graphène, de l'oxyde de graphène réduit et du graphène. Nous allons alors présenter les travaux antérieurs utilisant la microscopie électronique à balayage, les spectroscopies Raman et infrarouges et la diffractométrie de rayons X comme techniques de caractérisation.

Cependant, ceci n'est pas applicable dans le cas du papier. En effet, la structure et la morphologie des papiers varient énormément selon leur composition chimique (viscosse, cellulose, coton...).

Elles varient également suivant la technique de fabrication. Cette dernière détermine certains paramètres tels que la porosité, la couleur et la résistance mécanique des papiers. Pour cela, nous ne pouvons pas nous baser sur la littérature pour caractériser notre substrat. Nous présentons alors les résultats de la caractérisation de la morphologie et de la structure du papier SWM, utilisé dans ce travail, par microscopie électronique à balayage, par spectroscopies Raman et infrarouges et par diffractométrie de rayons X.

Les photos et les spectres présentés tout au long de cette partie serviront de référence pour étudier les interactions chimiques au sein de la couche sensible et entre cette dernière et le papier d'une part, et l'effet de la thermocompression sur la structure de l'oxyde de graphène, d'autre part.

### **3.1. Microscopie électronique à balayage**

#### **3.1.1. Principe**

La microscopie électronique à balayage (MEB), ou scanning electron microscopy (SEM), est une technique de microscopie électronique qui permet d'observer la topographie des surfaces. Elle se base principalement sur la détection d'électrons secondaires réfléchis sur la surface à observer. Ces électrons proviennent d'une sonde source produisant un faisceau fin d'électrons source qui balaye la surface de l'échantillon. Les électrons du faisceau interagissent avec les atomes de l'échantillon à caractériser suivant plusieurs principes d'interaction :

- Rétrodiffusion d'électrons du faisceau incident avec plus ou moins de perte d'énergie. Ces électrons proviennent de la collision des électrons du faisceau avec les atomes de l'échantillon graphène
- Émission d'électrons secondaires provenant des couches externes des atomes de l'échantillon, et peu liés à leur bande de conduction
- Émission de rayons X, qui permettent à un atome, ionisé sous l'effet du faisceau, de revenir à l'état fondamental
- Émission de photons UV-visible,
- Écoulement d'un courant vers la masse

Un détecteur récupère d'une manière synchrone un mélange d'électrons secondaires et rétrodiffusés dépendamment de la distance échantillon-objectif, de l'angle d'incidence du faisceau primaire et du matériau observé. Ce signal récupéré permet de construire une image, cartographie de l'intensité du signal. Le rapport entre la surface balayée sur l'échantillon, et la dimension du document final sur l'écran détermine le grossissement. Cette technique permet d'obtenir des images de très haute qualité avec une résolution de quelques nanomètres.

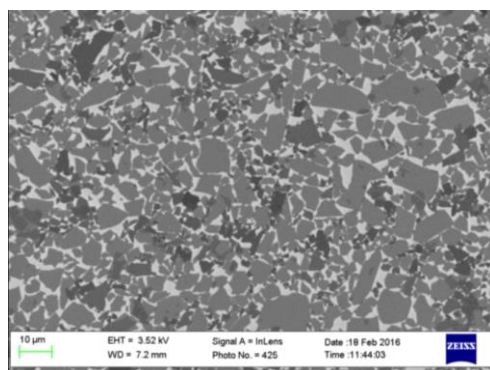


**Figure 2.4.** Microscope électronique à balayage Hitachi S4800 de l'Institut Européen des Membranes (IEM, UMR5635) [221]

Les échantillons fabriqués tout au long de cette thèse sont caractérisés par le microscope électronique à balayage Hitachi S4800 à l'Institut Européen des Membranes (IEM) de l'Université de Montpellier. Ce dispositif fonctionne à des tensions allant de 0,1 kV à 30 kV. Il possède une résolution de 1 nm à 15 kV et un grandissement maximal de 800000x. Nos échantillons seront caractérisés pour une tension d'excitation de 20 kV.

### 3.1.2. Morphologie de l'oxyde de graphène

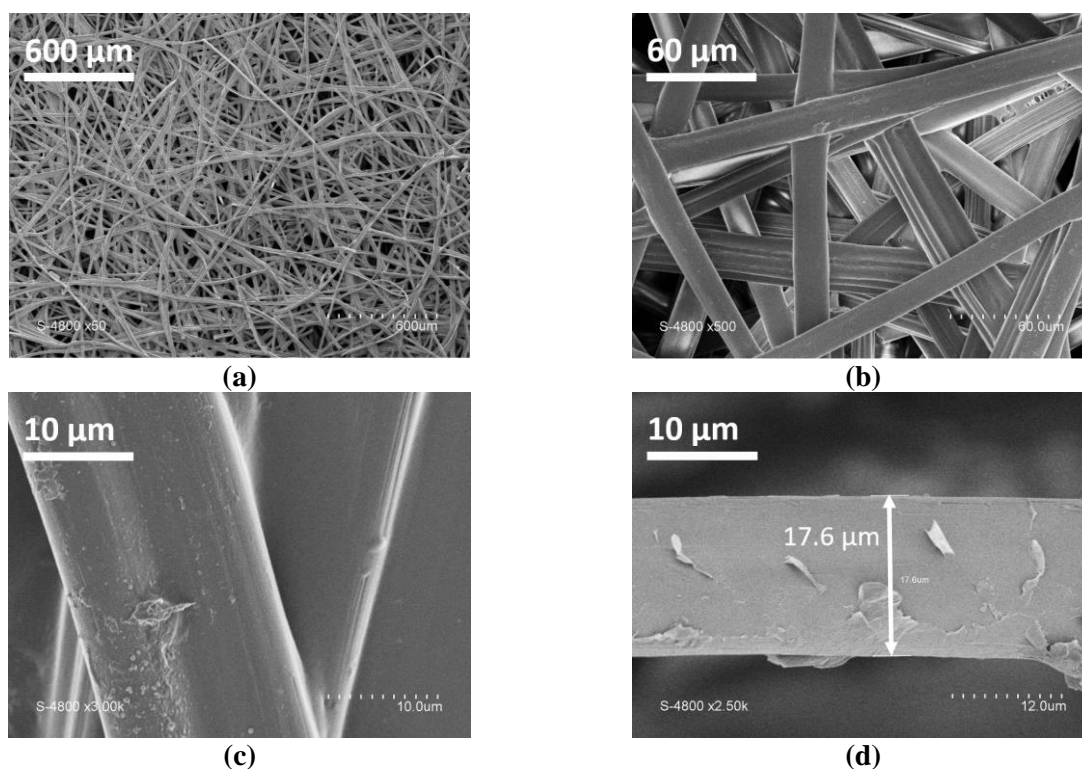
L'oxyde de graphène est principalement constitué de feuillets micrométriques. Une suspension d'oxyde de graphène dans de l'eau, de concentration 4 mg/ml, provenant de la société Graphenea, est utilisée dans ce travail. La morphologie des feuillets est donnée par la figure 2.5. L'image MEB montre que la taille des feuillets d'oxyde de graphène n'est pas constante et est micrométrique ( $\ll 10 \mu\text{m}$ ).



**Figure 2.5.** Image MEB de l'oxyde de graphène [222]

### 3.1.3. Morphologie du papier

La morphologie de notre substrat en papier SWM est caractérisé par microscopie électronique à balayage (figure 2.6.). Les photos MEB montrent que le papier est extrêmement poreux. Les fibres du papier sont lisses et de diamètre  $17,6 \mu\text{m}$  et les pores peuvent atteindre 3 fois la largeur d'une fibre ( $60 \mu\text{m}$ ). Ces dimensions, comparées à celles des feuillets d'oxyde de graphène ( $\ll 10 \mu\text{m}$ ), sont idéales pour l'intégration d'une couche d'oxyde de graphène dans le papier tout en conservant sa porosité.

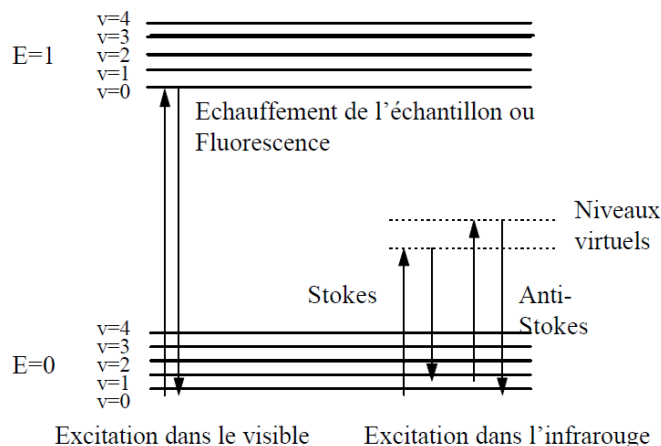


**Figure 2.6.** Images MEB du papier (a,b,c) sans dépôt (d) papier avec quelques feuillets d'oxyde de graphène

## 3.2. Spectroscopie Raman

### 3.2.1. Principe

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse structurale permettant d'identifier des composés chimiques, de déterminer leur structure moléculaire et le type de liaisons présentes. Cette technique permet également de caractériser des matériaux, et d'étudier les systèmes amorphes ou cristallins.



**Figure 2.7.** Evolution de l'énergie de vibration d'un atome stimulé par un laser [223]

La spectroscopie de Raman est basée sur l'excitation du matériau par une source monochromatique de type laser. La radiation émise par le matériau est collectée et analysée par un détecteur adéquat. Suite à son irradiation par un faisceau laser, le matériau émet deux types de signaux. Le premier est un signal majoritaire correspondant à la diffusion de Rayleigh identique à celui émis par la source. Dans ce cas, la radiation incidente est diffusée d'une manière élastique sans changement de longueur d'onde. Le second est un signal minoritaire correspondant à l'interaction entre certains photons et la matière. En effet, la matière absorbe ou cède de l'énergie des photons incidents produisant ainsi des radiations stokes au cas où la molécule absorbe une partie de l'énergie du photon incident pour s'exciter. La matière peut également produire des radiations anti-stokes si la molécule est préalablement excitée et donne de l'énergie aux photons incidents pour se désexciter. Ce dernier type de radiation est moins probable que les raies de stockes parce que la probabilité qu'une molécule soit préalablement excitée est faible. Enfin, ce sont les radiations minoritaires (stockes et anti-stockes) qui nous renseignent sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration des molécules d'un composé chimique.

Ayant expliqué le principe de fonctionnement d'un spectromètre Raman, détaillons à présent les différentes caractéristiques d'un spectre Raman.

L'intensité des bandes Raman et leur décalage permettent d'identifier un matériau. A titre d'exemple, le spectre des mailles cristallines avec une seule disposition d'atomes identiques présente un seul pic Raman dominant. De plus, une bande peut être décalée. Elle peut s'élargir ou rétrécir. Ces variations nous donnent des informations sur les contraintes dans l'échantillon, le changement de cristallinité du matériau, ainsi que la quantité de matériau.

La fréquence de vibration dépend de la masse des molécules et de la force des liaisons entre elles. Les atomes lourds et les liaisons faibles ont des faibles longueurs d'ondes Raman tandis que les atomes légers et les liaisons fortes ont des grandes longueurs d'ondes Raman. Les bandes inférieures à  $100 \text{ cm}^{-1}$  correspondent aux atomes très lourds et à la vibration de la maille cristalline

entière. Il est à noter qu'un changement de spectre avec la position de l'échantillon donne des informations sur l'uniformité/ l'homogénéité du matériau.



**Figure 2.8.** Spectromètre Raman Renishaw (L2C, UMR5221) [224]

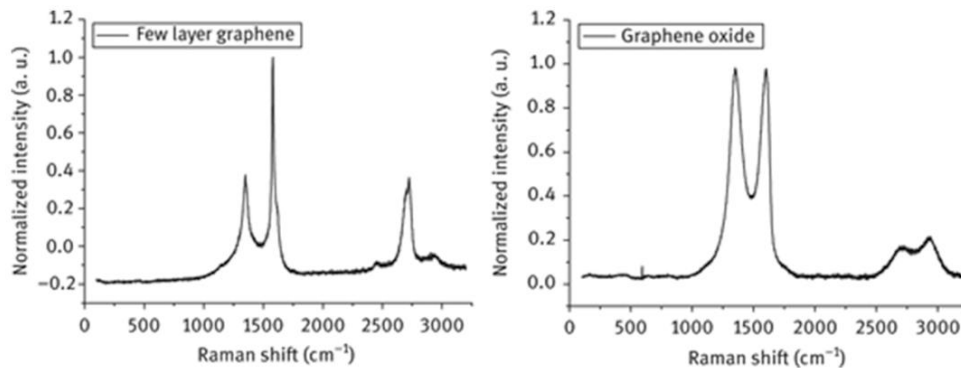
Nos échantillons seront analysés en utilisant deux spectromètres Raman. Le premier est un spectromètre Raman Renishaw situé au laboratoire Charles Coulomb (L2C, UMR5221) de l'Université de Montpellier. Le second est le spectromètre Horiba Xplora de la plateforme de recherche en nanosciences et nanotechnologies de l'Université Libanaise. Nos échantillons seront excités par un laser vert de longueur d'onde 532 nm et une puissance de 26  $\mu$ W.

### 3.2.2. Spectre Raman du graphène et de ses dérivés

La spectroscopie Raman est une technique d'identification et de quantification de composés chimiques qui donne des informations sur les vibrations moléculaires. Cette technique est utilisée pour quantifier les défauts ou désordres au niveau de la matrice de carbone  $sp^2$  et les carbones  $sp^3$  fonctionnalisés. Le spectre Raman du graphène (figure 2.9.) présente trois pics principaux. Le premier à  $1350\text{ cm}^{-1}$ , correspondant à la bande des défauts D. Ce pic est généralement soit de faible amplitude soit d'amplitude nulle. Le deuxième pic est situé vers  $1580\text{ cm}^{-1}$ . Cette bande, appelée bande G, correspond aux vibrations planaires des liaisons carbone  $sp^2$ . Une dernière bande 2D, est située à  $2700\text{ cm}^{-1}$ . Cette bande correspond au nombre de couches de graphite. En effet le rapport 2D/G correspond au nombre de couches de graphène. Un ratio 2D/G de 2 correspond à une monocouche de graphène. Un ratio  $2D/G < 2$  correspond à plusieurs couches de graphène [225, 226].

Avant de comparer le spectre de l'oxyde de graphène à celui du graphène, il faut rappeler que l'oxyde de graphène n'est autre que du graphène fonctionnalisé par des groupements oxygénés (carboxyle, carbonyle, hydroxyle, époxy...). Le spectre Raman de l'oxyde de graphène (figure 2.9.) montre une augmentation de l'intensité du pic D, correspondant aux défauts, un élargissement des pics D et G ainsi qu'une diminution et un élargissement du pic 2D à  $2700\text{ cm}^{-1}$ .

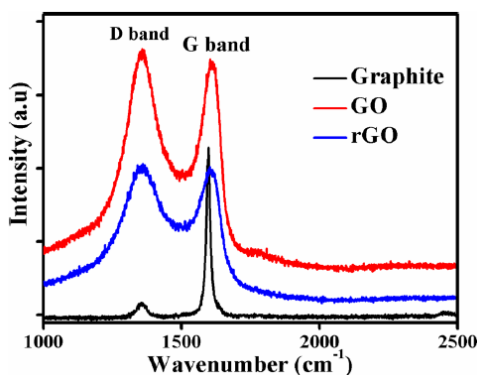




**Figure 2.9.** Spectres Raman du graphène et de l'oxyde de graphène [227]

La figure 2.10 compare les pics D et G du graphite, de l'oxyde de graphène et de l'oxyde de graphène réduit. Comme déjà expliqué, les bandes D et G de l'oxyde de graphène et de l'oxyde de graphène réduit sont plus larges, et la bande D est plus intense que celle du graphène. La réduction de l'oxyde de graphène se traduit par un détachement des groupements fonctionnels oxygénés qui créent des imperfections au niveau du plan de base carbone  $sp^2$ . Il en résulte une diminution du nombre de défauts, et par conséquent une diminution de l'intensité des deux pics D et G. Le rapport des intensités des bandes D et G,  $I_G=I_D/I_G$ , permet d'évaluer le processus de réduction. Une technique de réduction de l'oxyde de graphène est alors d'autant plus efficace que le ratio  $I_G$  est faible. Le rapport  $I_G$  est également lié à la taille cristalline planaire  $sp^2$ , notée  $L_a$ , suivant l'équation [228] :

$$\frac{1}{L_a} = 4,4 \frac{I_D}{I_G} \quad (2.5)$$

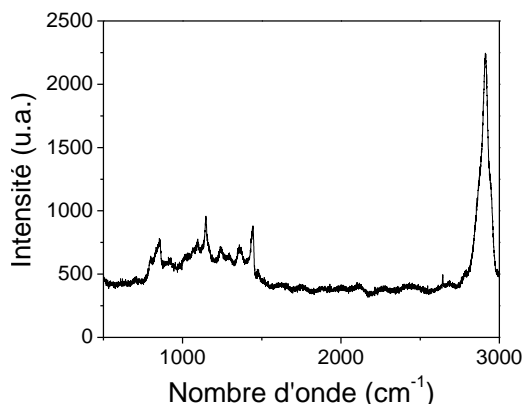


**Figure 2.10.** Spectres Raman du graphène, de l'oxyde de graphène et de l'oxyde de graphène réduit

### 3.2.3. Spectre Raman du papier SWM

Afin de mieux comprendre la structure de notre papier, nous avons caractérisé un échantillon par spectroscopie Raman. Le spectre Raman du papier est tracé dans la figure 2.11. Le spectre Raman

est divisé en deux régions, la première entre  $800\text{ cm}^{-1}$  et  $1450\text{ cm}^{-1}$ , et la seconde est un pic à  $2911\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure 2.11.** Spectre Raman du papier

Les pics à  $1096\text{ cm}^{-1}$ ,  $1140\text{ cm}^{-1}$ , sont dus aux vibrations symétriques, antisymétriques et aux vibrations de squelette des liaisons glycosidiques (C-O-C) aromatiques dans le papier. En effet, la viscosse n'est autre que de la cellulose régénérée. La cellulose est un polymère linéaire composé de très nombreuses molécules de D-Anhydroglucopyranose (AGU) liées entre elles par des liaisons glycosidiques. Les pics à  $1445\text{ cm}^{-1}$ ,  $1360\text{ cm}^{-1}$ ,  $1296\text{ cm}^{-1}$  et  $964\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations  $\text{CH}_2$ . Le pic à  $1238\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations des liaisons C-OH et le pic intense à  $2911\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations des liaisons C-H. Enfin, le pic à  $889\text{ cm}^{-1}$  est une caractéristique de la viscosse et correspond aux liaisons HCO et HCC [229, 230].

### 3.3. Spectroscopie infrarouge

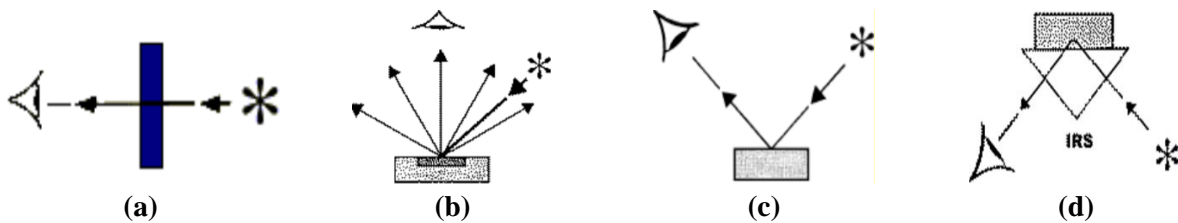
#### 3.3.1. Principe

Le terme FTIR signifie l'infrarouge à transformée de Fourier, une méthode privilégiée de la spectroscopie infrarouge. Lorsque les rayons IR traversent l'échantillon, certains sont absorbés par l'échantillon, tandis que d'autres le traversent (sont transmis). Le signal qui en résulte au niveau du détecteur est un spectre qui représente une "empreinte moléculaire" de l'échantillon. L'utilité de la spectroscopie infrarouge naît du fait que différentes structures chimiques (molécules) produisent différentes empreintes spectrales. Chaque minima dans un spectre FTIR est causé par l'absorption de l'énergie d'une bande particulière du spectre infrarouge par une molécule pour exciter les liaisons dans cette molécule et augmenter leur état de vibration, soit allongement soit fléchissement.

Il existe trois modes de mesure FTIR : le mode transmission, réflectance diffuse et spéculaire et réflectance totale atténuée. Dans le mode transmission, les rayons infrarouges transmis à travers un échantillon irradié par des rayons infrarouges sont détectés (figure 2.12.a). Le spectre obtenu

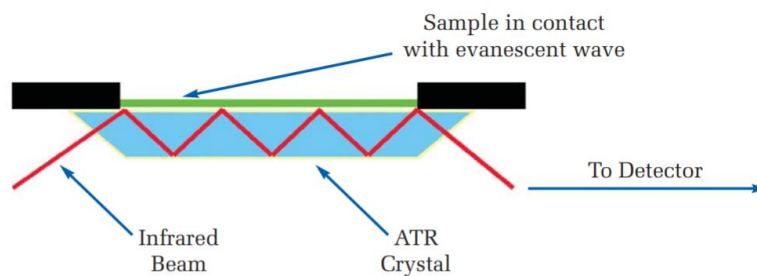
caractérise la totalité de l'échantillon. Les informations locales (surfiques par exemple) sont perdues dans l'épaisseur de l'échantillon. Cette technique est intéressante pour la caractérisation d'échantillons minces ( $<10 \mu\text{m}$ ). De plus les échantillons à caractériser doivent être hachés et placés dans une pastille KBr pour analyse infrarouge. Il est donc difficile de préparer ce type d'échantillons.

La réflectance diffuse et la réflectance spéculaire sont deux techniques de réflexion en infrarouge. Pour les mesures en réflectance diffuse, les échantillons solides ou en poudre sont dilués dans une matrice infrarouge transparente telle que le KBr et placés dans un verre. La réflectance diffuse résulte de la pénétration de la radiation incidente dans les particules de l'échantillon et de sa dispersion de la matrice de l'échantillon (figure 2.12.b). Le mode de mesure en réflectance spéculaire est plutôt utilisé lorsque l'échantillon est très réfléchissant. En effet, lorsqu'un matériau est très absorbant, aucun rayonnement n'est transmis et le détecteur mesure le signal réfléchi (figure 2.12.c).



**Figure 2.12.** Spectroscopie infrarouge par (a) transmission (b) réflectance diffuse (c) réflectance spéculaire (d) réflectance totale atténuée

Le dernier mode de mesure est la réflectance totale atténuée. Avant de détailler cette technique, il faut expliquer le phénomène de réflexion totale d'une onde incidente dans un milieu 1 à un milieu 2. En effet, lorsque l'angle de réfraction d'un milieu 1 à un milieu 2 dépasse  $90^\circ$ , l'onde incidente effectue une réflexion totale dans le milieu 1.



**Figure 2.13.** FTIR en mode réflectance totale atténuée (ATR)

Suivant ce principe, un spectromètre infrarouge ATR contient un cristal tel que le diamant. L'échantillon est placé en contact avec le diamant. Un faisceau incident est introduit dans le cristal avec un angle supérieur à l'angle critique de réflexion, créant ainsi une onde évanescente à la surface de l'échantillon à caractériser. Le spectre infrarouge résulte alors de l'interaction de l'onde évanescente avec l'échantillon. L'analyse ATR dépend principalement de la longueur d'onde

incidente, des indices de réfractances de l'échantillon et du cristal, de l'angle d'incidence de l'onde infrarouge, de la profondeur de pénétration de l'onde dans l'échantillon, et du contact entre l'échantillon et le cristal. Le principal avantage de cette technique est la possibilité d'analyser des échantillons, quelque soit leur morphologie sans aucun traitement préalable.

Puisque nos échantillons ne peuvent pas être hachés, ni dilués dans une matrice transparente infrarouge, nous les caractériserons par spectroscopie infrarouge par réflectance totale atténuée pour sa simplicité et son adaptabilité à nos échantillons. Les analyses infrarouges seront réalisées par un spectromètre IFS66V au laboratoire Charles Coulomb (L2C, UMR5221) de l'Université de Montpellier, en mode ATR.

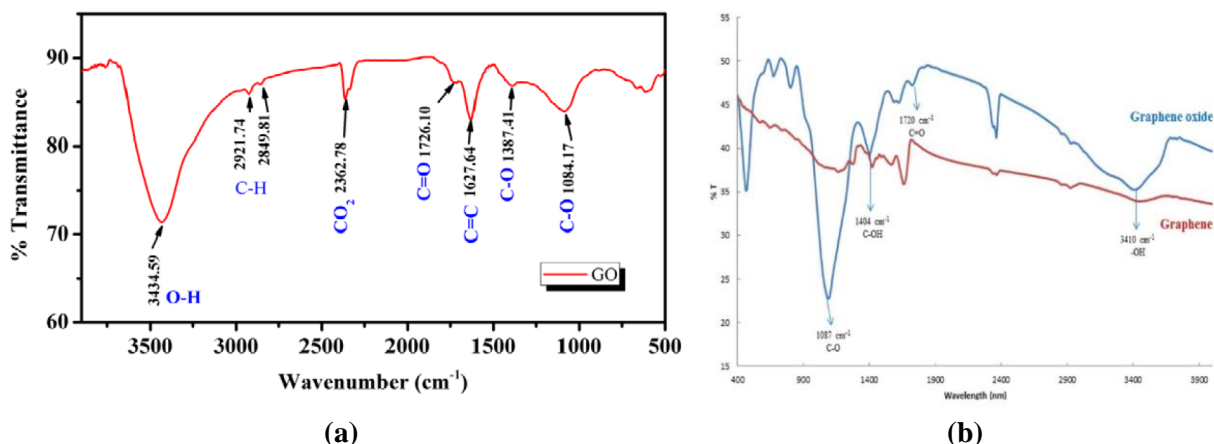
### **3.3.2. Comparaison avec la spectroscopie Raman**

Les spectroscopies Raman et infrarouge sont deux techniques de caractérisation différentes. Ces deux techniques, ensemble, constituent un moyen technique puissant pour la caractérisation des liaisons dans un composé.

La spectroscopie Raman se base sur un changement de la polarité d'une molécule, cependant, la spectroscopie infrarouge se base sur un changement du moment dipolaire. La spectroscopie infrarouge est sensible aux groupements fonctionnels hétéro-nucléaires et aux liaisons polaires, surtout les vibrations des liaisons OH dans l'eau. La spectroscopie Raman, par contre, est sensible aux liaisons moléculaires homo-nucléaires. Par exemple, la spectroscopie Raman différencie entre les liaisons carbone-carbone simple, double et triple. Pour cette raison, ces deux techniques sont considérées comme complémentaires et sont généralement utilisées ensemble en chimie-physique.

### **3.3.3. Spectre infrarouge de l'oxyde de graphène**

L'oxyde de graphène, provenant de la société de Graphenea, et utilisé dans notre travail, présente la composition élémentaire suivante : carbone (49-56%) , hydrogène (1%), oxygène (41-50%), sulfure (0-2%), azote (0-1%) [222]. En se basant sur cette composition, nous pouvons conclure que le groupement fonctionnel majoritaire sur notre oxyde de graphène est l'époxy. Cependant, la présence de l'hydrogène dans la composition de l'oxyde de graphène peut être attribuée au groupements hydroxyle et carboxyle. Nous pouvons alors nous attendre aux pics infrarouges correspondants aux liaisons hydroxyles, carboxyles et époxy (C-O).



**Figure 2.14.** Spectres infrarouge de l’oxyde de graphène selon (a) [231] (b) [232]

Afin de mieux comprendre le spectre infrarouge de l’oxyde de graphène, nous allons présenter quelques spectres présents dans la littérature (figure 2.14.). Le tableau 2.5. résume les longueurs d’ondes associées aux pics FTIR de l’oxyde de graphène avec les liaisons correspondantes. La littérature valide la présence des groupements fonctionnels hydroxyle, carboxyle et époxy.

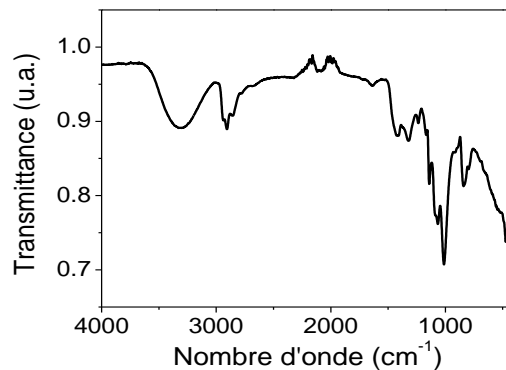
**Tableau 2.5.** Pics infrarouge de l’oxyde de graphène selon la littérature

<i>Nombre d’onde (cm<sup>-1</sup>)</i>		<i>Liaison polaire correspondante</i>
<i>Spectre 1 [231]</i>	<i>Spectre 2 [232]</i>	
3434	3410	O-H (hydroxyle)
2921 et 2849		C-H
2362		CO <sub>2</sub>
1726	1720	C=O (carboxyle)
1627		C=C
1387	1404	C-OH
1084	1087	C-O

### 3.3.4. Spectre infrarouge du papier

Afin de mieux comprendre la composition chimique du papier, et de mieux comprendre l’interaction entre le papier et l’oxyde de graphène, le papier SWM est caractérisé par spectroscopie infrarouge en mode réflectance total atténuée. Le spectre infrarouge est tracé dans la figure 2.15.

Puisque ce type de papier est principalement constitué de la viscose, qui n’est autre que de la cellulose régénérée, son spectre infrarouge est alors riche en groupements hydroxyles. Le tableau 2.6. résume les pics présents dans le spectre infrarouge du papier et les associe aux liaisons chimiques correspondantes, en se basant sur les études infrarouges antérieures des fibres naturelles [233].



**Figure 2.15.** Spectre infrarouge du papier

**Tableau 2.6.** Liaisons polaires obtenues par spectroscopie infrarouge

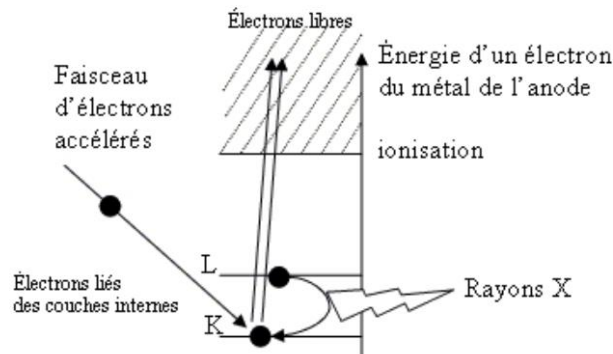
<i>Nombre d'onde (cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>Liaison correspondante</i>
3100-3500	O-H lié par liaison hydrogène (humidité)
2900-3200	O-H des acides carboxyliques
2935	C-H (Csp <sup>3</sup> -H) – Élongations symétriques
2900	
2854	
1750	C=O des esters
1632	H <sub>2</sub> O : vibrations d'étirement et de flexion des groupements hydroxyles –OH dues à l'humidité adsorbée
1410	C-OH
1424	
1322	Vibration des anneaux S
1232	C-OH : Vibrations de flexion
1189	C-O-C étirement asymétrique ou C-O
1138	C-C, C-OH, C-H vibrations d'anneaux
1068	
1007	
895	COC, CCO et CCH: étirement et déformation

### 3.4. Diffractométrie de rayons X

#### 3.4.1. Principe

La diffractométrie de rayons X est une technique de caractérisation physique non destructive basée sur la diffraction des rayons X sur les structures cristallines. Cette technique donne des informations sur la phase, les orientations privilégiées du cristal et d'autres paramètres structuraux comme la taille moyenne du grain, la cristallinité, et les défauts des cristaux.

Le principe de cette technique se résume comme suit : un cristal est un arrangement d'atomes, de molécules ou d'ions, avec un motif se répétant d'une manière périodique et tridimensionnelle. Les distances interatomiques sont du même ordre de grandeur que les longueurs d'ondes des rayons X (Angstrom (Å)). Un cristal constitue alors un réseau 3D pouvant diffracter les rayons X.



**Figure 2.16.** Principe de la diffraction rayons X

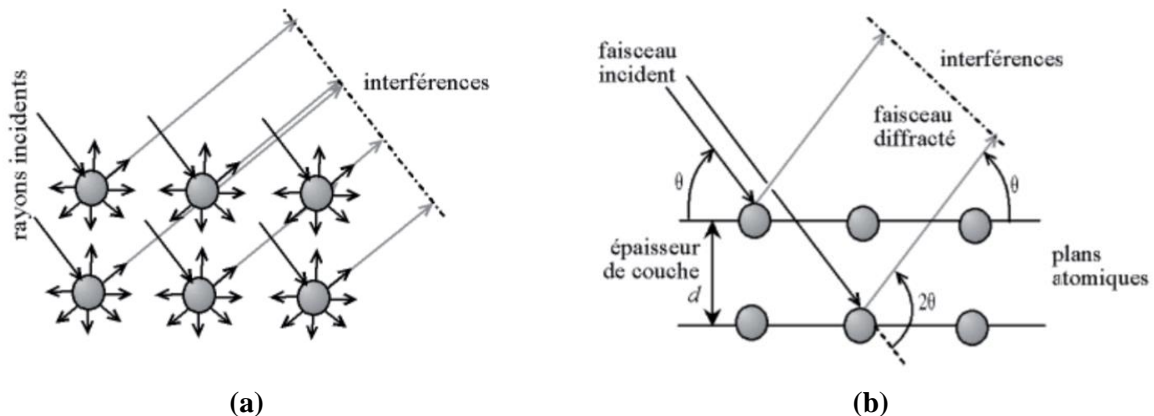
Expliquons à présent le principe de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X. Des électrons sont arrachés à un filament en tungstène chauffé. Ces électrons sont par la suite accélérés sous l'effet d'un champ électrique généré par une tension de 50KV. Grâce à cela, les électrons acquièrent une énergie suffisante pour exciter les atomes d'une anode en perturbant leurs couches électroniques internes. Les atomes excités de l'anode émettent alors des rayons X en retournant à leur état fondamental.

Les pics de diffraction des rayons X sont produits par interférence constructive d'un faisceau monochromatique de rayons X diffusés à des angles spécifiques (nommés angles de Bragg) sur les plans réticulaires compris dans un échantillon (figure 2.17.). Les pics de diffraction, n'étant autre que les directions dans lesquelles les interférences sont constructives sont déterminées par la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.6)$$

Avec :

- $d$  : distance interréticulaire, ou entre les plans cristallins
- $\theta$  : L'angle de Bragg, angle d'incidence des rayons X
- $n$  : nombre entier de  $\lambda$
- $\lambda$  : longueur d'onde des rayons X



**Figure 2.17. (a) Interférences d'ondes diffusées (b) Loi de Bragg**

Dans un spectre DRX, la position des pics  $2\theta$  est convertie en distance inter réticulaire  $d$  par la loi de Bragg ; les intensités des pics sont déterminées par la distribution des atomes à l'intérieur du réseau.

Enfin, les analyses DRX des échantillons fabriqués tout au long de ce projet sont effectués au sein de la plateforme 'Réseau des Rayons X et Gamma' (RRXG) de l'Université de Montpellier et sont analysés en utilisant le logiciel X'pert HighScore.

### 3.4.2. DRX et oxyde de graphène

De nombreux travaux portant sur l'oxyde de graphène utilisent la diffraction de rayons X comme technique de caractérisation. En effet, cette technique permet de distinguer entre oxyde de graphène, oxyde de graphène réduit et graphène. De plus, la fonctionnalisation de l'oxyde de graphène par d'autre matériaux est décelable grâce à l'apparition de nouveaux pics. Selon la littérature, l'oxyde de graphène présente un seul pic (001) situé entre 10 et 15°, ce pic correspond à la disposition cristalline du carbone. De plus, la réduction de l'oxyde de graphène entraîne la disparition du pic (001) et l'apparition d'un pic (002) vers 25°. Les distances interréticulaires de



l'oxyde de graphène et de l'oxyde de graphène réduit, calculées par la loi de Bragg, indiquent la diminution de la distance interréticulaire.

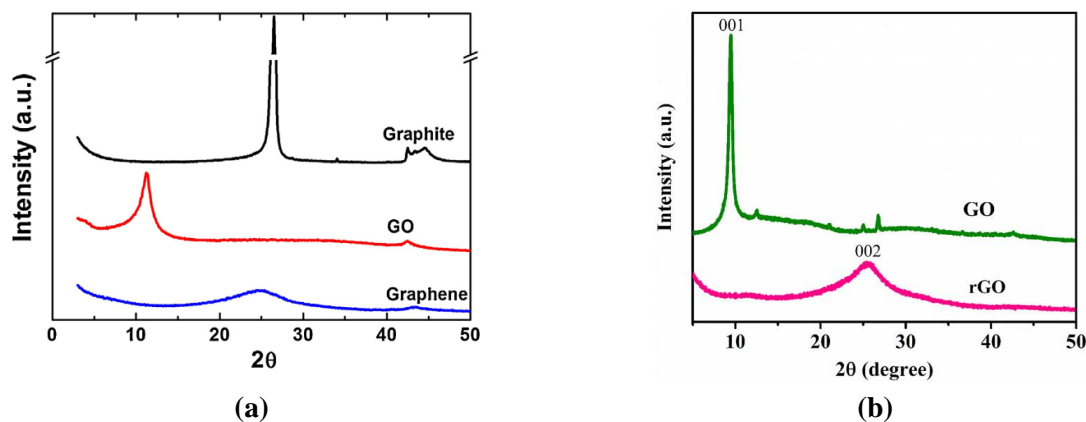


Figure 2.18. Spectres DRX de l'oxyde de graphène selon (a) [234] (b) [235]

### 3.4.3. DRX et papier

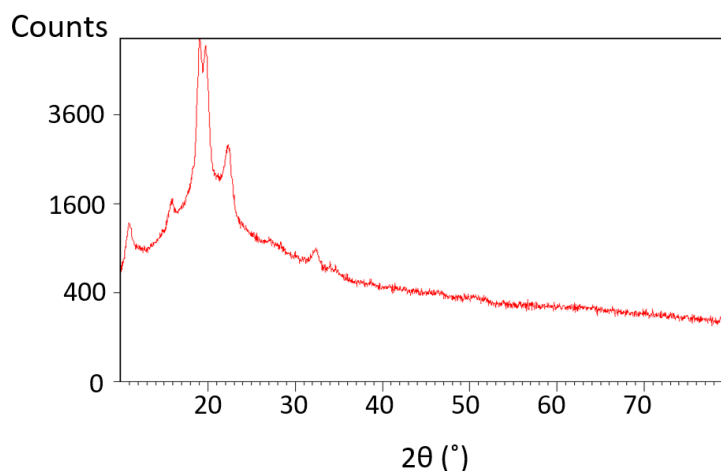


Figure 2.19. Spectre DRX du papier SWM

Le papier SWM, utilisé tout au long de cette thèse, est caractérisé par diffractométrie de rayons X. Le spectre (figure 2.19.) présente des pics à 11°, 20° et 22° correspondant à la cellulose II ou cellulose régénérée (viscose) [236], et deux pics à 16° correspondant à la cellulose I (cellulose pure) [237], et un pic à 19.29° correspondant au PVA [238]. Les résultats sont résumés dans le tableau 2.7.

Tableau 2.7. Pics DRX du papier SWM

Matériau	Plan (hkl)	Position [ $^{\circ}2\theta$ ]	Intensité [cts]
Cellulose II	10 $\bar{1}$	11,2539	787,53
Cellulose I	101	16,0592	577,50

Cellulose I	101	16,9275	803,98
PVA		19,2960	4387,81
Cellulose II	101	20,1611	4141,27
Cellulose I	002	22,6475	1426,90

---

#### **4. Moyens de caractérisation électrique**

La dernière partie de ce chapitre sera consacrée aux bancs de test électriques sous pointes et sous humidité et ammoniac utilisés pour caractériser nos échantillons. L'intérêt de la caractérisation sous pointes des couches minces et des dispositifs électroniques sera mis au point. De plus, nous allons détailler les deux bancs de test d'humidité et d'ammoniac utilisées pour caractériser nos capteurs. Pour terminer, les paramètres utilisés pour l'évaluation de la performance des capteurs de gaz seront présentés.

##### **4.1. Mesure deux pointes**

La caractérisation électrique sous pointes est une technique largement utilisée pour la caractérisation de semi-conducteurs. Cette technique permet de mesurer la conductivité d'un dépôt donné et de déterminer la nature du contact entre électrodes et couche sensible (ohmique, Schottky...). Nous allons alors utiliser cette technique pour quantifier les variations de conductivité des dépôts d'oxyde de graphène en fonction de la concentration de la suspension d'oxyde de graphène et de la durée du traitement du papier dans cette dernière. Cette technique sera également utilisée pour investir l'effet de la flexion sur la conductivité du papier avec oxyde de graphène réduit.

Nous utiliserons alors deux bancs de test sous pointes. Le premier est un banc de test sous pointes Cascade Microtech M150 muni d'un analyseur de semi-conducteurs d'Agilent technologies B1500A. Ce banc de test est situé à la plateforme en nanosciences et nanotechnologies de l'Université Libanaise. Le second banc de test sous pointes est situé à l'Institut d'Electronique et des Systèmes (IES). Ce dernier est muni d'un analyseur de semi-conducteur Keithley 4200.

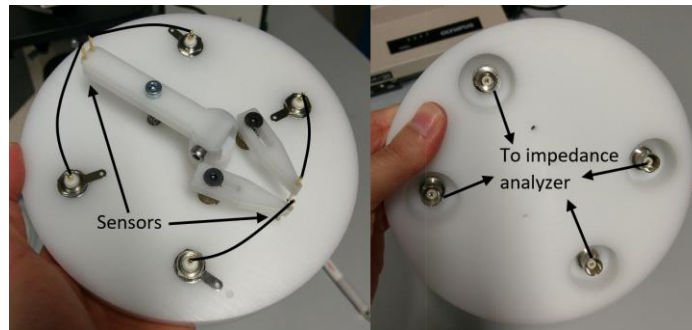
##### **4.2. Mesure d'impédance**

Le principe de détection capacitif, utilisé dans cette thèse, se base sur des variations de la capacité du capteur proposé. Ces variations seront alors quantifiées par un analyseur d'impédance 4192A LF (5 Hz-13 MHz, Helwett-Packard) en mode parallèle.

Le challenge principal rencontré lors de la caractérisation de capteurs poreux est l'établissement de bons contacts électriques. Pour cela, des électrodes interdigitées en aluminium sont évaporées

sous vide sur l'ensemble papier/oxyde de graphène. La structure interdigitée des électrodes vise à maximiser la surface de contact entre les électrodes et la couche sensible. La liaison entre les électrodes et l'analyseurs sont établies par l'intermédiaire d'une plaque électrique fabriquée par notre équipe (figure 2.20). Cette plaque présente plusieurs composants :

- Deux pointes sphériques, placées sur un pivot. Le pivot assure un mouvement vertical de 2 cm des pointes permettant de caractériser le capteur sans et sous contrainte de flexion.
- Une piste permettant de glisser des demi-cylindres de différents diamètres, permettant de caractériser nos capteurs à 15°, 30°, 45°, 60°, 75°.
- Des connecteurs bnc montés sur la plaques, reliés d'une part aux pointes, et d'autre part à l'analyseur d'impédance par des cordons de test électriques 16048A de Helwett-Packard.

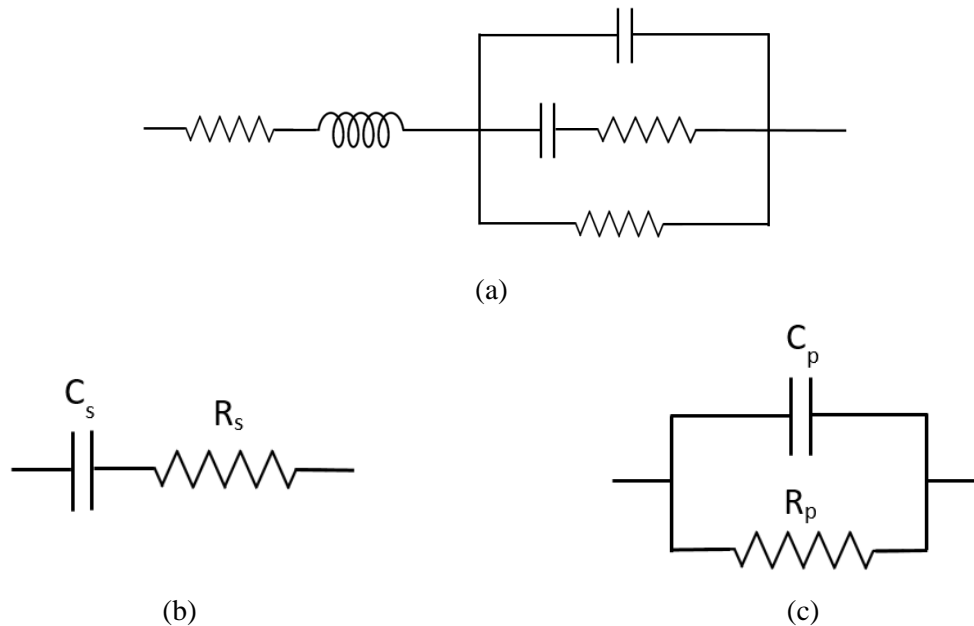


**Figure 2.20.** Dispositif de test à deux pointes

Justifions à présent le choix du mode de mesure. Un analyseur d'impédance offre la possibilité d'effectuer des mesures d'impédance selon deux modes : série et parallèle. Ces deux modes sont tirés du circuit équivalent d'une capacité (figure 2.21.a). Ce circuit, étant assez complexe, est représenté par deux circuits équivalents, selon la valeur de l'impédance :

- $|Z| < 10 \Omega$  : Un dispositif à faible impédance est caractérisé en mode série. Son schéma équivalent n'est autre qu'une résistance en série avec une capacité (figure 2.21.b).
- $|Z| > 10 k\Omega$  : Un dispositif à haute impédance est caractérisé en mode parallèle. Son schéma équivalent n'est autre qu'une résistance en parallèle avec une capacité (figure 2.21.c).

Puisque l'oxyde de graphène sur papier présente une impédance assez élevée (en  $M\Omega$ ), nous effectuons la caractérisation en mode parallèle. Nous allons également modéliser la couche d'oxyde de graphène comme étant une capacité en parallèle avec une résistance.



**Figure 2.21.** (a) Modèle électrique d'une capacité (b) schéma électrique équivalent série (c) schéma électrique équivalent parallèle

### 4.3. Bancs de test électriques sous gaz

#### 4.3.1. Banc de test d'humidité

Suite à la caractérisation morphologique, structurale et électrique, nous détaillerons dans ce paragraphe le banc de test sous humidité. Ce banc de test est divisé en trois parties :

- Une enceinte climatique
- Un analyseur d'impédance
- Un ordinateur

Une enceinte climatique Espec SH-242 est utilisée. Ses caractéristiques sont résumées dans le tableau 2.8. Les capteurs fabriqués seront fixés sur le dispositif de test à deux points de la figure 2.20 et reliés à un analyseur d'impédance 4192A LF (5 Hz-13 MHz, Helwett-Packard) comme indiqué sur la figure.

**Tableau 2.8.** Caractéristiques de l'enceinte climatique Espec SH-242

<i>Température</i>	
Plage de températures	-40°C à 150°C
Précision	± 0,3°C pour -40°C ≤ T ≤ 100°C ± 0,5°C pour 100°C < T ≤ 150°C
Taux de chauffage	3,2°C/min
Taux de refroidissement	2,1°C/min

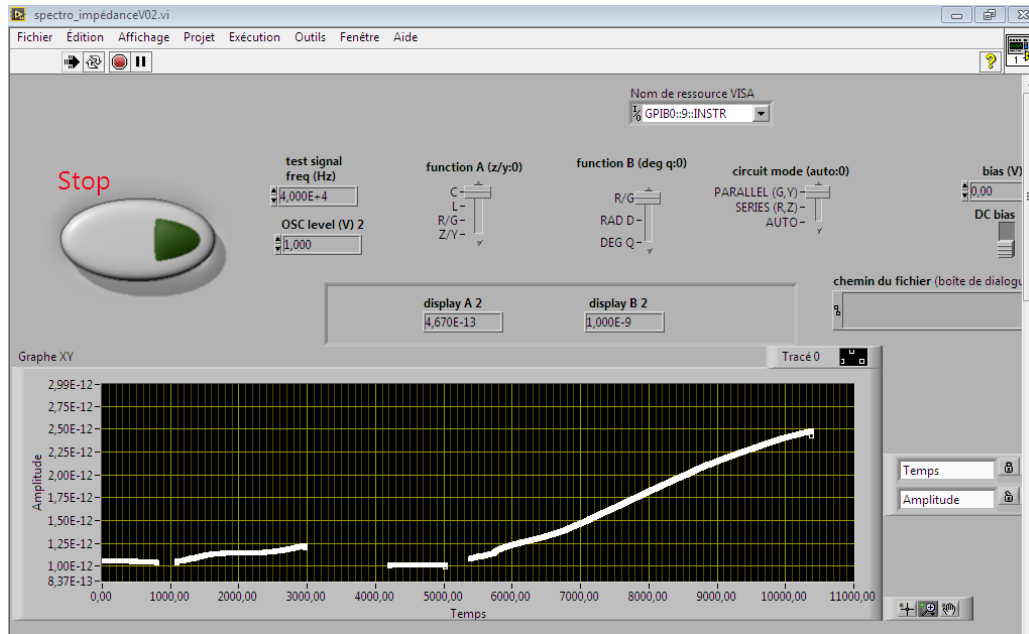
### **Humidité**

Plage d'humidité	30% à 95%
Précision	± 3% RH

Les variations de la capacité données par l'analyseur d'impédance sont collectées et enregistrées par un ordinateur muni du logiciel LabView (figure 2.23.). Le dispositif complet est présenté dans la figure 2.22.



**Figure 2.22.** Banc de test d'humidité



**Figure 2.23.** VI labview

Les mesures sous humidité seront réalisées dans l'intervalle [30,90] % RH pour une bande de fréquences allant de 500 Hz à 200 kHz. Tous les tests sous humidité sont réalisés à température ambiante (23°C), sauf les tests destinés à l'étude de l'effet de la température sur les capteurs. Il est à noter que la caractérisation des performances à long terme de nos capteurs exige un

conditionnement de nos capteurs à 50% RH et à 23°C. Pour cela, nous avons utilisé un banc de test d'humidité Humor 10 de K+K Elektronik (figure 2.24).

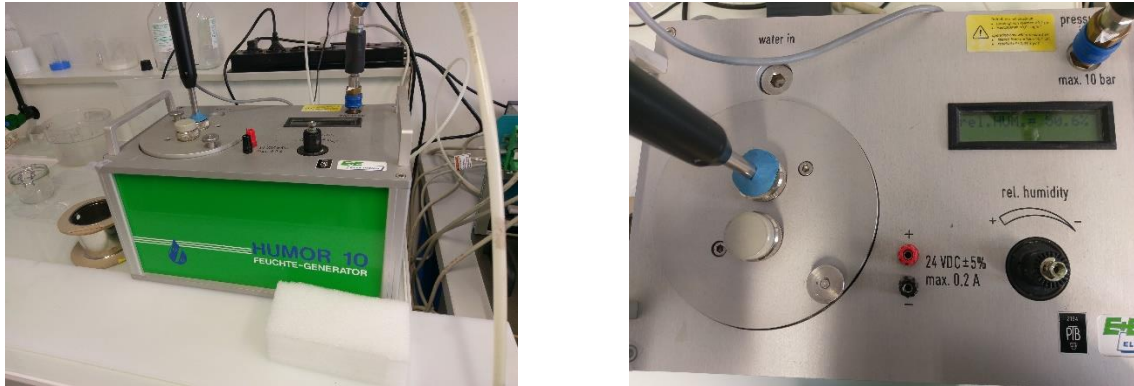


Figure 2.24. Banc de test d'humidité HUMOR 10

### 4.3.2. Banc de test d'ammoniac

La dernière partie de ce chapitre sera consacrée à la caractérisation de la réponse de nos capteurs à l'ammoniac. Dans une enceinte de volume de 0,4 litre est placée une plaque de test sous pointes avec un capteur à tester. Les deux pointes sont reliées aux bornes bnc et donc à l'analyseur d'impédance. Les variations sont enregistrées par un ordinateur comme indiqué dans le paragraphe précédent. Un flux d'azote permet d'éliminer toute sorte de contaminant gazeux de l'enceinte, en particulier l'ammoniac et l'humidité.

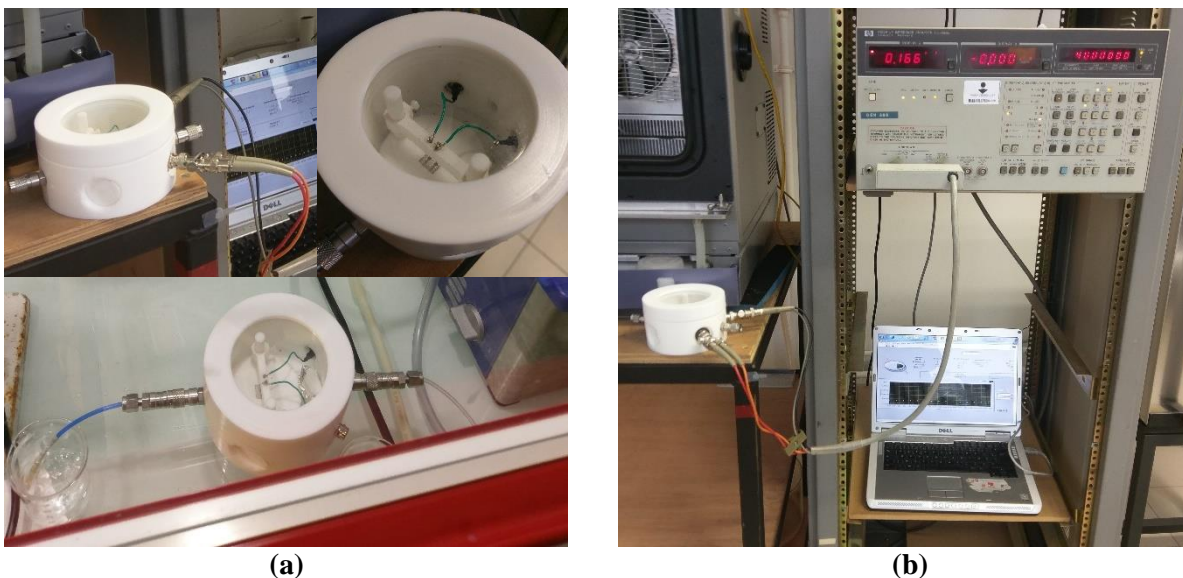
Les mesures sous ammoniac sont réalisées en injectant une solution d'hydroxyde d'ammonium (28%, Sigma Aldrich) sur un papier filtre, placé dans l'enceinte. La concentration d'ammoniac en ppmv dans l'air contenu dans l'enceinte est alors calculée par la formule suivante :

$$ppmv_{NH_3} = \left( \frac{V_{NH_4OH} - \frac{\%H_2O \text{ dans la solution de } NH_4OH \times V_{NH_4OH} \times \rho_{NH_4OH}}{\rho_{H_2O}}}{V_{air}} \right) \times 10^6$$

Où :

- $V_{NH_4OH}$  : volume de la solution d'hydroxyde d'ammonium
- $V_{air}$  : Volume de l'air dans l'enceinte
- $\rho_{NH_4OH}$  : densité volumique de la solution d'hydroxyde d'ammonium (892 Kg/m<sup>3</sup>)
- $\rho_{H_2O}$  : densité de l'eau (997 Kg/m<sup>3</sup>)
- $ppmv$  : volume d'ammoniac (μL) / volume d'air (L)

Selon la littérature, la concentration limite tolérable d'ammoniac est de 35 ppm pour des temps d'expositions inférieurs à 8 h. Les capteurs seront alors testés pour des concentrations d'ammoniac de 5 ppm, 15 ppm, 25 ppm et 35 ppm. Les volumes de solution d'hydroxyde d'ammonium correspondants sont regroupés dans le tableau 2.9.



Cent grammes d'une solution d'hydroxyde d'ammonium à 28% contient 28 g d'ammoniac et 72 g d'eau. Alors, afin de prouver la sensibilité de nos capteurs à l'ammoniac, nous allons les tester préalablement pour des concentrations d'humidité égales à celles produites par les volumes d'hydroxyde d'ammonium du tableau 2.9.

**Tableau 2.9.** Volume d'ammoniac en fonction du volume d'hydroxyde d'ammonium

<i>Volume de NH<sub>4</sub>OH (μl)</i>	<i>ppmv d'ammoniac</i>
6	5
17	15
28	25
40	35

Pour terminer cette partie, nous allons citer les principaux paramètres déterminant les performances d'un capteur de gaz.

### 4.3.3. Evaluation des performances d'un capteur de gaz

Plusieurs critères sont utilisés pour évaluer un capteur de gaz flexible : sensibilité, temps de réponse et de recouvrement, flexibilité, sélectivité, répétabilité, stabilité et reproductibilité. Jusqu'à présent, il n'existe aucun capteur flexible qui satisfait tous ces critères. Détaillons à présent chacun de ces paramètres :

#### a. Sensibilité

La sensibilité est une grandeur qui lie le signal électrique obtenu à la concentration du gaz cible. Dans le cas d'un capteur capacitif, la sensibilité relative, ou réponse relative du capteur n'est autre que la variation relative de la capacité de la couche sensible :

$$S[1] = \frac{\Delta C}{C_0} = \frac{C_g - C_0}{C_0} \quad (2.6)$$

$$S(\%) = \frac{\Delta C}{C_0} \times 100 = \frac{C_g - C_0}{C_0} \times 100 \quad (2.7)$$

Où  $C_g$  est la capacité sous ammoniac ou humidité du capteur et  $C_0$  est la capacité de base du capteur pour une concentration d'ammoniac nulle ou pour un taux d'humidité relative de 30% respectivement.

De plus la sensibilité absolue d'un capteur d'humidité capacitif est définie comme étant le rapport de la variation de la capacité de la couche sensible sur la variation du taux d'humidité relative :

$$S(pF/\%RH) = \frac{\Delta C}{\Delta RH} = \frac{C_2 - C_1}{\%RH_2 - \%RH_1} \quad (2.8)$$

#### ***b. Temps de réponse***

Le temps de réponse d'un capteur de gaz vis-à-vis d'un gaz cible n'est autre que le temps requis par la capacité pour atteindre 90% de la capacité du capteur en régime stationnaire (final).

#### ***c. Temps de recouvrement***

Le temps de couvrement d'un capteur de gaz est le temps pris par la capacité pour revenir à la valeur de base après évacuation du gaz.

#### ***d. Répétabilité***

La répétabilité d'un capteur de gaz, ou la reproductibilité de sa réponse, est la capacité d'un capteur à donner la même réponse dans des conditions identiques.

#### ***e. Sélectivité***

La sélectivité d'un capteur de gaz se traduit par son aptitude à détecter et à identifier un gaz polluant dans un mélange gazeux donné sans influence d'autres gaz, appelés gaz interférents.

#### ***f. Stabilité***

En général, un capteur de gaz stable présente les mêmes variations pour des conditions identiques pour une longue durée de temps (>1 mois). La stabilité d'un capteur d'humidité à haute température (>40°C) et pour un taux d'humidité relative élevé (85% RH), se traduit par une réponse relative constante après trois semaines d'exposition à 85% RH et une température supérieure à 40°C [239, 240]. La stabilité à haute température et à haute humidité d'un capteur d'humidité peut être également testée à 100% RH et à 80°C pendant 24h [241].

#### ***g. Flexibilité***



La flexibilité est la caractéristique la plus importante d'un capteur de gaz flexible. Elle est définie comme étant l'aptitude d'un capteur à être fléchi dans toutes les directions (concave et convexe), à être plié, déplié et étiré avec une déviation minimale de sa sensibilité.

### *h. Reproductibilité*

La reproductibilité d'un capteur de gaz n'est autre que la possibilité d'obtenir les mêmes performances pour tous les capteurs fabriqués selon un même processus donné. La reproductibilité est évaluée comme suit : n capteurs, fabriqués selon un même processus, sont testés sous gaz. Leurs réponses relatives sont calculées. La réponse relative moyenne, l'écart type, l'écart type relatif et l'erreur type sont calculées par les formules suivantes :

$$\overline{S_R} = \frac{\sum_{i=1}^n S_{Ri}}{n} \quad (2.9)$$

$$\sigma = \frac{\sum_{i=1}^n (S_{Ri} - \overline{S_R})^2}{n} \quad (2.10)$$

$$\sigma_R = \frac{\sigma}{\overline{S_R}} \quad (2.11)$$

$$\sigma_{\overline{S_R}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (2.12)$$

Un écart type relatif inférieur à 10 % et une erreur type inférieure à 1 impliquent une bonne reproductibilité des capteurs [242, 243].

## **5. Conclusion**

Au cours de ce chapitre, l'absorbance de plusieurs types de papiers a été caractérisée. Le papier choisi pour la suite du projet est celui qui fournit la meilleure mouillabilité vis-à-vis du matériau sensible, qui n'est autre qu'une suspension d'oxyde de graphène dans de l'eau.

Suite au choix du substrat, les techniques de caractérisation morphologiques (MEB) et structurales (Raman, FTIR, DRX) utilisées pour la caractérisation des capteurs de gaz à base de papier et d'oxyde de graphène sont expliquées. Les spectres de l'oxyde de graphène et celles du papier sont présentés dans ce chapitre et serviront de référence dans le chapitre suivant. Ils permettront une bonne interprétation des résultats morphologiques et structurels lors de la mise en place d'un procédé de fabrication et de fonctionnalisation de capteurs.

Pour terminer, les bancs de test électriques de conductivité et de caractérisation sous humidité et sous ammoniac utilisés pour la caractérisation électrique de nos capteurs sont détaillés. Les critères d'évaluation des performances d'un capteur de gaz ont également été définis.

# Chapitre 3.

## Technologie de fabrication des capteurs

### 1. Présentation

### 2. Auto-assemblage d'oxyde de graphène sur papier

- 2.1. Technique de fabrication
- 2.2. Morphologie
- 2.3. Epaisseur et gravimétrie
- 2.4. Analyse structurale
  - 2.4.1. Spectroscopie Raman
  - 2.4.2. Spectroscopie infrarouge
- 2.5. Caractérisation mécanique : adhésion et résistance au lavage
- 2.6. Caractérisation électrique

### 3. Intégration d'électrodes en oxyde de graphène réduit par thermocompression

- 3.1. Principe
- 3.2. Optimisation des conditions expérimentales (température, temps et force)
  - 3.2.1. Effet de la durée de compression
  - 3.2.2. Effet de la force de compression
- 3.3. Morphologie
- 3.4. Propriétés mécaniques : adhésion et résistance au lavage
- 3.5. Caractérisation électrique

### 4. Fonctionnalisation

- 4.1. Oxyde de zinc (ZnO) comme matériau sensible
- 4.2. Fabrication
- 4.3. Morphologie
- 4.4. Propriétés mécaniques : adhésion et résistance au lavage
- 4.5. Analyse structurale : Spectroscopie infrarouge et diffraction de rayons X

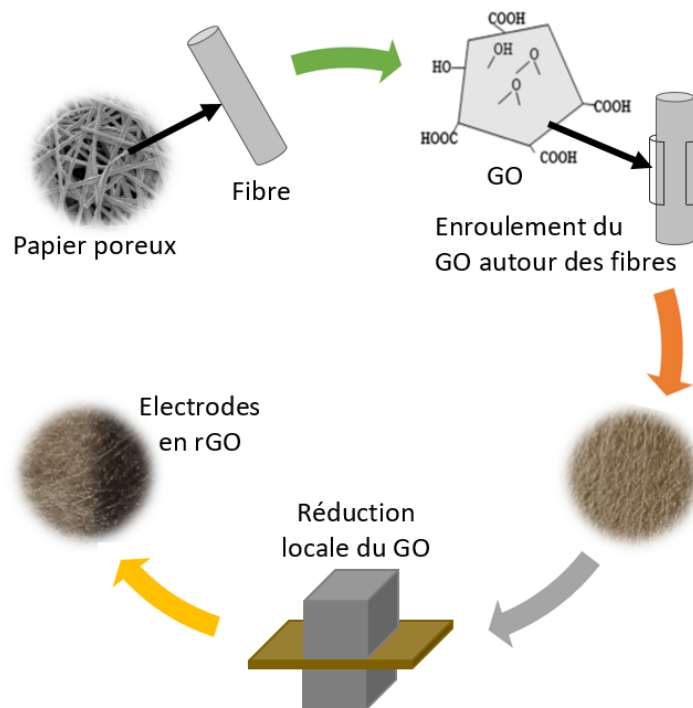
### 5. Conclusion



# 3 Technologie de fabrication de capteurs

## 1. Présentation

Selon l'étude bibliographique proposée dans le premier chapitre, les capteurs de gaz flexibles, jusqu'à présent, consistent de couches sensibles déposées sur des substrats non poreux en polymère ou en papier. Ces capteurs manquent de flexibilité, sont non recyclables et requièrent parfois des techniques de fabrication chères et des produits chimiques toxiques. Dans le présent chapitre, une nouvelle approche est proposée pour la fabrication de capteurs de gaz entièrement basé sur des dérivées du graphène. Ces capteurs sont flexibles, biodégradables et compatibles avec la fabrication roll-to-roll. Le procédé de fabrication est illustré dans la figure 3.1. Une couche sensible d'oxyde de graphène est enroulée autour des fibres d'un papier poreux. Une partie de cette couche est par la suite réduite localement sous pression en électrodes parallèles et donc en contacts électriques. Nous décrirons alors, dans un premier temps, le procédé expérimental d'intégration d'une couche sensible d'oxyde de graphène dans un papier poreux. Nous passerons, dans un second temps, à l'étude de la fiabilité de la thermocompression pour la réduction locale de l'oxyde de graphène intégré dans le papier. Nous terminerons ce chapitre par la mise en place d'un procédé pour fonctionnaliser l'oxyde de graphène. Les structures proposées seront caractérisées et optimisées en utilisant les techniques de caractérisation décrites dans le chapitre précédent.

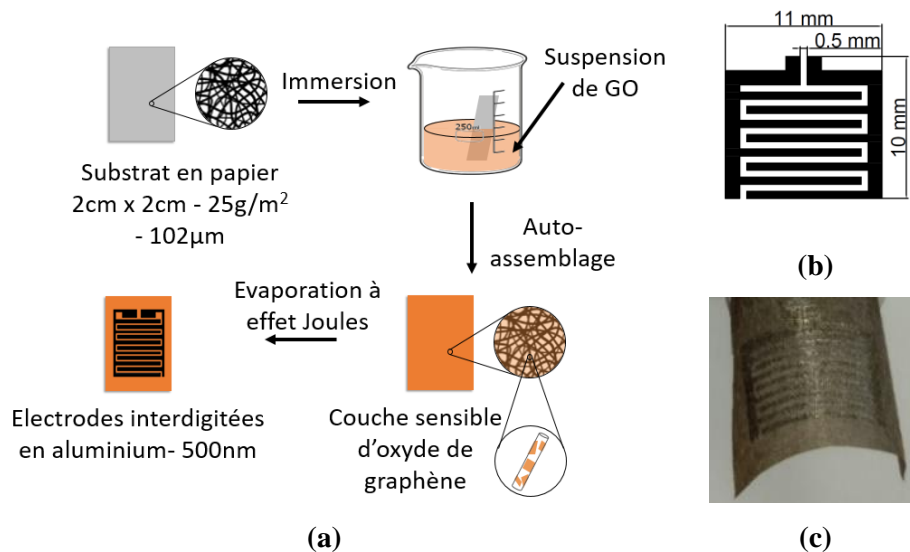


**Figure 3.1.** Procédé de fabrication de capteurs

## 2. Auto-assemblage d'oxyde de graphène sur du papier

### 2.1. Technique de fabrication

Les capteurs d'humidité et d'ammoniac ont été fabriqués par auto-assemblage de feuillets d'oxyde de graphène autour des fibres du papier. Des papiers SWM (Schweitzer Mauduit) ont été préalablement nettoyés par immersion dans de l'éthanol absolu, puis séchés à température ambiante. Les substrats en papier sont obtenus en découpant les papiers nettoyés en morceaux de surface 2 cm x 2 cm.

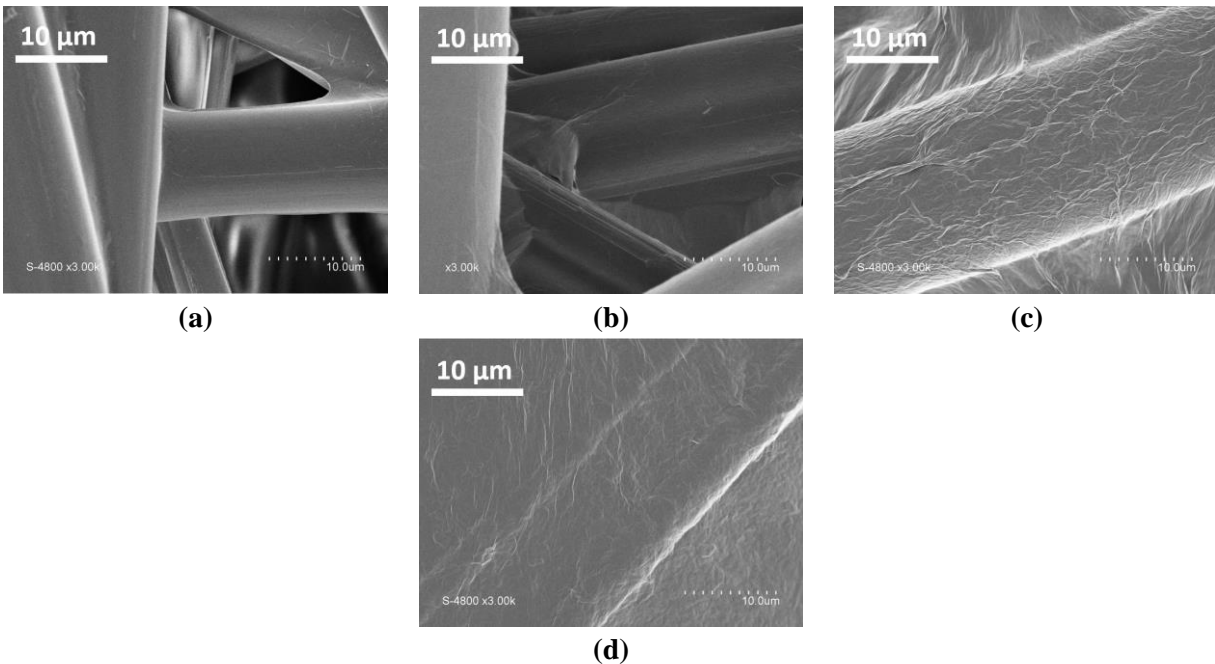


**Figure 3.2.** (a) Processus de fabrication des capteurs (b) Dimensions des électrodes interdigitées en millimètre (c) Un capteur de 2 mg/ml

En parallèle, trois solutions d'oxyde de graphène de différentes concentrations sont préparées. Une solution d'oxyde de graphène (graphènea) de concentration 4 mg/ml, est diluée par de l'eau déminéralisée avec des rapports de 1:1, 1:2 et 1:4. Des substrats en papier (2 cm x 2 cm) ont alors été immergés dans les solutions d'oxyde de graphène de concentration 4 mg/ml, 2 mg/ml et 1 mg/ml pour des durées de 10, 20, 30, 40 et 60 minutes. Ensuite, ces substrats ont été retirés de la solution d'oxyde de graphène puis suspendus sur un support afin de les laisser sécher à température ambiante pendant deux heures. Le dépôt d'oxyde de graphène est suivi par le dépôt d'électrodes interdigitées en aluminium de 500 nm d'épaisseur sous vide par évaporation à effet Joule. Ces électrodes présentent une taille de 11 mm x 10 mm avec 8 doigts espacés de 500 μm (figure 3.2.b.). Le procédé de fabrication est schématisé dans la figure 3.2.a.

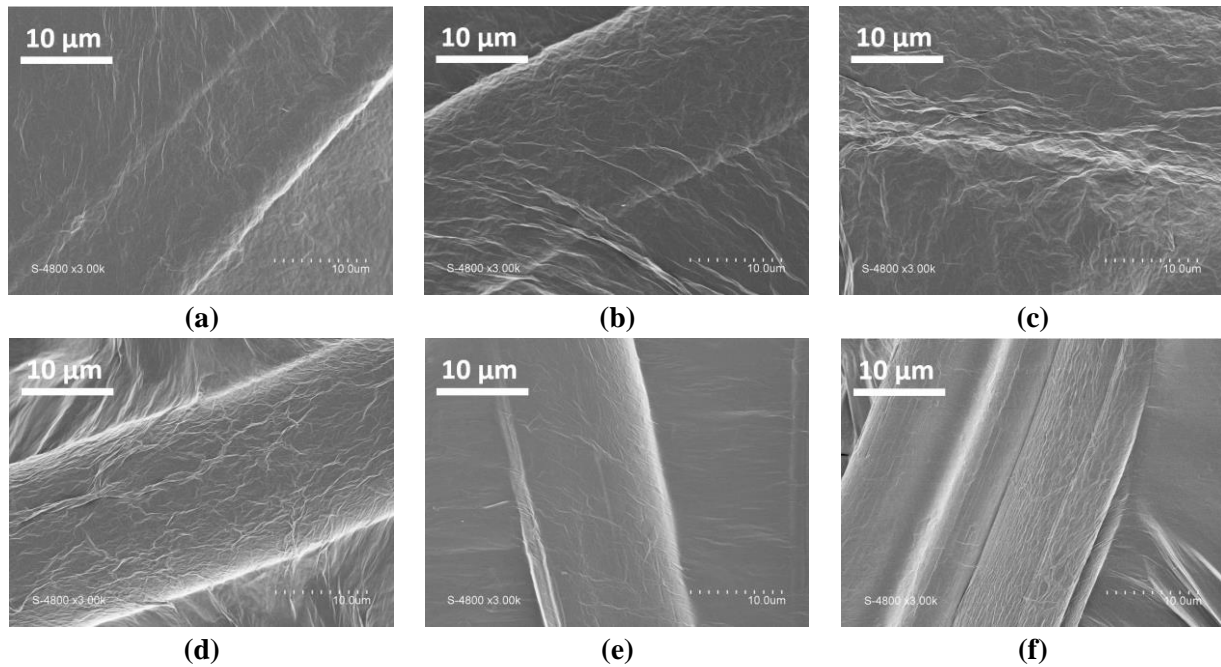
## 2.2. Morphologie

La morphologie des capteurs fabriqués a été observée au MEB. Nous avons observé, dans un premier temps, l'effet de la concentration de la solution d'oxyde de graphène, dans laquelle le papier est immergé, sur la morphologie du papier, en fixant la durée d'immersion à 10 minutes. Les photos MEB sont présentées dans la figure 3.3. Les fibres du papier dans les photos paraissent couvertes d'une couche rugueuse avec des plissements. Cette morphologie rugueuse, absente dans le cas du papier nu, met en évidence la présence d'oxyde de graphène sur les fibres du papier. Quand la concentration de la solution d'oxyde de graphène est élevée, la couche rugueuse est plus épaisse. En effet, pour une concentration de 1 mg/ml, l'oxyde de graphène est à peine visible sur les fibres du papier. A 2 mg/ml, la couche devient visible, tout en conservant la morphologie fibreuse du papier. A 4 mg/ml, la couche d'oxyde de graphène devient épaisse et commence à lisser le papier et cacher sa morphologie.



**Figure 3.3.** Photos MEB (a) papier (b) GO à 1 mg/ml (c) GO à 2 mg/ml (d) GO à 4 mg/ml

Nous avons investi, dans un second temps, l'effet du temps d'immersion sur la morphologie du papier pour des concentrations fixes de 4 mg/ml et 2 mg/ml. La concentration 1 mg/ml n'a pas été investie dans ce cas au vu de la difficulté d'observer des couches très minces d'oxyde de graphène au MEB. Les photos 3.4. (a), (b) et (c) montrent que pour une concentration d'oxyde de graphène fixe de 4 mg/ml, l'épaisseur d'oxyde de graphène augmente avec la durée d'immersion. En effet, les feuillets d'oxyde de graphène s'empilent autour des fibres du papier au cours du temps. Le papier paraît alors plus rempli d'oxyde de graphène et les fibres deviennent complètement invisibles pour un temps d'immersion d'une heure. Un phénomène pareil est observé pour une concentration fixe de 2 mg/ml avec les mêmes durées de traitement (figure 3.4. d,e,f).



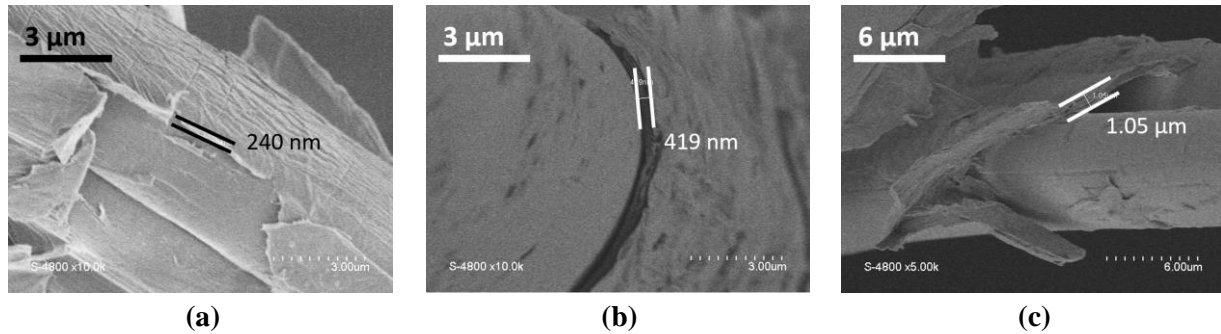
**Figure 3.4.** Photos MEB d'un dépôt d'oxyde de graphène de 4 mg/ml avec des temps d'immersion de (a) 10 min (b) 30 min (c) 1 heure ; et d'un dépôt d'oxyde de graphène de 2 mg/ml avec des temps d'immersion de (d) 10 min (e) 30 min (f) 1 heure

A la fin de ce paragraphe, nous pouvons conclure que l'épaisseur de l'oxyde de graphène augmente avec l'augmentation de la concentration de la solution d'oxyde de graphène dans laquelle le papier est immergé. Cette épaisseur augmente également avec la prolongation du temps d'immersion du papier dans la solution d'oxyde de graphène.

### 2.3. Epaisseur et gravimétrie

Afin de quantifier les variations de l'épaisseur de la couche d'oxyde de graphène en fonction du temps d'immersion, trois échantillons en papier SWM, préalablement nettoyés avec de l'éthanol, sont immergés dans une solution d'oxyde de graphène de concentration 4 mg/ml pendant 10, 30 et 60 minutes. Des coupes transversales de ces papiers sont observées au MEB (figure 3.5.). L'épaisseur de la couche d'oxyde de graphène de chaque échantillon est estimée en calculant la moyenne de 6 mesures effectuées sur des différentes fibres du papier. L'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde de graphène en fonction du temps d'immersion est alors tracée dans la figure 3.6.a. Cette épaisseur croît exponentiellement avec le temps d'immersion  $t$ (min) selon la relation suivante :

$$epaisseur_{4mg/ml} = 0,1974 \cdot e^{0,03159 \cdot t} (\mu m) \quad (3.1.)$$



**Figure 3.5.** Images MEB des tranches de papier immergés dans une solution d'oxyde de graphène de concentration 4 mg/ml pendant (a) 10 min (b) 30 min (c) 60 min

Cependant, la mesure des variations de l'épaisseur par microscopie électronique à balayage est difficile pour des concentrations d'oxyde de graphène de 2 mg/ml et 1 mg/ml. Afin de mettre en évidence le lien entre la durée du traitement et l'épaisseur de la couche déposée, nous avons procédé par gravimétrie. Dix-huit échantillons avec des concentrations de 1 mg/ml, 2 mg/ml et 4 mg/ml et des durées de traitement de 10, 20, 30, 40, 50 et 60 minutes sont pesés. La masse surfacique est alors donnée par la relation :

$$m_{\text{surf}}(\text{mg}/\text{cm}^2) = \frac{m_{\text{ech}}}{S_{\text{ech}}} \quad (3.2)$$

Avec  $m_{\text{ech}}$  et  $S_{\text{ech}}$  la masse en mg et la surface en  $\text{cm}^2$  de l'échantillon.

Les courbes de régression obtenues sont linéaires (figure 3.6.b.). Elles montrent que la masse du dépôt d'oxyde de graphène varie linéairement en fonction de la durée du traitement quel que soit la concentration de la solution d'oxyde de graphène de base. Cette relation linéaire croissante peut être attribuée au coefficient d'absorbance en eau élevé du papier ( $115 \text{ g}/\text{m}^2$ ). Les variations de la masse surfacique en fonction de la durée du traitement pour différentes concentrations d'oxyde de graphène sont données par les équations 3.3 à 3.5. Ces équations correspondent aux droites de régression linéaire.

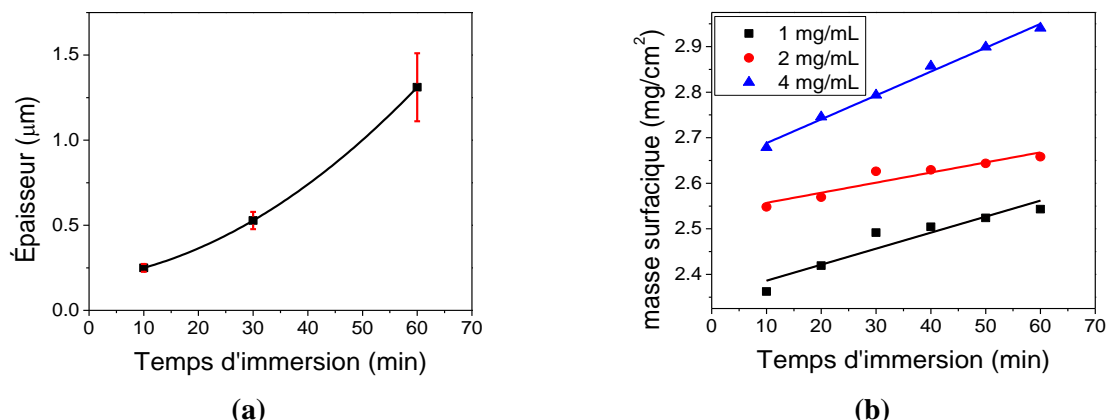
$$m_{4\text{mg/ml}} = 0.00524 \cdot t + 2.6357 \quad (\text{mg}/\text{cm}^2) \quad (3.3)$$

$$m_{2\text{mg/ml}} = 0.00222 \cdot t + 2.53485 \quad (\text{mg}/\text{cm}^2) \quad (3.4)$$

$$m_{1\text{mg/ml}} = 0.00352 \cdot t + 2.35091 \quad (\text{mg}/\text{cm}^2) \quad (3.5)$$

Où  $m$  est la masse surfacique en  $\text{mg}/\text{cm}^2$  et  $t$  le temps d'immersion en minutes du papier dans la solution d'oxyde de graphène.





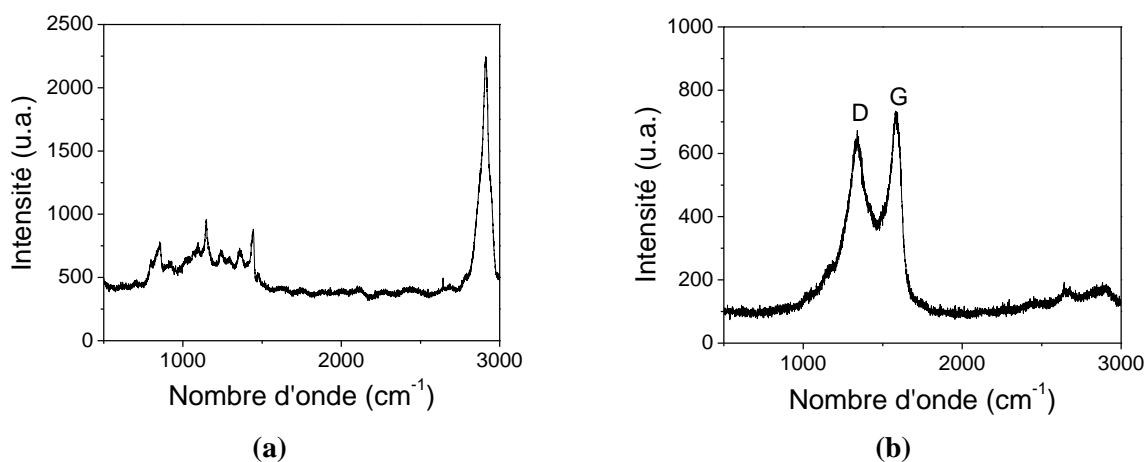
**Figure 3.6.** (a) Épaisseur du dépôt en fonction du temps de traitement dans une solution d'oxyde de graphène de 4 mg/ml (b) Mesures gravimétriques du papier/GO en fonction de la durée de traitement dans des solutions d'oxyde de graphène de différentes concentrations

À la fin de ce paragraphe, nous pouvons conclure que la quantité d'oxyde de graphène déposée sur les substrats en papier est directement liée à la concentration de la solution d'oxyde de graphène et à la durée de traitement du papier dans cette dernière. À présent, il s'avère nécessaire d'analyser la composition chimique des capteurs fabriqués.

## 2.4. Analyse structurale

### 2.4.1. Spectroscopie Raman

Selon le paragraphe 3.2.2. du chapitre précédent, la spectroscopie Raman permet de détecter la présence d'oxyde de graphène par les deux pics D et G vers 1300 et 1600  $\text{cm}^{-1}$  respectivement. Nous avons alors analysé le spectre Raman du papier et du papier avec oxyde de graphène avec un spectromètre Raman Horiba Xplora avec un laser vert et une longueur d'onde d'excitation de 532 nm. Les résultats sont tracés dans la figure 3.7.

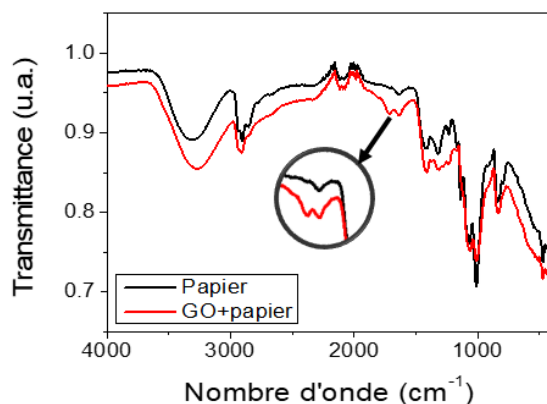


**Figure 3.7.** (a) Spectre Raman du papier (b) Spectre Raman du papier avec un dépôt d'oxyde de graphène

Les spectres Raman du papier après déposition d'oxyde de graphène marquent l'apparition de deux pics à  $1338\text{ cm}^{-1}$  et  $1580\text{ cm}^{-1}$ . Ces deux pics correspondent aux bandes D et G de l'oxyde de graphène. Le rapport  $I_G$  ( $I_G=D/G$ ) vaut 0,98. En conclusion, les feuillets d'oxyde de graphène se sont effectivement accrochés aux fibres du papier.

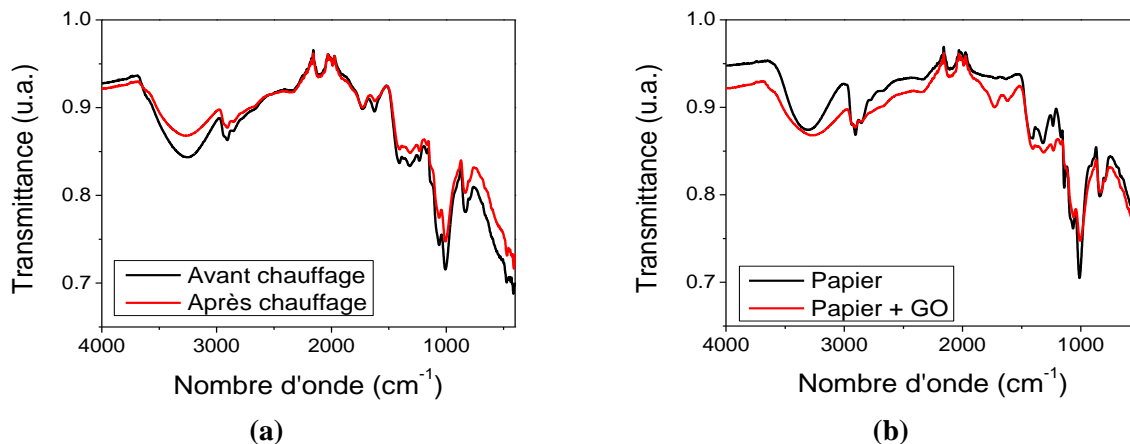
### 2.4.2. Spectroscopie infrarouge

Ce paragraphe sera consacré à l'analyse des liaisons polaires dans les capteurs fabriqués par spectroscopie infrarouge en mode réflectance totale atténuée. Cette analyse nous permettra de mieux comprendre l'aspect chimique de la technique de fabrication utilisée. Le spectre infrarouge du papier avec dépôt d'oxyde de graphène est présenté dans la figure 3.8.



**Figure 3.8.** Spectre infrarouge du papier nu et du papier avec oxyde de graphène

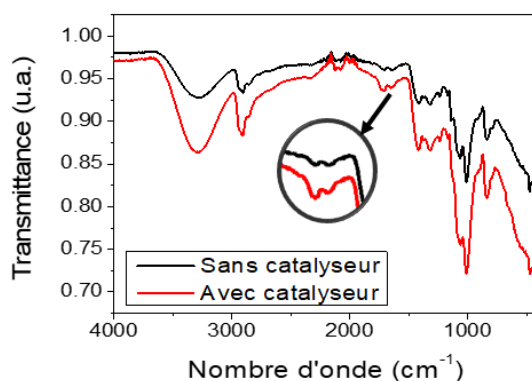
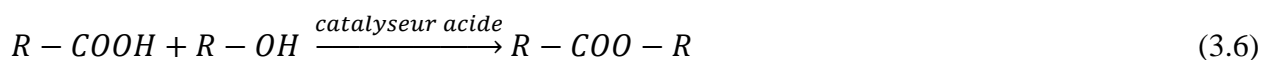
Les spectres infrarouges du papier nu et du papier suite au dépôt d'oxyde de graphène montrent un léger décalage et une légère augmentation des pics O-H à  $3300\text{ cm}^{-1}$  et  $3265\text{ cm}^{-1}$  respectivement. L'intensité du pic O-H à  $1632\text{ cm}^{-1}$  a augmenté également. Ces changements peuvent être attribués à l'augmentation du taux d'humidité dans le papier. En effet, au cours de l'auto-assemblage des feuillets d'oxyde de graphène autour des fibres du papier, des molécules d'eau sont piégées entre ces dernières. Afin de valider cette hypothèse, nous avons chauffé un morceau de papier non traité et un papier avec oxyde de graphène à  $90^\circ\text{C}$  dans un four pendant 20 minutes, dans le but d'évaporer l'excès d'eau. Le spectre infrarouge obtenu (figure 3.9.a) montre une diminution de l'intensité des pics à  $3300\text{ cm}^{-1}$  et à  $1632\text{ cm}^{-1}$ . Le nombre de molécules d'eau est alors réduit et les liaisons O-H à  $3300\text{ cm}^{-1}$  et  $1632\text{ cm}^{-1}$  correspondent effectivement à la teneur en eau du capteur fabriqué. De plus, le spectre infrarouge de la figure 3.9.b présente une diminution au niveau des pics d'eau par rapport à la figure 3.8, tout en conservant l'amplitude des autres pics.



**Figure 3.9.** Spectres infrarouge (a) du papier avec oxyde de graphène avant et après chauffage à 90°C (b) du papier et du papier avec oxyde de graphène après chauffage.

Outre l'augmentation de la teneur en eau dans nos capteurs, le spectre infrarouge du papier suite au dépôt d'oxyde de graphène montre l'apparition d'un pic à 1750 cm⁻¹ correspondant à la formation de liaisons ester entre l'oxyde de graphène et la viscose du papier. Le spectre présente également un pic à 1265 cm⁻¹ correspondant à la vibration des liaisons C-O des esters.

Expliquons à présent le mécanisme de la réaction d'estérification. Notre papier est principalement composé de viscose. La viscose, ou la cellulose régénérée, contient beaucoup de groupements fonctionnels hydroxyle (O-H). Ces groupements fonctionnels vont réagir avec les groupements carboxyles (-COOH) de l'oxyde de graphène (pH 2,2-2,5 selon [222]) pour former des liaisons ester stable suivant la réaction chimique suivante :



**Figure 3.10.** Spectres infrarouge du papier avec oxyde de graphène en absence et en présence de catalyseur acide.

Afin de valider la réaction d'estérification, nous avons ajouté de l'acide sulfurique (H₂SO₄) pour diminuer encore plus le pH de la solution d'oxyde de graphène et donc catalyser la réaction entre ce dernier et la viscose. Les spectres infrarouges des échantillons traités dans de l'oxyde de

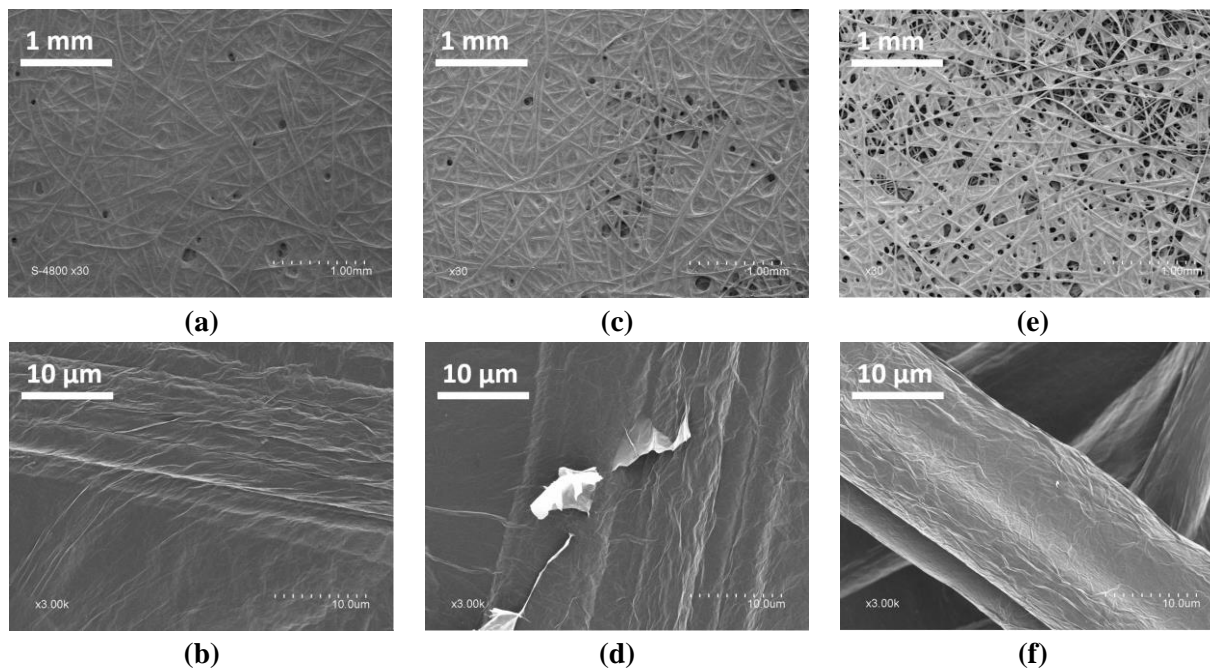
graphène en absence et en présence d'acide indiquent une augmentation de l'intensité du pic ester à  $1750\text{ cm}^{-1}$  et donc une augmentation du nombre de liaisons ester entre l'oxyde de graphène et le papier (figure 3.10). Ces résultats valident la liaison covalente entre le papier et l'oxyde de graphène, même en absence de catalyseur. Un phénomène similaire a été décrit par W.-H. Hu et al. concernant la formation de liaisons hydrogène entre les nanotubes de carbone et le papier à base de cellulose [21, 108].

Pour conclure, l'auto-assemblage des feuillets d'oxyde de graphène autour des fibres du papier se traduit par la formation de liaisons ester entre les groupements fonctionnels du substrat et du matériau sensible. Ce phénomène est accompagné par une augmentation de la teneur en eau du papier suite à son immersion dans la suspension d'oxyde de graphène dans de l'eau.

### 2.5. Caractérisation mécanique : adhésion et résistance au lavage

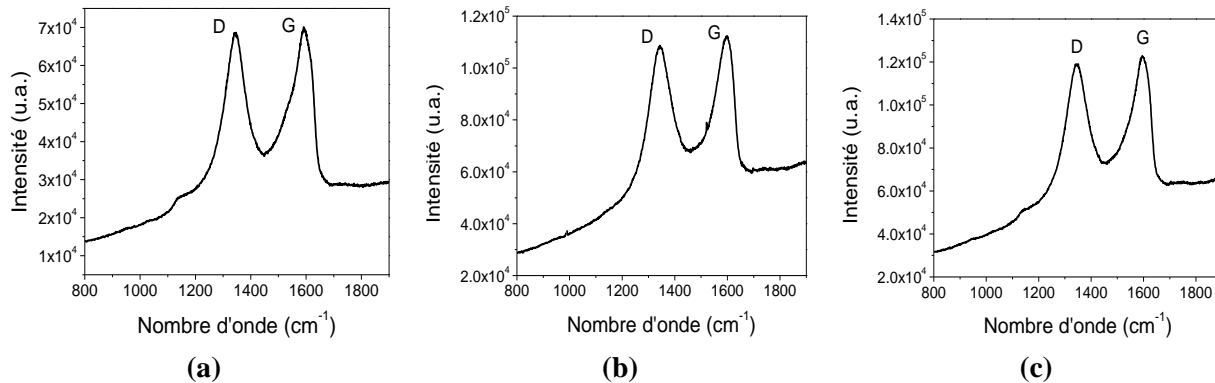
Ayant mis en évidence la formation d'une liaison covalente entre l'oxyde de graphène et le papier, il s'avère nécessaire d'investir l'effet de cette liaison sur les propriétés mécaniques de nos capteurs et leur résistance au lavage. L'étude suivante sera réalisée avec une forte concentration d'oxyde de graphène (4 mg/ml) dans le but de maximiser la visibilité de la couche déposée au MEB.

Un papier, sur lequel est auto-assemblée une couche d'oxyde de graphène de concentration 4 mg/ml est divisé en trois parties. La première sert de témoin, la seconde est lavée à l'eau déminéralisée pendant 10 minutes avec agitation à 1 tour par min, et la troisième a subi un traitement ultrasons dans de l'eau déminéralisée pendant 5 minutes. Les trois échantillons sont caractérisés au MEB et par spectroscopie Raman.



**Figure 3.11.** Photos MEB (a,b) avant lavage (c,d) après lavage (e,f) après traitement ultrasons

Les photos MEB montrent un très faible détachement des feuillets d'oxyde de graphène du papier suite au lavage (figures 3.11. a à d). Les spectres Raman du papier/GO sont identiques avant et après lavage avec un rapport D/G de 0,98 (figures 3.12. a et b). Les photos MEB obtenues après traitement ultrasons du papier/GO montrent un détachement excessif d'oxyde de graphène des fibres du papier (figure 3.11. e et f). Cependant, le spectre Raman de ce dernier échantillon présente toujours deux pics D et G et un rapport D/G de 0,98 (figure 3.12.c). Ceci implique que l'oxyde de graphène reste toujours enroulé autour des fibres du papier. Les capteurs fabriqués sont alors hydrophobes et présentent d'excellentes propriétés mécaniques.



**Figure 3.12.** Spectres Raman des capteurs (a) avant (b) après lavage (c) après traitement par ultrasons

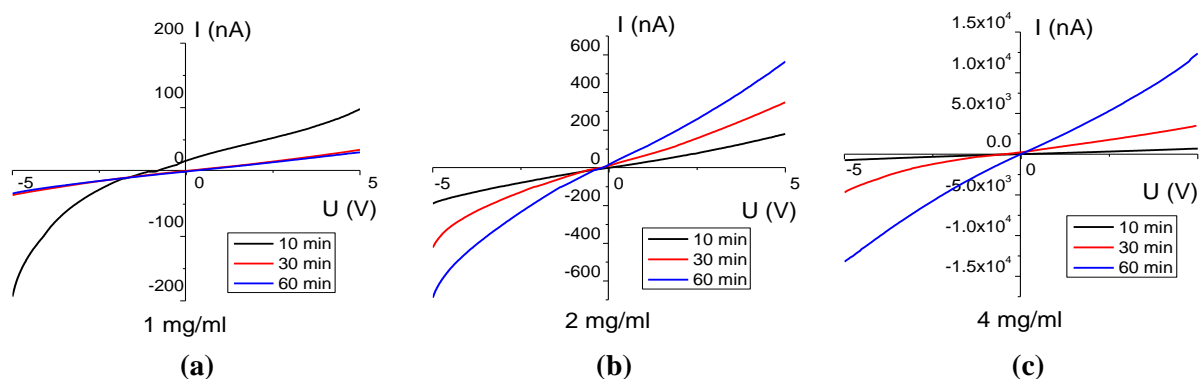
Ces résultats sont consistants avec ceux présents dans la littérature concernant l'hydrophobicité de l'oxyde de graphène déposé sur un tissu en viscose [244]. En effet, W. Wu et al. ont démontré que l'angle de contact entre l'eau et un tissu en viscose augmente de 18° à 118° suite à son immersion dans une solution d'oxyde de graphène.

## 2.6. Caractérisation électrique

La dernière partie de cette section sera consacrée à l'étude des propriétés électriques des capteurs fabriqués en fonction de la concentration de la solution d'oxyde de graphène et la durée de traitement dans cette dernière. La conductivité des capteurs fabriqués est mesurée par un banc de test I(U) Cascade Microtech M150 sous pointes et un analyseur de semi-conducteurs Agilent technologies B1500A.

La figure 3.13 présente la caractéristique I(U) des capteurs à base de papiers immergés dans des solutions d'oxyde de graphène de concentration 1 mg/ml, 2 mg/ml et 4 mg/ml, pour des durées de 10, 30 et 60 minutes. Les caractéristiques obtenues indiquent une augmentation de la conductivité des capteurs avec l'augmentation de la concentration de la solution d'oxyde de graphène et avec la prolongation de la durée d'immersion du papier dans cette solution. De plus, les caractéristiques I(U) sont linéaires, indiquant ainsi la formation de contacts ohmiques entre les IDEs et la couche d'oxyde de graphène. Cependant, pour des faibles concentrations d'oxyde de graphène (1 mg/ml),

la conductivité des capteurs diminue avec la prolongation de la durée du traitement. Ceci peut être attribué à la non uniformité du dépôt ainsi qu'à l'augmentation de la teneur en eau du papier. Malgré cette diminution de la conductivité à 1 mg/ml, une amélioration au niveau de la linéarité des courbes I(U) est observée. Ceci implique un meilleur contact ohmique entre les électrodes interdigitées et l'ensemble papier/GO. De plus, la courbe I(U) du capteur 1 mg/ml – 10 min ne passe pas par l'origine, indiquant ainsi l'obtention d'un courant non nul lors de l'application d'une tension nulle. En effet, à 1 mg/ml – 10 min, le papier n'est pas bien recouvert d'oxyde de graphène. Le contact IDEs-papier est alors à l'origine d'une hystérésis dans la courbe I(U) et donc d'un courant rémanent à 0V. Une solution à ce problème est d'imposer un délai de quelques minutes entre la mesure de chaque deux points consécutifs de la courbe.



**Figure 3.13.** Courbes I(U) de capteurs fabriqués à partir d'une solution d'oxyde de graphène de concentration (a) 1 mg/ml (b) 2 mg/ml (c) 4 mg/ml avec des différents temps d'immersion (10 min, 30 min, 60 min)

Afin de mieux quantifier les variations de conductivité du dépôt d'oxyde de graphène, et en se basant sur une approximation linéaire des courbes I(U) obtenues, nous avons calculé la résistance de nos capteurs (tableau 3.1.). Cette résistance n'est autre que l'inverse de la pente des courbes obtenues.

**Tableau 3.1.** Résistance en MΩ des capteurs en fonction de la concentration d'oxyde de graphène et du temps d'immersion

<i>Temps d'immersion (min)</i>	<i>1mg/ml</i>	<i>2mg/ml</i>	<i>4mg/ml</i>
10	47,55	29,56	7,34
30	152,58	15,43	1,42
60	164,94	9,17	0,42

À la fin de cette partie, des capteurs à base d'oxyde de graphène intégré dans un papier poreux ont été fabriqués par auto-assemblage. La couche sensible d'oxyde de graphène se lie au substrat en papier par des liaisons esters, d'où les excellentes propriétés mécaniques d'adhésion et d'hydrophobicité. Dans la partie suivante, la possibilité d'intégrer des électrodes dans notre papier sera investie. Cette étape aura pour but de fabriquer des capteurs totalement intégrés sur papier en se basant sur des méthodes de fabrication simples et peu chères.

### 3. Intégration d'électrodes en oxyde de graphène réduit par thermocompression

Dans la partie précédente, nous avons réussi à intégrer une couche sensible d'oxyde de graphène dans un papier poreux. Suite à ce travail, une nouvelle approche intéressante se présente : réduire localement l'oxyde de graphène intégré pour en faire paraître des électrodes.

Selon la littérature, l'oxyde de graphène peut être réduit thermiquement, chimiquement, électrochimiquement ou par irradiation laser. Les méthodes chimiques ou électrochimiques locales nécessitent un traitement humide (en solution) de l'ensemble substrat-couche sensible. Pour cela, et en raison du coefficient d'absorbance en eau élevé du papier, il est impossible d'utiliser ces deux méthodes pour la réduction locale de l'oxyde de graphène en électrodes.

Une méthode de réduction locale décrite dans la littérature est l'irradiation laser. J.Cai et al ont fabriqué un capteur d'humidité à base d'oxyde de graphène. Une couche d'oxyde de graphène est déposée par drop-casting sur un substrat en PET. Cet oxyde de graphène est par la suite réduit localement par irradiation laser en électrodes interdigitées poreuses. Cependant, l'épaisseur de la couche d'oxyde de graphène, suite à l'irradiation laser, a augmenté de deux fois (de 3  $\mu\text{m}$  à 7  $\mu\text{m}$ ) [211]. Cette solution n'est alors pas applicable dans le cas d'un papier poreux, vu qu'une épaisseur de couche de 250 nm lisse le papier et masque sa morphologie poreuse. Il est alors désavantageux dans notre cas d'augmenter l'épaisseur de la couche d'oxyde de graphène par irradiation laser.

La seule méthode envisageable dans notre cas est la réduction thermique. Jusqu'à présent, la réduction thermique de l'oxyde de graphène se limite au recuit de l'ensemble substrat-GO dans un four à des températures élevées pouvant atteindre 1700°C. Une approche innovante est alors d'investir l'efficacité d'une technique de compression thermique locale, conventionnellement utilisée pour l'assemblage des puces RFID à leurs antennes [245] : la thermocompression. À notre connaissance, il n'existe aucune technique de réduction locale sous pression.

Cette section sera alors dédiée à l'étude de la faisabilité d'un système d'électrodes parallèles en oxyde de graphène réduit par thermocompression, à l'optimisation des conditions expérimentales (concentration, température et pression), ainsi qu'à l'étude des propriétés structurelles et mécaniques de l'ensemble papier-rGO.

#### 3.1. Principe

Un banc de test de thermocompression de laboratoire (TTS300) de chez Muelbauer (figure 3.14.) est utilisé. Il se compose de deux thermodes dont on peut régler la température et la pression qui viennent prendre en sandwich les deux éléments à sceller. Ce type de machine est utilisé pour assembler la puce RFID à son antenne métallique. En effet, une colle conductrice (isotropique ou

anisotropique) est déposée sur la zone de l'antenne qui doit recevoir la puce RFID. Deux thermodes chauffées compriment l'ensemble pour assurer la fixation de la puce par recuit de la colle. La température de chacune des thermodes est contrôlée d'une manière indépendante. La durée de compression et la force en Newton entre les thermodes peuvent également être contrôlées. La force entre thermodes est mesurée par l'intermédiaire d'un indicateur de force.



**Figure 3.14.** (a) Banc de test à thermodes TTS 300 de Mulbhauer (b) Thermode

Ce principe peut être utilisé pour la réduction locale d'une couche d'oxyde de graphène intégrée sur un papier poreux. Notre travail est alors divisé en deux parties. La première consiste à étudier la fiabilité de cette technique pour la réduction de l'oxyde de graphène sur papier. La seconde est dédiée à l'intégration d'électrodes parallèles dans notre papier. Détaillons à présent la première partie.

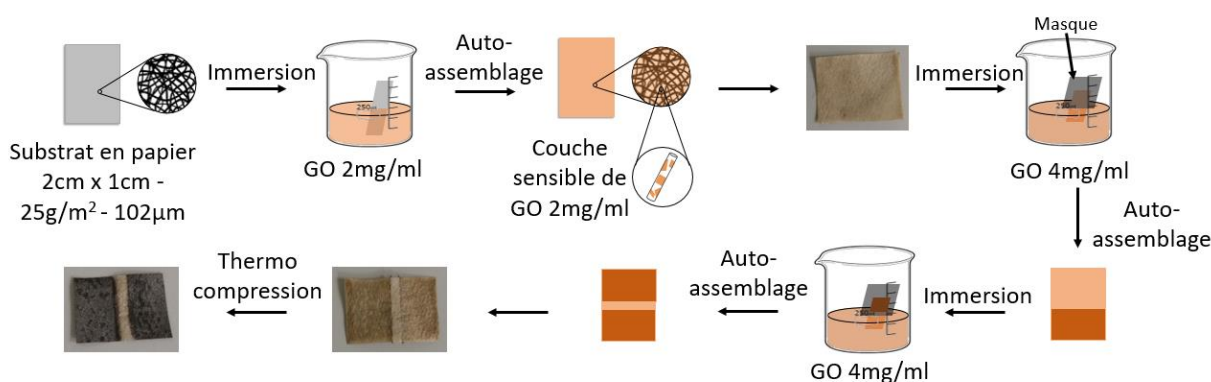
Des capteurs à base d'oxyde de graphène intégré sont fabriqués suivant le procédé décrit dans le paragraphe 2.1. : Une couche d'oxyde de graphène est auto-assemblée autour des fibres d'un papier poreux par immersion du substrat dans des solutions d'oxyde de graphène de concentration 2 mg/ml et 4 mg/ml. Ce dépôt est suivi par le dépôt d'électrodes interdigitées en aluminium par évaporation à effet Joule sous vide. Les capteurs fabriqués sont placés entre les thermodes du banc de test TTS 300 en variant les conditions expérimentales de température, durée de compression et force de compression (figure 3.15).



**Figure 3.15.** (a) Capteur 2 mg/ml réduit (b) capteur 4 mg/ml réduit



La seconde partie est consacrée à l'intégration d'électrodes parallèles dans notre papier. Le procédé de fabrication est illustré dans la figure 3.16. Sur un papier SWM, de surface 2 cm x 1 cm, est auto-assemblée une couche d'oxyde de graphène à partir d'une solution de concentration 2 mg/ml et avec une durée de traitement de 10 minutes. Après séchage à température ambiante, l'ensemble papier-GO est fixé entre un masque en nickel et une pièce magnétique, puis immergé dans une solution d'oxyde de graphène de concentration 4 mg/ml. Le papier a ensuite séché à température ambiante pendant 1 heure. Le papier, avec une couche sensible d'oxyde de graphène, et une des électrodes, est enlevé puis remis dans le masque en position inverse, tout en gardant un espacement entre les électrodes. La deuxième électrode est déposée selon les mêmes étapes suivies pour le dépôt de la première en variant l'espace inter-électrodes (1 mm et 2 mm). Enfin, les électrodes sont ensuite réduites localement par thermocompression.



**Figure 3.16.** Procédé d'intégration d'électrodes en oxyde de graphène réduit

Le choix de la concentration de la solution d'oxyde de graphène utilisée pour la fabrication d'électrodes est directement lié à la conductivité de la couche. En effet, les contacts électriques doivent être conducteurs. Par conséquent, la concentration d'oxyde de graphène choisie est celle qui assure la conductivité la plus élevée des électrodes. Les mesures de conductivité ont montré que les couches d'oxyde de graphène obtenues à 4 mg/ml et à 2 mg/ml présentent des résistances de 3 kΩ et 100 kΩ respectivement. D'où le choix d'une solution d'oxyde de graphène de concentration 4 mg/ml pour l'intégration des électrodes dans le papier.

A présent, il s'avère nécessaire d'optimiser les conditions expérimentales de température, durée de thermocompression, et force appliquée. Le paragraphe suivant sera consacré à l'étude de l'effet de chacune de ces conditions sur le taux de réduction, pour tirer les conditions expérimentales optimales pour maximiser le taux de réduction d'oxyde de graphène.

### 3.2. Optimisation des conditions expérimentales (température, temps et force)

La réduction thermique d'oxyde de graphène est liée à la température et à la durée de recuit. Les travaux déjà réalisés sur ce sujet montrent qu'il existe une température et une durée optimales qui

minimisent le rapport D/G de l'oxyde de graphène réduit. Au-dessous, et au-delà de ces valeurs, le taux de réduction D/G de l'oxyde de graphène diminue [246, 247].

En plus de la température et la durée de réduction, la thermocompression ajoute un troisième paramètre de réduction : la force. Afin de mieux étudier l'effet de chacun de ces paramètres sur le taux de réduction de l'oxyde de graphène, nous allons varier un des paramètres et fixer les deux autres.

### 3.2.1. Effet de la durée de compression

Dans ce paragraphe, nous utiliserons la thermocompression à faible force d'impact (0,06N). Avant de commencer, il faut rappeler que le papier, quelle que soit sa composition, requiert des méthodes de fabrication à basse température. À partir des températures de l'ordre de 200-250°C (selon la composition du papier), le papier est détruit. Pour cette raison, la thermocompression sera réalisée à des températures de l'ordre de 200°C.

Des papiers sont immergés dans une solution d'oxyde de graphène de concentration 4 mg/ml pendant 10 minutes. Ces papiers sont réduits par thermocompression en faisant varier le temps  $t$  entre 10 s, 30 s, 60 s et 5 min pour des températures  $T_e$  de 210, 220, 230 et 240°C. Pour une température de 240°C, le papier a été complètement détruit. Le taux de réduction de l'oxyde de graphène est alors évalué à 210, 220 et 230°C par spectroscopie Raman (annexe 2). Le rapport  $I_G$  est calculé à partir des spectres Raman des échantillons (tableau 3.2.)

**Tableau 3.2.** Variation du rapport  $I_G$  en fonction de la température et du temps de réduction

<i>Temps (s)</i>	<i><math>I_G=D/G</math></i>		
	<i>210°C</i>	<i>220°C</i>	<i>230°C</i>
10	1,01	0,98	0,93
30	0,96	0,959	0,89
60	0,94	0,92	0,88
300	~0	~0	~0

Les résultats expérimentaux montrent que le rapport  $I_G$  diminue avec l'augmentation de la température des thermodes et avec l'augmentation de la durée de compression. Cependant, lorsque la durée de thermocompression dépasse les cinq minutes, l'oxyde de graphène est entièrement réduit en graphène ( $I_G=0$ ) quelque soit la température des thermodes. Cette longue durée de thermocompression entraîne une légère déformation au niveau du papier. Cette déformation est d'autant plus importante à 230°C qu'à 210°C. Ceci est dû au fait que la température de destruction du papier est de 240°C. Dans la suite, nous investirons l'effet de la force de compression sur la réduction de l'oxyde de graphène.

### 3.2.2. Effet de la force de compression

Une caractéristique intéressante d'un banc de test à thermodes est la possibilité de varier la force de compression entre les thermodes. Selon la littérature, l'application d'une pression sur l'oxyde de graphène, en alternance avec un recuit, augmente l'efficacité du processus de réduction thermique [248]. Ce procédé est appelé « graphitisation sous contrainte » ou « stress graphitization » [249-251]. De plus, une étude a mis en évidence la possibilité de transformer le graphène en diamant sous pression [252].

Dans cette partie, nous allons réduire l'oxyde de graphène thermiquement et sous pression en utilisant le même dispositif, mais cette fois localement sur une partie bien déterminée d'un substrat en papier. Nous allons alors fixer la durée de thermocompression à 10 s, et varier la force de compression de 0,5 N à 2 N et la température de 210 à 230°C. La structure de l'oxyde de graphène réduit est caractérisée par spectroscopie Raman. Les rapports  $I_G$  du rGO obtenu en variant les conditions expérimentales sont présentés dans le tableau 3.3.

**Tableau 3.3.** Variation du rapport  $I_G$  en fonction de la température et de la force d'impact

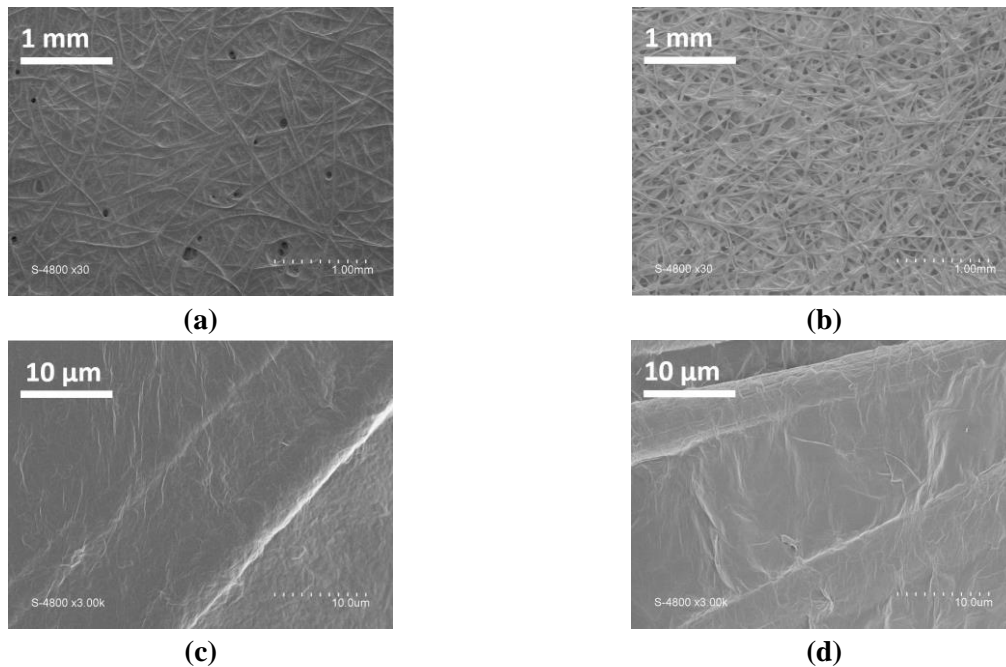
<i>Force (N)</i>	<i><math>I_G=D/G</math></i>		
	<i>210°C</i>	<i>220°C</i>	<i>230°C</i>
0,06	1,01	0,98	0,93
0,5	0,98	~0	0,865
1	0,956	0,89	~0
1,5	0,93	0,89	~0
2	0,91	~0	~0

Les résultats expérimentaux mettent en évidence la diminution du rapport  $I_G$ , et donc la graphitisation de l'oxyde de graphène, avec l'augmentation de la force de compression exercée sur l'ensemble papier-oxyde de graphène. Par la suite, nous allons caractériser l'oxyde de graphène sur papier structurellement, mécaniquement et électriquement afin de tirer les conditions expérimentales idéales de réduction.

### 3.3. Morphologie

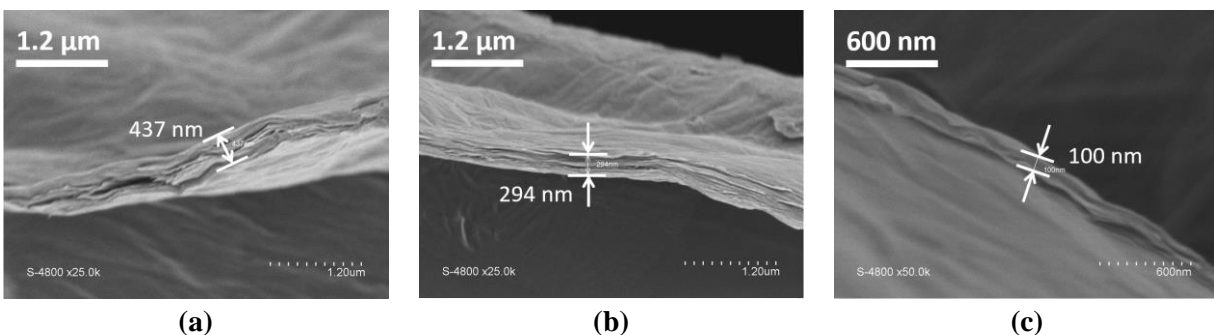
La morphologie de la couche sensible d'oxyde de graphène avant et après réduction est caractérisée par microscopie électronique à balayage (figure 3.17.). Un papier SWM est immergé dans une solution d'oxyde de graphène de concentration 4 mg/ml pendant 10 min puis réduit par thermocompression à 230°C à faible force d'impact (0,06 N) pour une durée de 30 s. Sa morphologie est comparée à celle des papiers couverts d'oxyde de graphène déjà caractérisés dans la partie précédente. Les photos MEB montrent une augmentation de la porosité de l'ensemble papier-GO après réduction de l'oxyde de graphène. Ceci peut être attribué à la diminution de la distance entre les feuillets d'oxyde de graphène suite à leur réduction thermique

[253]. Cette diminution entraîne une diminution de l'épaisseur totale de la couche sensible déposée et par conséquent une augmentation de la porosité du dispositif.



**Figure 3.17.** Images MEB du (a,c) papier-GO 4mg/ml (b,d) papier-rGO 4mg/ml

Afin de mieux investir l'effet de la température et de la pression sur l'épaisseur des électrodes en oxyde de graphène réduit, nous avons réduit trois échantillons d'oxyde de graphène (4 mg/ml – 10 min) sur papier à 230°C pendant 10 s avec trois différentes forces d'impact : 0,06 N, 1 N et 2 N. Les tranches de ces échantillons sont observées au MEB (figure 3.18.). Les photos MEB montrent une diminution de l'épaisseur de l'oxyde de graphène réduit avec l'augmentation de la force d'impact ou pression appliquée sur l'échantillon. Nous avons alors mesuré l'épaisseur de la couche de rGO dans plusieurs endroits différents.

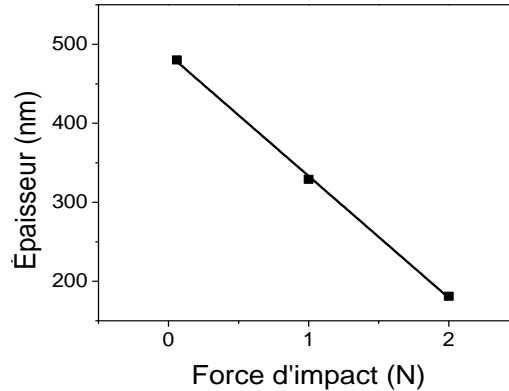


**Figure 3.18.** Images MEB de la section du papier avec oxyde de graphène réduit à 220°C pendant 10 s avec une force d'impact de (a) 0,06 N (b) 1 N (c) 2 N

L'épaisseur moyenne de chacun des échantillons est alors calculée et tracée dans la figure 3.19. Les résultats obtenus montrent que l'épaisseur (nm) de la couche d'oxyde de graphène varie

linéairement en fonction de la force d'impact  $F$  en newton selon l'équation (ou modèle de régression linéaire) suivante :

$$\text{épaisseur (nm)} = -154,06 F + 487,14 \quad (3.7)$$

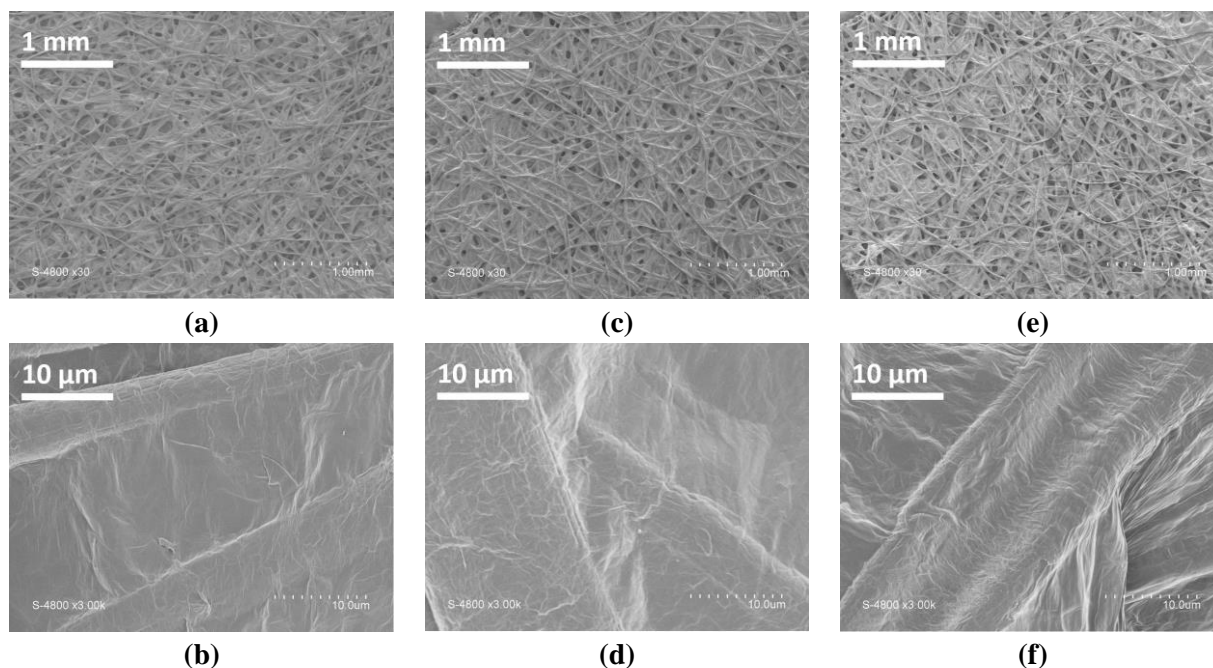


**Figure 3.19.** Variation de l'épaisseur de l'oxyde de graphène réduit en fonction de la force d'impact en Newton

En conclusion, la thermocompression est très avantageuse pour la réduction locale de l'oxyde de graphène sur un papier poreux. En effet, cette technique permet d'obtenir une couche assez conductrice d'oxyde de graphène réduit tout en conservant la morphologie poreuse du substrat. Ceci était impossible avec le laser avec lequel l'épaisseur de la couche d'oxyde de graphène est doublée, et qui risque de masquer la morphologie du papier.

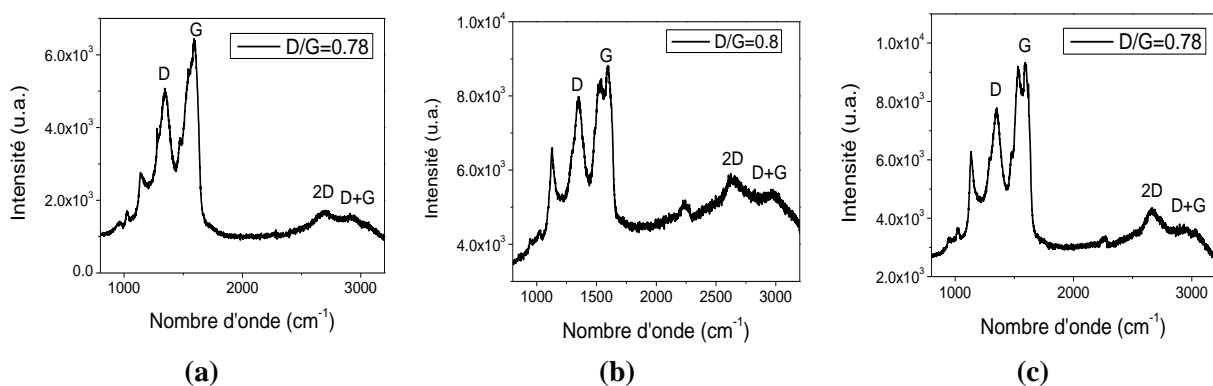
### 3.4. Propriétés mécaniques : adhésion et résistance au lavage

Afin de tester la fiabilité de la thermocompression pour l'intégration d'électrodes en rGO, nous allons nous assurer que les propriétés mécaniques de l'oxyde de graphène réduit sur papier sont aussi bonnes que celles de l'oxyde de graphène sur papier, analysées dans le paragraphe 2.5. Nous avons alors divisé l'échantillon du paragraphe 3.3. en trois parties. La première sera considérée comme témoin. La seconde sera lavée à l'eau déminéralisée pendant 10 minutes avec agitation à 1 rpm, et la troisième subira un traitement ultrasons pendant 10 minutes. Les trois pièces de papier sont caractérisées par microscopie électronique à balayage (figure 3.20), par spectroscopie Raman (figure 3.21).



**Figure 3.20.** Images MEB du papier avec une couche d'oxyde de graphène réduit (a,b) témoin (c,d) après lavage (e,f) après traitement ultrasons

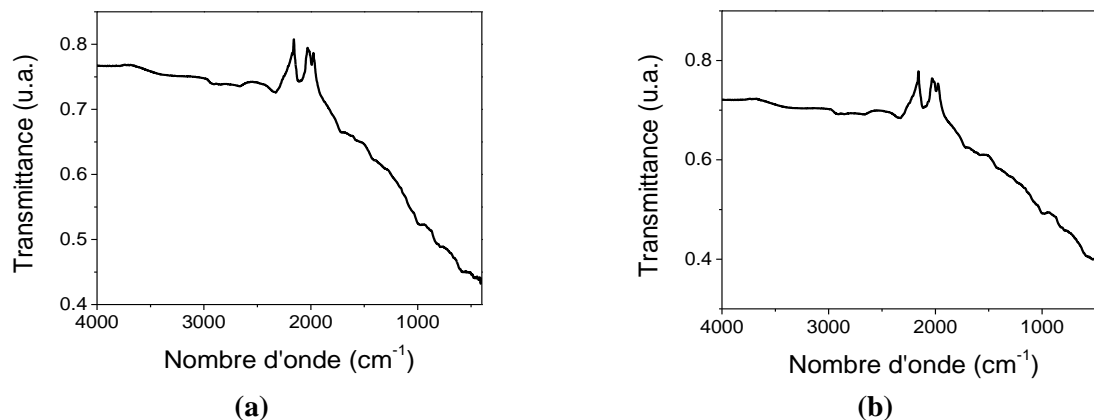
Les photos MEB ne montrent aucun détachement de la couche d'oxyde de graphène réduit du papier quel que soit le traitement utilisé. Les spectres Raman du papier avec oxyde de graphène réduit sont presque identiques pour tous les traitements (figure 3.21.) avec deux pics à  $1346\text{ cm}^{-1}$  et à  $1620\text{ cm}^{-1}$ . Le rapport  $I_G$  vaut 0,78 même après traitement ultrasons. L'oxyde de graphène réduit est alors hydrophobe et présente des propriétés mécaniques exceptionnelles d'adhésion. Il est à noter que les pics observés à  $1132\text{ cm}^{-1}$ ,  $1528\text{ cm}^{-1}$  et  $2234\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations de liaisons carbone-oxygène-carbone (C-O-C), carbone-carbone (C=C) et carbone-carbone ( $C \cong C$ ) induites par la réduction de l'oxyde de graphène, par l'agitation et par les ultrasons. L'intensité de ces pics augmente avec agitation et par ultrasons.



**Figure 3.21.** Spectres Raman du papier-rGO (a) témoin (b) après lavage (c) après traitement ultrasons

Puisque la réduction de l'oxyde de graphène entraîne une diminution des groupements fonctionnels en surface de ce dernier. Il est alors intéressant de tester l'irréversibilité de ce procédé

suite au lavage du papier. En d'autre mot, il faut vérifier qu'un lavage dans de l'eau déminéralisée avec une contrainte mécanique d'agitation ne rajoute aucun groupement fonctionnel oxygéné à la surface de l'oxyde de graphène réduit. Les échantillons témoin et lavé sont alors analysés par spectroscopie infrarouge (figure 3.22.). Les spectres infrarouges sont identiques et la composition chimique en liaison polaires de l'oxyde de graphène réduit n'est pas modifiée suite à son lavage dans de l'eau déminéralisée.

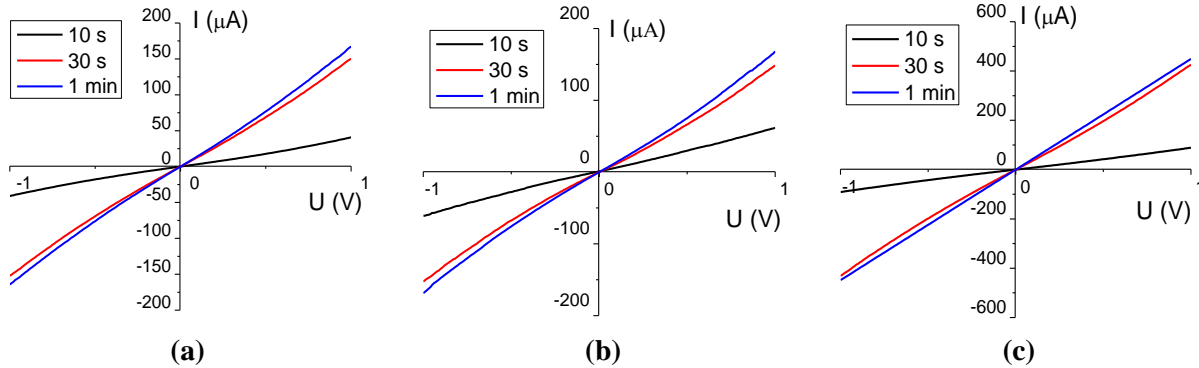


**Figure 3.22.** Spectres infrarouge du papier-rGO (a) témoin (b) après lavage

### 3.5. Caractérisation électrique

Afin de mieux comprendre l'effet des paramètres de thermocompression sur la réduction de l'oxyde de graphène, la conductivité de l'oxyde de graphène réduit est caractérisée par un banc de test I(U) sous pointes avec un analyseur de paramètres Keithley 4200.

Premièrement, l'effet de la durée de thermocompression sous faible force d'impact est investi. Neuf papier immergés dans une solution d'oxyde de graphène de concentration 4 mg/ml pendant 10 min sont réduit par thermocompression sous faible force d'impact (0,06 N) à 210°C, 220°C et 230°C pendant 10 s, 30 s et 1 min. Les caractéristiques I(U) des échantillons fabriqués sont tracées dans la figure 3.23. Les courbes obtenues sont linéaires, indiquant la formation de contacts ohmiques. De plus, la conductivité de l'oxyde de graphène réduit augmente 10 fois en augmentant la durée de thermocompression de 10 s à 1 min (à 230°C), et 3 fois en augmentant la température de 220°C à 230°C. Il est à noter qu'à faible force d'impact, la conductivité de l'oxyde de graphène réduit est quasiment constante à 210°C et à 220°C.



**Figure 3.23.** Caractéristiques  $I(U)$  de l'oxyde de graphène réduit en fonction de la durée de thermocompression pour une température de (a)  $210^{\circ}\text{C}$  (b)  $220^{\circ}\text{C}$  (c)  $230^{\circ}\text{C}$

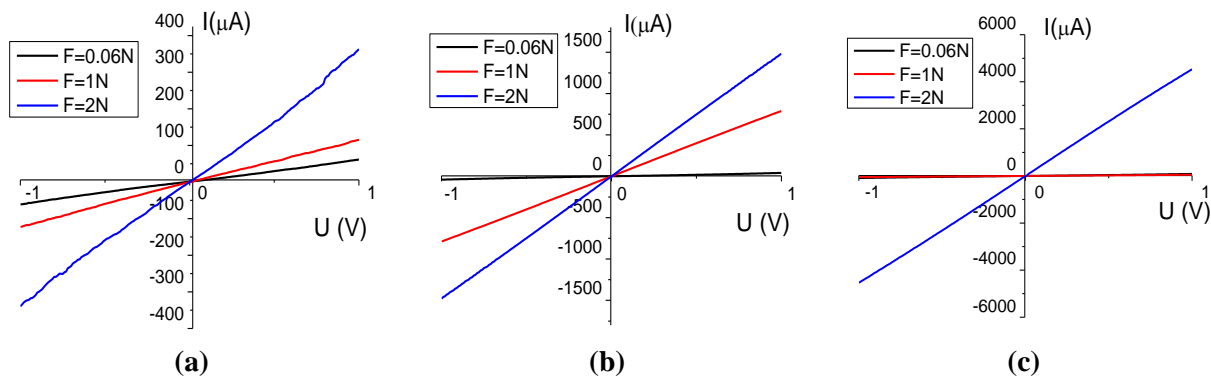
Les variations de la résistance de la couche d'oxyde de graphène réduit en fonction de la température et de la durée de thermocompression sont présentées dans le tableau. Ces valeurs ne sont autre que l'inverse de la pente des courbes  $I(U)$  de la figure 3.23.

**Tableau 3.4.** Variation de la résistance des électrodes en rGO en fonction de la température et du temps de réduction

	$R$ ( $k\Omega$ )		
	$210^{\circ}\text{C}$	$220^{\circ}\text{C}$	$230^{\circ}\text{C}$
10 s	29,8	24,57	19,379
30 s	6,645	6,55	2,32
1 min	5,98	5,926	2,23

Deuxièmement, nous avons investi l'effet de la force d'impact sur la conductivité de l'oxyde de graphène réduit. Neuf papiers immergés dans une solution d'oxyde de graphène de concentration 4 mg/ml pendant 10 min sont réduits par thermocompression pendant 10 s à  $210^{\circ}\text{C}$ ,  $220^{\circ}\text{C}$  et  $230^{\circ}\text{C}$  avec des forces d'impact de 0,06 N, 1 N et 2 N. Les courbes  $I(U)$  obtenues sont linéaires, indiquant la formation de contact ohmiques. De plus, la conductivité de l'oxyde de graphène réduit augmente 1000 fois en augmentant la température de  $210^{\circ}\text{C}$  à  $220^{\circ}\text{C}$ , et 3 fois en augmentant la température de  $220^{\circ}\text{C}$  à  $230^{\circ}\text{C}$  pour une force d'impact de 2 N. De plus, pour une même température, la conductivité de l'oxyde de graphène augmente 100 fois en augmentant la force d'impact de 0,06 N à 2 N.





**Figure 3.24.** Caractéristique  $I(U)$  d'oxyde de graphène réduit pendant 10 s avec différentes forces d'impact à (a) 210°C (b) 220°C (c) 230°C

Le tableau 3.5. résume les résistances des dépôts d'oxyde de graphène réduit en fonction de la température et de la force d'impact. Ces valeurs ne sont autre que l'inverse de la pente des courbes  $I(U)$  de la figure 3.24. Ces résultats montrent que l'effet de la force d'impact sur la conductivité de l'oxyde de graphène réduit est beaucoup plus significatif que celui de la durée de thermocompression.

**Tableau 3.5.** Variation de la résistance des électrodes en rGO en fonction de la température et de la force d'impact

<i>Force (N)</i>	<i>Résistance (kΩ)</i>		
	<i>210°C</i>	<i>220°C</i>	<i>230°C</i>
0,06	16,18	24,57	19,379
1	8,67	1,266	11,49
2	2,75	0,675	0,220

D'après les résultats obtenus tout au long de cette partie, les électrodes en oxyde de graphène seront réduites à 220°C, pendant 30 s, avec une force d'impact de 0,5 N. Ces conditions sont choisies parce qu'elles fournissent un taux de réduction assez élevé de l'oxyde de graphène, tout en utilisant une température inférieure à la température limite que peut supporter le papier (230°C), une durée de thermocompression assez courte et la force d'impact minimale requise pour une réduction optimale de l'oxyde de graphène.

À la fin de cette partie, nous avons réussi à réduire localement en électrodes l'oxyde de graphène intégré dans la tranche d'un papier poreux en se basant sur une nouvelle technique de réduction : la thermocompression. L'approche proposée permet la fabrication de capteurs de gaz peu chers, non toxique, éco-compatibles, double-face, présentant d'excellentes propriétés électriques et mécaniques d'adhésion et d'hydrophobicité. Ces capteurs-là sont idéals pour le développement de pansements intelligents et de textiles intelligents lavables.

## 4. Fonctionnalisation

Depuis l'introduction des capteurs de gaz dans les années 1950s, les études ont montré qu'il n'existe pas de matériau sensible qui assure simultanément une bonne sensibilité, sélectivité, reproductibilité, réversibilité ainsi qu'un temps de réponse et de recouvrement rapide. Les travaux de recherches se sont alors focalisés sur l'amélioration de ces propriétés. Une méthode efficace, largement utilisée, est l'utilisation de composés de différents matériaux sensibles. De nombreux rapports ont mis en évidence l'importance de la fonctionnalisation des matériaux sensibles pour l'augmentation de leur sensibilité et l'amélioration de leur sélectivité vis-à-vis d'un gaz cible donné [254-256].

Ce paragraphe sera alors consacré à la fonctionnalisation de nos capteurs par de l'oxyde de zinc (ZnO). Nous commencerons alors par justifier le choix de l'oxyde de zinc comme matériau sensible. Nous proposerons par la suite plusieurs procédés de fabrication : auto-assemblage et auto-assemblage couche par couche. Une étude comparative entre ces procédés sera menée. Cette étude se base sur la caractérisation morphologique, structurelle et mécanique des structures fabriquées.

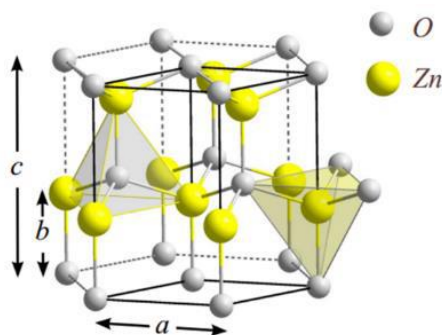
### 4.1. L'oxyde de zinc (ZnO) comme matériau sensible

Selon l'étude bibliographique réalisée dans le chapitre 1, il existe plusieurs matériaux sensibles possibles pour la fonctionnalisation de l'oxyde de graphène. Les nanotubes de carbone sont des monocouches de graphène enroulées sous forme de tubes. Il n'est alors pas très avantageux de fonctionnaliser un dérivé du graphène par un composant à base de graphène. Une autre possibilité est de fonctionnaliser l'oxyde de graphène par des métaux nobles. Cependant, les métaux nobles sont très chers et généralement utilisés pour la détection de dihydrogène. Malgré leurs excellentes propriétés de détection de l'humidité, les polymères ne sont pas très convenables pour notre application pour la simple raison que le principal composant de nos substrats en papier est la cellulose. La cellulose est un polymère monotone extrêmement sensible à l'humidité. De plus, les polymères ou plastiques, ne peuvent pas être incinérés car, une fois soumis à des températures élevées, ils produisent des dioxines et des phénols très cancérigènes. Il est donc impossible de les incinérer et de traiter les déchets électroniques en plastique. Il est alors favorable de fonctionnaliser nos capteurs par un oxyde métallique.

L'oxyde de zinc est largement utilisé dans les industries cosmétiques (écrans, savon, poudre, maquillage...), pharmaceutiques (médicaments pour le traitement des allergies cutanées), biomédicales (anti-cancer et anti-bactéries) et en électronique. De plus, l'oxyde de zinc est non toxique et utilisable dans les pansements intelligents [257]. L'oxyde de zinc est parmi les oxydes métalliques les plus utilisés pour le développement de capteur de gaz flexibles. Le mécanisme de détection de gaz dans le cas de l'oxyde de zinc se base sur les changements de conductivité

surfaciques. Ceci permet son fonctionnement à des températures relativement basses ( $<300^{\circ}\text{C}$ ). Ces faibles températures de fonctionnement ne sont pas toujours envisageables avec d'autres oxydes métalliques. En effet, le mécanisme de détection de certains oxydes métalliques, tels que le  $\text{TiO}_2$ , se base sur des changements de conductivité dus à la diffusion des molécules de gaz en profondeur, ce qui requiert des températures de fonctionnement très élevées ( $>700^{\circ}\text{C}$ ). De plus, de nombreuses études ont mis en évidence l'intérêt de la fonctionnalisation de l'oxyde de graphène par l'oxyde de zinc, ou vis-versa, pour améliorer la sensibilité et la sélectivité de chacun de ces deux matériaux [258-263].

Structurellement, l'oxyde de zinc peut être présent sous trois formes cristallines : wurtzite, blende de zinc et rocksalt. Cependant, la structure wurtzite est thermodynamiquement la plus stable dans les conditions normales de température et de pression. Elle est alors la structure la plus commune. Cette structure consiste d'un atome de zinc lié à quatre atomes d'oxygène sous forme d'un tétraèdre. Le zinc wurtzite présente une forme hexagonale avec des paramètres de mailles  $a=3,296 \text{ \AA}$  et  $c=5,2065 \text{ \AA}$  (figure 3.25).



**Figure 3.25.** Structure wurtzite de l'oxyde de zinc

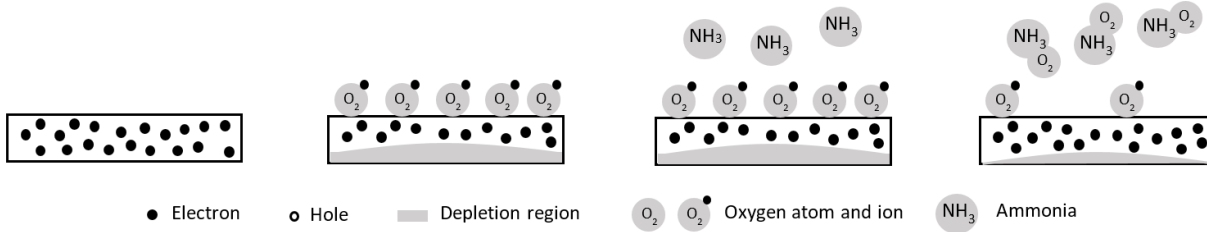
Les nanoparticules de zinc sont très utilisées pour leurs propriétés antibactériennes, leur résistance aux rayons UV (dans les écrans solaires) et en électronique pour la détection de gaz. Plusieurs méthodes de synthèse des nanoparticules d'oxyde de zinc sont présentes dans la littérature. Elles sont regroupées dans le tableau 3.6.

**Tableau 3.6.** Les méthodes de synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc selon la littérature

<i>Processus</i>	<i>Taille des nanoparticules</i>	<i>Référence</i>
Synthèse mécano-chimique	20-30nm	[264]
Synthèse physique à phase vapeur (PVS)	8-75nm	[265]
Synthèse micro-onde	37-47nm	[266]
Voie chimique humide	20-30nm	[267]
Sol-gel	30-60nm	[268]

Quel que soit sa structure, l'oxyde de zinc est un semi-conducteur de type n avec un gap direct de 3.4 eV. Il présente également une énergie de liaison des excitons élevée (60 meV). Une fois soumis

à un gaz réducteur, la conductivité de la couche d'oxyde de zinc augmente et sa résistance par la suite diminue selon le mécanisme expliqué dans le chapitre 1 et illustré dans la figure 3.26.



**Figure 3.26.** Mécanisme de détection de gaz de l'oxyde de zinc selon [269]

Plusieurs capteurs d'humidité à base d'oxyde de graphène et d'oxyde de zinc sont reportés dans la littérature. Un premier capteur est un capteur d'humidité à micro cantilever à base d'une couche d'oxyde de zinc sur laquelle est déposée une couche d'oxyde de graphène. La sensibilité du capteur fabriqué est de 41 kHz/%RH. Cette sensibilité est quatre fois plus grande que la sensibilité de l'oxyde de graphène (16 kHz/%RH) et de l'oxyde de zinc (8 kHz/%RH) non fonctionnalisés [270]. Cette augmentation au niveau de la sensibilité a été également mise en évidence par D. Zhang et al. Ces derniers ont développé des capteurs d'humidité capacitifs à base de multicouches d'oxyde de graphène et d'oxyde de zinc. Ces capteurs présentent une sensibilité de 17785 pF/%RH alors que la sensibilité de l'oxyde de graphène non fonctionnalisé est de 46 pF/%RH [128]. Ceci étant dit, nous allons par la suite mettre en place un procédé de fonctionnalisation de nos capteurs par de l'oxyde de zinc dans le but d'améliorer leurs performances vis-à-vis l'humidité.

## 4.2. Fabrication

Avant de fonctionnaliser l'oxyde de graphène par de l'oxyde de zinc, des nanoparticules de zinc sont directement auto-assemblées sur du papier, afin de tester leur performance pour la détection d'humidité. Des papiers SWM, préalablement nettoyés à l'éthanol, sont immergés dans des suspensions de nanoparticules d'oxyde de zinc à 2,5% wt. Ces solutions sont obtenues par dilution d'une suspension de nanoparticules de ZnO (Sigma Aldrich, 20%wt, taille de nanoparticules moyenne de 40 nm). Ce dépôt est suivi par le dépôt d'électrodes interdigitées en aluminium par évaporation à effet Joule sous vide, comme indiqué dans le paragraphe 2.1 (figure 3.27.a.)

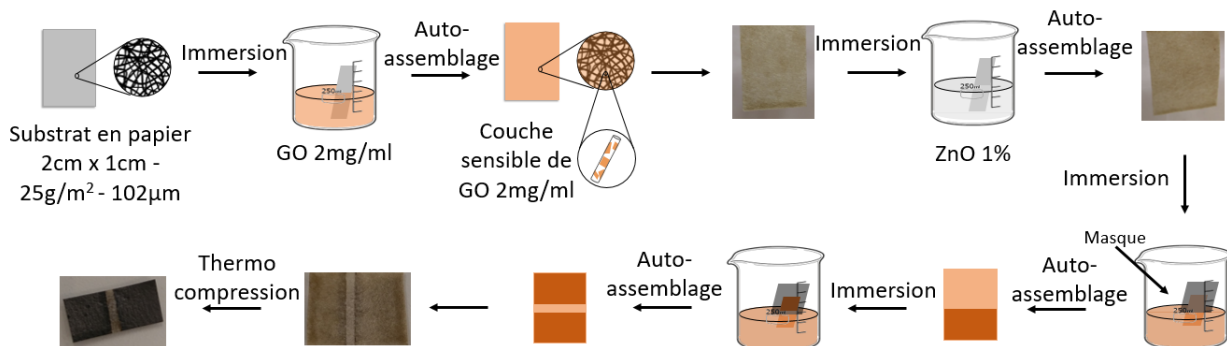
Deux approches sont utilisées pour fonctionnaliser l'oxyde de graphène par de l'oxyde de zinc. La première consiste à mélanger 10 ml d'une solution d'oxyde de graphène de concentration 4 mg/ml avec 10 ml d'une suspension de nanoparticules d'oxyde de zinc à 5%wt. Des capteurs à base de GO-ZnO sont fabriqués par auto-assemblage selon le procédé décrit dans le paragraphe 2.1, en remplaçant la solution d'oxyde de graphène par les solutions d'oxyde de graphène/oxyde de zinc préparées.



**Figure 3.27.** (a) Capteur à base de ZnO (blanc) et à base de ZnO-GO (beige) (b) Capteur à base de ZnO-GO par auto-assemblage couche par couche

La deuxième approche se base sur l'auto-assemblage couche par couche (layer-by-layer self-assembly). Elle consiste à déposer l'oxyde de graphène à partir d'une solution d'oxyde de graphène selon le procédé décrit dans le paragraphe 2.1. L'ensemble papier-GO est par la suite immergé dans une solution de ZnO (2,5% wt) (figure 3.27.a).

Ces deux procédés de fabrication seront comparés dans ce qui suit. Le procédé fournissant les capteurs avec les meilleures propriétés structurales et mécaniques sera adopté pour la fabrication des capteurs de gaz. Pour terminer, les électrodes sont soit interdigitées en aluminium déposées par évaporation à effet Joule (paragraphe 2.1 et figure 3.27.b), soit parallèles intégrées dans le papier par thermocompression comme indiqué dans le paragraphe 3.2 et illustré dans la figure 3.28.



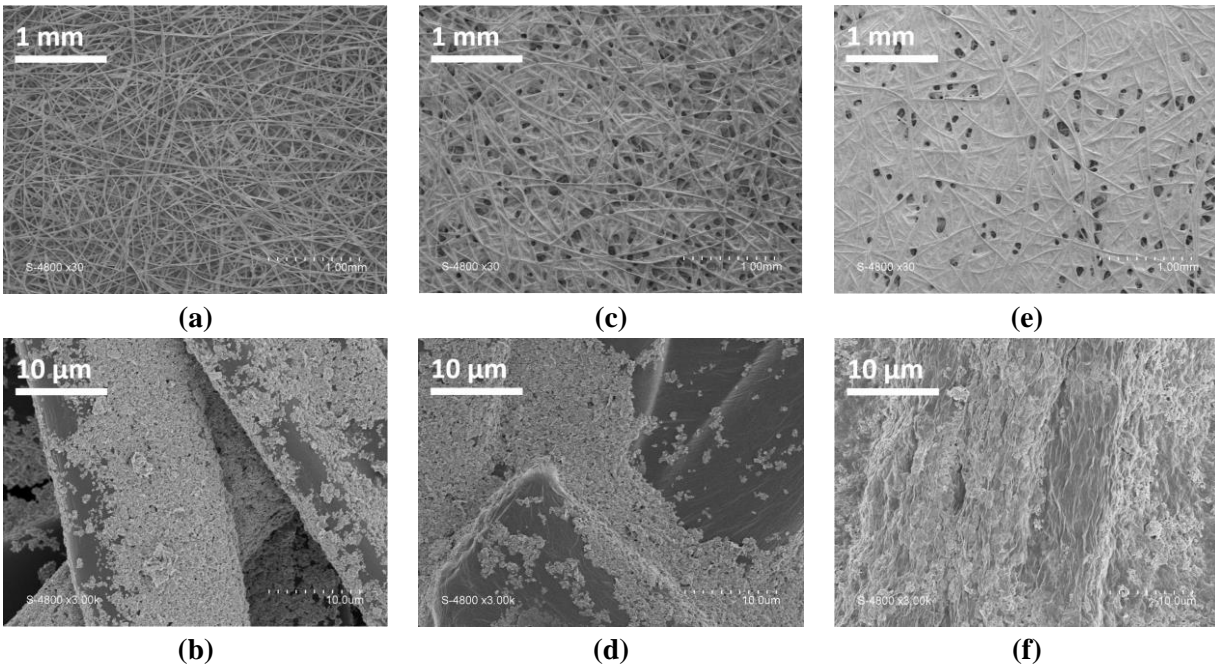
**Figure 3.28.** Procédé de fabrication de capteurs à base de ZnO avec électrodes en rGO intégrées

### 4.3. Morphologie

La morphologie des capteurs à base de ZnO est analysée par microscopie électronique à balayage (figure 3.29.a,b.) Les fibres du papier paraissent couvertes de nanoparticules de ZnO d'une manière uniforme. Ces résultats mettent en évidence l'auto-assemblage des nanoparticules d'oxyde de zinc autour des fibres de notre papier.

Les deux méthodes de fonctionnalisation de l'oxyde de graphène par du ZnO ont également été caractérisées au MEB. Dans ce qui suit, on désigne par méthode 1 le procédé de fabrication couche

par couche (layer by layer) ; et par méthode 2 le procédé d'immersion du papier dans un mélange de GO/ZnO.



**Figure 3.29.** (a,b) ZnO (c,d) ZnO auto-assemblé sur du GO (e,f) ZnO-GO

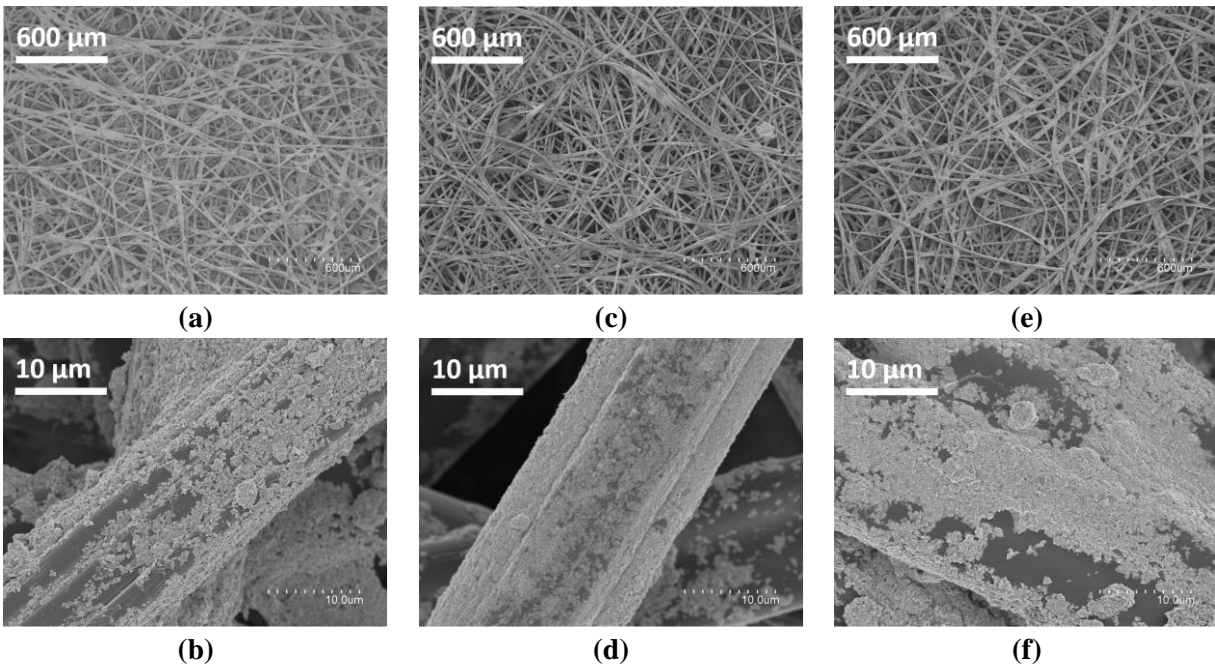
La méthode 1 (figure 3.29.c,d) permet de fabriquer des capteurs plus poreux que ceux obtenus par la méthode 2 (figure 3.29.e,f). Cependant, la méthode 2 permet une meilleure couverture des feuillets d'oxyde de graphène par des nanoparticules de zinc. Dans un premier temps, la méthode de fonctionnalisation 2 paraît plus performante que la méthode 1. Afin de valider cette théorie, nous allons tester l'adhésion des couches de ZnO-GO et la résistance des couches déposées au lavage.

#### 4.4. Propriétés mécaniques : adhésion et résistance au lavage

Dans cette partie, nous allons tester les propriétés mécaniques des deux méthodes de fabrication expliquées dans le paragraphe 4.2. Trois échantillons seront caractérisés. Le premier s'agit d'un échantillon de nanoparticules de ZnO sur papier. Le second est un papier immergé successivement dans des solutions d'oxyde de graphène et d'oxyde de zinc. Le troisième est un papier immergé dans une solution de GO-ZnO. Chacun de ces trois échantillons est divisé en trois parties : la première sert de témoin, la seconde sera lavée à l'eau déminéralisée pendant 10 minutes avec agitation à 1 rpm, et la troisième subira un traitement ultrasons dans de l'eau déminéralisée pendant 5 minutes.

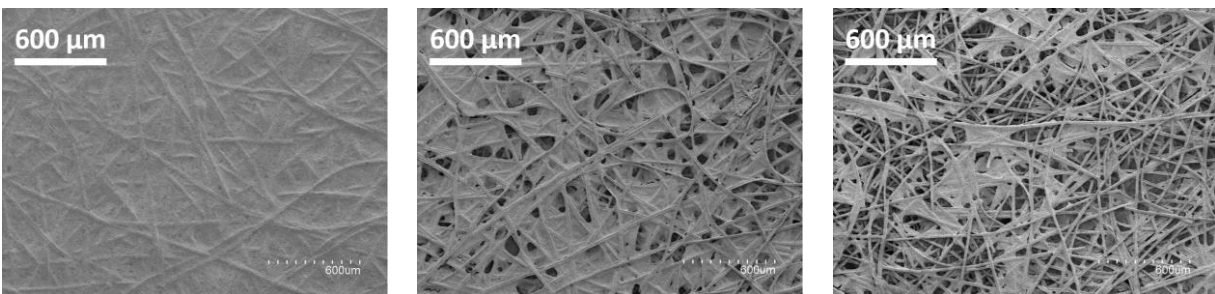
La photos MEB de la figure 3.30 ne montrent aucun détachement de la couche de nanoparticules d'oxyde de zinc que ce soit après immersion ou après traitement ultrasons. Cette excellente

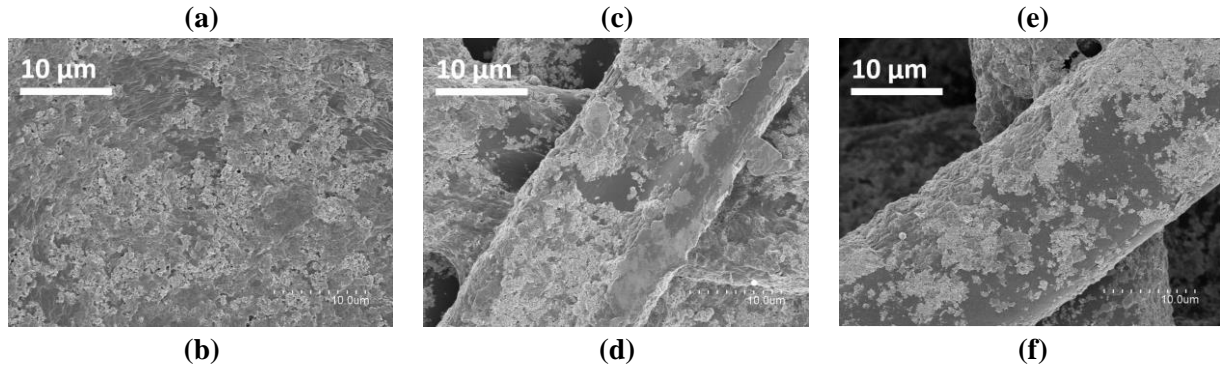
adhésion entre l'oxyde de zinc et le papier peut être attribuée à une interaction physique entre les molécules de ZnO et les molécules de viscose contenues dans le papier. Selon la littérature, l'oxyde de zinc se lie au papier soit par liaisons hydrogène avec les groupements hydroxyles [271, 272], soit par attraction électrostatique entre les nanoparticules d'oxyde de zinc et les atomes d'oxygène de la cellulose. En d'autres mots, les atomes de zinc peuvent s'assembler sur les atomes d'oxygène de la cellulose pour les stabiliser. Donc, l'oxyde de zinc peut occuper les groupements hydroxyle du papier par attraction électrostatique [271, 273, 274].



**Figure 3.30.** Papier avec dépôt de ZnO (a,b) témoin (c,d) après lavage (e,f) après traitement ultrasons

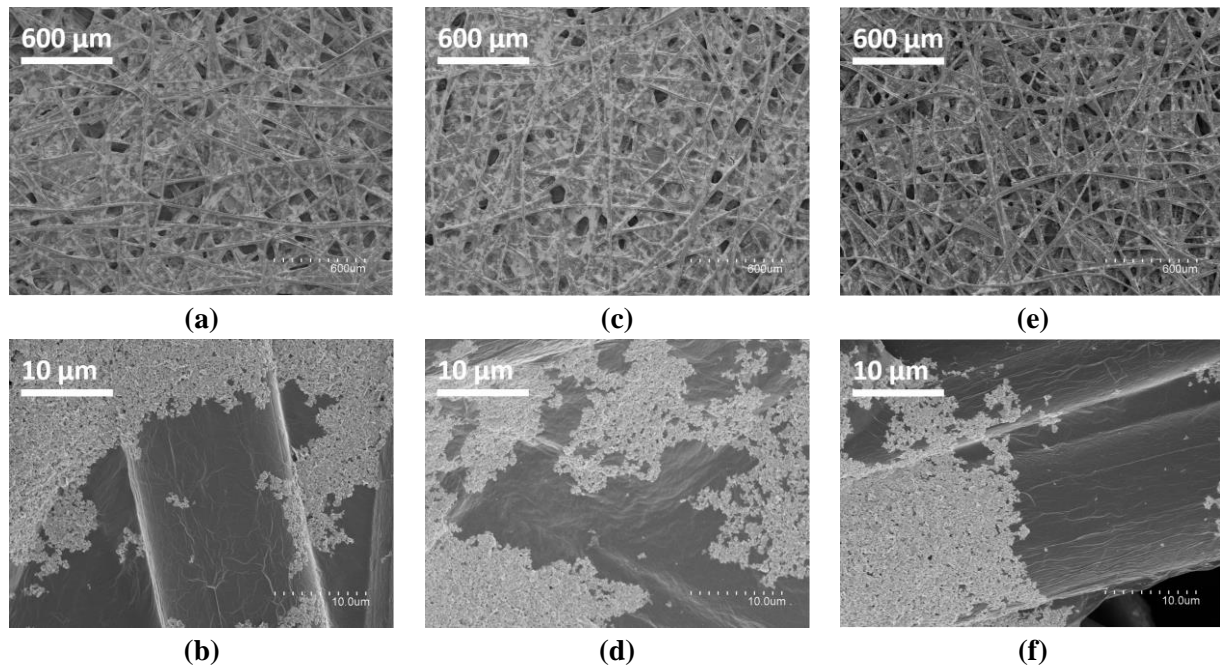
La figure 3.31 montre les changements de morphologie des capteurs fabriqué par immersion du substrat dans un mélange de ZnO-GO suite au lavage et au traitement ultrasons. L'immersion induit un détachement significatif de la couche de ZnO-GO suite à son lavage dans de l'eau déminéralisée. Les photos MEB montrent un détachement presque total de la couche de ZnO-GO suite au traitement ultrasons. Ce détachement peut être expliqué comme suit : lorsque la solution de ZnO est mélangée avec la solution d'oxyde de graphène, les nanoparticules d'oxyde de zinc s'agglomèrent sur les feuillets d'oxyde de graphène, empêchant ainsi la liaison ester entre l'oxyde de graphène et le papier. Ceci facilite le détachement de la couche déposée sur le papier.





**Figure 3.31.** Papier avec GO et ZnO selon la méthode 2 de fabrication (a,b) témoin (c,d) après lavage (e,f) après traitement ultrasons

La seconde approche utilisée pour fonctionnaliser nos capteurs est l'auto-assemblage couche par couche. Les tests mécaniques ne montrent aucun détachement de la couche sensible suite au lavage, et un très faible détachement suite au traitement par ultrasons (figure 3.32). Ce détachement est identique à celui observé avec de l'oxyde de graphène non fonctionnalisé. Nous avons déjà mis en évidence les liaisons ester entre l'oxyde de graphène et le papier. Expliquons alors la bonne adhésion entre l'oxyde de zinc et l'oxyde de graphène. Une liaison hydrogène, ou liaison oxygène - hydrogène, est une liaison faible entre un atome d'hydrogène liée à un atome plus électronégatif, tel que l'oxygène, présentant une paire d'électrons libre. Puisque l'oxyde de graphène, tout comme le papier, présente des groupements hydroxyle (-OH) sur sa surface, l'oxyde de zinc se lie alors à ce matériau par liaisons hydrogène. Ces liaisons expliquent alors la bonne adhésion entre l'oxyde de zinc et l'oxyde de graphène.



**Figure 3.32.** Papier avec GO et ZnO selon la méthode 1 de fabrication (a,b) témoin (c,d) après lavage (e,f) après traitement ultrasons

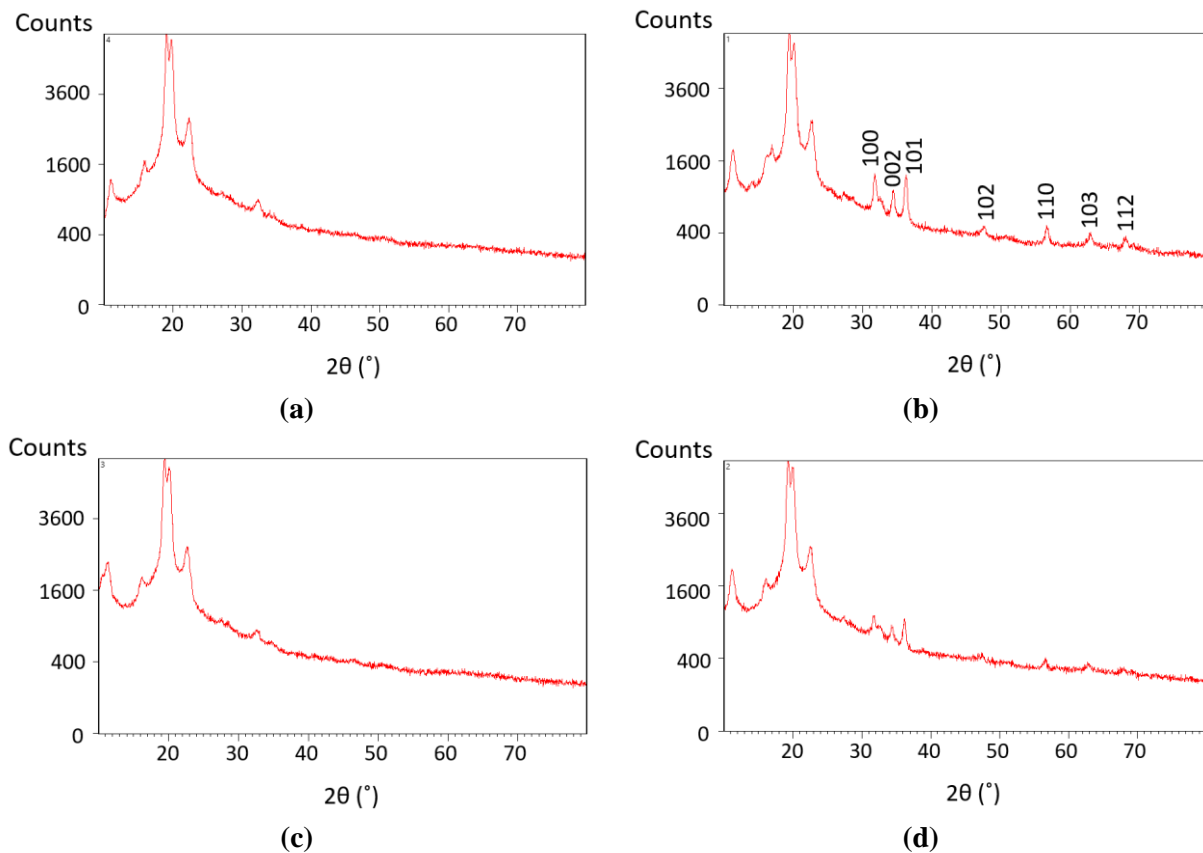


En conclusion, la première méthode de fabrication ou auto-assemblage couche par couche fournit les meilleures propriétés mécaniques d'adhésion et d'hydrophobicité, tout en conservant la morphologie poreuse du substrat. Cette méthode sera utilisée dans ce qui suit pour fabriquer des capteurs d'humidité et de gaz.

#### 4.5. Analyse structurale : Spectroscopie infrarouge et diffraction rayons X

Après avoir testé la résistance mécanique des structures fabriquées, nous allons analyser la structure chimique de nos capteurs. Pour ces fins, les couches déposées sont caractérisées par diffraction rayons X, reconnue dans le domaine de la caractérisation des mailles cristallines des oxydes métalliques. Les liaisons polaires dans nos structures seront également analysées par spectroscopie infrarouge. Il est à noter, que dans ce paragraphe, nous n'utiliserons pas la spectroscopie Raman, vu qu'il est difficile d'obtenir une trace d'oxyde de zinc en utilisant cette technique.

Commençons par la diffraction rayons X. Quatre échantillons sont analysés par DRX : papier, papier-ZnO, papier-GO et papier-GO-ZnO. Les résultats sont présentés dans la figure 3.33.



**Figure 3.33.** Spectres DRX du (a) papier (b) papier-ZnO (c) papier-GO (d) papier-GO-ZnO

Le spectre du papier enrobé d'oxyde de graphène (figure 3.33.c) ne montre aucune différence au niveau des pics DRX par rapport au spectre du papier (figure 3.33.a). L'oxyde de graphène ne présente alors aucune trace sur le spectre DRX du papier. Par contre, le spectre du papier avec de l'oxyde de zinc marque l'apparition de plusieurs pics (figure 3.33.b). Ces pics sont regroupés dans le tableau 3.7 et correspondent à la composition cristalline de l'oxyde de zinc. Les résultats expérimentaux montrent que l'orientation des plans cristallins (101) de l'oxyde de zinc est dominante par rapport aux autres orientations.

**Tableau 3.7.** Diffraction rayons X du papier fonctionnalisé par des nanoparticules d'oxyde de zinc

<i>Matériau</i>	<i>Plan (hkl)</i>	<i>Position [<math>^{\circ}2\theta</math>]</i>	<i>Intensité [cts]</i>
Papier	101	11,2539	787,53
	101	16,0592	577,50
	101	16,9275	803,98
	-	19,2960	4387,81
	10 $\bar{1}$	20,1611	4141,27
	002	22,6475	1426,90
Nanoparticules de ZnO	100	31,8693	572,86
	002	34,4472	419,34
	101	36,3397	752,14
	102	47,4855	90,30
	110	56,5600	182,17
	103	62,8499	105,54
	112	67,9826	75,95

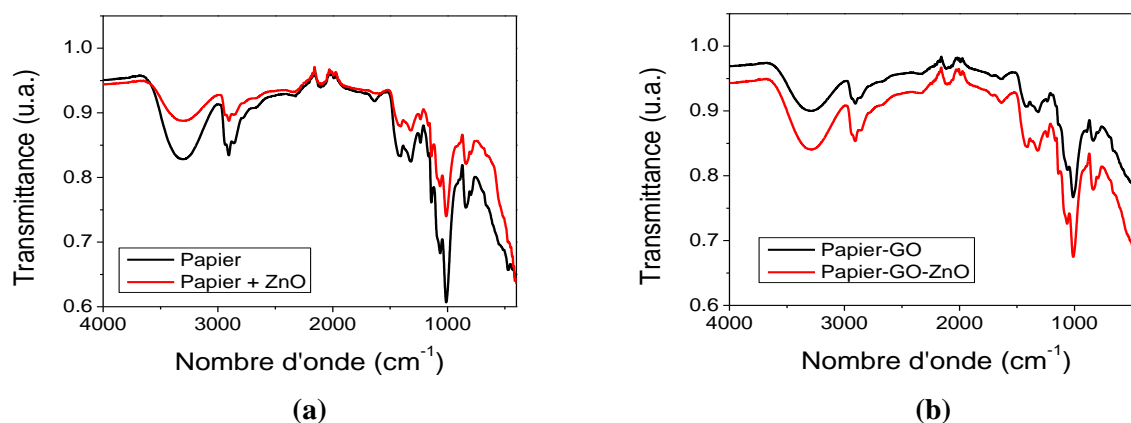
Les spectres du papier-ZnO et du papier-GO-ZnO ne présentent pas de différence au niveau des angles de diffraction. La seule différence observée est une diminution d'intensité des pics d'oxyde de zinc dans le cas du papier-GO-ZnO. Cette diminution peut être attribuée au nombre de groupements hydroxyle en surface du papier et de l'oxyde de graphène. En effet, l'oxyde de zinc se lie au papier et à l'oxyde de graphène par des liaisons hydrogène avec les groupements hydroxyle présents sur leur surface. Puisque le nombre de groupements fonctionnels hydroxyle dans l'oxyde de graphène est inférieur au nombre des groupements hydroxyle dans le papier, le nombre de nanoparticules d'oxyde de zinc auto-assemblées sur l'oxyde de graphène est inférieur à celui auto-assemblé sur le papier. Ceci induit une diminution de l'intensité des pics d'oxyde de zinc dans le spectre DRX du papier-GO-ZnO.

Ayant analysé la structure cristalline de nos échantillons, nous allons quantifier les liaisons polaires présentes dans nos échantillons. Cette étape constituera une preuve de la liaison de l'oxyde de zinc avec le papier d'une part, et avec l'oxyde de graphène d'autre part.

La sensibilité à la température constitue une propriété intéressante des liaisons hydrogène. Lorsqu'un composant avec des liaisons hydrogène est soumis à des températures élevées, ces liaisons hydrogène se cassent. Afin de mieux comprendre l'effet de la température, prenons le cas de l'eau qui, en phase liquide, est formée de molécules H<sub>2</sub>O, liées entre elles par des liaisons

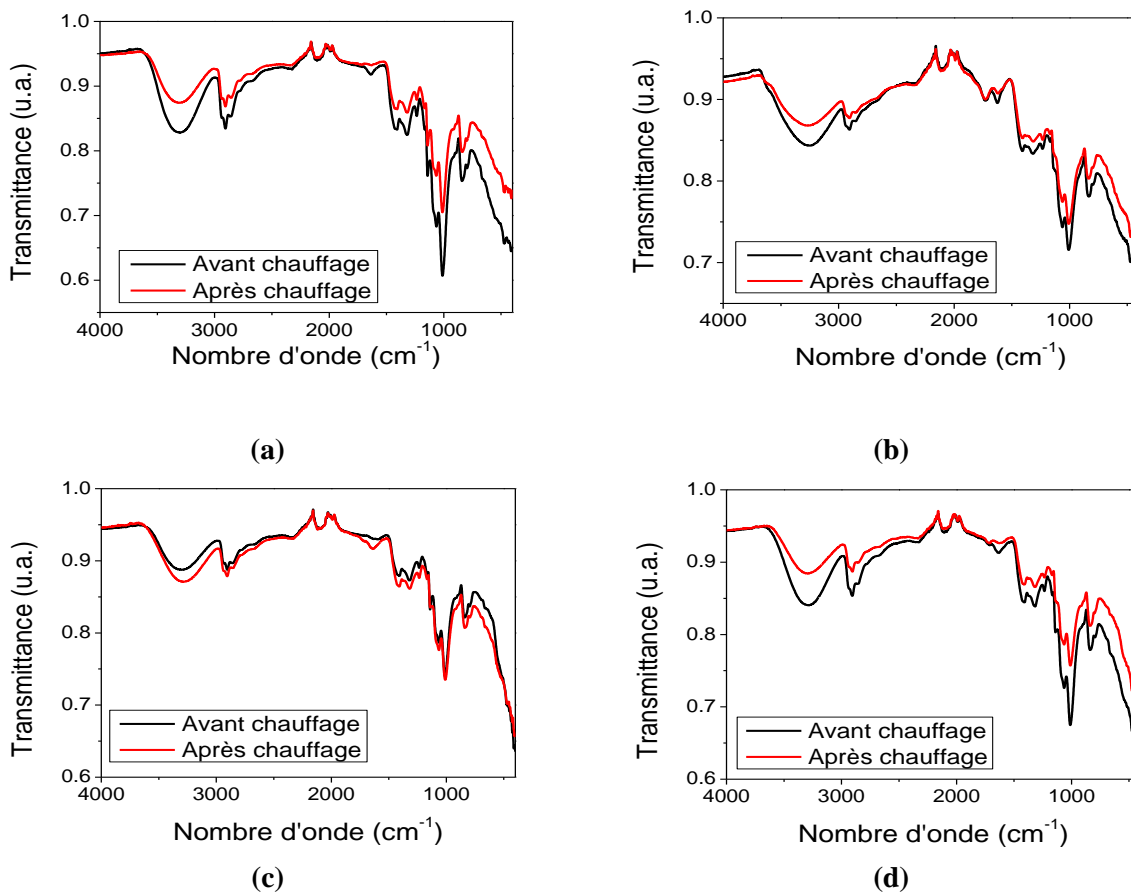
hydrogène. Lorsque l'eau est portée à ébullition (100°C), les liaisons hydrogène se brisent, entraînant ainsi son évaporation. Nous allons alors chauffer les échantillons de papier-ZnO et de papier-GO-ZnO et les analyser par spectroscopie infrarouge.

Les spectres du papier et du papier-ZnO (figure 3.34.a) montrent la diminution des amplitudes des pics à 3300  $\text{cm}^{-1}$  et à 1632  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant aux groupements O-H. Cette diminution est due à la liaison formée entre les groupements -OH et le ZnO. De plus, le spectre du papier-ZnO, suite au chauffage à 80°C pendant 10 minutes (figure 3.35.c), montre une réaugmentation de l'intensité des pics à 3300  $\text{cm}^{-1}$  et à 1632  $\text{cm}^{-1}$ . Ceci est principalement dû à la cassure des liaisons hydrogène entre le ZnO et les groupements hydroxyle du papier sous l'effet de la chaleur. Ce phénomène n'est pas observé dans les cas du papier et du papier-GO, dans lesquels les intensités des liaisons -OH à 3300 et à 1632  $\text{cm}^{-1}$  diminuent à cause de l'évaporation des molécules d'eau sous l'effet de la chaleur.



**Figure 3.34.** Spectres FTIR comparant (a) le papier avec le papier-ZnO (b) le papier-GO avec le papier-GO-ZnO

Les spectres infrarouges du papier-GO-ZnO avant et après chauffage ont également été analysés (figure 3.35.c). L'amplitude des pics OH à 3300  $\text{cm}^{-1}$  et 1632  $\text{cm}^{-1}$  du papier-GO fonctionnalisé par du ZnO est supérieure à celle du papier-GO non fonctionnalisé. Ceci est dû aux deux traitements humides consécutifs du papier. De plus, le nombre de groupements fonctionnels hydroxyles dans l'oxyde de graphène est inférieur à celui dans le papier. Il en résulte moins de molécules de ZnO en surface du GO qu'en surface du papier. L'effet des traitements humides sur l'intensité des pics -OH est alors dominant par rapport à celui des liaisons hydrogène. Même après chauffage, le nombre de groupements -OH des molécules d'eau qui s'évaporent est supérieur aux nombres de groupements -OH libérés par la brisure des liaisons hydrogène entre le GO et le ZnO.



**Figure 3.35.** Spectres FTIR avant et après chauffage du (a) papier (b) papier-GO (c) papier-ZnO (d) papier-GO-ZnO

En conclusion, les liaisons hydrogène entre l'oxyde de zinc et le papier sont mises en évidence par spectroscopie infrarouge. Cependant, les liaisons hydrogène entre l'oxyde de graphène et l'oxyde de zinc, malgré leur existence en théorie, sont masquées par la teneur en eau du papier et non alors pas observables par spectroscopie infrarouge.

## 5. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons réussi à fabriquer et à fonctionnaliser un capteur d'humidité et de gaz poreux, flexible et double-face 100% à base de dérivés de graphène.

Dans la première partie du chapitre, nous avons enroulé une couche mince d'oxyde de graphène autour des fibres d'un papier poreux en utilisant une technique de fabrication très simple : l'auto-assemblage. Les effets de la concentration de la solution d'oxyde de graphène et de la durée du traitement du papier ont été investis sur les plans morphologique, gravimétrique et électrique. Cette étude nous a permis de formuler les constatations suivantes : (i) une concentration élevée de la solution d'oxyde de graphène de base masque la porosité du substrat ; (ii) pour une faible

concentration de la solution de base, les fibres ne sont pas entièrement couvertes d'oxyde de graphène (iii) une durée de traitement élevée (~ 1 heure) augmente la non-uniformité de la couche déposée (iv) une concentration d'oxyde de graphène de 2 mg/ml et une durée de traitement inférieure à 30 minutes semblent fournir les meilleurs résultats sur le plan morphologique (porosité et uniformité). Structurellement, nous avons mis en évidence la liaison ester entre l'oxyde de graphène et le papier. Cette liaison covalente justifie les excellentes propriétés mécaniques d'adhésion et d'hydrophobicité des dispositifs fabriqués.

La seconde partie du chapitre est consacrée à l'étude de la fiabilité d'une nouvelle technique de réduction locale de l'oxyde de graphène : la thermocompression. Cette partie vise à intégrer une paire d'électrodes parallèles en oxyde de graphène réduit dans le papier à partir de la couche sensible déjà auto-assemblée. La nouvelle technique proposée est peu chère, compatible avec la fabrication roll-to-roll, et utilise des conditions de réduction douces (faible température et pression) et non toxiques (sans agent réducteur). Un travail d'optimisation des conditions expérimentales de thermocompression est réalisé. Son but est de trouver les valeurs minimales de la température, de la durée de thermocompression et de la force d'impact qui maximisent le taux de réduction de l'oxyde de graphène et minimisent le rapport  $I_G$ . Structurellement, un rapport  $I_G$  nul est obtenu pour une température de 220°C, une durée de thermocompression de 10 s, et une force d'impact de 0,5 N. Ces valeurs optimales sont utilisées comme référence pour la fabrication d'électrodes dans la suite de notre travail. Mécaniquement, les électrodes fabriquées adhèrent bien au papier, résistent au lavage et aux ultrasons. Électriquement, la technique proposée permet la fabrication d'électrodes conductrices avec une résistance aussi faible que 220  $\Omega$ .

La fonctionnalisation des capteurs à base de dérivés de graphène fait l'objectif de la dernière partie de ce chapitre. L'oxyde de zinc est choisi comme matériau pour ses excellentes propriétés de détection d'humidité et de gaz, ses excellentes propriétés électriques et sa non-toxicité. Deux techniques de fabrication de capteurs sont investies : l'auto-assemblage et l'auto-assemblage couche par couche. Dans la première, un mélange d'oxyde de graphène et d'oxyde de zinc est auto-assemblé sur le papier. Dans la seconde, deux couches d'oxyde de graphène et d'oxyde de zinc sont auto-assemblées l'une à la suite de l'autre. Chimiquement, la liaison hydrogène est mise en évidence entre l'oxyde de zinc et le papier, d'une part, et entre l'oxyde de zinc et l'oxyde de graphène, d'autre part. Mécaniquement, le complexe ZnO-GO obtenu par auto-assemblage n'adhère pas au papier. En effet, le dispositif fabriqué ne résiste ni au lavage ni aux ultrasons. Ceci est principalement dû à l'agglomération des nanoparticules de ZnO sur les feuillettes de GO, empêchant ainsi la formation de liaisons ester avec le papier. Ce problème d'adhésion est résolu par auto-assemblage couche-par-couche. Dans ce dernier cas, le dispositif fabriqué présente une excellente résistance au lavage et aux ultrasons et ce parce que l'oxyde de graphène se lie au papier par des liaisons ester, et l'oxyde de zinc, à son tour, se lie à l'oxyde de graphène par des liaisons hydrogène.

En conclusion, ce chapitre présente un nouveau procédé de fabrication de capteurs sur papier poreux, double-face, écologiques, flexibles, peu chers, compatibles avec la fabrication roll-to-roll et présentant des excellentes propriétés mécaniques d'adhésion et d'hydrophobicité. Ce procédé se résume comme suit : (i) une couche sensible d'oxyde de graphène est intégrée autour des fibres d'un papier poreux par auto-assemblage, (ii) cette couche peut être fonctionnalisée par des nanoparticules d'oxyde de zinc par auto-assemblage couche-par-couche, (iii) enfin, deux électrodes parallèles en oxyde de graphène réduit sont réduites localement sous pression par thermocompression.



# Chapitre 4.

## Application à la détection de gaz : Humidité et ammoniac

### 1. Présentation

### 2. Caractérisation sous humidité de l'oxyde de graphène intégré dans un papier

- 2.1. Optimisation de la couche sensible d'oxyde de graphène : Effet de la concentration et de la durée de traitement
- 2.2. Caractérisation fréquentielle et choix de la fréquence de fonctionnement
  - 2.2.1. Caractérisation fréquentielle
  - 2.2.2. Fréquence de fonctionnement
- 2.3. Caractérisation sous humidité du capteur optimal à 40 kHz
  - 2.3.1. Réponse à un escalier d'humidité : sensibilité, hystérésis et répétabilité
  - 2.3.2. Flexibilité
  - 2.3.3. Stabilité
  - 2.3.4. Reproductibilité
  - 2.3.5. Effet de la température
- 2.4. Modèle électrique

### 3. Capteur d'humidité avec des électrodes en oxyde de graphène réduit par thermocompression

- 3.1. Performances des électrodes en oxyde de graphène réduit
  - 3.1.1. Flexibilité des électrodes en rGO
  - 3.1.2. Sensibilité à l'humidité des électrodes en oxyde de graphène réduit
- 3.2. Etude des performances des capteurs en fonction de l'espace inter-électrodes
  - 3.2.1. Caractérisation sous humidité
    - 3.2.1.1. Sensibilité, répétabilité et stabilité
    - 3.2.1.2. Flexibilité
    - 3.2.1.3. Effet de la température
  - 3.2.2. Modèle électrique

### 4. Fonctionnalisation de l'oxyde de graphène par de l'oxyde de zinc



- 4.1. Mise en évidence de l'effet de l'oxyde de zinc sur la sensibilité de l'oxyde de graphène
- 4.2. Sensibilité à l'humidité des capteurs à base d'oxyde de graphène et d'oxyde de graphène réduit fonctionnalisés

## **5. Application à la détection de l'ammoniac**

## **6. Conclusion**

# **4 Application à la détection de gaz : Humidité et ammoniac**

## **1. Présentation**

Dans le chapitre précédent, trois structures de capteurs d'humidité et de gaz ont été développées. La première est à base d'oxyde de graphène intégré dans un papier poreux par auto-assemblage avec des électrodes interdigitées en aluminium. La deuxième est identique à la première mais avec des électrodes parallèles en oxyde de graphène réduit intégrées dans le papier par thermocompression. La troisième structure est constituée d'une couche d'oxyde de graphène fonctionnalisée par de l'oxyde de zinc et intégrée dans un papier avec des électrodes parallèles en oxyde de graphène réduit. Ce dernier chapitre sera alors consacré à l'étude des capacités de détection d'humidité des différentes structures proposées. Plusieurs paramètres sont investis : la sensibilité, la répétabilité, la flexibilité, la reproductibilité et la dépendance de la température. Suite à cela, un modèle électrique des structures fabriquées est mis en place. Ce modèle se base sur les graphes Cole-Cole des capteurs, ainsi que sur les travaux antérieurs publiés. Enfin, une étude portera sur la sensibilité et le mécanisme de fonctionnement des différentes structures proposées tout au long de cette thèse sous ammoniac.

## **2. Caractérisation sous humidité de l'oxyde de graphène intégré dans un papier**

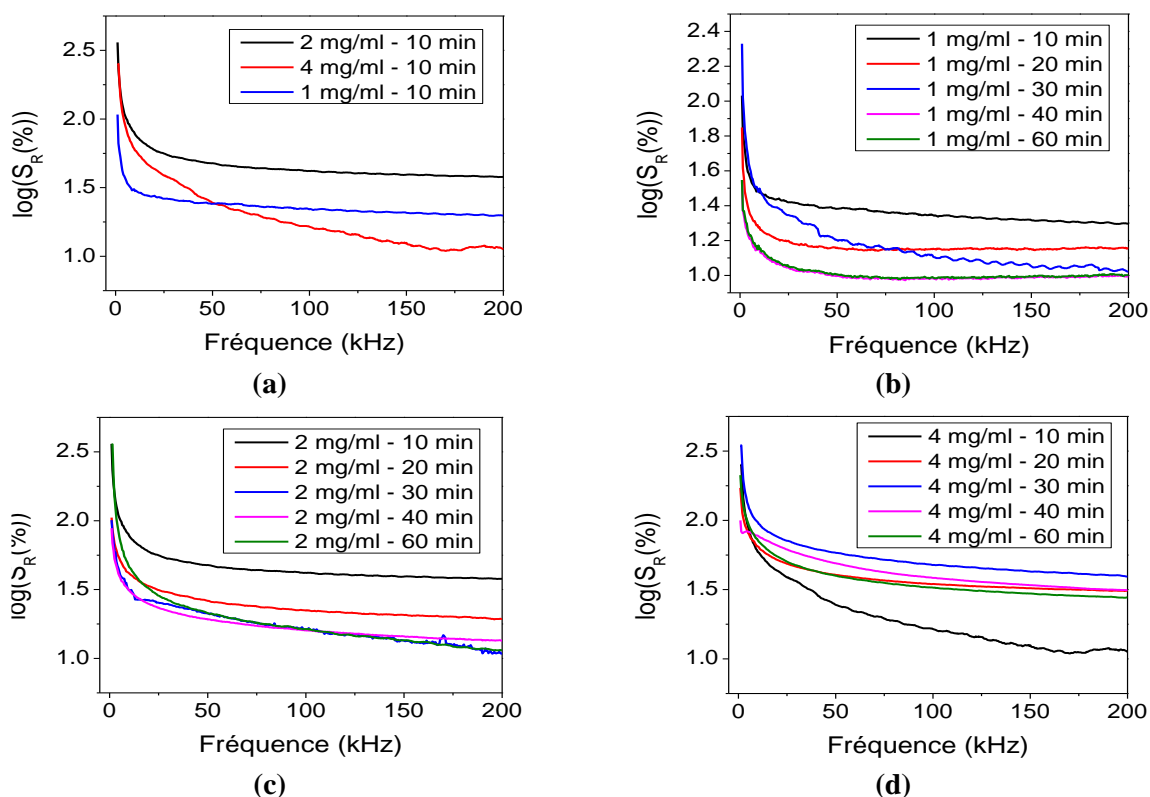
Selon les résultats expérimentaux présentés dans le chapitre 3, la morphologie et les propriétés électriques de l'oxyde de graphène intégrée dans un papier dépendent des conditions expérimentales de fabrications : la concentration de la suspension d'oxyde de graphène et la durée de traitement des papiers dans cette suspension. Nous allons, dans un premier temps, optimiser ces conditions expérimentales dans le but de maximiser la sensibilité à l'humidité des capteurs fabriqués. Nous allons, dans un deuxième temps, choisir la fréquence de fonctionnement et étudier les caractéristiques du capteur optimal sous humidité (sensibilité, répétabilité, réversibilité, temps de réponse, flexibilité, stabilité, reproductibilité et dépendance de la température), définies dans le chapitre 2, à cette fréquence.

### **2.1. Optimisation de la couche sensible d'oxyde de graphène : Effet de la concentration et de la durée de traitement**

Dans cette partie, nous allons optimiser l'épaisseur de la couche d'oxyde de graphène dans le papier en fonction de la concentration de la solution d'oxyde de graphène dans laquelle le papier

est immergé, et de la durée du traitement du papier dans cette solution. Cette étude aura pour but de maximiser les performances de notre capteur d'humidité. Les performances d'un capteur d'humidité et de gaz sont évaluées suivant plusieurs paramètres, parmi lesquels la sensibilité, le temps de réponse et de recouvrement et la réversibilité. Le choix du capteur optimal se basera alors sur ces paramètres-là.

Nous allons alors investir la réponse à l'humidité des capteurs fabriqués à partir de solutions d'oxyde de graphène de concentrations 1 mg/mL, 2 mg/mL et 4 mg/mL pour des durées de traitement de 10 min, 20 min, 30 min, 40 min et 60 min. Les capteurs sont exposés à une variation du taux humidité relative de 30% RH à 90% RH pendant 1 heure. Le recouvrement des capteurs s'effectue à 30% RH. Les variations relatives de la capacité de nos capteurs sont calculées selon la formule 2.7 et tracées pour un intervalle de fréquences de [0,5 ; 200] kHz.



**Figure 4.1.** Réponse relative du papier enrobé de GO en fonction de la fréquence et de la (a) concentration de la solution d'oxyde de graphène pour une durée de traitement fixe de 10 s (b) durée de traitement pour une concentration de GO de 1 mg/ml (c) durée de traitement pour une concentration d'oxyde de graphène de 2 mg/ml (d) durée de traitement pour une concentration d'oxyde de graphène de 4 mg/ml.

D'après le paragraphe 2.3 du chapitre 3, la masse par unité de surface du papier avec oxyde de graphène augmente linéairement en fonction de la durée du traitement avec une pente quasi-constante quelque soit la concentration d'oxyde de graphène. Par conséquent, l'effet de la concentration de la suspension d'oxyde de graphène sur la réponse relative à l'humidité de nos

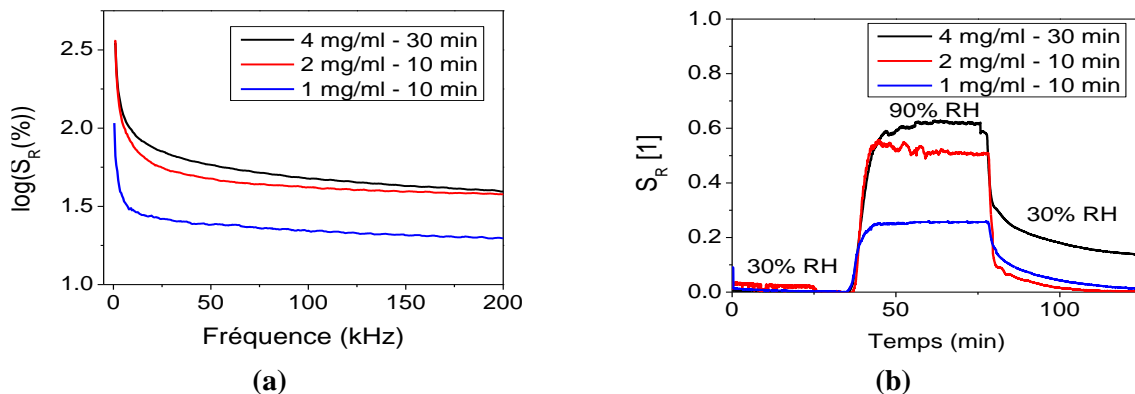
capteurs a été investi pour un temps de traitement fixe de 10 minutes (figure 4.1.a). Le capteur 2 mg/ml présente la meilleure réponse à l'humidité. En effet, la sensibilité de ces capteurs dépend de deux facteurs : la porosité et l'épaisseur de la couche d'oxyde de graphène enroulée autour des fibres du papier. En effet, le capteur 2 mg/ml est poreux alors que le capteur 4 mg/ml ne l'est pas. Ceci induit une augmentation de la surface de contact entre la couche sensible et les molécules cibles et explique l'augmentation de la réponse relative des capteurs 2 mg/ml par rapport aux capteurs 4 mg/ml. Expliquons à présent la réponse du capteur 1 mg/ml. L'épaisseur ou la quantité d'oxyde de graphène enroulée autour des fibres à 1 mg/ml est inférieure à celle à 2 mg/ml. Les fibres ne sont pas entièrement et uniformément recouvertes d'oxyde de graphène. Il en résulte une diminution de la réponse des capteurs 1 mg/ml par rapport aux capteurs 2 mg/ml.

Les figures 4.1.b à d montrent l'effet de la durée de traitement sur la réponse des capteurs fabriqués à partir de suspension d'oxyde de graphène de 1 mg/ml, 2 mg/ml et 4 mg/ml respectivement. La variation relative de la capacité des capteurs 1 mg/ml et 2 mg/ml diminue avec l'augmentation de la durée de traitement du papier dans les solutions d'oxyde de graphène. Ceci est principalement due à l'augmentation de la teneur en eau des capteurs. En effet, l'augmentation de la durée d'immersion du capteur dans la suspension d'oxyde de graphène est accompagnée par une augmentation du nombre de molécules d'eau piégées entre les feuillets d'oxyde de graphène et une augmentation du nombre de molécules d'eau absorbées par le substrat. Ce phénomène est accentué par le coefficient d'absorbance en eau élevé du substrat. Les molécules d'eau piégées vont interagir avec les groupements fonctionnels de l'oxyde de graphène et du papier. Ceci va alors réduire le nombre de sites d'adsorption en surface du capteur. Une conséquence directe est la diminution de la réponse de nos capteurs à l'humidité.

Cependant, ce phénomène n'est pas observé dans le cas des capteurs 4 mg/ml. D'après le graphe des réponses relatives des capteurs 4 mg/ml (figure 4.1.d), la réponse relative maximale est obtenue pour une durée de traitement de 30 minutes. En effet, la réponse relative des capteurs 4 mg/ml augmente jusqu'à atteindre un maximum pour un temps de traitement de 30 minutes, puis diminue soudainement à 40 minutes. Avant d'expliquer les résultats obtenus, il faut noter que les capteurs 4 mg/ml ne sont pas poreux. En augmentant la durée de traitement du papier dans l'oxyde de graphène, l'épaisseur de la couche d'oxyde de graphène augmente, ainsi que la teneur en eau du capteur. L'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde de graphène induit une augmentation de la sensibilité du capteur à l'humidité [275], tandis que l'augmentation de la teneur en eau du capteur induit une diminution de sa sensibilité (figures 4.1.b et c). Pour une durée de traitement inférieure à 30 minutes, l'épaisseur de la couche sensible augmente énormément, sans augmentation significative de la teneur en eau du capteur. Par conséquent, l'effet de l'épaisseur de la couche sensible domine celui de la teneur en eau et la réponse relative du capteur augmente. Cependant, lorsque l'épaisseur de la couche d'oxyde de graphène dépasse une certaine limite, la sensibilité du capteur à l'humidité commence à diminuer [276]. Ceci est principalement dû à l'augmentation de la teneur en eau du capteur. De plus, à partir d'une certaine valeur de l'épaisseur de la couche sensible, le mécanisme de détection d'humidité et de gaz se base sur les variations en

profondeur de la conductivité, au lieu des variations surfaciques observées pour des couches minces. En effet, les variations de la conductivité en profondeur sont plus lentes et nécessitent une énergie d'activation plus élevée que les variations de conductivité surfaciques. Par conséquent, la réponse relative des capteurs avec des couches d'oxyde de graphène d'épaisseur supérieure à 500  $\mu\text{m}$  commence à diminuer.

Afin de mieux optimiser notre structure, nous avons comparé les réponses relatives des capteurs présentant les meilleures performances de chacune des concentrations testées, c'est-à-dire 1 mg/ml – 10 min, 2 mg/ml – 10 min et 4 mg/ml – 30 min. Les courbes de la figure 4.2.a montrent que le capteur 4 mg/ml – 30 min présente la sensibilité la plus élevée à l'humidité. Cependant, ce capteur n'est pas poreux et présente un temps de réponse lent (5 min) et une déviation de 14% de sa capacité initiale après recouvrement à 40 kHz. Le capteur 2 mg/ml – 10 min présente la réponse relative la plus élevée parmi tous les capteurs poreux. De plus, il présente le temps de réponse le plus rapide (3 min) et une déviation de 2% au niveau de sa capacité après recouvrement (figure 4.2.b). Pour cela, la concentration d'oxyde de graphène et la durée de traitement optimales sont 2 mg/ml et 10 minutes respectivement.

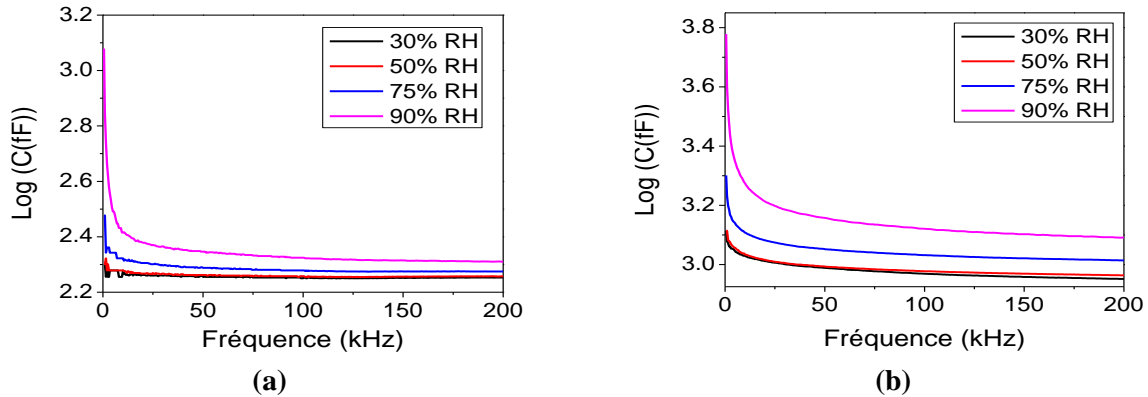


**Figure 4.2.** Réponse relative des capteurs 4 mg/ml – 30 min, 2 mg/ml – 10 min et 1 mg/ml – 10 min en fonction de (a) la fréquence (b) du temps à 40 kHz

## 2.2. Caractérisation fréquentielle et choix de la fréquence de fonctionnement

### 2.2.1. Caractérisation fréquentielle

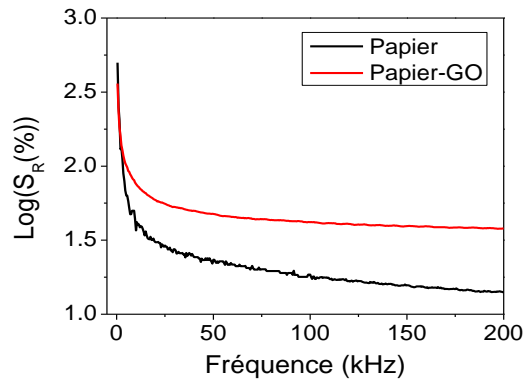
Afin de mieux caractériser nos capteurs sous humidité, un papier témoin et un papier enrobé d'oxyde de graphène sont exposés à des taux d'humidité relative de 30% RH, 50% RH, 75% RH et 90% RH sous conditions ambiantes ( $T=23^\circ\text{C}$ ). À chaque niveau d'humidité relative, nous avons enregistré les variations de capacité en fonction de la fréquence. Ces variations sont tracées sous échelle logarithmique dans la figure 4.3. Les résultats expérimentaux montrent que l'oxyde de graphène augmente 10 fois la valeur de la capacité du papier. De plus, ces résultats mettent en évidence les capacités de détection d'humidité à la fois du papier et de l'oxyde de graphène.



**Figure 4.3.** Courbes  $C(f)$  (a) du papier (b) du papier-GO en fonction de la fréquence et du taux d'humidité relative

### 2.2.2. Fréquence de fonctionnement

Afin de mieux comprendre l'effet de la fréquence de fonctionnement sur les capacités de détection de nos capteurs, les réponses relatives à 90% RH du papier, et du papier enrobé d'oxyde de graphène (2 mg/ml – 10 min) sont calculées et tracées pour un intervalle de fréquence [0,5 ; 200] kHz (figure 4.4). Les courbes indiquent que le papier nu et le papier-GO sont sensibles à l'humidité. Pour des basses fréquences ( $\leq 4$  kHz), les réponses relatives à l'humidité du papier et du papier-GO sont proches ( $\sim 200\%$ ). Cependant, pour des fréquences supérieures à 4 kHz, l'oxyde de graphène augmente trois fois la réponse du papier à l'humidité. Par conséquent, la fonctionnalisation du papier par de l'oxyde de graphène permet son utilisation dans les applications HF. Pour cela, nous allons par la suite caractériser notre capteur optimal à 40 kHz dans le but de l'utiliser dans des applications RFID avec une puce AMS (SL900).



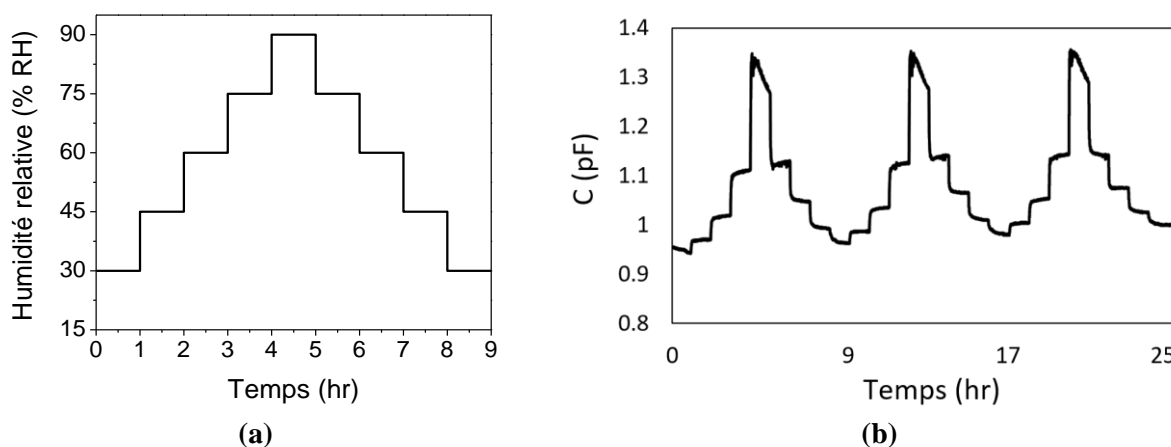
**Figure 4.4.** Réponse relative à 90% RH du papier nu et du papier-GO en fonction de la fréquence de fonctionnement.

## 2.3. Caractérisation sous humidité du capteur optimal à 40 kHz

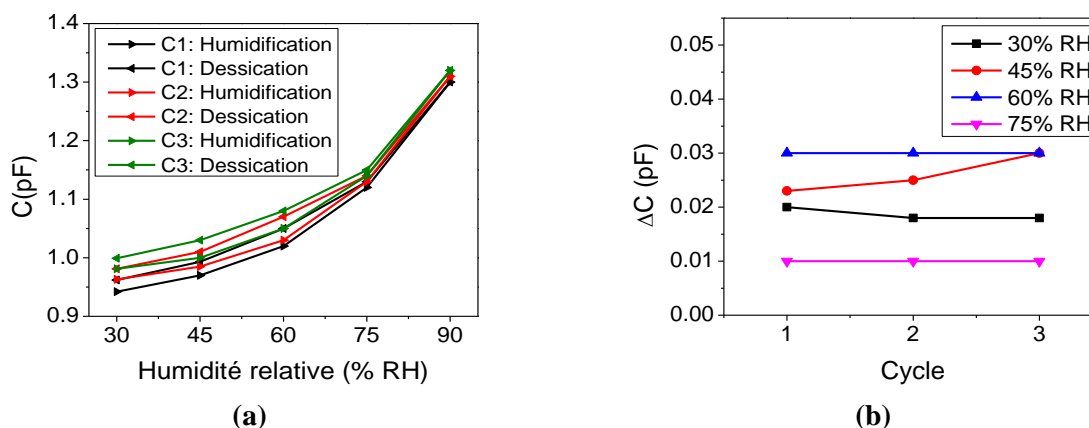
### 2.3.1. Réponse à un escalier d'humidité : sensibilité, hystérésis et répétabilité

La sensibilité du capteur optimal (2 mg/ml – 10 min) a été testée pour différentes valeurs de l'humidité relative. Le capteur optimal est alors exposé au cycle d'humidité de la figure 4.5.a. trois fois consécutivement. La réponse relative du capteur à 40 kHz est calculée et tracée dans la figure 4.5.b.

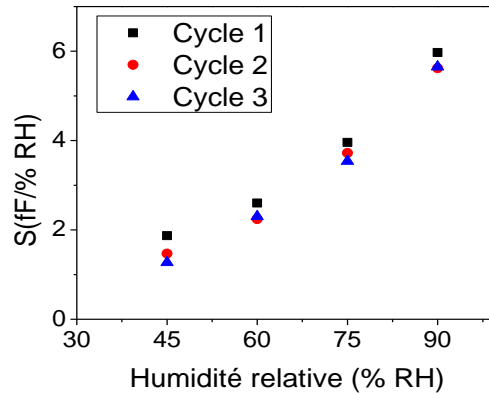
La courbe  $C(t)$  du capteur indique une augmentation de la capacité du capteur sous humidité. Le capteur présente une réponse relative de 38% et une sensibilité de 5,65 fF/%RH à 40 kHz. Les variations de l'hystérésis ont également été calculées et tracées dans la figure 4.6.a. La courbe montre une déviation de 0,01 pF de la capacité du capteur après chaque cycle d'exposition à l'humidité. Cette déviation est due à la faible vitesse de désorption des molécules d'eau de la couche d'oxyde de graphène. Cependant, cette déviation au niveau de la capacité ne présente aucun effet sur la sensibilité (figure 4.7) et l'hystérésis du capteur (figure 4.6.b). En effet, l'hystérésis maximal de 2,85% à 60% RH est constant pour tous les cycles d'exposition.



**Figure 4.5.** (a) Consigne d'humidité relative (b) Variations de la capacité du capteur 2 mg/ml – 10 min



**Figure 4.6.** (a) Hystérésis pour trois cycles d'exposition (b) Déviation de la capacité en fonction de l'humidité relative et du cycle d'exposition



**Figure 4.7.** Variation de la sensibilité en fonction du cycle d'exposition.

Le tableau 4.1 regroupe les sensibilités de notre capteur à chaque cycle d'exposition à l'humidité. La sensibilité de notre capteur diminue légèrement suite au premier cycle d'exposition avant de se stabiliser au deuxième cycle.

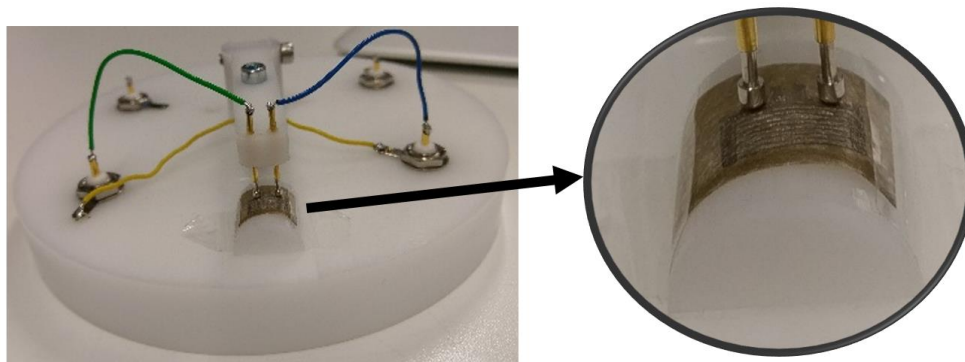
**Tableau 4.1.** Réponse relative et sensibilité du capteur 2 mg/ml – 10 min

<i>Cycle d'exposition</i>	1	2	3
<i>Réponse relative (%)</i>	38	34,99	34,55
<i>Sensibilité (fF/%RH)</i>	5,97	5,62	5,65

En conclusion, les capteurs poreux 2 mg/ml – 10 min fabriqués présentent une bonne sensibilité et répétabilité vis-à-vis l'humidité.

### 2.3.2. Flexibilité

La flexibilité de nos capteurs est testée sous humidité pour différentes valeurs de l'angle de courbure. Le capteur est plié à 15°, 30°, 45°, 60° et 75° à l'aide de cinq semi-cylindres fabriqués par notre équipe (figure 4.).

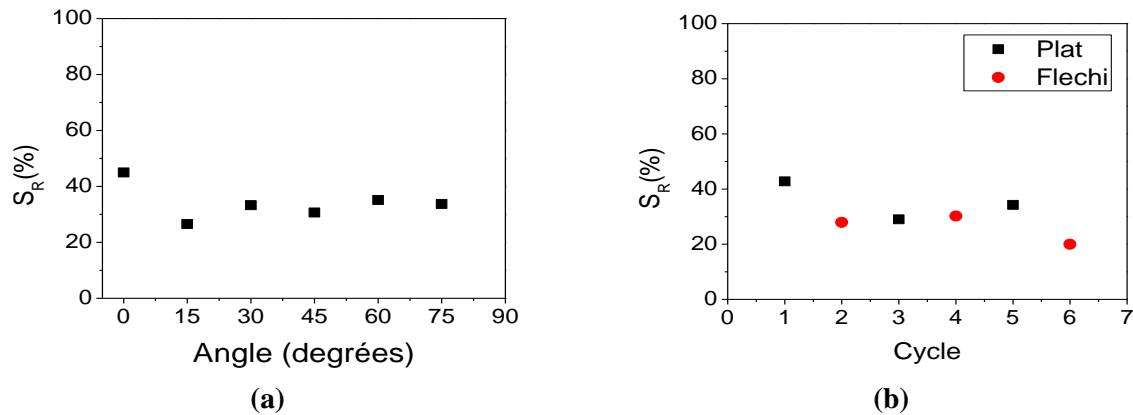


**Figure 4.8.** Banc de test de flexibilité



La réponse relative du capteur à 90% RH pour différentes valeurs de l'angle de courbure est calculée et tracée dans la figure 4.9.a. Les résultats montrent une diminution de 10% de la réponse relative du capteur. Cependant, cette diminution n'est pas affectée par la valeur de l'angle de courbure. La réponse relative du capteur optimal après courbure présente une valeur moyenne de 31% et un écart type de 3,02.

Afin de mieux caractériser la flexibilité de nos capteurs, nous avons testé la capacité de notre capteur à être plié et déplié plusieurs fois sans dégradation de ses performances. La variation relative de la capacité du capteur est calculée sans flexion (0°) et pour un angle de courbure de 60° (figure 4.9.b). Les résultats expérimentaux indiquent une diminution de la réponse du capteur de 42% à 30% suite au premier cycle de flexion. Cette réponse se stabilise ensuite à 30% jusqu'à la saturation du capteur au bout du troisième cycle d'exposition. Afin de valider cette théorie, nous avons chauffé le capteur à 50°C. Ceci a permis un recouvrement partiel du capteur. Ce dernier est capable de détecter l'humidité de nouveau avec une réponse relative de 20% avec un angle de courbure de 60°. La saturation du capteur peut être expliquée comme suit : l'augmentation de la taille des pores suite à la flexion du capteur a accéléré la saturation du dispositif et par conséquent a limité ses capacités de détection d'humidité.



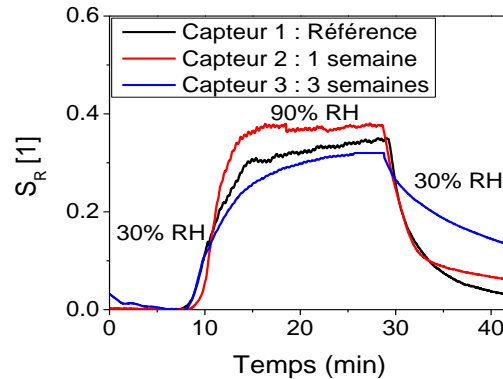
**Figure 4.9.** Réponse relative (%) en fonction (a) de l'angle de courbure (b) du cycle de courbure

À la fin de ce paragraphe, nous pouvons conclure que les capteurs fabriqués sont flexibles. Une fois fléchis, leur réponse ne dépend plus de l'angle et du cycle de courbure mais de la durée de vie du dispositif lui-même.

### 2.3.3. Stabilité

Une propriété importante des capteurs de gaz est leur stabilité à long terme. Pour cette raison, la stabilité de nos capteurs est testée sous un taux d'humidité relative élevé et sous haute température comme indiqué dans le chapitre 2. Les tests d'humidité sont réalisés à 90% RH et à température ambiante. Un premier capteur, appelé capteur 1, sert de référence et est caractérisé sans aucun traitement. Deux autres capteurs (capteurs 2 et 3) sont placés dans une enceinte climatique sous 85

%RH et à 50°C (cf. chapitre 2). Un des capteurs (capteur 2) est caractérisé à la fin de la première semaine. Le second (capteur 3) est caractérisé deux semaines plus tard.



La réponse relative des capteurs est tracée dans la figure 4.10. Les capteurs 1, 2 et 3 présente des sensibilités relatives de 34%, 37% et 32% respectivement. La déviation de la réponse relative est inférieure à 5%, indiquant ainsi la bonne stabilité de nos capteurs à haute température et à haute humidité.

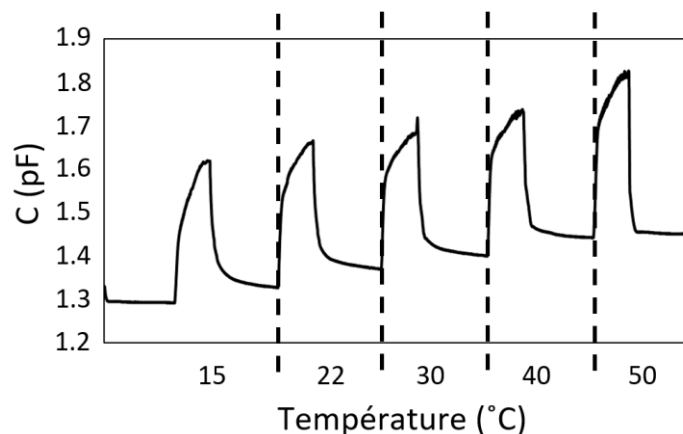
### 2.3.4. Reproductibilité

La fiabilité d'un procédé de fabrication de dispositifs électroniques se traduit par une bonne reproductibilité de ces dispositifs. Dix capteurs ont été exposés à un échelon d'humidité 30-90% RH. Leurs sensibilités relatives à l'humidité sont calculées. La réponse relative moyenne, l'écart type et l'erreur type sont calculées selon les formules établies dans le chapitre 2.

Les capteurs présentent une réponse relative moyenne de 38 ( $S_{Rmoy}=38\%$ ), un écart type de 2,14 et une erreur type de 0,68. L'écart type relatif vaut 5%. Un écart type relatif inférieur à 10 % et l'erreur type inférieure à 1 mettent en évidence la bonne reproductibilité des capteurs, la fiabilité et la possibilité d'utiliser ce procédé de fabrication pour la fabrication à grande échelle de capteurs.

### 2.3.5. Effet de la température

L'oxyde de graphène est choisi comme matériau sensible vu ses propriétés électriques, mécaniques et thermiques, ainsi que ses capacités de détection d'humidité et de gaz. Une particularité intéressante de l'oxyde de graphène est son pouvoir de détection d'humidité et de gaz à température ambiante.



**Figure 4.11.** Effet de la température sur la réponse du papier enrobé de GO 2mg/ml - 10min

Puisque le papier peut opérer jusqu'à des températures de l'ordre de 200°C, il est alors intéressant d'évaluer les modifications du comportement de notre capteur en fonction de la température. Dans ce contexte, nous avons exposé nos capteurs à un échelon d'humidité 50-90% RH pour une plage de températures comprise entre 15 et 50°C. Les variations de la capacité des capteurs 2 mg/ml – 10 min pour différentes valeurs de la température sont tracées dans la figure 4.11. Le tableau 4.2 regroupe les valeurs de la réponse relative pour différentes valeurs de la température.

Les résultats ne montrent aucun effet de la température sur la réponse relative du papier enrobé d'oxyde de graphène. Cependant, pour des températures supérieures à 50°C, le taux de désorption de l'oxyde de graphène est amélioré, sans aucun effet sur la réponse relative du capteur. En effet, la déviation de la capacité diminue de 3% pour une température strictement inférieure à 50°C, à 0,4% pour des températures supérieures ou égales à 50°C.

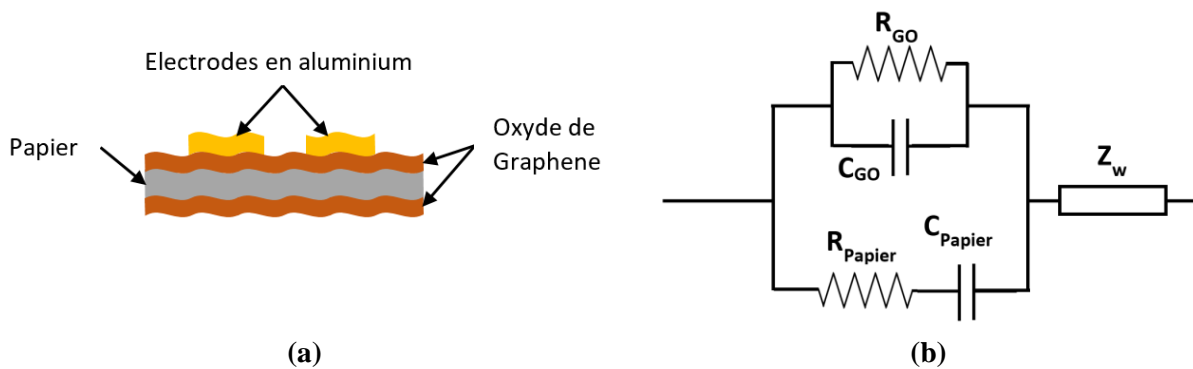
En conclusion, chauffer le capteur à 50°C augmente sa durée de vie en accélérant la désorption des molécules d'eau de la couche sensible. Cette indépendance de la température est particulièrement intéressante pour les applications qui requièrent des systèmes d'acquisition et de traitement de données simples.

**Tableau 4.2.** Réponse relative et déviation de la capacité après désorption du capteur 2 mg/ml – 10 min en fonction de la température

<i>Température (°C)</i>	15	20	30	40	50
<i>Réponse relative (%)</i>	25,23	25,39	24,84	24	26,4
<i>Déviation de la capacité après désorption (%)</i>	2,8	3	2,4	3,2	0,4

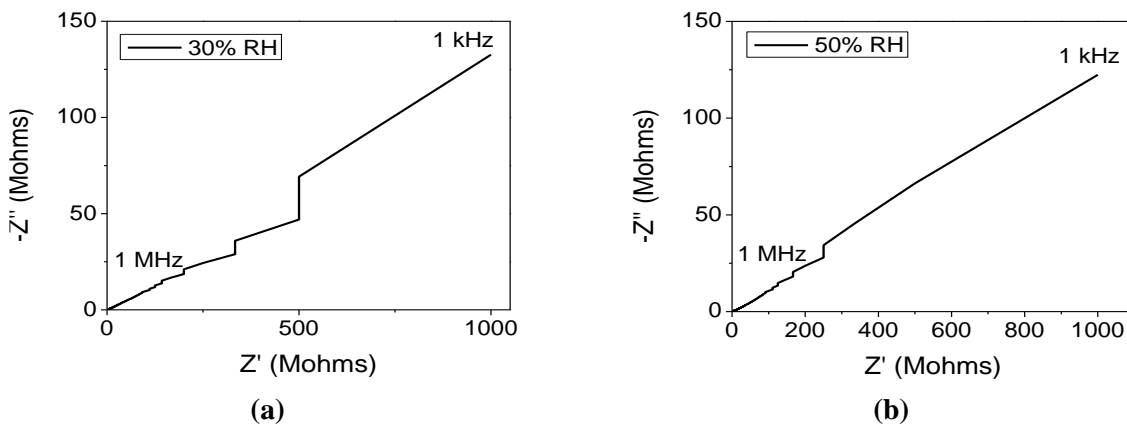
## 2.4. Modèle électrique

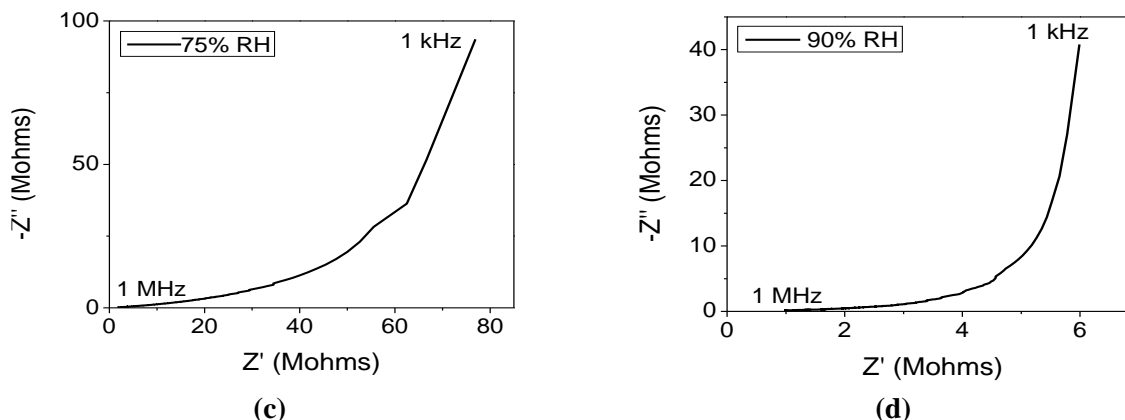
Le dernier paragraphe de cette partie sera consacré à la modélisation électrique des capteurs d'humidité fabriqués. Afin de modéliser nos capteurs, nous allons adopter la structure schématisée dans la figure 4.12.a. Le papier poreux est enrobé de deux couches d'oxyde de graphène. Ces deux couches présentent des épaisseurs égales (environ 100 nm) et se rencontrent dans les pores du papier. Nous allons alors considérer les couches supérieure et inférieure d'oxyde de graphène comme étant une seule couche. Les variations de l'impédance imaginaire en fonction de l'impédance réelle, ou graphe Cole-Cole, sont tracées dans la figure 4.13 pour différents taux d'humidité relative. La méthode Cole-Cole est utilisée pour caractériser la relaxation diélectrique d'une capacité, qui n'est autre que le temps indispensable au rétablissement de la neutralité diélectrique suite à une perturbation quelconque.



**Figure 4.12.** (a) Schématisation du capteur fabriqué (b) Modèle électrique équivalent

L'oxyde de graphène est modélisé comme étant une capacité en parallèle avec une résistance. La partie linéaire correspond à l'impédance de Warburg ( $Z_w$ ) correspondant à la diffusion d'ions dans l'interface entre la couche sensible d'oxyde de graphène et des électrodes [277, 278]. La couche d'oxyde de graphène est modélisée par une résistance en parallèle avec une capacité, de valeurs correspondantes aux deux couches d'oxyde de graphène supérieure et inférieure ensemble.





**Figure 4.13.** Graphe Cole-Cole des capteurs a base d'oxyde de graphène 2 mg/ml pour des taux d'humidité relative de (a) 30% RH (b) 50% RH (c) 75% RH (d) 90% RH.

Le papier, à son tour, est modélisé comme étant une résistance en série avec une capacité. En effet, notre papier, principalement conçu de viscosse (cellulose régénérée), possède une caractéristique Cole-Cole linéaire et donc peut être modélisé comme une résistance et une capacité en série [279].

L'ensemble GO-papier-GO est vu comme étant des couches en parallèle. Le modèle électrique équivalent, illustré dans la figure 4.12.b, n'est autre que les circuits équivalents du papier et de l'oxyde de graphène en parallèle.

À la fin de cette partie, dans le but de mieux comprendre le comportement de nos capteurs, la caractérisation de nos capteurs à 1 kHz est présentée dans l'annexe B.

### 3. Capteurs d'humidité avec électrodes en oxyde de graphène réduit par thermocompression

Ayant mis en évidence la sensibilité de l'oxyde de graphène intégré dans un papier à l'humidité, les performances des capteurs à base de dérivées de graphène sont investies. Premièrement, les propriétés électriques des électrodes en oxyde de graphène réduit sont investies sous contrainte de flexion et sous humidité. Les résultats obtenus serviront de référence dans les travaux qui suivent. Deuxièmement, l'espacement inter-électrodes est optimisé. Cette optimisation a pour but de trouver l'espace inter-électrodes qui maximise la sensibilité, la répétabilité et la flexibilité de nos capteurs tout en conservant leur bonne reproductibilité, stabilité et indépendance de la température externe. Une étude comparative est alors réalisée entre des capteurs avec différents espacements inter-électrodes. Le mécanisme de fonctionnement de ces capteurs est également détaillé et comparé à celui des capteurs de la partie précédente.

### 3.1. Performances des électrodes en oxyde de graphène réduit

#### 3.1.1. Flexibilité des électrodes en rGO

Afin de mieux tester la fiabilité des électrodes, nous avons étudié leur comportement électrique sous flexion. Sur un papier, sur lequel est auto-assemblée une couche d'oxyde de graphène 4 mg/ml – 10 min, sont déposées des électrodes interdigitées en aluminium comme indiqué dans le chapitre 3. Ce capteur est réduit à 220°C avec une force de pression de 1 N (figure 4.14.).

Ce capteur subit par la suite 150 cycles de flexion. Chaque cycle consiste à fléchir le capteur à 60° (convexe) à l'aide d'un cylindre. La caractéristique  $I(U)$  est mesurée chaque 5 cycles par un testeur sous pointes muni d'un analyseur de paramètres Keithley 4200. La figure 4.15.a présente les caractéristiques  $I(U)$  du capteur avant flexion et au bout de 150 cycles de flexion convexe. Les variations de la résistance de la couche d'oxyde de graphène réduit en fonction du cycle de courbure sont également calculées et tracées dans le graphe de la figure 4.16.

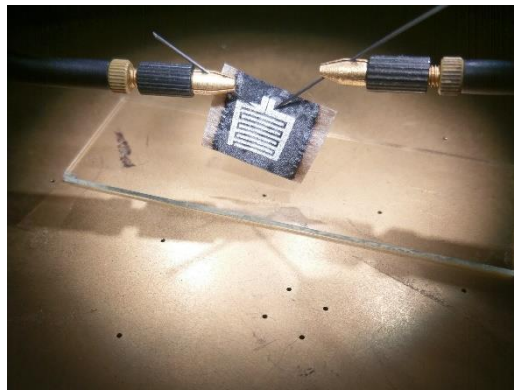


Figure 4.14. Papier-rGO fléchi 150 fois et étiré 2 fois

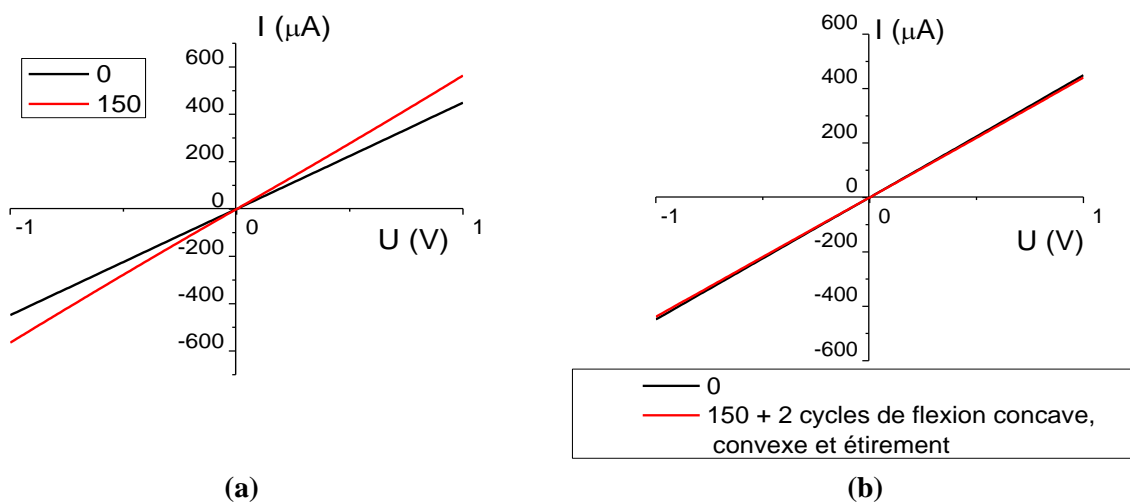
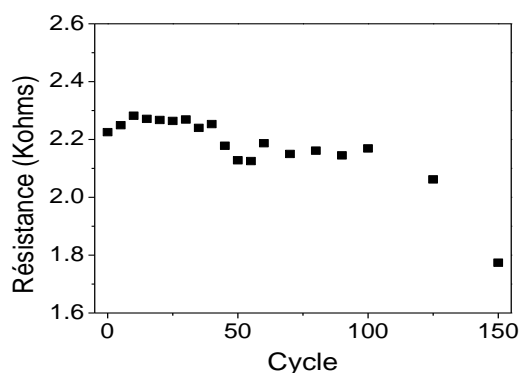


Figure 4.15. Caractéristiques  $I(U)$  du capteur avant flexion et (a) après 150 cycles de flexion (b) après 150 cycles de flexion convexe et 2 cycles de flexions concave et convexe et d'étirement

Les résultats montrent une légère augmentation de la conductivité de la couche d'oxyde de graphène suite à la flexion convexe du dispositif. Cette augmentation se traduit par une diminution de la résistance de 2,225 k $\Omega$  à 1,774 k $\Omega$  au bout du 150<sup>ème</sup> cycle (25%). Cependant, jusqu'au 100<sup>ème</sup> cycle, où la résistance du dispositif valait 2,169 k $\Omega$ , la déviation de la résistance du dispositif était inférieure à 2.5%. Ceci indique une excellente flexibilité du dispositif pouvant être fléchi 100 fois sans déviation de sa conductivité.

Après avoir modifié par flexion convexe la conductivité de l'ensemble papier-rGO par 150 cycles de flexion, nous avons soumis notre dispositif à deux cycles de flexion et d'étirement supplémentaires (figure 4.15.b). Chaque cycle consiste d'une flexion convexe (60°), d'une flexion concave (60°), et d'un étirement de 1 mm. Suite à cela, la caractéristique I(U) du dispositif est mesurée et tracée. Cette caractéristique est presque identique à celle obtenue avant flexion. La résistance du dispositif a augmenté de nouveau pour atteindre 2,269 k $\Omega$ , avec une déviation de 1,97% de sa valeur initiale. Ces résultats mettent en évidence une caractéristique très importante de nos capteurs : la durée de vie des électrodes est indépendante des conditions mécaniques de flexion. En effet, il suffit de les plier dans le sens inverse pour qu'elles regagnent leurs propriétés électriques initiales.



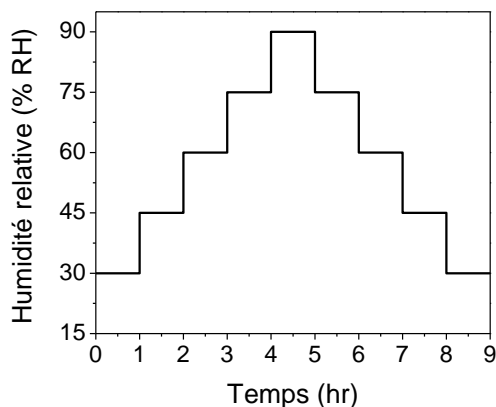
**Figure 4.16.** Variations de la résistance de la couche d'oxyde de graphène réduit en fonction du nombre de cycles de flexion convexe.

### 3.1.2. Sensibilité à l'humidité des électrodes en oxyde de graphène réduit

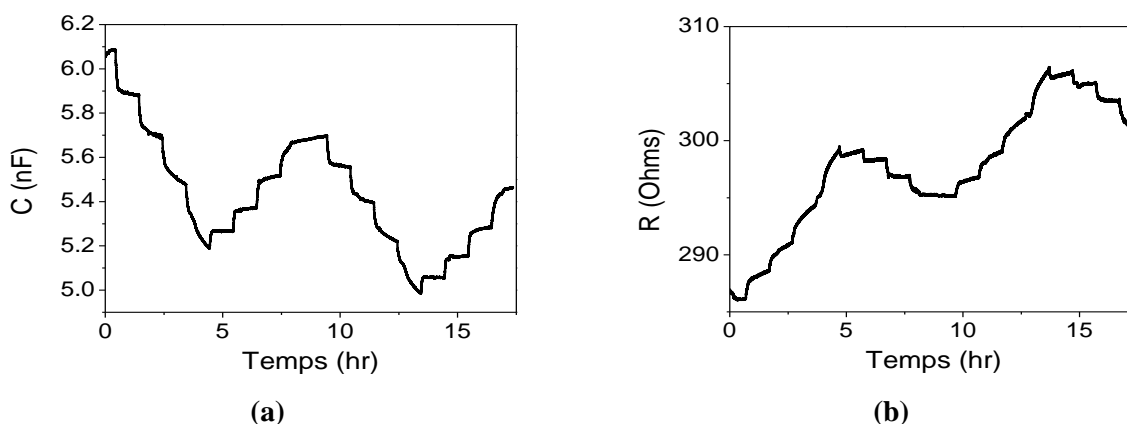
Le paragraphe précédent a mis en relief l'indépendance de la durée de vie des électrodes en oxyde de graphène réduit intégrées dans un papier des contraintes mécaniques de flexion et d'étirement externes. Cependant, l'oxyde de graphène réduit est reconnu pour ses propriétés de détection de gaz, en particulier le dioxyde d'azote. Il est alors intéressant d'investir le comportement des électrodes en oxyde de graphène réduit sous humidité.

Dans ce contexte, un système papier-rGO-électrodes en aluminium (4 mg/ml – 10 min, 220°C, 1 N) est exposé à un escalier d'humidité (figure 4.17) deux fois consécutives. Les variations de la

capacité et de la résistance  $R$  du dispositif sont enregistrées et tracées (figure 4.18). Les variations de la capacité sont calculées à partir de la conductance  $G$ , mesurée par l'analyseur d'impédance simultanément avec la capacité.



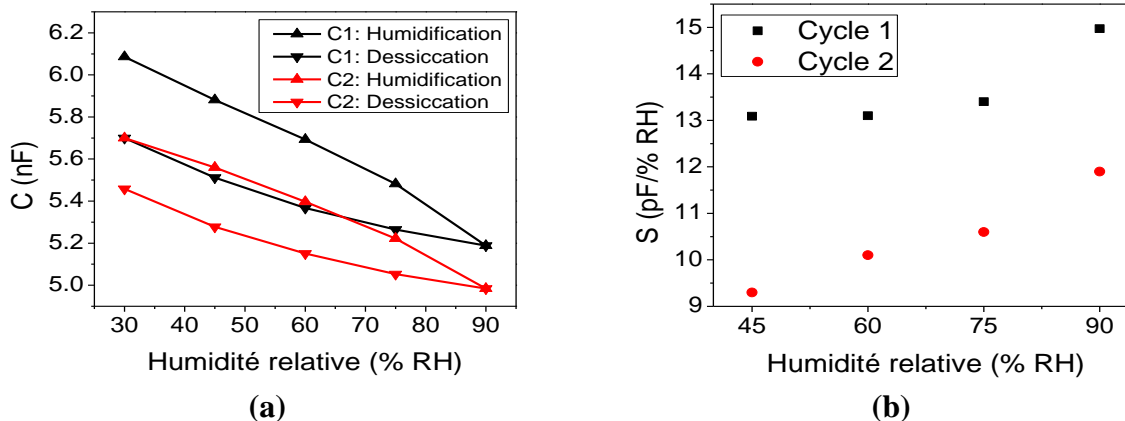
**Figure 4.17.** Consigne d'humidité relative



**Figure 4.18.** Variations de la (a) capacité (b) résistance de l'oxyde de graphène réduit à l'escalier d'humidité

L'oxyde de graphène réduit est sensible à l'humidité. Il présente une sensibilité de  $14,7 \text{ pF}/\% \text{ RH}$ , qui diminue à  $11,5 \text{ pF}/\% \text{ RH}$  au second cycle (figure 4.19.b). Le faible taux de recouvrement résulte en une déviation de 7% de la capacité initiale après recouvrement. Du point de vue conductivité, la résistance du dispositif augmente de  $287 \Omega$  à  $301 \Omega$ , donc de 4,8%, suite au deux cycles d'exposition à l'humidité. Le dispositif présente également un hystérésis maximal élevé de  $0,386 \text{ pF}$  à 45% RH (figure 4.19.a). Ceci indique une certaine altération des performances des électrodes sous humidité. L'effet de la sensibilité des électrodes à l'humidité sur les performances des capteurs d'humidité à base d'oxyde de graphène sera investi dans le paragraphe suivant.





**Figure 4.19.** (a) Hystérésis (b) Sensibilité de l'oxyde de graphène réduit à l'humidité

### 3.2. Etude des performances des capteurs en fonction de l'espace inter-électrodes

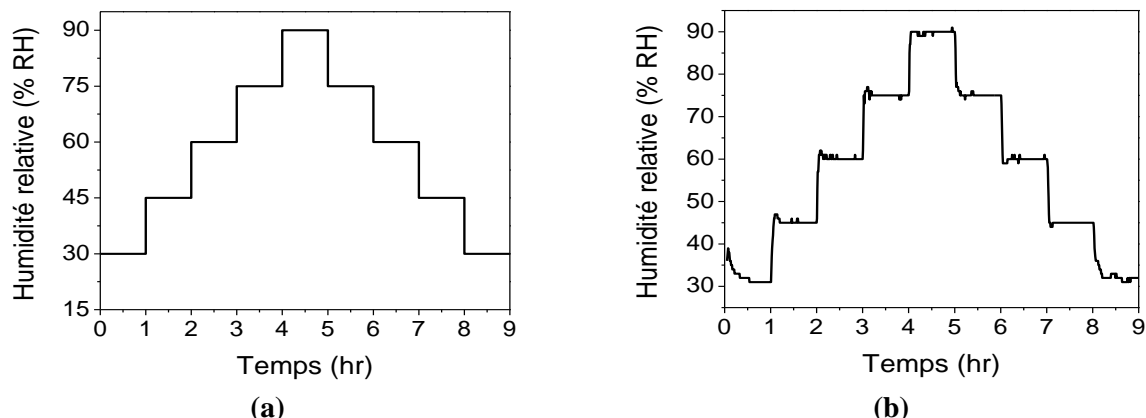
Ayant bien caractérisé électriquement nos électrodes, il s'avère nécessaire d'investir les performances des capteurs d'humidité à base d'oxyde de graphène avec électrodes en oxyde de graphène réduit intégrées. Le procédé de fabrication mis en place dans le chapitre 3 a permis l'intégration d'électrodes parallèles en oxyde de graphène réduit par thermocompression. La distance inter-électrodes joue un rôle crucial dans l'optimisation de la sensibilité des capteurs.

Nous limiterons dans un premier temps nos tests à deux valeurs de l'espacement inter-électrodes : 1 mm et 2 mm, pour investir par la suite, si nécessaire, d'autres valeurs de cet espacement. Deux capteurs sont alors fabriqués selon le procédé expliqué dans le chapitre 3 en variant l'espacement inter-électrodes. Les performances des capteurs avec ces espacements inter-électrodes sont investis sous humidité. Une étude comparative est alors réalisée entre ces deux capteurs. Son but est de choisir l'espacement inter-électrodes qui maximise la sensibilité, la stabilité et la flexibilité des capteurs fabriqués. Dans ce qui suit, les capteurs avec des espaces inter-électrodes de 1 mm et 2 mm seront appelées 'capteur 1 mm' et 'capteur 2 mm' respectivement.

#### 3.2.1. Caractérisation sous humidité

##### 3.2.1.1. Sensibilité et répétabilité

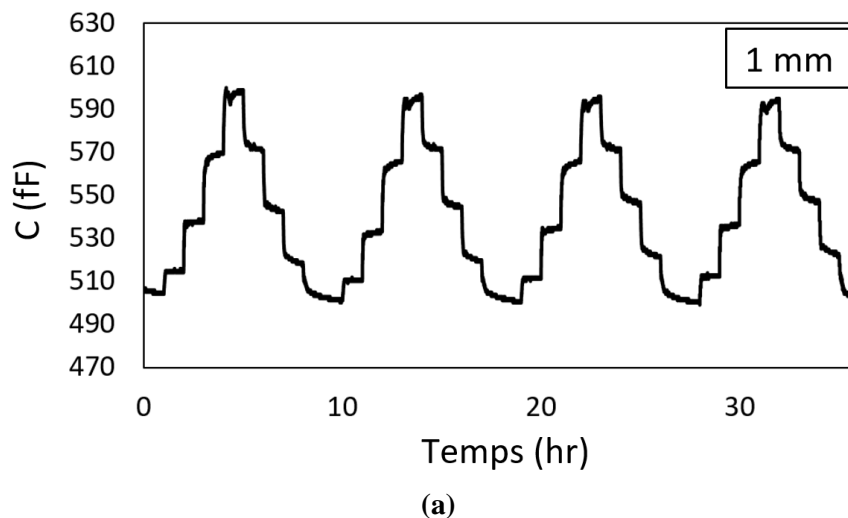
Le critère le plus important pour la comparaison de capteurs de gaz, en particulier l'humidité, est la sensibilité. Nous allons alors, dans un premier temps, étudier la sensibilité des capteurs à l'escalier d'humidité de la figure 4.20.a. Les variations de la capacité des capteurs 1 mm et 2 mm sont enregistrées et tracées dans la figure 4.21.

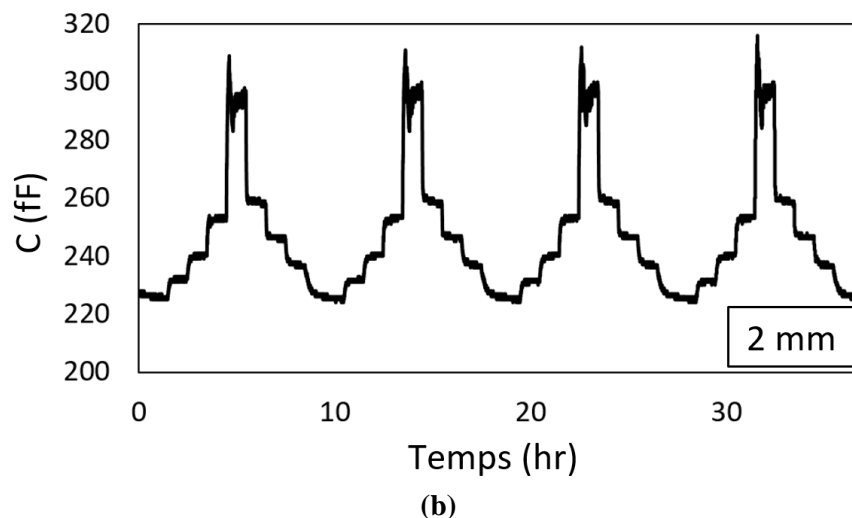


**Figure 4.20.** (a) Escalier d'humidité (b) Variations en temps réel de l'humidité relative dans l'enceinte climatique

La capacité du capteur 1 mm vaut le double de celle du capteur 2 mm. La réponse relative du capteur 2 mm (34%) est 70% plus élevée que celle du capteur 1 mm (20%). Cependant, leurs sensibilités en  $fF/\%RH$  sont voisines et valent  $1,3 fF/\%RH$  (2 mm) et  $1,5 fF/\%RH$  (1 mm). Les courbes  $C(t)$  indiquent que les capteurs fabriqués sont extrêmement sensibles. La variation de leur capacité suit les variations en temps réel de l'enceinte climatique (figure 4.20.b).

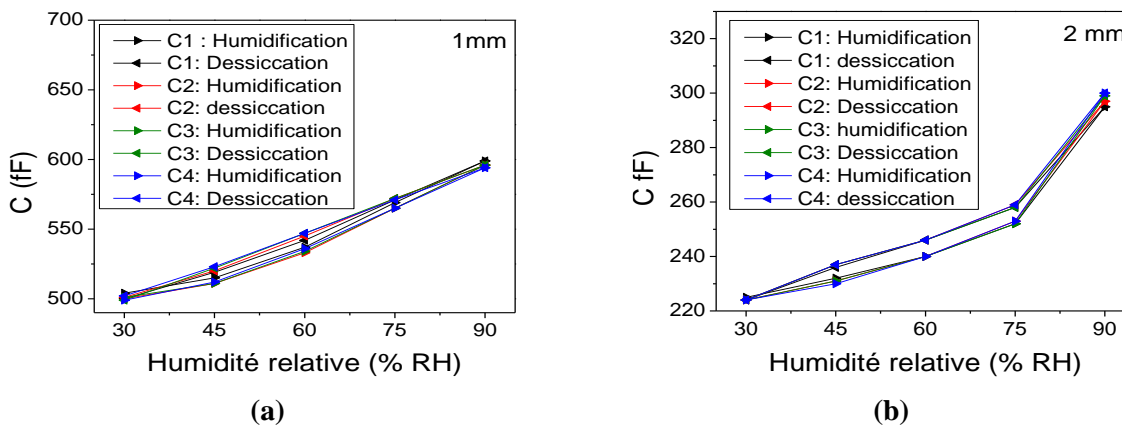
Les capteurs 1 mm et 2 mm présentent une bonne répétabilité (figure 4.21). La sensibilité du capteur 1 mm est constante et vaut  $1,6 fF/\%RH$  quelque soit le nombre de cycles d'exposition à l'humidité, alors que la sensibilité du capteur 2 mm augmente de  $0,03 fF/\%RH$  suite à chaque exposition pour atteindre  $1,3 fF/\%RH$  au bout de la 4ème exposition à l'escalier d'humidité (figure 4.24.). Cependant, les courbes d'hystérésis et de sensibilité du capteur 2 mm sont presque confondues, indiquant une meilleure répétabilité des capteurs 2 mm (figure 4.22 et 4.24).





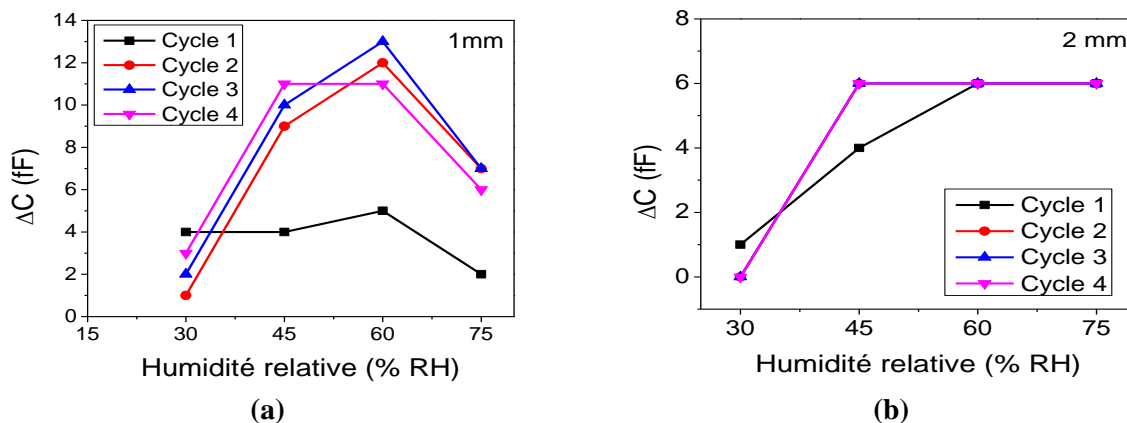
**Figure 4.21.** Variations de la capacité des capteurs avec des espacements inter-électrodes de (a) 1 mm (b) 2 mm

L'hystérésis maximal des capteurs 1 mm et 2 mm est obtenu pour un taux d'humidité relative de 60% et vaut 13 fF et 6 fF respectivement (figure 4.23.). De plus, les valeurs de l'hystérésis du capteur 2 mm sont plus homogènes que celles du capteur 1 mm. En effet, l'hystérésis du capteur 2 mm devient indépendant du nombre de cycles d'exposition suite à la première exposition à l'humidité. L'hystérésis du capteur 1 mm augmente de valeur suite à chaque exposition à l'humidité.

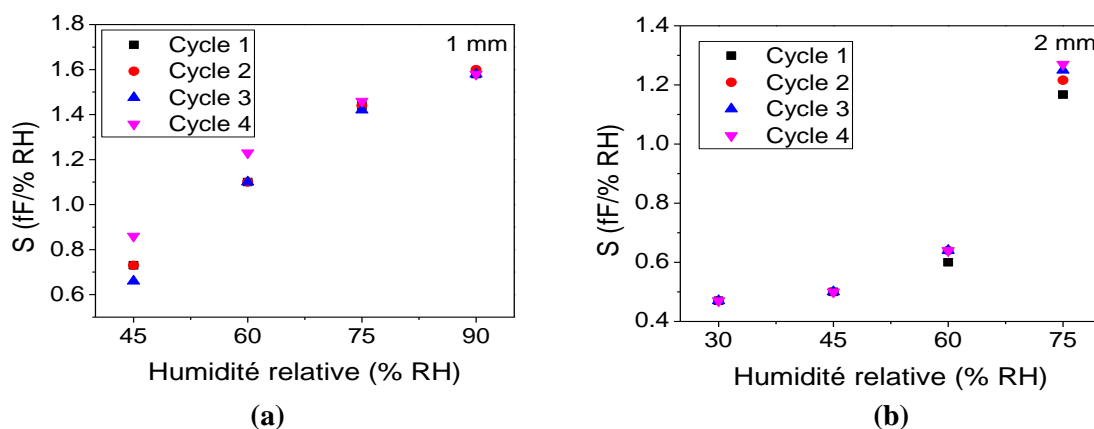


**Figure 4.22.** Hystérésis des capteurs (a) 1 mm et (b) 2 mm

Une propriété intéressante des capteurs fabriqués est leur réversibilité. Cette réversibilité des capteur rGO-GO-papier peut s'expliquer comme suit : la capacité de l'oxyde de graphène augmente de 0.01 pF suite à chaque cycle d'exposition à l'humidité (figure 4.5.b). D'autre part, la capacité de l'oxyde de graphène réduit diminue de 0.1 nF suite à chaque cycle d'exposition (figure 4.18.b). La déviation de la capacité de l'oxyde de graphène est alors compensée par la déviation de la capacité de l'oxyde de graphène réduit.



**Figure 4.23.** Déviation de la capacité en fonction du cycle d'exposition et en fonction de l'humidité relative des capteurs (a) 1 mm (b) 2 mm



**Figure 4.24.** Sensibilité en fonction du nombre de cycle d'exposition des capteurs (a) 1 mm (b) 2 mm

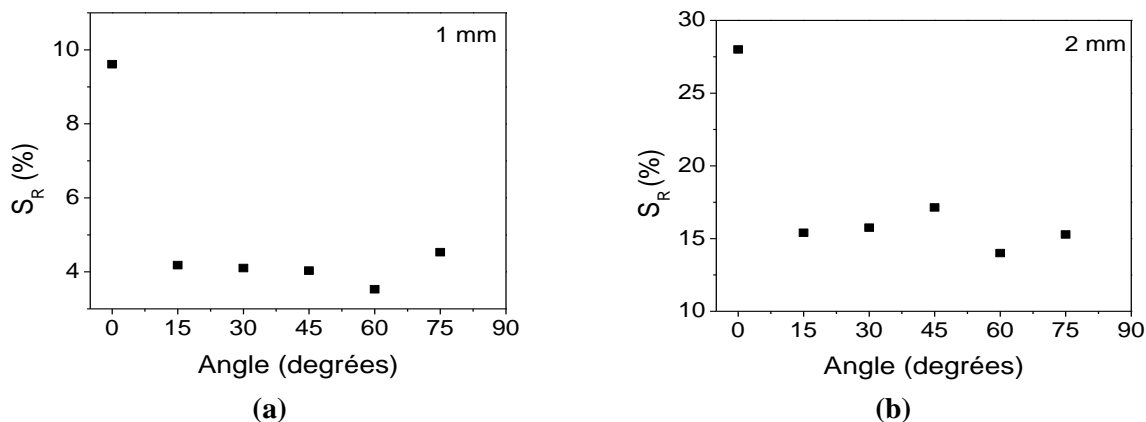
En conclusion, le capteur avec un espacement inter-électrodes de 2 mm présente une bonne sensibilité à l'humidité, la meilleure répétabilité et l'hystérésis maximal constant et le moins élevé. Pour cela, nous utiliserons l'espacement inter-électrodes 2 mm comme référence pour la fabrication de capteurs dans la partie suivante.

### 3.2.1.2. Flexibilité

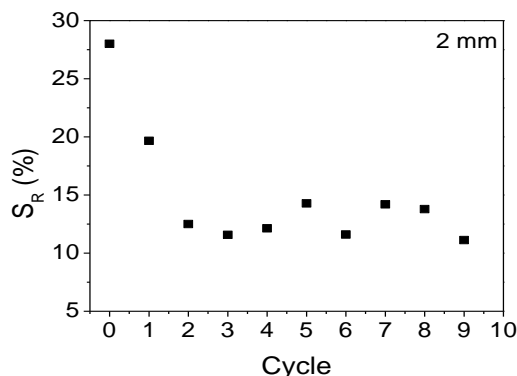
Tout au long de ce chapitre, la flexibilité de la couche d'oxyde de graphène intégrée dans le papier, et celle des électrodes en oxyde de graphène réduit ont été étudiées d'une manière indépendante. Ce paragraphe sera alors dédié à la caractérisation de la flexibilité des capteurs à base d'oxyde de graphène, avec des électrodes en oxyde de graphène réduit.

Les réponses des capteurs 1 mm et 2 mm à un échelon d'humidité relative 30-90% RH ont été testées pour des différents angles de courbure (convexe). Les réponses relatives des capteurs 1 mm

et 2 mm en fonction de l'angle de courbure sont calculées et tracées dans la figure 4.25. Les résultats expérimentaux sont semblables à ceux obtenus dans le cas des capteurs à base d'oxyde de graphène et d'électrodes interdigitées en aluminium. La réponse du capteur diminue de 50% suite à la première flexion du capteur. Elle se stabilise par la suite à 5% pour le capteur 1 mm et à 15% pour le capteur 2 mm. La réponse des capteurs fabriqués est alors indépendante de l'espace inter-électrodes, quelque soit l'angle de courbure.



**Figure 4.25.** Réponse relative en fonction de l'angle de courbure du capteur (a) 1 mm (b) 2 mm



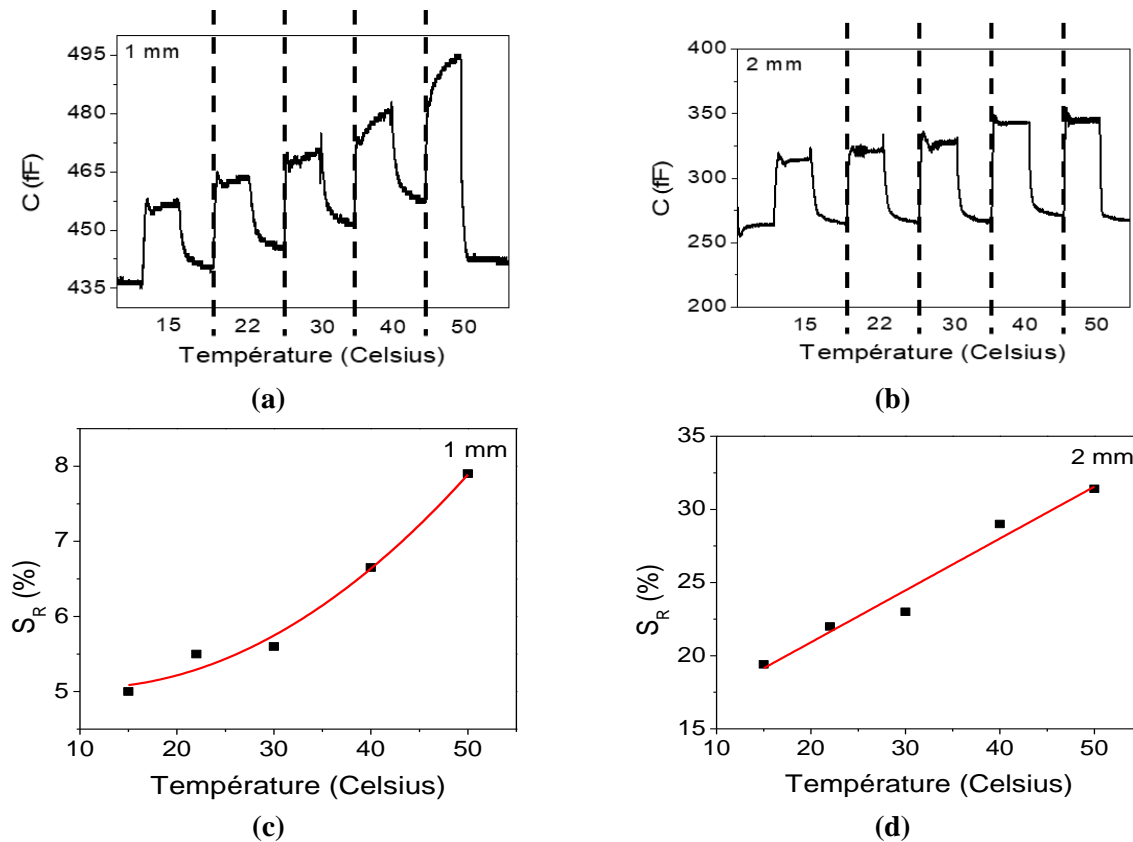
**Figure 4.26.** Réponse relative du capteur 2 mm en fonction du cycle de flexion

Puisque les capteurs 1 mm et 2 mm présentent un fonctionnement pareil sous contrainte de flexion, l'étude des variations de la réponse relative des capteurs en fonction du nombre de cycles de flexion a été réalisée pour le capteur le plus sensible, le capteur 2 mm. Un cycle de flexion consiste à fléchir le capteur à 60° puis à le remettre en position initiale (0°C). Les résultats expérimentaux montrent une diminution de 10% de la réponse relative du capteur suite à la première application de la contrainte, de 7% suite à la deuxième application, pour se stabiliser par la suite. En d'autres mots, le capteur 2 mm, fléchi 2 fois, présente une réponse relative moyenne de 12%, indépendante du nombre de cycles de flexion (figure 4.26.).

En conclusion, l'intégration de dérivées du graphène dans un papier poreux permet la fabrication de capteurs extrêmement flexibles, indépendants de l'angle et du nombre de cycles de flexion.

### 3.2.1.3. Effet de la température

Le paragraphe 2.3 a mis en évidence l'indépendance de l'oxyde de graphène des variations de la température ambiante. A présent, nous allons investir l'effet du remplacement des électrodes en aluminium par des électrodes en oxyde de graphène réduites intégrées dans le papier sur cette caractéristique. Nous allons également investir l'existence d'un effet de l'espacement inter-électrodes, sur cette propriété.



**Figure 4.27.** Variations de la capacité et de la réponse relative en fonction de la température des capteurs (a,c) 1 mm (b,d) 2 mm

Des capteurs 1 mm et 2 mm sont soumis à plusieurs échelons d'humidité 50-90% RH en variant la température entre 15°C et 50°C. Les variations de la capacité des capteurs sont tracées dans les figures 4.27.a et b. Les variations de la réponse relative des capteurs en fonction de la température sont calculées et tracées dans les figures 4.27.c et d.

Les résultats montrent une augmentation de la réponse relative des deux capteurs avec l'augmentation de la température externe. La réponse relative des capteurs 1 mm et 2 mm varie avec la température selon les courbes de régression polynomiale (capteur 1 mm) et linéaire (capteur 2 mm) des équations 4.1. et 4.2, :

$$S_R(\%) = 0,0018 T^2 - 0.0371 T + 5,24 \quad (4.1)$$

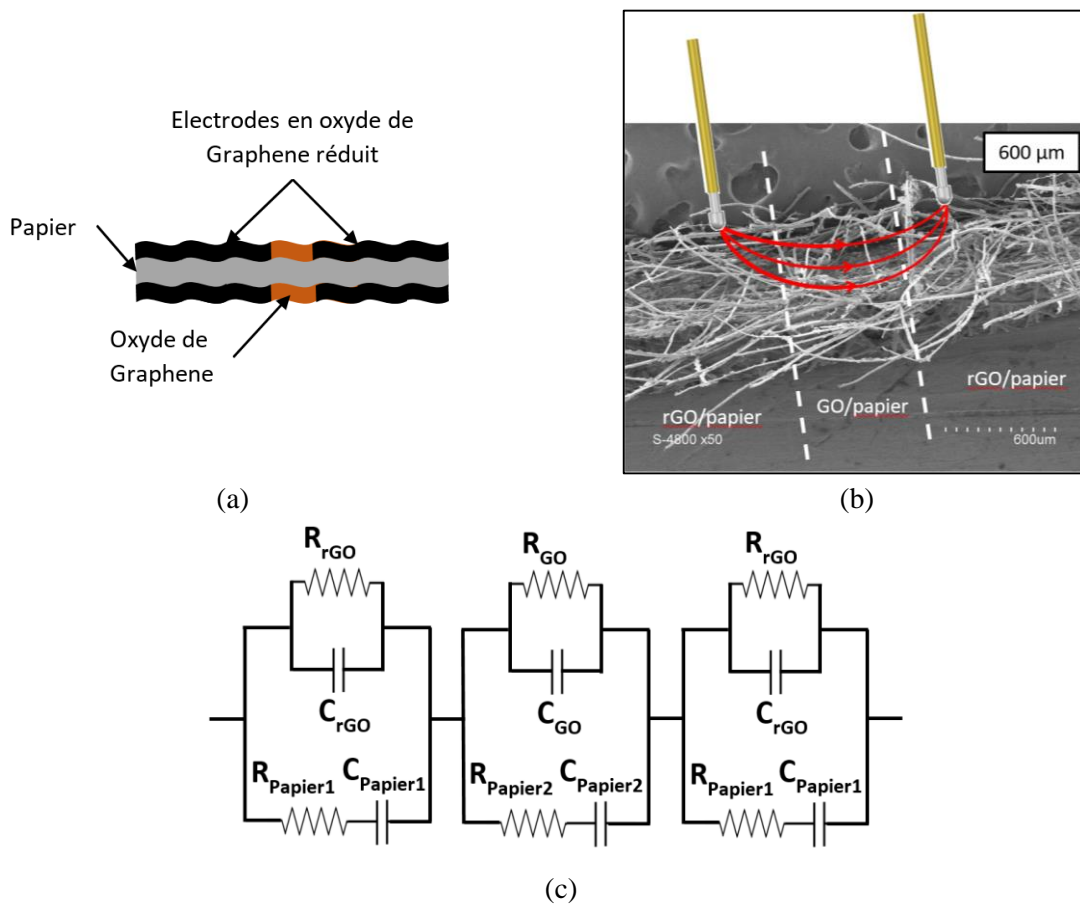
$$S_R(\%) = 0,355 T + 13,83 \quad (4.2)$$

Où  $T$  est la température en °C.

La réponse relative des capteurs GO/papier/électrodes en rGO augmente avec l'augmentation de la température extérieure. De plus, les capteurs 2 mm présentent un meilleur taux de recouvrement que les capteurs 1 mm quelque soit la température extérieure.

### 3.2.2. Modèle électrique

Dans cette partie, nous nous baserons sur la démarche et les résultats de la modélisation électrique des capteurs à base d'oxyde de graphène avec électrodes en aluminium (paragraphe 2.4).



**Figure 4.28.** (a) Schéma des capteurs avec électrodes en rGO (b) Représentation réelle de la tranche d'un capteur avec les électrodes (c) Circuit électrique équivalent des capteurs 100% à base de dérivées de graphène

La disposition des électrodes dans cette partie est peu différente de la partie précédente. Dans ce cas, les électrodes sont parallèles et constituées d'une double couche d'oxyde de graphène réduit avec une couche de papier entre les deux.

La couche sensible dans ce cas est une tranche de GO-papier-GO. Son circuit électrique équivalent n'est autre que le circuit parallèle de la figure 4.12.b, moins l'impédance de Warburg. Il est à noter que les valeurs de la résistance et de la capacité du papier dépendent de ses dimensions (5 mm x 10 mm pour les électrodes et 1 mm x 10 mm pour la couche sensible).

Afin de mieux comprendre le fonctionnement de nos capteurs, une représentation réelle de la tranche du capteur est représentée dans la figure 4.28.b. Cette représentation utilise une photo MEB de la tranche du capteur et une représentation réelle des électrodes dessinée sur AutoCad 3D. Il est à noter que les fibres étirées avec un dépôt non uniforme dans premier plan de la photo MEB proviennent du fait que le capteur a été déchiré en deux avant la prise de la photo, vu l'impossibilité de visualiser au MEB la tranche d'un papier découpé avec des ciseaux. Cette représentation justifie le modèle parallèle des ensembles GO/papier/GO et rGO/papier/rGO et le modèle série du capteur (figure 4.28.c). Enfin, le circuit équivalent des électrodes est intégré dans le modèle électrique final du capteur à cause de la sensibilité de ces dernières à l'humidité et de la synergie entre les électrodes et la couche sensible pour la détection de l'humidité.

### **3.3. Comparaison entre les performances des capteurs avec des électrodes en aluminium et des électrodes en oxyde de graphène réduit**

Dans le paragraphe précédent, nous avons investi les performances de détection d'humidité des capteurs à base d'oxyde de graphène avec des électrodes intégrées en oxyde de graphène réduit. La réduction locale de l'oxyde de graphène en électrodes a amélioré la répétabilité des capteurs GO/papier/Al en annulant la déviation de leur capacité après recouvrement tout en conservant la bonne flexibilité des dispositifs fabriqués. Cependant, cette nouvelle structure a réduit la sensibilité des capteurs 4 fois, de 5,65 fF/% RH à 1,3 fF/%RH et a augmenté leur sensibilité à la température. Une solution à ce problème est de fonctionnaliser l'oxyde de graphène par un autre matériau dans le but de compenser cette perte de performances.

## **4. Fonctionnalisation de l'oxyde de graphène par l'oxyde de zinc**

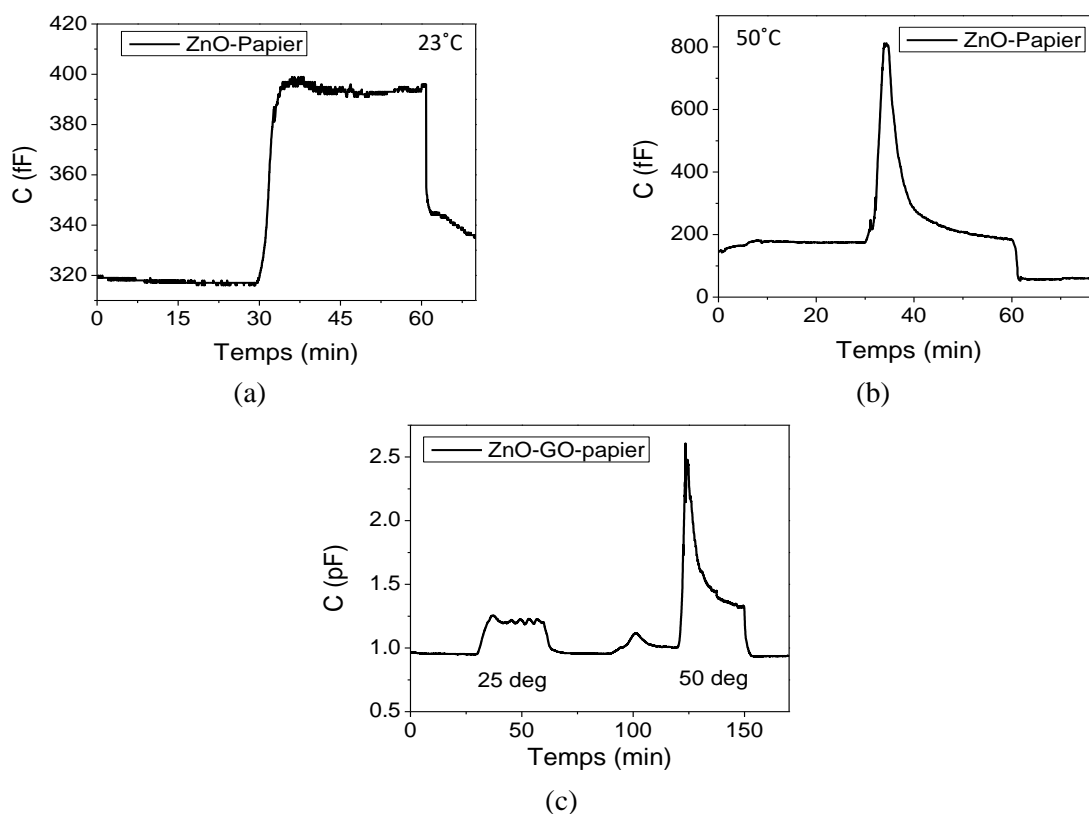
Cette partie sera consacrée à l'étude de l'effet de la fonctionnalisation de l'oxyde de graphène par de l'oxyde de zinc sur sa sensibilité à l'humidité. Nous allons, dans un premier temps, mettre en évidence l'amélioration des capacités de détection d'humidité de l'oxyde de graphène suite à sa fonctionnalisation par des nanoparticules d'oxyde de zinc. Les performances des capteurs avec électrodes en oxyde de graphène réduit fonctionnalisés par de l'oxyde de zinc seront investies dans un deuxième temps.



#### 4.1. Mise en évidence de l'effet de l'oxyde de zinc sur la sensibilité de l'oxyde de graphène

Ce paragraphe sera consacré pour l'étude de la sensibilité de différents capteurs à base d'oxyde de graphène et d'oxyde de zinc sur papier. Généralement, l'oxyde de graphène se comporte comme un semi-conducteur de type p, alors que l'oxyde de zinc est un semi-conducteur de type n. Théoriquement, l'utilisation d'un tel complexe (semi-conducteur type p/semi-conducteur type n) pour la détection de gaz n'est pas avantageuse puisqu'un semi-conducteur de type n interagit avec les molécules de gaz de façon inverse à celle un semi-conducteur de type p. Cependant, plusieurs études ont mis en évidence l'augmentation de la sensibilité à l'humidité de l'oxyde de graphène suite à sa fonctionnalisation par de l'oxyde de zinc [128, 270].

Afin de tester la validité de cette théorie en électronique flexible sur papier, deux capteurs ont été fabriqués. Le premier est un capteur à base d'oxyde de zinc auto-assemblé sur papier. Le second se base sur une double couche d'oxyde de graphène et d'oxyde de zinc auto-assemblées couche par couche. Il est à noter que les électrodes sont interdigitées en aluminium. Chacun de ces capteurs est exposé à deux échelons d'humidité 50%-90% RH à 23°C et à 50°C. Les variations de la capacité sont enregistrées et tracées sur la figure 4.29.



**Figure 4.29.** Réponse a 90% RH du (a) ZnO/papier a 23°C (b) ZnO/papier à 50°C (c) ZnO-GO/papier à 23°C et à 50°C

Le tableau 4.3 compare les réponses relatives des capteurs GO/papier, ZnO/papier et ZnO-GO/papier. À température ambiante, la sensibilité de l'oxyde de zinc sur papier est égale à celle de l'oxyde de graphène sur papier (25%). Comme prévu, la réponse des capteurs à base d'oxyde de graphène et d'oxyde de zinc est de 34% et est supérieure à celle de l'oxyde de graphène pur (figures 4.29.a et c).

À 50°C, la sensibilité de l'oxyde de zinc est 10 fois plus élevée que celle de l'oxyde de graphène. Cependant, les variations de la capacité montrent une instabilité au niveau des capteurs à base d'oxyde de zinc (figure 4.29.b). En effet, lors du passage de 50% RH à 90% RH à 50°C, la capacité augmente pour atteindre un maximum au bout de quelques secondes, pour diminuer d'une manière significative. Ce comportement peut être dû à la perturbation au niveau du nombre de groupements fonctionnels OH libres du papier et de l'oxyde de zinc suite à la rupture des liaisons hydrogène entre eux. Puisque l'oxyde de zinc se lie également à l'oxyde de graphène par liaisons hydrogène, les capteurs ZnO-GO-papier sont instables à haute température (figure 4.29.c).

**Tableau 4.3.** Réponse relative (%) des différents capteurs fabriqués à 23°C et à 50°C

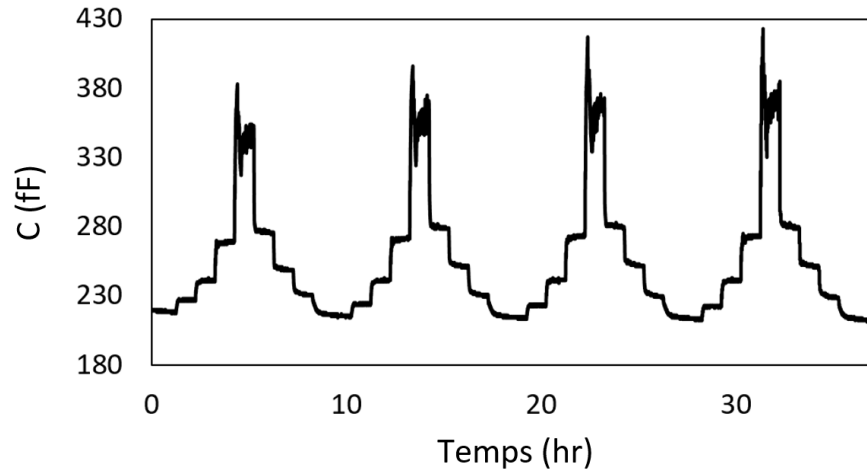
	<i>Température</i>	
	<i>23°C</i>	<i>50°C</i>
GO/papier	25,39	26,4
ZnO/papier	25,23	266%
ZnO-GO/papier	32	160 %

Les résultats expérimentaux montrent que l'oxyde de zinc améliore la réponse des capteurs à base d'oxyde de graphène malgré la nature différente des deux matériaux. Premièrement, l'oxyde de graphène assure le passage d'électrons entre les molécules d'oxyde de zinc. Deuxièmement, les deux matériaux détectent l'humidité en synergie. Les molécules d'eau sont adsorbées dans le complexe ZnO-GO par physisorption et chimisorption. D'abord, les molécules d'eau sont absorbées par chimisorption. Avec l'augmentation du taux d'humidité relative, une couche d'eau physisorbée se forme grâce à la formation de liaisons hydrogène. À haute humidité, la physisorption de l'eau produit des ions  $H_3O^+$ , qui se comportent comme porteurs de charge. Il y a alors formation d'hétérojonctions entre l'oxyde de zinc et l'oxyde de graphène qui se traduit par une diminution de la barrière de potentiel de son diagramme de bande [280, 281].

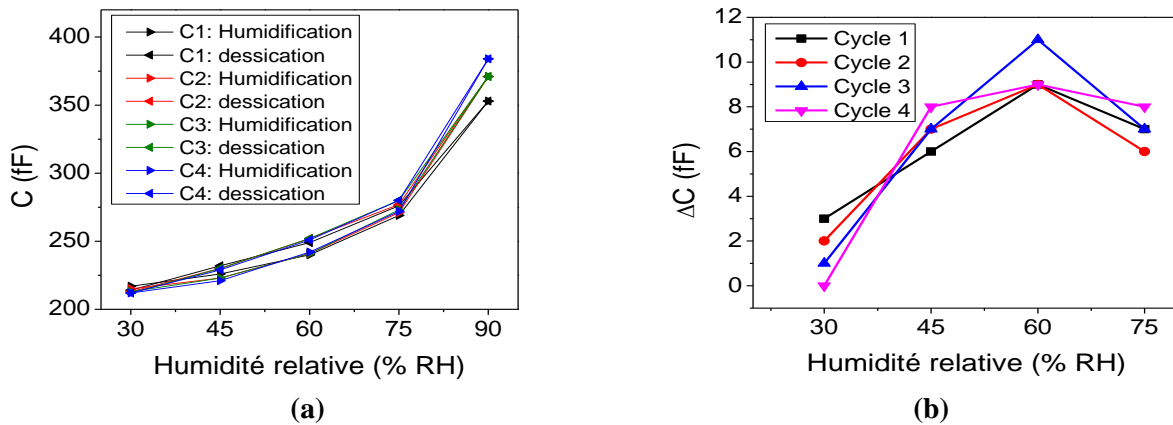
#### **4.2. Sensibilité à l'humidité des capteurs à base d'oxyde de graphène et d'oxyde de graphène réduit fonctionnalisés**

Ayant mis en évidence l'effet de l'oxyde de zinc sur la sensibilité de l'oxyde de graphène, un capteur à base d'oxyde de graphène avec des électrodes en oxyde de graphène réduit fonctionnalisé par de l'oxyde de zinc est fabriqué selon le procédé expliqué dans le chapitre 3 (paragraphe 4.2.).

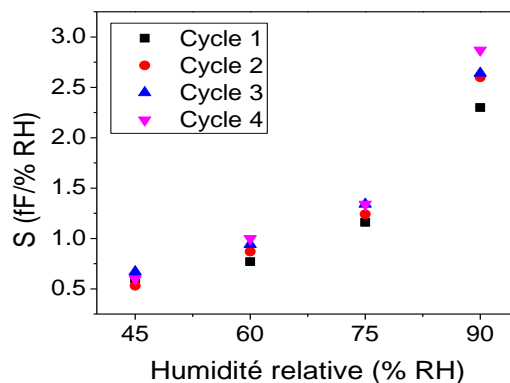
Ce capteur est soumis à l'escalier d'humidité de la figure 4.20.a quatre fois consécutivement. Les variations de la capacité du dispositif sont tracées sur la figure 4.30.



**Figure 4.30.** Réponse à l'humidité d'un capteur à base de GO-ZnO avec électrodes en rGO espacées de 2 mm



**Figure 4.31.** (a) Hystérésis du capteur fonctionnalisé pour quatre cycles d'exposition (b) Déviation de la capacité du capteur fonctionnalisé en fonction de l'humidité relative et du cycle d'exposition



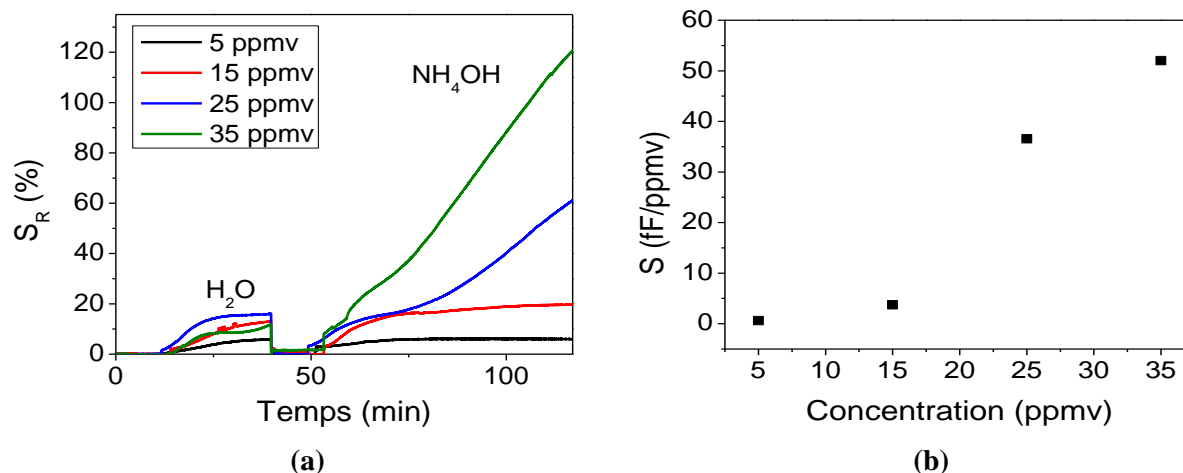
**Figure 4.32.** Sensibilité du capteur fonctionnalisé en fonction du nombre de cycles d'exposition

Le graphe indique une réponse relative de 62,4% à l'humidité. Cette réponse est deux fois plus élevée que celle des capteurs non fonctionnalisés. La sensibilité de ce capteur augmente de 0,3 fF/% RH (~10%) suite à chaque exposition à l'humidité pour atteindre 3 fF/% RH au bout du quatrième cycle (figure 4.32). Cette valeur vaut le double de celle des capteurs non fonctionnalisés. Ceci indique une mauvaise répétabilité des capteurs. De plus, ce capteur présente un hystérésis maximum est de 11 fF (figure 4.31). Cette valeur n'est pas constante et varie avec le nombre d'expositions à l'humidité.

À la fin de ce paragraphe, nous pouvons conclure que l'oxyde de zinc a doublé la sensibilité des capteurs à base d'oxyde de graphène avec électrodes en oxyde de graphène réduit. Cependant, leur sensibilité à l'humidité (3 fF/% RH) reste inférieure à celle des capteurs à base d'oxyde de graphène avec des électrodes en aluminium (5,65 fF/% RH). Malgré cela, la structure proposée (GO-ZnO/papier/rGO) reste avantageuse grâce à ses excellentes propriétés mécaniques (résistance au lavage), son faible coût de production, le nombre de face fonctionnelles, et sa compatibilité avec la production roll-to-roll. La dernière partie de ce chapitre sera alors consacrée à l'étude de la réponse des trois structures proposées (GO/papier/Al, GO/papier/rGO, GO-ZnO/papier/rGO) à l'ammoniac. Ce travail vise à mieux caractériser la sélectivité des capteurs fabriqués et à investir la possibilité de leur utilisation pour la fabrication de matrices de capteurs pour la détection simultanée d'humidité et d'ammoniac.

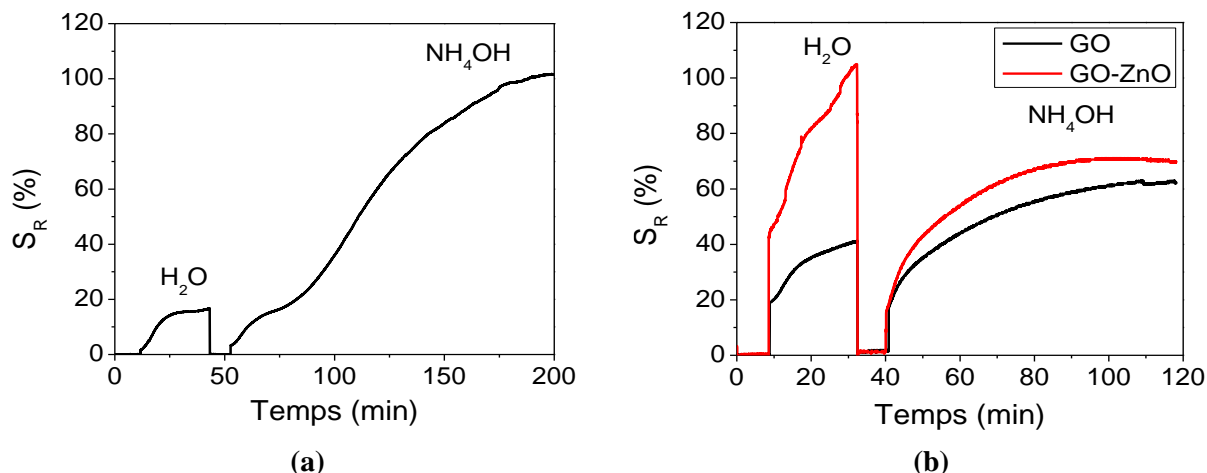
## **5. Application à la détection de l'ammoniac**

La dernière partie de cette thèse est consacrée à l'étude des performances sous ammoniac des trois structures proposées tout au long de cette thèse. Le premier type de capteur investi est un capteur à base d'oxyde de graphène (2 mg/ml – 10 min) auto-assemblé sur papier, avec des électrodes interdigitées en aluminium. Le capteur est placé dans l'enceinte présentée dans le chapitre 2. Un volume d'hydroxyde d'ammonium est injecté dans l'enceinte. Puisque l'hydroxyde d'ammonium (28%) contient 28% d'ammoniac et 72% d'eau, le capteur est préalablement testé pour un volume d'eau égal à 72% du volume d'hydroxyde d'ammonium injecté.



**Figure 4.33.** (a) Réponse relative à plusieurs concentrations d'ammoniac des capteurs GO-papier-électrodes Al (b) sensibilité en fonction de la concentration d'ammoniac en ppmv

Les concentrations d'ammoniac testées sont 5 ppmv, 15 ppmv, 25 ppmv et 35 ppmv. La réponse relative des capteurs à différents volumes d'eau et d'hydroxyde d'ammonium est tracée dans la figure 4.33.a. L'oxyde de graphène sur papier est sensible à l'ammoniac. La sensibilité à l'ammoniac est calculée en fonction de la concentration et présentée dans la figure 4.33.b. Cette sensibilité est beaucoup plus élevée que celle obtenue sous l'humidité. Elle vaut 35,56 fF/ppmv à 25 ppmv d'ammoniac.



**Figure 4.34.** Réponse relative à 25 ppmv d'ammoniac (a) d'un capteur GO/papier/électrodes en aluminium (b) de capteurs à base de GO/papier/électrodes en rGO non fonctionnalisés et fonctionnalisés par du ZnO

Pour terminer notre travail, nous avons comparé la réponse des capteurs à base d'oxyde de graphène avec des électrodes en aluminium à celle des capteurs avec électrodes en oxyde de graphène réduit (figure 4.34.a et b). Nous avons également investi l'effet de la fonctionnalisation des capteurs par de l'oxyde de zinc sur la réponse à l'ammoniac (figure 4.34.b). Les tests sont

réalisés avec des volumes d'eau et d'hydroxyde d'ammonium correspondant à 25 ppm d'ammoniac.

La réponse relative à l'eau des capteurs avec électrodes en oxyde de graphène réduit (41%) est deux fois supérieure à celle des capteurs avec électrodes en aluminium (17%). Cependant, la réduction locale d'électrodes en oxyde de graphène réduit a diminué la réponse de l'oxyde de graphène à l'hydroxyde d'ammonium de 102% à 62%. Du point de vue sensibilité, la sensibilité des capteurs GO/papier/rGO est quasiment nulle (0,3 fF/ppmv). Cette diminution de la sensibilité à l'ammoniac peut être expliquée comme suit : l'oxyde de graphène réduit est beaucoup plus sensible à l'ammoniac qu'à l'humidité. De plus, la capacité de l'oxyde de graphène réduit diminue sous ammoniac, et celle de l'oxyde de graphène augmente. Les variations de la capacité des électrodes compensent les variations de la capacité de la couche sensible.

Passons à l'effet de la fonctionnalisation de nos capteurs par de l'oxyde de zinc. La réponse relative des capteurs après fonctionnalisation est 2.5 fois plus élevée. Cependant, la réponse relative de nos capteurs fonctionnalisés à l'hydroxyde d'ammonium est inférieure à celle à l'humidité. En effet, l'oxyde de graphène et l'oxyde de zinc ne fonctionnent plus en synergie sous ammoniac. En d'autres mots, l'exposition du complexe GO-ZnO à l'ammoniac n'entraîne plus la formation d'hétérojonctions. Les variations de la conductivité de l'oxyde de zinc et de l'oxyde de graphène sous ammoniac sont de signes contraires. Nos capteurs fonctionnalisés ne sont alors pas sensibles à l'ammoniac. De plus, les molécules d'ammoniac occuperont les sites d'adsorption en surface de l'oxyde de graphène et de l'oxyde de zinc et empêcheront l'adsorption des molécules d'eau. Il en résulte une diminution de la sensibilité du capteur à l'humidité. Les réponses relatives à l'eau et à l'hydroxyde d'ammonium ainsi que la sensibilité à l'ammoniac des différentes structures présentées tout au long de cette thèse sont regroupées dans le tableau 4.4.

**Tableau 4.4.** Réponse relative et sensibilité des différentes structures fabriqués dans ce travail

		<i>Papier/GO/Al</i>	<i>Papier/GO/rGO</i>	<i>Papier/GO-ZnO/rGO</i>
Réponse relative (%)	H <sub>2</sub> O	17	41	105
	NH <sub>4</sub> OH	102	62	71
Sensibilité (fF/ppmv)	NH <sub>3</sub>	35,56	0,32	-2,52

En conclusion, le capteur à base d'oxyde de graphène sur papier avec électrodes en aluminium est idéal pour la détection de l'ammoniac. Le remplacement des électrodes en aluminium par des électrodes en oxyde de graphène réduit conserve la sensibilité à l'humidité, mais annule la sensibilité à l'ammoniac. Cette structure n'est alors pas adaptée à la détection d'ammoniac. Malgré cela, une propriété intéressante des capteurs GO/papier/rGO peut être extraite : leur sélectivité vis-à-vis l'humidité. La fonctionnalisation des capteurs GO/papier/rGO par de l'oxyde de zinc augmente leur sensibilité à l'humidité, tout en conservant leur sélectivité. Nous pouvons alors conclure que l'intégration de deux capteurs dans un papier poreux, le premier à base de GO/Al et

le second à base de GO-ZnO/rGO permet la surveillance simultanée du taux d'humidité et d'ammoniac, dont l'importance est soulignée dans le chapitre 1.

## 6. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié les performances de détection d'humidité des différentes structures proposées tout au long de ce travail. Une première étude a permis d'optimiser l'épaisseur de la couche sensible d'oxyde de graphène sur papier. Cette étude a pour but de maximiser la réponse de l'ensemble oxyde de graphène/papier en faisant varier les conditions expérimentales de fabrication : la concentration de la suspension d'oxyde de graphène et la durée de traitement du papier dans cette dernière. Les conditions de fabrication '2 mg/ml – 10 min' ont fournis les capteurs poreux les plus sensibles à l'humidité pour un intervalle fréquentiel [0,5 ; 200] kHz. Suite à cela, la fréquence de fonctionnement de nos capteurs est fixée à 40 kHz pour la possibilité du couplage de notre capteur avec une puce RFID.

Ayant optimisé l'épaisseur de la couche d'oxyde de graphène et fixé la fréquence de fonctionnement, les capacités de détection d'humidité des capteurs GO/papier avec électrodes interdigitées en aluminium sont investies. Les capteurs présentent une sensibilité de 5,65 fF/%RH et un hystérésis maximal de 2,85% à 60% RH. Ils présentent également une bonne répétabilité avec une stabilisation de leur sensibilité au bout de la deuxième exposition à l'humidité et une valeur constante de l'hystérésis maximal. Du point de vue flexibilité, les capteurs fabriqués sont extrêmement flexibles. Leur réponse devient indépendante de l'angle de courbure et du nombre de cycles de flexion suite au premier cycle de flexion. Le processus de fabrication proposé permet également la fabrication de capteurs stables à haute température et à haute humidité, reproductibles et indépendant des variations de la température externe.

La deuxième structure proposée dans ce travail consiste à remplacer les électrodes en aluminium sur l'ensemble GO/papier par des électrodes parallèles en oxyde de graphène réduit intégrées dans le papier. La flexibilité et la sensibilité à l'humidité des électrodes sont testées préalablement à leur intégration dans nos capteurs. Puisque l'oxyde de graphène réduit est reconnu pour ces propriétés de détection d'humidité, l'effet de l'intégration d'un tel type d'électrodes, et l'effet de l'espace entre elles, sont investis. Les capteurs avec un espace inter-électrodes de 1 mm sont légèrement plus sensibles que ceux avec un espace de 2 mm. Cependant, les capteurs à 2 mm sont plus répétables : leur réponse et leur hystérésis sont constants quelque soit le nombre de cycles d'exposition à l'humidité. Du point de vue technologique, l'intégration d'électrodes en oxyde de graphène réduit a annulé la déviation de la capacité de l'oxyde de graphène après recouvrement et donc augmente la répétabilité de la réponse des capteurs. Cependant, il a réduit 4 fois leur sensibilité à l'humidité.

La troisième structure proposée est obtenue par auto-assemblage couche par couche d'oxyde de graphène et d'oxyde de zinc dans le papier. La fonctionnalisation de l'oxyde de graphène a

augmenté sa sensibilité d'un facteur de 2,5. Il a permis de compenser la diminution de la sensibilité de l'oxyde de graphène entraînée par le remplacement des électrodes en aluminium par des électrodes en oxyde de graphène réduit. Cependant, l'oxyde de zinc a entraîné une instabilité de la réponse du capteur à haute température. Les capteurs fonctionnalisés sont alors idéals pour des applications à basses températures ( $<50^{\circ}\text{C}$ ).

Ayant caractérisé les structures proposées sous humidité, nous avons investi la possibilité d'utiliser nos capteurs pour la détection de gaz toxiques tel que l'ammoniac. Les capteurs à base d'oxyde de graphène/papier/électrodes en aluminium sont très sensibles à l'ammoniac. L'intégration d'électrodes en aluminium a doublé la sensibilité de l'ensemble GO/papier à l'humidité et a annulé sa sensibilité à l'ammoniac. Les électrodes en oxyde de graphène réduit ont alors amélioré la sélectivité de nos capteurs à l'humidité. La fonctionnalisation des capteurs par de l'oxyde de zinc a augmenté 2,5 fois la sensibilité du GO/papier/électrodes en rGO à l'humidité, tout en conservant la sélectivité des capteurs à l'humidité.

À la fin de cette thèse, nous avons réussi à intégrer trois types de capteurs d'humidité et de gaz capacitifs dans un papier poreux. Le premier est un capteur d'ammoniac à base d'oxyde de graphène avec des électrodes interdigitées en aluminium (35,56 fF/ppmv) avec une interférence avec l'humidité (5,65 fF/% RH). Le deuxième et le troisième sont des capteurs d'humidité sélectifs. Le deuxième est à base d'oxyde de graphène avec des électrodes intégrées en oxyde de graphène réduit par thermocompression. Il présente une sensibilité de 1,3 fF/% RH à l'humidité. Le troisième capteur n'est autre que le deuxième fonctionnalisé par de l'oxyde de zinc. Il présente une sensibilité de 3 fF/% RH à l'humidité. Une combinaison entre ces structures permet alors la fabrication d'une petite matrice de capteurs pour la détection simultanée de l'humidité et de l'ammoniac.





# Conclusion générale

La détection de polluants gazeux devient en enjeu majeur de santé publique. Le besoin croissant de systèmes de détection de gaz nécessite la fabrication de capteurs à faible coût, portables, fiables et flexibles, pouvant s'adapter à toutes les contraintes et couvrir toute sorte d'application allant de la surveillance de la qualité de l'air, aux textiles intelligents, aux emballages intelligents et aux pansements intelligents. Ce travail de thèse propose une approche innovante pour la fabrication de capteurs de gaz et d'humidité capacitifs poreux et flexibles en intégrant une couche sensible et des contacts électriques dans un papier poreux.

Dans son cheminement, ce travail de thèse, dans un premier temps, a porté sur l'intégration d'une couche sensible d'oxyde de graphène dans un papier poreux. L'étude menée a couvert tous les aspects techniques allant du choix du papier, au processus d'auto-assemblage des feuillets d'oxyde de graphène autour des fibres du substrat et à la caractérisation morphologique, structurale, mécanique et électrique des dispositifs fabriqués. Le papier poreux choisi est à base de viscose (cellulose régénérée). Initialement conçu pour les pansements intelligents, il présente un pouvoir absorbant exceptionnel, idéal pour des traitements humides simples et à bas coût. L'oxyde de graphène, en tant que matériau sensible, se présente comme un candidat idéal pour le développement de l'électronique sur papier grâce à sa capacité de se lier naturellement à la cellulose. Un défi à surmonter est la conservation de la porosité du papier suite à l'auto-assemblage de l'oxyde de graphène autour de ses fibres. Pour cela, une étude expérimentale a été entreprise dans le but d'optimiser l'épaisseur de la couche d'oxyde de graphène en fonction des conditions expérimentales de fabrication (concentration de la suspension d'oxyde de de graphène, durée de traitement). Globalement, les capteurs optimaux, avec électrodes interdigitées en aluminium, sont poreux et résistants au lavage. De plus, ils montrent un comportement satisfaisant en terme de détection d'humidité à 40 kHz, avec une sensibilité de 5,65 fF/% RH (38%) et un hystérésis maximal constant de 2.85% à 60% RH, indépendamment de la température ambiante. Les capteurs présentent également une bonne répétabilité, une bonne stabilité à haute température et à haute humidité et une bonne reproductibilité. Du point de vue flexibilité, cette technologie est extrêmement flexible et est indépendante de l'angle de courbure et du cycle de flexion suite à un premier cycle de flexion. Les capteurs fabriqués présentent des performances de détection intéressantes d'ammoniac, avec une sensibilité de 35,56 fF/ppmv, beaucoup plus élevée que la sensibilité à l'humidité (90% RH  $\approx$  14300 ppm).

Cette première phase étant validée, la deuxième partie du travail a porté sur le remplacement des électrodes en aluminium par une alternative organique et biodégradable, l'oxyde de graphène réduit. L'originalité de ce travail remonte à la nouvelle technique de réduction locale de l'oxyde de graphène intégré dans le papier, tout en conservant la morphologie du substrat. Selon la littérature, aucune technique de réduction locale de l'oxyde de graphène sans changement de

morphologie n'a été reportée. Un premier défi rencontré est la minimisation de la température de réduction à une valeur inférieure à la température maximale que peut supporter le papier. La thermocompression, normalement utilisée pour la fabrication de puces RFID, est particulièrement intéressante dans ce type d'application. En effet, cette technique permet la réduction thermique sous pression de l'oxyde de graphène. La pression constitue un facteur important dans ce procédé puisqu'elle possède un effet réducteur sur l'oxyde de graphène. Une optimisation de la température, du temps et de la force de réduction vise à transformer l'oxyde de graphène en graphène pour des valeurs minimales de ces trois variables expérimentales. Un second défi concerne l'épaisseur de la couche d'oxyde de graphène intégrée dans le papier. En effet, l'épaisseur de la couche optimale obtenue dans la première partie de cette thèse est insuffisante pour une bonne conductivité des électrodes. Il a fallu alors mettre en place un processus d'épaississement des électrodes. Cette étape supplémentaire de fabrication a permis non seulement la fabrication de plusieurs capteurs avec différents espaces inter-électrodes, mais aussi la caractérisation électrique sous gaz des capteurs fabriqués. Globalement, les capteurs avec électrodes en oxyde de graphène réduit espacées de 2 mm présentent une sensibilité de 1,3 fF/% RH, 4 fois inférieure à celle des capteurs avec électrodes en aluminium. Cependant, ces capteurs sont moins chers, double-face, entièrement biodégradables et lavables. De plus ils annulent la déviation de la capacité des capteurs après recouvrement, tout en conservant l'excellente flexibilité et répétabilité obtenue avec les capteurs à base d'oxyde de graphène avec des électrodes interdigitées en aluminium. Une caractéristique importante de cette structure est sa sélectivité, en effet, les électrodes en oxyde de graphène réduit annulent toute réponse de l'ensemble oxyde de graphène/papier à l'ammoniac.

À la fin de ces deux parties, nous avons réussi à fabriquer deux types de capteurs : les premiers sont à base d'oxyde de graphène avec des électrodes en aluminium extrêmement sensibles à l'ammoniac, avec une interférence avec l'humidité, les seconds sont entièrement à base de dérivées de graphène (GO et rGO), sensibles et sélectifs vis-à-vis l'humidité. Un verrou du deuxième type de capteurs est sa faible sensibilité. Pour cela, la troisième partie de cette thèse vise la fonctionnalisation de l'oxyde de graphène par un oxyde métallique, l'oxyde de zinc. Un procédé d'auto-assemblage couche par couche a permis la fixation de nanoparticules d'oxyde de zinc sur la couche d'oxyde de graphène. Le complexe papier/GO-ZnO doit sa résistance au lavage aux liaisons hydrogène qui se forment entre l'oxyde de zinc et l'oxyde de graphène. Les tests sous humidité et sous ammoniac ont montré une augmentation d'un facteur de 2.5 de la sensibilité des capteurs avec des électrodes en rGO (de 1,3 fF/% RH à 3 fF/% RH) sans aucun effet sur la réponse nulle du capteur à l'ammoniac. La fonctionnalisation de l'oxyde de graphène réduit a permis alors de compenser la diminution de la sensibilité de l'oxyde de graphène sur papier suite au remplacement des électrodes en aluminium par des électrodes intégrées en oxyde de graphène réduit, tout en conservant leur sélectivité vis-à-vis l'humidité.

En conclusion, cette thèse a permis la fabrication d'une nouvelle génération de capteurs capacitifs poreux, flexibles, double-face, non toxiques et lavables, destinées aux pansements intelligents, aux textiles intelligents et à la surveillance de la qualité d'un flux d'air. Selon le gaz cible, le choix de

la structure du capteur permet d'aboutir soit à des capteurs d'ammoniac avec l'humidité comme gaz interférent (papier/GO/Al), soit à des capteurs d'humidité sélectifs (papier/GO/rGO et papier/GO-ZnO/rGO). Malgré leur sensibilité inférieure à celle des capteurs présents dans la littérature, nos capteurs sont double-face, biodégradables et extrêmement flexibles, ce qui n'a pas encore été réalisé.

Néanmoins, l'ensemble des résultats obtenus dans le cadre de ce travail de thèse permet de poser les bases d'une étude ultérieure visant l'intégration de notre technologie dans des dispositifs de communication sans fil de type RFID pour par exemple les pansements intelligents. En effet, le taux d'émission d'ammoniac permet de différencier entre différentes bactéries présentes dans les cicatrices. Il permet également détecter la présence de la bactérie 'Pseudomonas aeruginosa', présente lors de l'infection d'une blessure [282]. De plus, la détection d'humidité permet l'évaluation du taux de guérison d'une cicatrice. La fabrication de tags RFID utilisant la technologie proposée dans ce travail est alors avantageuse. Elle permet de fabriquer des pansements intelligents non toxiques, permettant une surveillance continue de l'état d'une cicatrice sans avoir à changer de pansement.

Par conséquent, les perspectives d'études faisant suite à ce travail pourront s'orienter suivant deux axes : Le premier se résume par :

- Le premier axe se résume par l'intégration d'une antenne en oxyde de graphène réduit par thermocompression. Ceci est achevable par modification la géométrie des thermodes.
- Le second axe à appréhender se résume par la fonctionnalisation de l'oxyde de graphène par un autre matériau non toxique, d'origine biologique, dans le but d'augmenter la sensibilité et la sélectivité du capteur vis-à-vis l'ammoniac, et même donner au pansement un caractère antibactérien.



# Liste des publications

## Journaux scientifiques

- R. Alrammouz, J. Podlecki, P. Abboud, B. Sorli, R. Habchi, 'A review on flexible gas sensors : from materials to devices', Sensors And Actuators A : Physical, 209-231, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.sna.2018.10.036>.
- R. Alrammouz, J. Podlecki, A. Vena, R. Garcia, P. Abboud, R. Habchi, B. Sorli, 'Highly porous and flexible capacitive humidity sensor based on self-assembled graphene oxide sheets on a paper substrate', Sensors and Actuators B: Chemical, 126892, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.126892>.

## Conférences nationales et internationales

- R.Alrammouz, J.Podlecki, B.Sorli, P.Abboud, R.Habchi : 'Graphene oxide based ammonia gas sensor on fiber substrate', IdTechEx show, 10-11 Mai 2017.
- R.Alrammouz, J.Podlecki, B.Sorli, P.Abboud, R.Habchi : 'Capteur d'ammoniac à base d'oxyde de graphène sur papier poreux', Journées Nationales du Réseau Doctoral en Microélectronique, 6-8 Novembre 2017.



# Bibliographie

- [1] H. Qiu, I. T. S. Yu, X. Wang, L. Tian, L. A. Tse, and T. W. Wong, "Season and humidity dependence of the effects of air pollution on COPD hospitalizations in Hong Kong," *Atmospheric Environment*, vol. 76, pp. 74-80, 2013/09/01/ 2013.
- [2] WHO, *Ambient air pollution : A global assessment of exposure and burden of disease*. Switzerland: World Health Organization, 2016.
- [3] G. Chanson and D. Pugh, "Environmental gas sensors 2017-2027 : Technologies, manufacturers, forecasts," 2017.
- [4] A. Arena, N. Donato, and G. Saitta, "Capacitive humidity sensors based on MWCNTs/polyelectrolyte interfaces deposited on flexible substrates," *Microelectronics Journal*, vol. 40, no. 6, pp. 887-890, 2009.
- [5] A. Oprea, J. Courbat, N. Bârsan, D. Briand, N. F. de Rooij, and U. Weimar, "Temperature, humidity and gas sensors integrated on plastic foil for low power applications," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 140, no. 1, pp. 227-232, 2009.
- [6] A. S. G. Reddy *et al.*, "Printed Capacitive Based Humidity Sensors on Flexible Substrates," *Sensor Letters*, vol. 9, no. 2, pp. 869-871, 2011.
- [7] A. S. G. Reddy, B. B. Narakathu, M. Z. Atashbar, M. Rebros, E. Rebrosova, and M. K. Joyce, "Fully Printed Flexible Humidity Sensor," *Procedia Engineering*, vol. 25, pp. 120-123, 2011.
- [8] E. Zampetti *et al.*, "Design and optimization of an ultra thin flexible capacitive humidity sensor," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 143, no. 1, pp. 302-307, 2009.
- [9] G. Mattana *et al.*, "Woven temperature and humidity sensors on flexible plastic substrates for e-textile applications," *IEEE Sensors Journal*, vol. 13, no. 10, pp. 3901-3909, 2013.
- [10] J. Pelegri-Sebastia, E. Garcia-Breijo, J. Ibanez, T. Sogorb, N. Laguarda-Miro, and J. Garrigues, "Low-Cost Capacitive Humidity Sensor for Application Within Flexible RFID Labels Based on Microcontroller Systems," *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, vol. 61, no. 2, pp. 545-553, 2012.
- [11] P.M. Harrey, B. J. Ramsey, P. S. A. Evans, and D. J. Harrison, "Capacitive-type humidity sensors fabricated using the offset lithographic printing process," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 87, no. 2, pp. 226-232, 2002.
- [12] T. Yang, Y. Z. Yu, L. S. Zhu, X. Wu, X. H. Wang, and J. Zhang, "Fabrication of silver interdigitated electrodes on polyimide films via surface modification and ion-exchange technique and its flexible humidity sensor application," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 208, pp. 327-333, 2015/03/01/ 2015.
- [13] U. Altenberend *et al.*, "Towards fully printed capacitive gas sensors on flexible PET substrates based on Ag interdigitated transducers with increased stability," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 187, pp. 280-287, 2013/10/01/ 2013.
- [14] C. Vaghela, M. Kulkarni, S. Haram, M. Karve, and R. Aiyer, "Biopolymer-Polyaniline Composite for a Wide Range Ammonia Gas Sensor," *IEEE Sensors Journal*, vol. 16, no. 11, pp. 4318-4325, 2016.
- [15] F. Bibi, C. Guillaume, B. Sorli, and N. Gontard, "Plant polymer as sensing material: Exploring environmental sensitivity of dielectric properties using interdigital capacitors at ultra high frequency," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 230, pp. 212-222, 2016.



- [16] F. Bibi, C. Guillaume, N. Gontard, and B. Sorli, "Wheat gluten, a bio-polymer to monitor carbon dioxide in food packaging: Electric and dielectric characterization," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 250, pp. 76-84, 2017.
- [17] N. Gontard, R. Thibault, B. Cuq, and S. Guilbert, "Influence of Relative Humidity and Film Composition on Oxygen and Carbon Dioxide Permeabilities of Edible Films," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 44, no. 4, pp. 1064-1069, 1996/01/01 1996.
- [18] M. Balde, A. Vena, and B. Sorli, "Fabrication of porous anodic aluminium oxide layers on paper for humidity sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 220, pp. 829-839, 2015.
- [19] T. Islam, M. R. Mahboob, and S. A. Khan, "A Simple MOX Vapor Sensor on Polyimide Substrate for Measuring Humidity in ppm Level," *IEEE Sensors Journal*, vol. 15, no. 5, pp. 3004-3013, 2015.
- [20] D. Zhang, X. Zong, Z. Wu, and Y. Zhang, "Hierarchical Self-Assembled SnS<sub>2</sub> Nanoflower/Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> Hollow Sphere Nanohybrid for Humidity-Sensing Applications," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 10, no. 38, pp. 32631-32639, 2018/09/26 2018.
- [21] J.-W. Han, B. Kim, J. Li, and M. Meyyappan, "Carbon Nanotube Based Humidity Sensor on Cellulose Paper," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 41, pp. 22094-22097, 2012.
- [22] D. Zhang, X. Zong, and Z. Wu, "Fabrication of tin disulfide/graphene oxide nanoflower on flexible substrate for ultrasensitive humidity sensing with ultralow hysteresis and good reversibility," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 287, pp. 398-407, 2019/05/15/ 2019.
- [23] D. Zhang, Y. Sun, P. Li, and Y. Zhang, "Facile Fabrication of MoS<sub>2</sub>-Modified SnO<sub>2</sub> Hybrid Nanocomposite for Ultrasensitive Humidity Sensing," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 8, no. 22, pp. 14142-14149, 2016/06/08 2016.
- [24] B. Wu, X. Zhang, B. Huang, Y. Zhao, C. Cheng, and H. Chen, "High-Performance wireless ammonia gas sensors based on reduced graphene oxide and nano-silver ink hybrid material loaded on a patch antenna," *Sensors*, vol. 17, no. 9, p. 2070, 2017.
- [25] D. Zhang, J. Tong, and B. Xia, "Humidity-sensing properties of chemically reduced grapheneoxide/polymer nanocomposite film sensor based on layer-by-layer nano self-assembly," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 197, pp. 66-72, 2014.
- [26] H. Y. Jeong *et al.*, "Flexible room-temperature NO<sub>2</sub> gas sensors based on carbon nanotubes/reduced graphene hybrid films," *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 21, p. 213105, 2010.
- [27] L. Huang *et al.*, "Fully printed, rapid-response sensors based on chemically modified graphene for detecting NO<sub>2</sub> at room temperature," *ACS Applied Materials and interfaces*, vol. 6, no. 10, p. 7426-7433, 2014.
- [28] P.-G. Su and H.-C. Shieh, "Flexible NO<sub>2</sub> sensors fabricated by layer-by-layer covalent anchoring and in situ reduction of graphene oxide," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 190, pp. 865-872, 2014.
- [29] S. M. Shumao Cui, Zhenhai Wen, Jingbo Chang, Yang Zhang, Junhong Chen, "Controllable synthesis of silver nanoparticle-decorated reduced graphene oxide hybrids for ammonia detection," *Analyst*, vol. 138, pp. 2877-2882, 2013.
- [30] V. Dua *et al.*, "All-Organic vapor sensor using inkjet-printed reduced graphene oxide," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, no. 12, pp. 2154-2157, 2010.

- [31] N. H. Xiaolu Huang, Liling Zhang, Liangming Wei, Hao Wei, Yafei Zhang, "The NH<sub>3</sub> sensing properties of gas sensors based on aniline reduced graphene oxide," *Synthetic Metals*, vol. 185-186, pp. 25– 30, 2013
- [32] J. Courbat, Y. B. Kim, D. Briand, and N. F. d. Rooij, "Inkjet printing on paper for the realization of humidity and temperature sensors," in *16th International Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference*, 2011, pp. 1356-1359.
- [33] A. Kafy, A. Akther, M. I. R. Shishir, H. C. Kim, Y. Yun, and J. Kim, "Cellulose nanocrystal/graphene oxide composite film as humidity sensor," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 247, pp. 221-226, 2016.
- [34] *Air quality standards*, 2018.
- [35] A. Prüss-Üstün and C. Corvalán, *Preventing disease through healthy environment : Towards an estimate of the environmental burden of disease*. Switzerland: World Health Organization, 2006.
- [36] WHO, *Air quality guidelines. Global update 2005. Particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide*. Denmark: World Health Organization, 2006, p. 496.
- [37] (2015). *Ammonia : Toxicological overview*.
- [38] U. S. E. P. Agency. *Health Effects of Ozone in the General Population*. Available: <https://www.epa.gov/ozone-pollution-and-your-patients-health/health-effects-ozone-general-population>
- [39] W. H. Organization, "Sulfur dioxide," in *Air quality guidelines*, W. r. o. i. Europe, Ed. Second ed. Copenhagen, Denmark: World Health Organization, 2000.
- [40] W. H. Organization, "Nitrogen dioxide," in *Air quality guidelines*, W. R. o. f. Europe, Ed. Second ed. Copenhagen, Denmark: World Health Organization, 2000.
- [41] U. S. A. f. E. Protection. *Health and Environmental Effects of Particulate Matter (PM)*. Available: <https://www.epa.gov/pm-pollution/health-and-environmental-effects-particulate-matter-pm>
- [42] J. W. C. T. Force, "Health effects of particulate matter," World Health Organization: Regional office of Europe, Copenhagen, Denmark 2013.
- [43] W. H. Organization, "Carbon monoxide," in *Air quality guidelines*, W. R. o. f. Europe, Ed. Second ed. Copenhagen, Denmark: World Health Organization, 2000.
- [44] U. S. E. P. Agency. *Acute health effects of carbon dioxide*. Available: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/co2appendixb.pdf>
- [45] U. S. E. P. Agency. *Volatile Organic Compounds' Impact on Indoor Air Quality*. Available: <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/volatile-organic-compounds-impact-indoor-air-quality>
- [46] M. Zhao, S. Wang, J. Tan, Y. Hua, D. Wu, and J. Hao, "Variation of urban atmospheric ammonia pollution and its relation with PM<sub>2.5</sub> chemical property in winter of Beijing, China," *Aerosol Air Qual. Res*, vol. 16, pp. 1378-1389, 2016.
- [47] S. Wang *et al.*, "Atmospheric ammonia and its impacts on regional air quality over the megacity of Shanghai, China," *Scientific Reports*, Article vol. 5, p. 15842, 10/30/online 2015.
- [48] F. Liu, Q.W. Tan, X. Jiang, W.J. Jiang, and D. L. Song, "Effect of Relative Humidity on Particulate Matter Concentration and Visibility During Winter in Chengdu," *Huan jing ke xue = Huanjing kexue*, vol. 39, no. 4, pp. 1466-1472, 2018.

- [49] R. Cichowicz, G. Wielgosiński, and W. Fetter, "Dispersion of atmospheric air pollution in summer and winter season," *Environmental monitoring and assessment*, vol. 189, no. 12, p. 605, 2017.
- [50] G. Hernandez, T.-A. Berry, S. Wallis, and D. Poyner, "Temperature and humidity effects on particulate matter concentrations in a sub-tropical climate during winter," 2017.
- [51] A. V. Arundel, E. M. Sterling, J. H. Biggin, and T. D. Sterling, "Indirect health effects of relative humidity in indoor environments," *Environmental health perspectives*, vol. 65, pp. 351-361, 1986.
- [52] F.X. Wei *et al.*, "Ammonia concentration and relative humidity in poultry houses affect the immune response of broilers," *Genet Mol Res*, vol. 14, no. 2, pp. 3160-9, 2015.
- [53] W. D. Weaver Jr and R. Meijerhof, "The effect of different levels of relative humidity and air movement on litter conditions, ammonia levels, growth, and carcass quality for broiler chickens," *Poultry science*, vol. 70, no. 4, pp. 746-755, 1991.
- [54] O. f. E. C.-o. a. Development, "The economic consequences of outdoor air pollution," Paris2016.
- [55] T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi, and M. Nagatani, "A new detector for gaseous components using semiconductive thin films," *Analytical Chemistry*, vol. 34, no. 11, pp. 1502-1503, 1962.
- [56] P. J. Shaver, "Activated tungsten oxide gas detectors," *Applied Physics Letters*, vol. 11, no. 8, pp. 255-257, 1967.
- [57] N. Taguchi, "Gas-detecting device," ed: Google Patents, 1971.
- [58] D. Briand, F. Molina-Lopez, A. V. Quintero, C. Ataman, J. Courbat, and N. F. d. Rooij, "Why Going Towards Plastic and Flexible Sensors?," *Procedia engineering*, vol. 25, pp. 8-15, 2011.
- [59] S. Alberto and W. S. Wong, *Flexible Electronics: Materials and Applications* (Electronic Materials: Science & Technology). New York: Springer, 2009.
- [60] D. Briand, A. Oprea, J. Courbat, and N. Bârsan, "Making environmental sensors on plastic foil," *Materials Today*, vol. 14, no. 9, pp. 416-423, 2011.
- [61] V. Zardetto, T. M. Brown, A. Reale, and A. D. Carlo, "Substrates for flexible electronics: A practical investigation on the electrical, film flexibility, optical, temperature, and solvent resistance properties," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 49, no. 9, pp. 638-648, 2011.
- [62] 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, 2010.
- [63] J. F. Chang, H. H. Kuo, I. C. Leu, and M. H. Hon, "The effects of thickness and operation temperature on ZnO:Al thin film CO gas sensor," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 84, no. 2-3, pp. 258-264, 2002.
- [64] Q. Lipeng *et al.*, "The template-free synthesis of square-shaped SnO<sub>2</sub> nanowires: the temperature effect and acetone gas sensors," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 18, p. 185705, 2008.
- [65] 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, pp. 37-42, 2004.
- [66] G. Mattana *et al.*, "Woven temperature and humidity sensors on flexible plastic substrates for E-Textile applications," *IEEE sensors journal*, vol. 13, no. 10, pp. 3901-3909, 2013.
- [67] J.-W. Han, B. Kim, J. Li, and M. Meyyappan, "A carbon nanotube based ammonia sensor on cotton textile," *Applied Physics Letters*, vol. 102, p. 193104, 2013.

- [68] Y. J. Yun, W. G. Hong, N.-J. Choi, B. H. Kim, and H.-L. Y. Jun, "Ultrasensitive and highly selective graphene-based single yarn for use in wearable gas sensor," *Scientific reports*, vol. 5, p. 10904, 2015.
- [69] J. Devkota, P. R. Ohodnicki, and D. W. Greve, "SAW Sensors for Chemical Vapors and Gases," *Sensors (Basel, Switzerland)*, vol. 17, no. 4, p. 801, 2017.
- [70] C. Caliendo *et al.*, "Advances in SAW-based gas sensors," *Smart Materials and Structures*, vol. 6, pp. 689-699, 1997.
- [71] A. E. Hoyt, A. J. Ricco, J. W. Bartholomew, and G. C. Osbourn, "SAW sensors for the room-temperature measurement of CO<sub>2</sub> and relative humidity," *Analytical Chemistry*, vol. 70, no. 10, pp. 2137-2145, 1998.
- [72] A. J. Ricco, R. M. Crooks, and G. C. Osbourn, "Surface acoustic wave chemical sensor arrays: new chemically sensitive interfaces combined with novel cluster analysis to detect volatile organic compounds and mixtures," *Accounts of Chemical Research*, vol. 31, no. 5, pp. 289-296, 1998.
- [73] R. Zhou, A. Hierlemann, U. Weimar, D. Schmeizer, and W. Gopel, "Mass Sensitive Detection Of CO/sub 2/ By Aminogroup-functionalized Polymers," in *Proceedings of the International Solid-State Sensors and Actuators Conference - TRANSDUCERS '95*, 1995, vol. 1, pp. 886-889.
- [74] A. J. Ricco, S. J. Martin, and T. E. Zipperian, "Surface acoustic wave gas sensor based on film conductivity changes," *Sensors and Actuators*, vol. 8, no. 4, pp. 319-333, 1985/12/01/ 1985.
- [75] A. Z. Sadek, W. Wlodarski, K. Shin, R. B. Kaner, and K. Kalantar-zadeh, "A layered surface acoustic wave gas sensor based on a polyaniline/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>nanofibre composite," *Nanotechnology*, vol. 17, no. 17, pp. 4488-4492, 2006/08/21 2006.
- [76] A. Z. Sadek *et al.*, "A ZnO nanorod based layered ZnO/64° YX LiNbO<sub>3</sub> SAW hydrogen gas sensor," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 24, pp. 8705-8708, 2007/10/15/ 2007.
- [77] X. L. He *et al.*, "High sensitivity humidity sensors using flexible surface acoustic wave devices made on nanocrystalline ZnO/polyimide substrates," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 1, no. 39, pp. 6210-6215, 2013.
- [78] P. I. Reyes *et al.*, "ZnO Surface Acoustic Wave Sensors Built on Zein-Coated Flexible Food Packages," *Sensor Letters*, vol. 11, no. 3, pp. 539-544, // 2013.
- [79] J. Courbat, D. Briand, J. Wöllenstein, and N. F. d. Rooij, "Polymeric foil optical waveguide with inkjet printed gas sensitive film for colorimetric sensing," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 160, no. 1, pp. 910-915, 2011/12/15/ 2011.
- [80] Y. Gu and J. Huang, "Colorimetric detection of gaseous ammonia by polyaniline nanocoating of natural cellulose substances," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 433, pp. 166-172, 2013/09/20/ 2013.
- [81] A. Martínez-Olmos, J. Fernández-Salmerón, N. Lopez-Ruiz, A. Rivadeneyra Torres, L. F. Capitan-Vallvey, and A. J. Palma, "Screen Printed Flexible Radiofrequency Identification Tag for Oxygen Monitoring," *Analytical Chemistry*, vol. 85, no. 22, pp. 11098-11105, 2013/11/19 2013.
- [82] Y. Chen, Y. Zilberman, P. Mostafalu, and S. R. Sonkusal, "Paper based platform for colorimetric sensing of dissolved NH<sub>3</sub> and CO<sub>2</sub>," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 67, pp. 477-484, 2015/05/15/ 2015.

- [83] J. Lee, S. Seo, and J. Kim, "Colorimetric Detection of Warfare Gases by Polydiacetylenes Toward Equipment-Free Detection," *Advanced Functional Materials*, vol. 22, no. 8, pp. 1632-1638, 2012.
- [84] G.-S. Ryu, K. H. Park, W.-T. Park, Y.-H. Kim, and Y.-Y. Noh, "High-performance diketopyrrolopyrrole-based organic field-effect transistors for flexible gas sensors," *Organic Electronics*, vol. 23, pp. 76-81, 2015/08/01/ 2015.
- [85] X. Yu *et al.*, "Flexible spray-coated TIPS-pentacene organic thin-film transistors as ammonia gas sensors," *Journal of Materials Chemistry C*, 10.1039/C3TC31412J vol. 1, no. 40, pp. 6532-6535, 2013.
- [86] K. Besar *et al.*, "Printable ammonia sensor based on organic field effect transistor," *Organic Electronics*, vol. 15, no. 11, pp. 3221-3230, 2014/11/01/ 2014.
- [87] B. Nketia-Yawson *et al.*, "Highly Sensitive Flexible NH<sub>3</sub> Sensors Based on Printed Organic Transistors with Fluorinated Conjugated Polymers," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, no. 8, pp. 7322-7330, 2017/03/01 2017.
- [88] Q. He *et al.*, "Fabrication of Flexible MoS<sub>2</sub> Thin-Film Transistor Arrays for Practical Gas-Sensing Applications," *Small*, vol. 8, no. 19, pp. 2994-2999, 2012.
- [89] R. Alrammouz, J. Podlecki, P. Abboud, B. Sorli, and R. Habchi, "A review on flexible gas sensors: From materials to devices," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 284, pp. 209-231, 2018/12/01/ 2018.
- [90] C.-S. Woo *et al.*, "Fabrication of flexible and transparent single-walled carbon nanotube gas sensors by vacuum filtration and poly(dimethyl siloxane) mold transfer," *Microelectronic engineering*, vol. 84, no. 5-8, pp. 1610-1613, 2007.
- [91] A. Abdellah *et al.*, "Flexible carbon nanotube based gas sensors fabricated by large-scale spray deposition," *IEEE sensors journal*, vol. 13, no. 10, pp. 4014-4021, 2013.
- [92] C. Hua *et al.*, "A flexible gas sensor based on single-walled carbon nanotube-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite film," *Applied Surface Science*, vol. 405, pp. 405-411, 2017.
- [93] J.-C. Chiou and C.-C. Wu, "A wearable and wireless gas-sensing system using flexible polymer/multi-walled carbon nanotube composite films," *Polymers*, vol. 9, no. 9, p. 457, 2017.
- [94] C. Wongchoosuk, P. Jangtawee, S. Lokavee, S. Udomrat, P. Sudkeaw, and T. Kerdcharoen, "Novel Flexible NH<sub>3</sub> Gas Sensor Prepared By Ink-Jet Printing Technique," *Advanced Materials Research*, vol. 506, pp. 39-42, 2012.
- [95] K. Crowley *et al.*, "Fabrication of an ammonia gas sensor using inkjet-printed polyaniline nanoparticles," *Talanta*, vol. 77, no. 2, pp. 710-717, 2008.
- [96] D. K. Bandgar, S. T. Navale, M. Naushad, R. S. Mane, F. J. Stadler, and V. B. Patil, "Ultra-sensitive polyaniline-iron oxide nanocomposite room temperature flexible ammonia sensor," *RSC Advances*, vol. 5, no. 84, pp. 68964-68971, 2015.
- [97] L. Kumar, I. Rawal, A. Kaur, and S. Annapoorni, "Flexible room temperature ammonia sensor based on polyaniline," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 240, pp. 408-416, 2017.
- [98] 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, 2017.
- [99] P. Lorwongtragool, E. Sowade, N. Watthanawisuth, R. R. Baumann, and T. Kerdcharoen, "A novel wearable electronic nose for healthcare based on flexible printed chemical sensor array," *Sensors*, vol. 14, no. 10, pp. 19700-19712, 2014.

- [100] P. Wan *et al.*, "Flexible transparent films based on nanocomposite networks of polyaniline and carbon nanotubes for high-performance gas sensing," *Small*, vol. 11, no. 40, pp. 5409–5415, 2015.
- [101] P.-G. Su, C.-T. Lee, and C.-Y. Chou, "Flexible NH<sub>3</sub> sensors fabricated by in situ self-assembly of polypyrrole," *Talanta*, vol. 80, no. 2, pp. 763–769, 2009.
- [102] Y. Seekaew, S. Lokavee, D. Phokharatkul, A. Wisitsoraat, T. Kerdcharoen, and C. Wongchoosuk, "Low-cost and flexible printed graphene–PEDOT:PSS gas sensor for ammonia detection," *Organic Electronics*, vol. 15, no. 11, pp. 2971–2981, 2014.
- [103] Y. Guo *et al.*, "Hierarchical graphene–polyaniline nanocomposite films for high-performance flexible electronic gas sensors," *Nanoscale*, vol. 8, no. 23, pp. 12073–12080, 2016.
- [104] X.-S. Jia *et al.*, "Flexible polyaniline/poly(methyl methacrylate) composite fibers via electrospinning and in situ polymerization for ammonia gas sensing and strain sensing," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2016, p. 9102828, 2016.
- [105] F. Rigoni, G. Drera, S. Pagliara, A. Goldoni, and L. Sangaletti, "High sensitivity, moisture selective, ammonia gas sensors based on single-walled carbon nanotubes functionalized with indium tin oxide nanoparticles," *Carbon*, vol. 80, pp. 356–363, 2014.
- [106] R. Ghosh, A. Singh, S. Santra, S. K. Ray, A. Chandra, and P. K. Guha, "Highly sensitive large-area multi-layered graphene-based flexible ammonia sensor " *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 205, pp. 67–73, 2014.
- [107] K. Lee *et al.*, "Highly sensitive, transparent, and flexible gas sensors based on gold nanoparticle decorated carbon nanotubes," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 188, pp. 571–575, 2013.
- [108] J.-W. Han, B. Kim, J. Li, and M. Meyyappan, "A carbon nanotube based ammonia sensor on cellulose paper," *RSC Advances*, vol. 4, no. 2, pp. 549–553, 2014.
- [109] R. P. Gandhiraman, E. Singh, D. C. Diaz-Cartagena, D. Nordlund, J. Koehne, and M. Meyyappan, "Plasma jet printing for flexible substrates," *Applied Physics Letters*, vol. 108, no. 12, p. 123103, 2016.
- [110] S. Mun, Y. Chen, and J. Kim, "Cellulose–titanium dioxide–multiwalled carbon nanotube hybrid nanocomposite and its ammonia gas sensing properties at room temperature," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 171–172, pp. 1186–1191, 2012.
- [111] Y. Chen, S.-D. Jang, and J. Kim, "Gas Sensing Properties of Gallium Nitride-Coated Cellulose Nanocomposite," *Sensor Letters*, vol. 10, no. 3–4, pp. 748–753, 2012.
- [112] L. T. Duy *et al.*, "Flexible Transparent Reduced Graphene Oxide Sensor Coupled with Organic Dye Molecules for Rapid Dual-Mode Ammonia Gas Detection," *Advanced Functional Materials*, vol. 26, no. 24, pp. 4329–4338, 2016.
- [113] P.-G. Su, J.-Y. Tseng, Y.-C. Huang, H.-H. Pan, and P.-C. Li, "Novel fully transparent and flexible humidity sensor," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 137, no. 2, pp. 496–500, 2009/04/02/ 2009.
- [114] P.-G. Su and C.-P. Wang, "Flexible humidity sensor based on TiO<sub>2</sub> nanoparticles-polypyrrole-poly-[3-(methacrylamino)propyl] trimethyl ammonium chloride composite materials," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 129, no. 2, pp. 538–543, 2008/02/22/ 2008.
- [115] P.-G. Su and C.-F. Chang, "Fabrication and electrical and humidity-sensing properties of a flexible and stretchable textile humidity sensor," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 87, pp. 36–43, 2018/06/01/ 2018.

- [116] J. Weremczuk, G. Tarapata, and R. Jachowicz, "Humidity Sensor Printed on Textile with Use of Ink-Jet Technology," *Procedia Engineering*, vol. 47, pp. 1366-1369, 2012/01/01/ 2012.
- [117] P.-G. Su and X.-H. Lee, "Electrical and humidity-sensing properties of flexible metal-organic framework M050(Mg) and KOH/M050 and AuNPs/M050 composites films," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 269, pp. 110-117, 2018/09/15/ 2018.
- [118] D. Zhang, X. Zong, Z. Wu, and Y. Zhang, "Ultrahigh-performance impedance humidity sensor based on layer-by-layer self-assembled tin disulfide/titanium dioxide nanohybrid film," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 266, pp. 52-62, 2018/08/01/ 2018.
- [119] P.-G. Su, S.-R. Chiu, and Y.-T. Lin, "Flexibility and electrical and humidity-sensing properties of N-substituted pyrrole derivatives and composite films of Au nanoparticles/N-substituted pyrrole derivatives," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 224, pp. 833-840, 2016/03/01/ 2016.
- [120] P.-G. Su, W.-L. Shiu, and M.-S. Tsai, "Flexible humidity sensor based on Au nanoparticles/graphene oxide/thiolated silica sol-gel film," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 216, pp. 467-475, 2015/09/01/ 2015.
- [121] P.-G. Su, H.-C. Hsu, and C.-Y. Liu, "Layer-by-layer anchoring of copolymer of methyl methacrylate and [3-(methacrylamino)propyl] trimethyl ammonium chloride to gold surface on flexible substrate for sensing humidity," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 178, pp. 289-295, 2013/03/01/ 2013.
- [122] P.-G. Su and C.-S. Wang, "Novel flexible resistive-type humidity sensor," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 123, no. 2, pp. 1071-1076, 2007/05/21/ 2007.
- [123] P.-G. Su, W.-C. Li, J.-Y. Tseng, and C.-J. Ho, "Fully transparent and flexible humidity sensors fabricated by layer-by-layer self-assembly of thin film of poly(2-acrylamido-2-methylpropane sulfonate) and its salt complex," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 153, no. 1, pp. 29-36, 2011/03/31/ 2011.
- [124] X. Peng *et al.*, "A flexible humidity sensor based on KC-MWCNTs composites," *Applied Surface Science*, vol. 387, pp. 149-154, 2016/11/30/ 2016.
- [125] P.-G. Su and Z.-M. Lu, "Flexibility and electrical and humidity-sensing properties of diamine-functionalized graphene oxide films," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 211, pp. 157-163, 2015/05/01/ 2015.
- [126] P.-G. Su and C.-C. Shiu, "Electrical and sensing properties of a flexible humidity sensor made of polyamidoamine dendrimer-Au nanoparticles," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 165, no. 1, pp. 151-156, 2012/04/01/ 2012.
- [127] D. Zhang, H. Chang, P. Li, R. Liu, and Q. Xue, "Fabrication and characterization of an ultrasensitive humidity sensor based on metal oxide/graphene hybrid nanocomposite," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 225, pp. 233-240, 2016.
- [128] D. Zhang, J. Liu, and B. Xia, "Layer-by-Layer Self-Assembly of Zinc Oxide/Graphene Oxide Hybrid Toward Ultrasensitive Humidity Sensing," *IEEE Electron Device Letters*, vol. 37, no. 7, pp. 916-919, 2016.
- [129] D. Zhang, J. Tong, B. Xia, and Q. Xue, "Ultrahigh performance humidity sensor based on layer-by-layer self-assembly of graphene oxide/polyelectrolyte nanocomposite film," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 203, pp. 263-270, 2014.
- [130] S. Ali, A. Hassan, G. Hassan, J. Bae, and C. H. Lee, "All-printed humidity sensor based on graphene/methyl-red composite with high sensitivity," *Carbon*, vol. 105, pp. 23-32, 2016.

- [131] Q. Cao and J. A. Rogers, "Ultrathin films of single-walled carbon nanotubes for electronics and sensors: A review of fundamental and applied aspects," *Advanced Materials*, vol. 21, no. 1, pp. 29-53, 2009.
- [132] L.-C. Qin, "Determination of the chiral indices (n,m) of carbon nanotubes by electron diffraction," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 9, no. 1, pp. 31-48, 2007.
- [133] M. Meyyappan, *Carbon nanotubes, Science and applications*. United States of America: CRC Press, 2005.
- [134] H.-J. Kim and J.-H. Lee, "Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 192, pp. 607-627, 2014.
- [135] M. Acuautla, S. Bernardini, L. Gallais, T. Fiorido, L. Patout, and M. Bendahan, "Ozone flexible sensors fabricated by photolithography and laser ablation processes based on ZnO nanoparticles," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 203, pp. 602-611, 2014.
- [136] Y. Peng and J. Li, "Ammonia adsorption on graphene and graphene oxide: a first-principles study," *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, vol. 7, no. 3, pp. 403-411, 2013.
- [137] L. Guo *et al.*, "Two-beam-laser interference mediated reduction, patterning and nanostructuring of graphene oxide for the production of a flexible humidity sensing device," *Carbon*, vol. 50, no. 4, pp. 1667-1673, 2012.
- [138] W. L. Yim, X. G. Gong, and Z. F. Liu, "Chemisorption of NO<sub>2</sub> on Carbon Nanotubes," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 35, pp. 9363-9369, 2003.
- [139] C. S. Barret, *Structure of metals : Crystallographic methods, principle and data*, First ed. (Metallurgy and metallurgical engineering). USA: McGraw-Hill Book company. INC, 1943.
- [140] C. J. Smithells, *Metals Reference Book*, Fifth ed. United Kingdom: Butterworth & co, 1976.
- [141] D. Kohl, "The Role of Noble Metals in the Chemistry of Solid-state Gas Sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 1, no. 1-6, pp. 158-165, 1990.
- [142] M. Wang and Y. Feng, "Palladium-silver thin film for hydrogen sensing," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 123, no. 1, pp. 101-106, 2007.
- [143] W. Kim, B. Jang, H.-S. Lee, and W. Lee, "Reliability and selectivity of H<sub>2</sub> sensors composed of Pd film nanogaps on an elastomeric substrate," *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 224, pp. 547-551, 2016.
- [144] M. G. Chung *et al.*, "Flexible hydrogen sensors using graphene with palladium nanoparticle decoration," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 169, pp. 387-392, 2012.
- [145] P.-G. Su and Y.-S. Chuang, "Flexible H<sub>2</sub> sensors fabricated by layer-by-layer self-assembly thin film of multi-walled carbon nanotubes and modified in situ with Pd nanoparticles," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 145, no. 1, pp. 521-526, 2010.
- [146] M. D. Tyona, "A theoretical study on spin coating technique," *Advances in Materials Research*, vol. 2, no. 4, pp. 195-208, 2013.
- [147] C. J. Brinker, G. C. Frye, A. J. Hurd, and C. S. Ashley, "Fundamentals of sol-gel dip-coating," *Thin Solid Films*, vol. 201, no. 1, pp. 97-108, 1991.
- [148] J.-H. Park and T. S. Sudarshan, *Chemical vapor deposition* (Surface engineering series volume 2). USA: The materials Information Society, 2001.
- [149] B. Cho *et al.*, "Graphene-based gas sensor: metal decoration effect and application to a flexible device," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 2, no. 27, pp. 5280-5285, 2014.



- [150] D. H. Shin *et al.*, "Flower-like palladium nanoclusters decorated graphene electrodes for ultrasensitive and flexible hydrogen gas sensing," *Scientific reports*, vol. 5, p. 12294, 2015.
- [151] D. M. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing (Second Edition)*. Boston: William Andrew Publishing, 2010.
- [152] W. D. Westwood, "Physical Vapor Deposition," in *Microelectronic Materials and Processes*, vol. 164, R. A. Levy, Ed. (NATO ASI Series (Series E: Applied Sciences)), Dordrecht: Springer, 1989, pp. 133-201.
- [153] P. J. Kelly and R. D. Arnell, "Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications," *Vacuum*, vol. 56, no. 3, pp. 159-172, 2000.
- [154] J. F. Groves, H. N. G. Wadley, A. P. Ritenour, D. D. Hass, and P. L. Ratnaparkhi, "Electron beam directed vapor deposition," in *Proceedings of the Electron Beam Melting and Refining Conference*, 1997, p. 46.
- [155] W. Prusseit, "Methods of HTS deposition: thermal evaporation," in *Goyal A. (eds) Second-Generation HTS Conductors* Boston, MA: Springer, 2005, pp. 81-96.
- [156] C. E. Cava, R. V. Salvatierra, D. C. B. Alves, A. S. Ferlauto, A. J. G. Zarbin, and L. S. Roman, "Self-assembled films of multi-wall carbon nanotubes used in gas sensors to increase the sensitivity limit for oxygen detection," *Carbon*, vol. 50, no. 5, pp. 1953-1958, 2012.
- [157] S. M. Mohammad *et al.*, "Fabrication of a highly flexible low-cost H<sub>2</sub> gas sensor using ZnO nanorods grown on an ultra-thin nylon substrate," *Journal of Material Science: Mater Electron*, vol. 27, no. 9, pp. 9461-9469, 2016.
- [158] T.-R. Rashid, D.-T. Phan, and G.-S. Chung, "A flexible hydrogen sensor based on Pd nanoparticles decorated ZnO nanorods grown on polyimide tape," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 185, pp. 777-784, 2013.
- [159] M. A. Lim *et al.*, "A new route toward ultrasensitive, flexible chemical sensors: metal nanotubes by wet-chemical synthesis along sacrificial nanowire templates," *ACS Nano*, vol. 6, no. 1, pp. 598-608, 2012.
- [160] H. Farahani, R. Wagiran, and M. Hamidon, "Humidity Sensors Principle, Mechanism, and Fabrication Technologies: A Comprehensive Review," *Sensors*, vol. 14, no. 5, p. 7881, 2014.
- [161] 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, 2005.
- [162] S. Ammu *et al.*, "Flexible, all-organic chemiresistor for detecting chemically aggressive vapors," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, no. 10, pp. 4553-4556, 2012.
- [163] G. Yang, C. Lee, J. Kim, F. Ren, and S. J. Pearton, "Flexible graphene-based chemical sensors on paper substrates," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, no. 6, pp. 1798-1801, 2013.
- [164] J. Hassinen *et al.*, "Low-cost reduced graphene oxide-based conductometric nitrogen dioxide-sensitive sensor on paper," *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, vol. 405, no. 11, pp. 3611-3617, 2013.
- [165] E. Carrilho, A. W. Martinez, and G. M. Whitesides, "Understanding wax printing: a simple micropatterning process for paper-based microfluidics," *Analytical chemistry*, vol. 81, no. 16, pp. 7091-7095, 2009.
- [166] A. N. Sokolov, M. E. Roberts, and Z. Bao, "Fabrication of low-cost electronic biosensors," *Materials Today*, vol. 12, no. 9, pp. 12-20, 2009/09/01/ 2009.

- [167] F. G. Souza Jr *et al.*, "A sensor for acid concentration based on cellulose paper sheets modified with polyaniline nanoparticles," *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 294, no. 11, pp. 739-748, 2009.
- [168] M. Weng *et al.*, "Multiresponsive Bidirectional Bending Actuators Fabricated by a Pencil-on-Paper Method," *Advanced Functional Materials*, vol. 26, no. 40, pp. 7244-7253, 2016.
- [169] M. Amjadi and M. Sitti, "Self-Sensing Paper Actuators Based on Graphite–Carbon Nanotube Hybrid Films," *Advanced Science*, vol. 5, no. 7, p. 1800239, 2018.
- [170] Z. Weng, Y. Su, D. W. Wang, F. Li, J. Du, and H. M. Cheng, "Graphene–cellulose paper flexible supercapacitors," *Advanced Energy Materials*, vol. 1, no. 5, pp. 917-922, 2011.
- [171] L. Yuan *et al.*, "Paper-based supercapacitors for self-powered nanosystems," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 51, no. 20, pp. 4934-4938, 2012.
- [172] H. Águas *et al.*, "Thin film silicon photovoltaic cells on paper for flexible indoor applications," *Advanced Functional Materials*, vol. 25, no. 23, pp. 3592-3598, 2015.
- [173] Q. Cheng *et al.*, "Construction of transparent cellulose-based nanocomposite papers and potential application in flexible solar cells," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 6, no. 6, pp. 8040-8047, 2018.
- [174] V. Lakafosis, A. Rida, R. Vyas, L. Yang, S. Nikolaou, and M. M. Tentzeris, "Progress Towards the First Wireless Sensor Networks Consisting of Inkjet-Printed, Paper-Based RFID-Enabled Sensor Tags," *Proceedings of the IEEE*, vol. 98, no. 9, pp. 1601-1609, 2010.
- [175] A. Vena *et al.*, "Design of chipless RFID tags printed on paper by flexography," *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, vol. 61, no. 12, pp. 5868-5877, 2013.
- [176] M. Z. Pakhuruddin, K. Ibrahim, and A. A. Aziz, *Properties of polyimide substrate for applications in flexible solar cells*. 2013, pp. 377-380.
- [177] G. Fisichella *et al.*, "Micro- and nanoscale electrical characterization of large-area graphene transferred to functional substrates," *Beilstein journal of nanotechnology*, vol. 4, pp. 234-242, 2013.
- [178] J. Lewis, "Material challenge for flexible organic devices," *Materials Today*, vol. 9, no. 4, pp. 38-45, 2006/04/01/ 2006.
- [179] (2018). *Polyethylene terephthalate (Polyester, PET, PETP)- Film- Material information*. Available: <http://www.goodfellow.com>
- [180] (2018). *Polyesters (Thermoplastic) PETP, PBT, PET*. Available: <http://www.bpf.co.uk/plastipedia/polymers/Polyesters.aspx>
- [181] H. Zhu, Z. Fang, C. Preston, Y. Li, and L. Hu, "Transparent paper: fabrications, properties, and device applications," *Energy & Environmental Science*, 10.1039/C3EE43024C vol. 7, no. 1, pp. 269-287, 2014.
- [182] Y. Fujisaki *et al.*, "Transparent Nanopaper-Based Flexible Organic Thin-Film Transistor Array," *Advanced Functional Materials*, vol. 24, no. 12, pp. 1657-1663, 2014.
- [183] E. J. Murphy, "The dependence of the conductivity of cellulose, silk and wool on their water content," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 16, no. 1, pp. 115-122, 1960/11/01/ 1960.
- [184] E. J. Murphy, "The temperature dependence of the conductivity of dry cellulose," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 15, no. 1, pp. 66-71, 1960/08/01/ 1960.
- [185] M. Nilsson and M. Strømme, "Electrodynamic Investigations of Conduction Processes in Humid Microcrystalline Cellulose Tablets," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 12, pp. 5450-5455, 2005/03/01 2005.

- [186] J. H. Christie, S. H. Krenek, and I. M. Woodhead, "The electrical properties of hygroscopic solids," *Biosystems Engineering*, vol. 102, no. 2, pp. 143-152, 2009.
- [187] P. A. Larsson, M. Gimåker, and L. Wågberg, "The influence of periodate oxidation on the moisture sorptivity and dimensional stability of paper," *Cellulose*, vol. 15, no. 6, pp. 837-847, 2008.
- [188] P. Sirviö, K. Backfolk, R. Maldzius, J. Sidaravicius, and E. Montrimas, "Dependence of paper surface and volume resistivity on electric field strength," *Journal of Imaging Science and Technology*, vol. 52, no. 3, pp. 30501-1-30501-8, 2008.
- [189] R. E. Mark, C. Habeger, J. Borch, and M. B. Lyne, *Handbook of Physical Testing of Paper: Volume 2*. Crc Press, 2001.
- [190] S. Simula, S. Ikäläinen, K. Niskanen, T. Varpula, H. Seppä, and A. Paukku, "Measurement of the dielectric properties of paper," *Journal of Imaging Science and Technology*, vol. 43, no. 5, pp. 472-477, 1999.
- [191] V. Morgan, "Effects of frequency, temperature, compression, and air pressure on the dielectric properties of a multilayer stack of dry kraft paper," *IEEE transactions on dielectrics and electrical insulation*, vol. 5, no. 1, pp. 125-131, 1998.
- [192] P. Garg, P. Gupta, D. Kumar, and O. Parkash, *Structural and mechanical properties of graphene reinforced aluminum matrix composites*. 2016, pp. 1461-1473.
- [193] U. Hofmann and R. Holst, "Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd," *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, vol. 72, no. 4, pp. 754-771, 1939.
- [194] G. Ruess, "Über das Graphitoxhydroxyd (Graphitoxyd)," *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, journal article vol. 76, no. 3, pp. 381-417, June 01 1947.
- [195] A. Clause, R. Plass, H.-P. Boehm, and U. Hofmann, "Untersuchungen zur Struktur des Graphitoxys," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 291, no. 5-6, pp. 205-220, 1957.
- [196] W. W. Scholz and H. P. Boehm, "Untersuchungen am Graphitoxid. VI. Betrachtungen zur Struktur des Graphitoxids," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 369, no. 3-6, pp. 327-340, 1969.
- [197] T. Nakajima, A. Mabuchi, and R. Hagiwara, "A new structure model of graphite oxide," *Carbon*, vol. 26, no. 3, pp. 357-361, 1988/01/01/ 1988.
- [198] H. He, J. Klinowski, M. Forster, and A. Lerf, "A new structural model for graphite oxide," *Chemical Physics Letters*, vol. 287, no. 1, pp. 53-56, 1998/04/24/ 1998.
- [199] T. Szabó *et al.*, "Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides," *Chemistry of materials*, vol. 18, no. 11, pp. 2740-2749, 2006.
- [200] X. Wang, L. Zhi, and K. Müllen, "Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells," *Nano letters*, vol. 8, no. 1, pp. 323-327, 2008.
- [201] H. A. Becerril, J. Mao, Z. F. Liu, R. M. Stoltenberg, Z. Bao, and Y. Chen, "Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors," *ACS nano*, vol. 2, no. 3, pp. 463-470, 2008.
- [202] S. Stankovich *et al.*, "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide," *Carbon*, vol. 45, no. 7, pp. 1558-1565, 2007/06/01/ 2007.
- [203] S. Pei, J. Zhao, J. Du, W. Ren, and H.-M. Cheng, "Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids," *Carbon*, vol. 48, no. 15, pp. 4466-4474, 2010/12/01/ 2010.

- [204] G. Williams, B. Seger, and P. V. Kamat, "TiO<sub>2</sub>-graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide," *ACS nano*, vol. 2, no. 7, pp. 1487-1491, 2008.
- [205] Z. Wang, X. Zhou, J. Zhang, F. Boey, and H. Zhang, "Direct electrochemical reduction of single-layer graphene oxide and subsequent functionalization with glucose oxidase," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 32, pp. 14071-14075, 2009.
- [206] M. Zhou *et al.*, "Controlled synthesis of large-area and patterned electrochemically reduced graphene oxide films," *Chemistry—A European Journal*, vol. 15, no. 25, pp. 6116-6120, 2009.
- [207] H. Wang, J. T. Robinson, X. Li, and H. Dai, "Solvothermal reduction of chemically exfoliated graphene sheets," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 29, pp. 9910-9911, 2009.
- [208] S. Dubin *et al.*, "A one-step, solvothermal reduction method for producing reduced graphene oxide dispersions in organic solvents," *ACS nano*, vol. 4, no. 7, pp. 3845-3852, 2010.
- [209] M. F. El-Kady, V. Strong, S. Dubin, and R. B. Kaner, "Laser scribing of high-performance and flexible graphene-based electrochemical capacitors," *Science*, vol. 335, no. 6074, pp. 1326-1330, 2012.
- [210] Y. Zhang *et al.*, "Direct imprinting of microcircuits on graphene oxides film by femtosecond laser reduction," *Nano today*, vol. 5, no. 1, pp. 15-20, 2010.
- [211] J. Cai, C. Lv, E. Aoyagi, S. Ogawa, and A. Watanabe, "Laser Direct Writing of a High-Performance All-Graphene Humidity Sensor Working in a Novel Sensing Mode for Portable Electronics," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 10, no. 28, pp. 23987-23996, 2018/07/18 2018.
- [212] D. G. Papageorgiou, I. A. Kinloch, and R. J. Young, "Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites," *Progress in Materials Science*, vol. 90, pp. 75-127, 2017/10/01/ 2017.
- [213] Y. Zhu *et al.*, "Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications," *Advanced materials*, vol. 22, no. 35, pp. 3906-3924, 2010.
- [214] J. W. Suk, R. D. Piner, J. An, and R. S. Ruoff, "Mechanical properties of monolayer graphene oxide," *ACS nano*, vol. 4, no. 11, pp. 6557-6564, 2010.
- [215] S.-H. Kang, T.-H. Fang, and Z.-H. Hong, "Electrical and mechanical properties of graphene oxide on flexible substrate," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 74, no. 12, pp. 1783-1793, 2013/12/01/ 2013.
- [216] L. Liu, J. Zhang, J. Zhao, and F. Liu, "Mechanical properties of graphene oxides," *Nanoscale*, 10.1039/C2NR31164J vol. 4, no. 19, pp. 5910-5916, 2012.
- [217] X. Mu, X. Wu, T. Zhang, D. B. Go, and T. Luo, "Thermal Transport in Graphene Oxide – From Ballistic Extreme to Amorphous Limit," *Scientific Reports*, Article vol. 4, p. 3909, 01/28/online 2014.
- [218] V. López *et al.*, "Chemical Vapor Deposition Repair of Graphene Oxide: A Route to Highly-Conductive Graphene Monolayers," *Advanced Materials*, vol. 21, no. 46, pp. 4683-4686, 2009.
- [219] *Water absorptiveness of sized (non-bibulous) paper, paperboard, and corrugated fiberboard*, TAPPI 441, 2013.
- [220] *ISO 8787: Paper and board — Determination of capillary rise — Klemm method*, 1986.
- [221] *Microscopie électronique à balayage*. Available: <http://www.iemm.univ-montp2.fr/spip.php?article535&lang=fr>

- [222] *Graphene Oxide Water Dispersion (0.4 wt% Concentration)*. Available: [www.graphenea.com](http://www.graphenea.com)
- [223] "Spectroscopie de Raman," in "Techniques spectrométriques," Ecole des Mines Saint-Etienne, France.
- [224] *Spectroscopies vibrationnelles Infrarouge et Raman*. Available: <https://www.coulomb.univ-montp2.fr/>
- [225] L. Escobar-Alarcón *et al.*, "Two-dimensional carbon nanostructures obtained by laser ablation in liquid: effect of an ultrasonic field," *Applied Physics A*, vol. 124, no. 2, p. 141, 2018.
- [226] I. Childres, L. A. Jaureguib, W. Park, H. Caoa, and Y. P. Chen, Raman spectroscopy of graphene a related materials: Purdue University. [Online]. Available.
- [227] I. A. Vacchi, C. Ménard-Moyon, and A. Bianco, "Chemical Functionalization of Graphene Family Members," *Physical Sciences Reviews*, vol. 2, no. 1, 2017.
- [228] S. M. Hafiz *et al.*, "A practical carbon dioxide gas sensor using room-temperature hydrogen plasma reduced graphene oxide," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 193, pp. 692-700, 2014.
- [229] K. Kavkler and A. Demšar, "Examination of cellulose textile fibres in historical objects by micro-Raman spectroscopy," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 78, no. 2, pp. 740-746, 2011.
- [230] J. Was-Gubala and W. Machnowski, "Application of Raman spectroscopy for differentiation among cotton and viscose fibers dyed with several dye classes," *Spectroscopy Letters*, vol. 47, no. 7, pp. 527-535, 2014.
- [231] S. Bhalothia, N. Kumar, S. Das, C. Bernhard, and G. Varma, "Effect of graphene oxide doping on superconducting properties of bulk MgB<sub>2</sub>," *Superconductor Science and Technology*, vol. 26, p. 095008, 07/29 2013.
- [232] Z. Çiplak, N. Yildiz, and A. Çalimli, *Investigation of Graphene/Ag Nanocomposites Synthesis Parameters for Two Different Synthesis Methods*. 2014, pp. 361-370.
- [233] M. Fan, D. Dai, and B. Huang, "Fourier transform infrared spectroscopy for natural fibres," in *Fourier transform-materials analysis*: IntechOpen, 2012.
- [234] F. Tuz Johra, J. Lee, and W.-G. Jung, *Facile and safe graphene preparation on solution based platform*. 2014, pp. 2883–2887.
- [235] G. Yasin *et al.*, *Exploring the Nickel–Graphene Nanocomposite Coatings for Superior Corrosion Resistance: Manipulating the Effect of Deposition Current Density on its Morphology, Mechanical Properties, and Erosion-Corrosion Performance*. 2017.
- [236] L. Qu *et al.*, "Barium sulfate/regenerated cellulose composite fiber with X-ray radiation resistance," *Journal of Industrial Textiles*, vol. 45, no. 3, pp. 352-367, 2015.
- [237] M. E. El-Naggar, S. Shaarawy, and A. A. Hebeish, "Bactericidal finishing of loomstate, scoured and bleached cotton fibres via sustainable in-situ synthesis of silver nanoparticles," *International journal of biological macromolecules*, vol. 106, pp. 1192-1202, 2018.
- [238] A. Manjunath, T. Deepa, N. K. Supreetha, and M. Irfan, "Studies on AC Electrical Conductivity and Dielectric Properties of PVA/NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> Solid Polymer Electrolyte Films," *Advances in Materials Physics and Chemistry*, vol. 5, no. 08, p. 295, 2015.
- [239] T. Kuroiwa, T. Hayashi, A. Ito, M. Matsuguchi, Y. Sadaoka, and Y. Sakai, "A thin film polyimide based capacitive type relative humidity sensor," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 13, no. 1, pp. 89-91, 1993/05/01/ 1993.

- [240] Y. Yokomizo, S. Uno, M. Harata, H. Hiraki, and K. Yuki, "Microstructure and humidity-sensitive properties of ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-LiZnVO<sub>4</sub> ceramic sensors," *Sensors and Actuators*, vol. 4, pp. 599-606, 1983/01/01/ 1983.
- [241] A. Sun, Y. Wang, and Y. Li, "Stability and water-resistance of humidity sensors using crosslinked and quaternized polyelectrolytes films," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 145, no. 2, pp. 680-684, 2010/03/19/ 2010.
- [242] M. Penza, "Gas sensors : principle of operations and sensor parameters," presented at the European Network on New Sensing Technologies for Air Pollution Control and Environmental Sustainability Espagne, 2012.
- [243] R. Alrammouz *et al.*, "Highly porous and flexible capacitive humidity sensor based on self-assembled graphene oxide sheets on a paper substrate," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 298, p. 126892, 2019/11/01/ 2019.
- [244] H. Z. W. Wu, H. Ma, J. Cao, L. Jiang, G. Chen, "Functional finishing of viscose knitted fabrics via graphene coating," *Journal of Engineered fibers and fabrics*, vol. 12, no. 3, 2017.
- [245] C. Ramade, S. Silvestre, F. Pascal-Delannoy, and B. Sorli, "Thin film HF RFID tag deposited on paper by thermal evaporation," *International Journal of Radio Frequency Identification Technology and Applications*, vol. 4, no. 1, pp. 49-66, 2012.
- [246] S. Pei and H.-M. Cheng, "The reduction of graphene oxide," *Carbon*, vol. 50, no. 9, pp. 3210-3228, 2012/08/01/ 2012.
- [247] G. Lu, L. E. Ocola, and J. Chen, "Reduced graphene oxide for room-temperature gas sensors," *Nanotechnology*, vol. 20, no. 44, p. 445502, 2009.
- [248] X. Chen *et al.*, "Graphitization of graphene oxide films under pressure," *Carbon*, vol. 132, pp. 294-303, 2018/06/01/ 2018.
- [249] T. Noda and H. Kato, "Heat treatment of carbon under high pressure," *Carbon*, vol. 3, no. 3, pp. 289-297, 1965/12/01/ 1965.
- [250] K. Kamiya, M. Inagaki, and T. Noda, "Microscopic observations of hard carbon heat-treated under pressure," *Carbon*, vol. 9, no. 3, pp. 287-289, 1971/05/01/ 1971.
- [251] "Stress graphitization," in *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 26, Thrower P. A. and R. L. R., Eds. New York: Taylor & Francis Inc, 1999, p. 149.
- [252] A. P. M. Barboza *et al.*, "Room-Temperature Compression-Induced Diamondization of Few-Layer Graphene," *Advanced Materials*, vol. 23, no. 27, pp. 3014-3017, 2011.
- [253] Y. Sekimoto, R. Ohtani, M. Nakamura, M. Koinuma, L. F. Lindoy, and S. Hayami, "Tuneable pressure effects in graphene oxide layers," *Scientific Reports*, vol. 7, no. 1, p. 12159, 2017/09/22 2017.
- [254] Y. Wang and J. T. W. Yeow, "A Review of Carbon Nanotubes-Based Gas Sensors," *Journal of Sensors*, vol. 2009, p. 493904, 2009.
- [255] S. Basu and P. Bhattacharyya, "Recent developments on graphene and graphene oxide based solid state gas sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 173, pp. 1-21, 2012/10/01/ 2012.
- [256] G. Jiménez-Cadena, J. Riu, and F. X. Rius, "Gas sensors based on nanostructured materials," *Analyst*, 10.1039/B704562J vol. 132, no. 11, pp. 1083-1099, 2007.
- [257] A. Mohandas, P. Sudheesh Kumar, B. Raja, V.-K. Lakshmanan, and R. Jayakumar, "Exploration of alginate hydrogel/nano zinc oxide composite bandages for infected wounds," *International journal of nanomedicine*, vol. 10, no. Suppl 1, p. 53, 2015.

- [258] A. S. M. Iftexhar Uddin, D.-T. Phan, and G.-S. Chung, "Low temperature acetylene gas sensor based on Ag nanoparticles-loaded ZnO-reduced graphene oxide hybrid," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 207, pp. 362-369, 2015/02/01/ 2015.
- [259] J. He, C. Niu, C. Yang, J. Wang, and X. Su, "Reduced graphene oxide anchored with zinc oxide nanoparticles with enhanced photocatalytic activity and gas sensing properties," *RSC Advances*, 10.1039/C4RA12707B vol. 4, no. 104, pp. 60253-60259, 2014.
- [260] X. Li *et al.*, "Reduced graphene oxide/hierarchical flower-like zinc oxide hybrid films for room temperature formaldehyde detection," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 221, pp. 1290-1298, 2015/12/31/ 2015.
- [261] V. Galstyan, E. Comini, I. Kholmanov, G. Faglia, and G. Sberveglieri, "Reduced graphene oxide/ZnO nanocomposite for application in chemical gas sensors," *RSC Advances*, 10.1039/C6RA01913G vol. 6, no. 41, pp. 34225-34232, 2016.
- [262] T. Wang *et al.*, "Studies on NH<sub>3</sub> gas sensing by zinc oxide nanowire-reduced graphene oxide nanocomposites," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 252, pp. 284-294, 2017/11/01/ 2017.
- [263] H. Fu *et al.*, "Zinc oxide nanoparticle incorporated graphene oxide as sensing coating for interferometric optical microfiber for ammonia gas detection," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 254, pp. 239-247, 2018/01/01/ 2018.
- [264] J. Lu, K. M. Ng, and S. Yang, "Efficient, one-step mechanochemical process for the synthesis of ZnO nanoparticles," *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 47, no. 4, pp. 1095-1101, 2008.
- [265] P. Casey, "Nanoparticle technologies and applications," in *Nanostructure Control of Materials*, R. H. J. Hannink and A. J. Hill, Eds.: Woodhead Publishing, 2006, pp. 1-31.
- [266] D. Sharma, S. Sharma, B. S. Kaith, J. Rajput, and M. Kaur, "Synthesis of ZnO nanoparticles using surfactant free in-air and microwave method," *Applied Surface Science*, vol. 257, no. 22, pp. 9661-9672, 2011/09/01/ 2011.
- [267] M. Premanathan, K. Karthikeyan, K. Jeyasubramanian, and G. Manivannan, "Selective toxicity of ZnO nanoparticles toward Gram-positive bacteria and cancer cells by apoptosis through lipid peroxidation," *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, vol. 7, no. 2, pp. 184-192, 2011.
- [268] M. M. Ba-Abbad, A. A. H. Kadhum, A. Bakar Mohamad, M. S. Takriff, and K. Sopian, "The effect of process parameters on the size of ZnO nanoparticles synthesized via the sol-gel technique," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 550, pp. 63-70, 2013/02/15/ 2013.
- [269] M. I. A. MENESES, "Development of ozone and ammonia gas sensors on flexible substrate," Aix Marseille University, Marseille 2014.
- [270] Z. Yuan, H. Tai, X. Bao, C. Liu, Z. Ye, and Y. Jiang, "Enhanced humidity-sensing properties of novel graphene oxide/zinc oxide nanoparticles layered thin film QCM sensor," *Materials Letters*, vol. 174, pp. 28-31, 2016/07/01/ 2016.
- [271] S.-W. Zhao, C.-R. Guo, Y.-Z. Hu, Y.-R. Guo, and Q.-J. Pan, "The preparation and antibacterial activity of cellulose/ZnO composite: a review," *Open Chemistry*, vol. 16, no. 1, pp. 9-20, 2018.
- [272] K. Ghule, A. V. Ghule, B.-J. Chen, and Y.-C. Ling, "Preparation and characterization of ZnO nanoparticles coated paper and its antibacterial activity study," *Green Chemistry*, vol. 8, no. 12, pp. 1034-1041, 2006.

- [273] H.-U. Ko, S. Mun, S.-K. Min, G.-W. Kim, and J. K., "Fabrication of Cellulose ZnO Hybrid Nanocomposite and Its Strain Sensing Behavior," (in eng), *Materials (Basel, Switzerland)*, vol. 7, no. 10, pp. 7000-7009, 2014.
- [274] S.-W. Zhao, M. Zheng, X.-H. Zou, Y. Guo, and Q.-J. Pan, "Self-assembly of hierarchically structured cellulose@ ZnO composite in solid–liquid homogeneous phase: synthesis, DFT calculations, and enhanced antibacterial activities," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 5, no. 8, pp. 6585-6596, 2017.
- [275] Y. Zhou, Y. Jiang, T. Xie, H. Tai, and G. Xie, "A novel sensing mechanism for resistive gas sensors based on layered reduced graphene oxide thin films at room temperature," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 203, pp. 135-142, 2014/11/01/ 2014.
- [276] S. Papamatthaiou *et al.*, "The Effect of Thermal Reduction and Film Thickness on fast Response Transparent Graphene Oxide Humidity Sensors," *Procedia Engineering*, vol. 168, pp. 301-304, 2016/01/01/ 2016.
- [277] A. Miyamoto *et al.*, *Solid Electrolyte Gas Sensor Based on a Proton-Conducting Graphene Oxide Membrane*. 2017, pp. 2994-3001.
- [278] Y. Yao, X. Chen, J. Zhu, B. Zeng, Z. Wu, and X. Li, "The effect of ambient humidity on the electrical properties of graphene oxide films," *Nanoscale Research Letters*, journal article vol. 7, no. 1, p. 363, July 02 2012.
- [279] S. Monisha, S. S., M. T., A. Milton Franklin Benial, M. Sindhuja, and S. Karthikeyan, *Preparation and characterization of biopolymer electrolyte based on cellulose acetate for potential applications in energy storage devices*. 2016.
- [280] D. Zhang, J. Liu, and B. Xia, "Layer-by-layer self-assembly of zinc oxide/graphene oxide hybrid toward ultrasensitive humidity sensing," *IEEE Electron Device Letters*, vol. 37, no. 7, pp. 916-919, 2016.
- [281] H. Yang *et al.*, "Stable and Fast-Response Capacitive Humidity Sensors Based on a ZnO Nanopowder/PVP-RGO Multilayer," *Sensors*, vol. 17, no. 10, p. 2415, 2017.
- [282] C. Salinas Alvarez, D. Sierra-Sosa, B. Garcia-Zapirain, D. Yoder-Himes, and A. Elmaghraby, "Detection of Volatile Compounds Emitted by Bacteria in Wounds Using Gas Sensors," (in eng), *Sensors (Basel, Switzerland)*, vol. 19, no. 7, p. 1523, 2019.





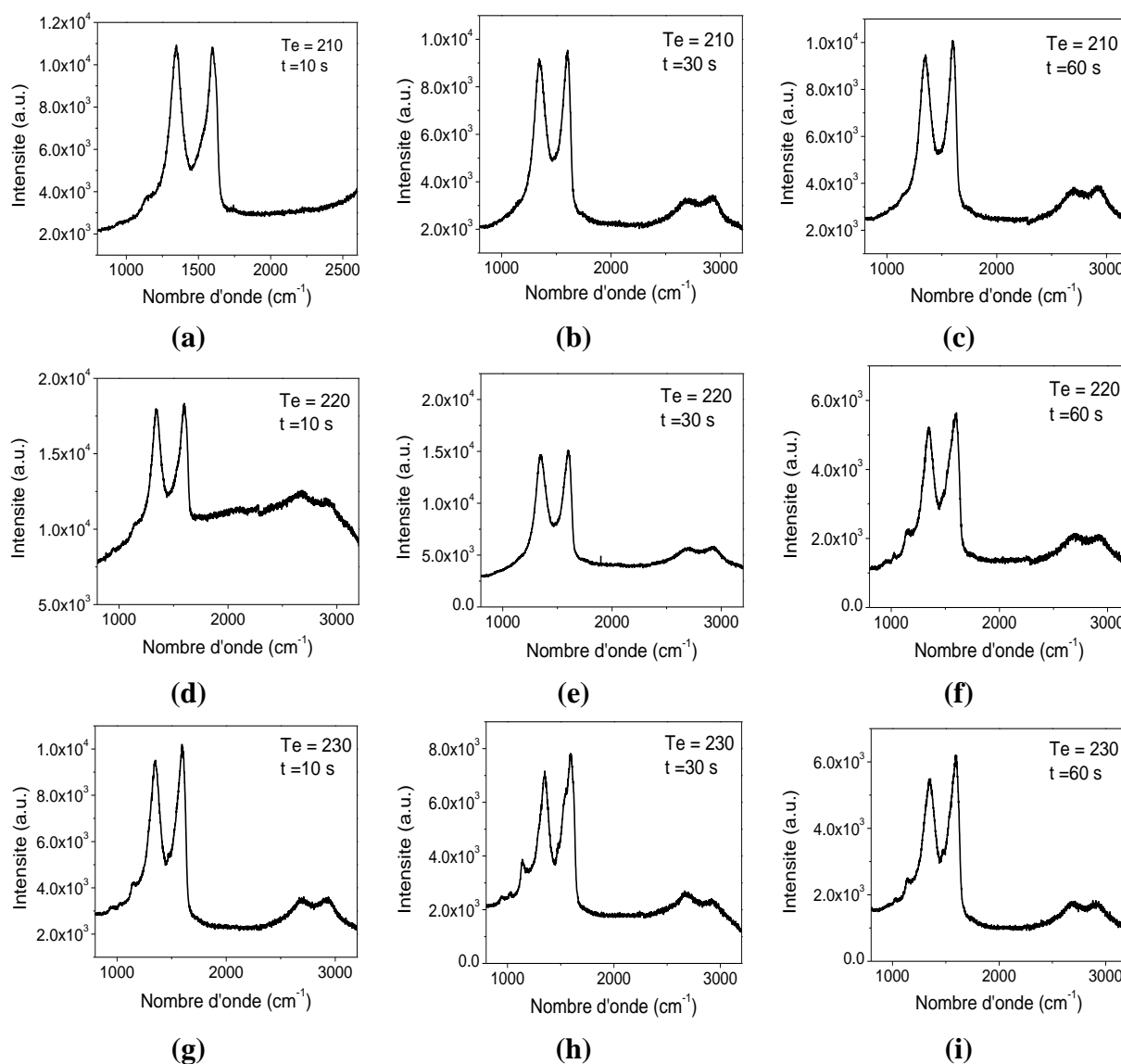
# Annexe A.

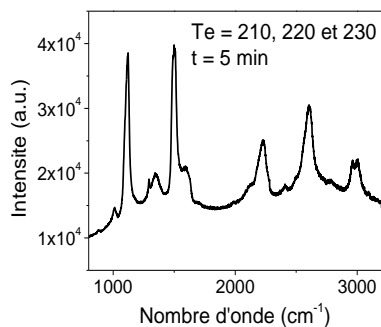
## **Thermocompression de l'oxyde de graphène**



# A Thermocompression de l'oxyde de graphène

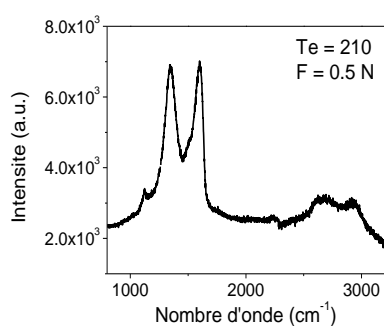
Cette annexe présente les spectres Raman du GO-papier. Les spectres présentent quatre pics à  $1346\text{ cm}^{-1}$ ,  $1595\text{ cm}^{-1}$ ,  $2660\text{ cm}^{-1}$  et  $2920\text{ cm}^{-1}$ . Ces pics correspondent aux bandes D, G, 2D et D+G. Les spectres Raman montrent une diminution de l'intensité du pic D correspondant aux défauts avec l'augmentation de la température, de la durée de thermocompression et de la force d'impact.



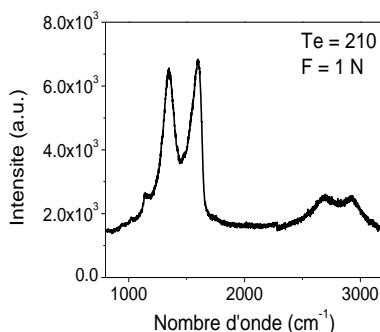


(j)

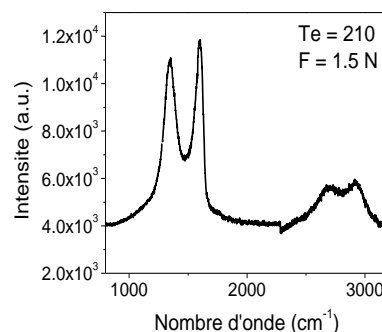
**Figure A.1.** Spectres Raman de l'oxyde de graphène réduit à (a) 210°C pendant 10 s (b) 210°C pendant 30 s (c) 210°C pendant 60 s (d) 220°C pendant 10 s (e) 220°C pendant 30 s (f) 220°C pendant 60 s (g) 230°C pendant 10 s (h) 230°C pendant 30 s (i) 230°C pendant 60 s (j) 210°, 220° et 230°C pendant 5 min



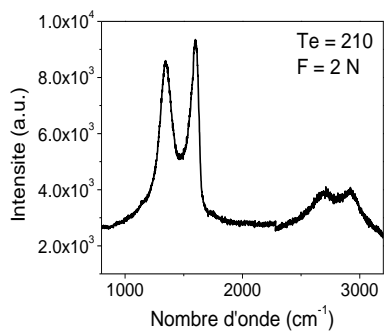
(a)



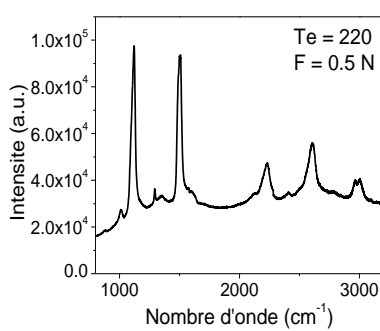
(b)



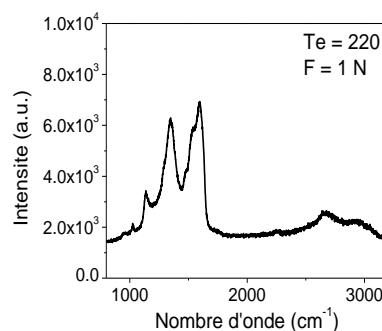
(c)



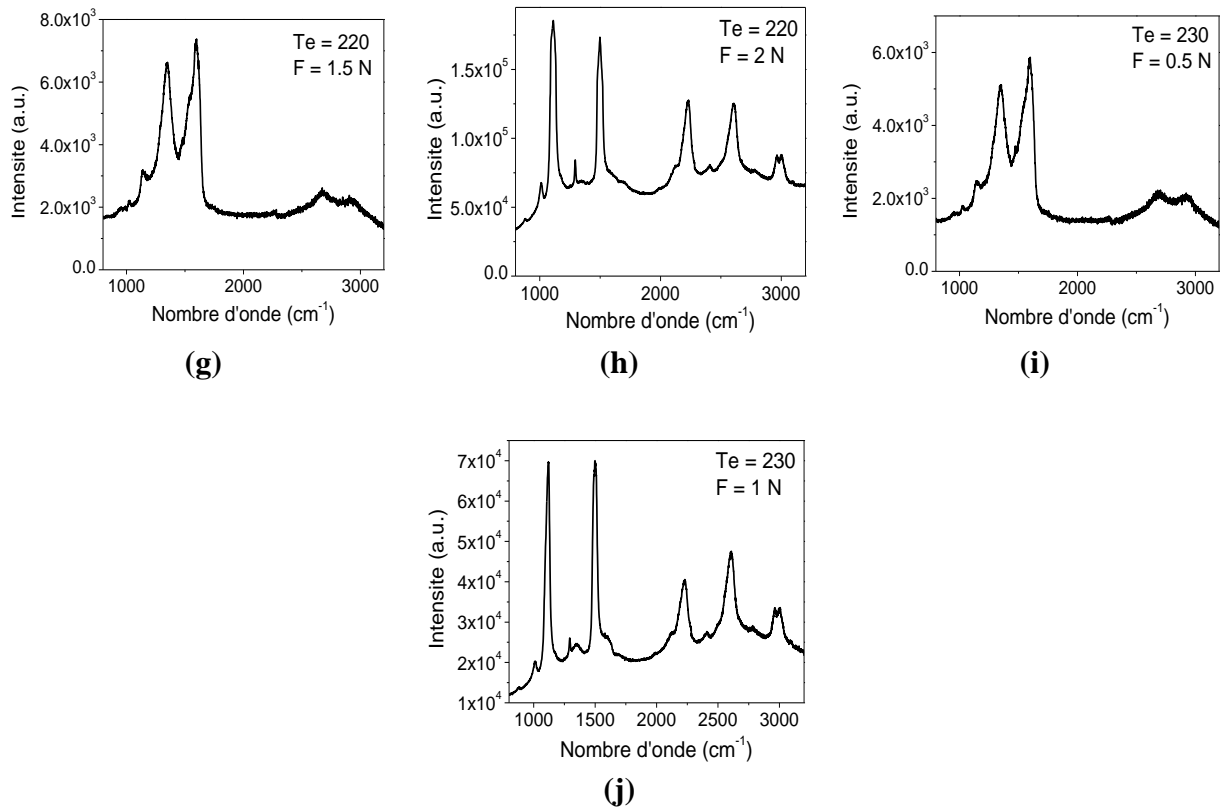
(d)



(e)



(f)



**Figure A.2.** Spectres Raman de l'oxyde de graphène réduit à (a) 210°C et une force de 0.5 N (b) 210°C et une force de 1 N (c) 210°C et une force de 1.5 N (d) 210°C et une force de 2 N (e) 220°C et une force de 0.5 N (f) 220°C et une force de 1 N (g) 220°C et une force de 1.5 N (h) 220°C et une force de 2 N (i) 230°C et une force de 0.5 N (j) 230°C et une force de 1 N



# Annexe B.

## **Caractérisation sous humidité de l'oxyde de graphène intégré dans un papier à 1 kHz**

- 1. Réponse à un escalier d'humidité**
- 2. Flexibilité**
- 3. Effet de la température**
- 4. Conclusion**





# B Caractérisation sous humidité de l'oxyde de graphène intégré dans un papier à 1 kHz

## 1. Réponse à un escalier d'humidité

Afin de mieux comprendre le fonctionnement des capteurs fabriqués, la réponse du capteur optimal 2 mg/ml – 10 min à l'escalier d'humidité présenté dans le chapitre 4 est investie. Les variations de la capacité du capteur lors de son exposition à l'escalier d'humidité sont enregistrées et tracées dans la figure B1.a. Le capteur présente une réponse relative de 209% à 90% RH, une hystérésis maximale de 0,2 pF sans déviation de la capacité après recouvrement (figure B.1.b) et une sensibilité de 38,8 fF/% RH (figure B.2).

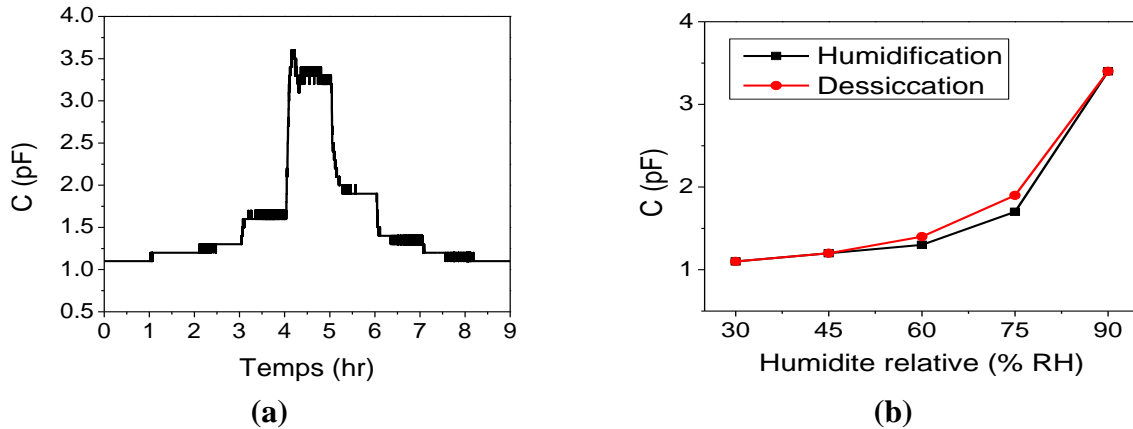


Figure B.1. (a) Réponse du capteur a un escalier d'humidité à 1 kHz (b) Hystérésis

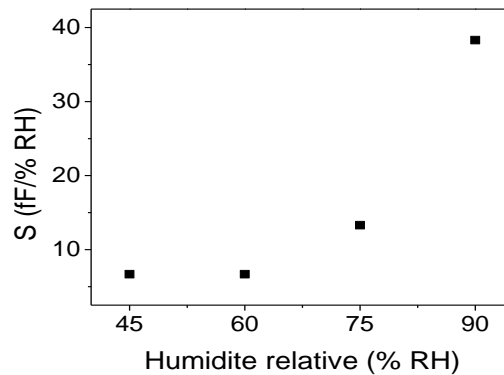


Figure B.2. Sensibilité (fF/%RH) du capteur 2 mg/ml – 10 min en fonction de l'humidité relative à 1 kHz

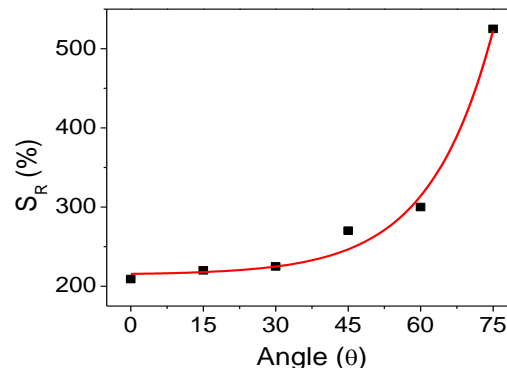
## 2. Flexibilité

La flexibilité du capteur optimal à 1 kHz a été également investie. Le capteur est alors fléchi à 15°, 30°, 45°, 60° et 75° en utilisant la plaque et les demi-cylindres décrits dans le chapitre 2. La réponse relative du capteur en fonction de l'angle de courbure est calculée et tracée dans la figure A2.3. Les résultats expérimentaux montrent que la réponse relative du capteur augmente exponentiellement avec l'angle de courbure selon la relation suivante :

$$S_R(\%) = 214,54 + 1,496e^{((\theta-4.31)/13,26)} \quad (\text{B.1})$$

Où  $\theta$  est l'angle de courbure en degrés.

Ces résultats ne sont pas conformes à ceux obtenus à 40 kHz. Ce phénomène peut être attribué à la dominance de la réponse du papier à basse fréquence. Le papier choisi, initialement conçu pour les pansements, est extrêmement flexible. Il n'y a donc alors pas de cassures au niveau des fibres lors de sa flexion. Le plus le papier est fléchi, le plus ses pores s'élargissent et donc la surface efficace de détection, et ce sans aucune déformation au niveau des fibres. Il en résulte alors une augmentation de la réponse relative du capteur.



**Figure B.3.** Réponse relative du capteur en fonction de l'angle de courbure à 1 kHz

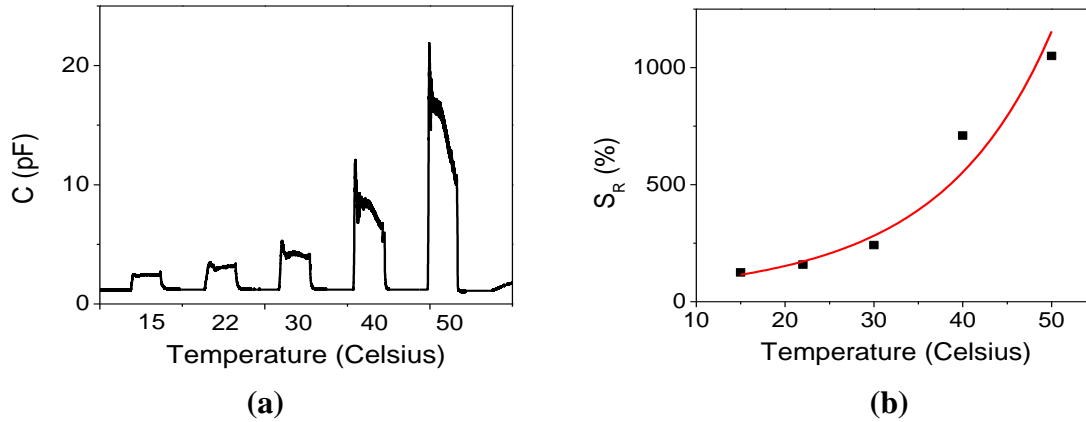
## 3. Effet de la température

Dans ce paragraphe, nous allons investir la dépendance de la température du capteur optimal à 1 kHz. Pour cela, un capteur 2 mg/ml – 10 min est exposé à cinq pas d'humidité 30-90% RH en variant la température de 15°C à 50°C. Les résultats expérimentaux montrent que la réponse relative du capteur augmente exponentiellement avec la température selon l'équation suivante :

$$S_R(\%) = e^{(3,98+0,045 T+0,0004 T^2)} \quad (\text{B.2})$$

Où T est la température en degrés Celsius.

Ces résultats sont contradictoires avec ceux obtenus à 40 kHz. Une explication à ce phénomène réside dans le fait que la réponse du papier domine la réponse du capteur à basse fréquence. Le papier est alors sensible à la température, l'oxyde de graphène ne l'est pas.



**Figure B.4.** (a) Variations de la capacité du capteur 2 mg/ml – 10 min en fonction de la température à 1 kHz (b) Réponse relative du capteur 2 mg/ml – 10 min en fonction de la température à 1 kHz.

#### 4. Conclusion

Dans cette annexe, nous avons investi les performances du capteur optimal à 1 kHz. Quoiqu'il soit plus sensible à l'humidité et plus flexible, le fonctionnement de ce capteur dépend du papier et non de la couche d'oxyde de graphène. Cette dernière n'intervient qu'à haute fréquence pour améliorer la sensibilité du papier qui diminue avec l'augmentation de la fréquence. De plus l'oxyde de graphène permet la fabrication de capteurs indépendants des conditions externes de température.

En conclusion, il est inutile de fabriquer un capteur à base d'oxyde de graphène intégré dans un papier poreux fonctionnant à basse fréquence (<4 kHz). Dans ce cas, l'utilisation du papier à la fois comme substrat et matériau sensible est suffisante.

