



HAL
open science

Développement de microcapteurs chimiques sélectifs à base de matériaux moléculaires : stratégies pour la surveillance de la qualité de l'air

Jerome Brunet

► To cite this version:

Jerome Brunet. Développement de microcapteurs chimiques sélectifs à base de matériaux moléculaires : stratégies pour la surveillance de la qualité de l'air. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand II, 2016. tel-03608615

HAL Id: tel-03608615

<https://hal.science/tel-03608615v1>

Submitted on 15 Mar 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.

N° ordre : 453

UNIVERSITE BLAISE PASCAL
Clermont-Ferrand

Institut Pascal – UMR 6602 du CNRS

**Développement de microcapteurs chimiques sélectifs
à base de matériaux moléculaires :
stratégies pour la surveillance de la qualité de l'air**

Manuscrit présenté en vue de l'obtention d'une
Habilitation à Diriger des Recherches

Par

Jérôme BRUNET

Soutenue publiquement le 13 décembre 2016 devant le jury composé de :

<i>Rapporteur</i>	Mme Corinne DEJOUS	<i>Pr.</i>	<i>Université Bordeaux 1</i>
<i>Rapporteur</i>	M. Laurent PICHON	<i>Pr.</i>	<i>Université Rennes 1</i>
<i>Rapporteur</i>	M. Hubert PERROT	<i>DR CNRS</i>	<i>UPMC - Paris</i>
<i>Responsable tutélaire</i>	M. Alain PAULY	<i>Pr.</i>	<i>UBP – Clermont-Fd</i>
<i>Examineur</i>	Mme Christelle VARENNE	<i>MCF HDR</i>	<i>UBP – Clermont-Fd</i>
<i>Examineur</i>	M. Jérôme ROSSIGNOL	<i>MCF HDR</i>	<i>Université de Bourgogne</i>

**Le plus important pour un homme de science n'est pas ses diplômes,
ni le nombre de ses années d'étude, ni même son expérience,
mais tout simplement son intuition.**
Albert Einstein

Keep your eyes on the stars, and your feet on the ground.
Théodore Roosevelt

Je sers la science et c'est ma joie
Basile, Discipulus Simplex

Sommaire

INTRODUCTION	9
PARTIE 1 :ACTIVITES DE RECHERCHE	13
1. Présentation générale	14
1.1. Fiche individuelle de renseignement	15
1.2. Cursus universitaire	16
1.3. Synthèse des travaux de recherche pré-titularisation	18
2. Missions de recherche	20
2.1. Contexte	20
2.2. Positionnement des activités scientifiques de l'équipe MSCC	22
2.3. Collaborations scientifiques	27
2.4. Production scientifique post-titularisation	29
2.5. Responsabilités et expertises scientifiques	42
2.6. Actions de formation	46
PARTIE 2 :THEME DE RECHERCHE	49
CHAPITRE 1 :POSITIONNEMENT DES TRAVAUX DE RECHERCHE ET STRATEGIES SCIENTIFIQUES	50
1. Problématique scientifique	50
1.1. La qualité de l'air : contexte sociétal	50
1.2. Surveillance des polluants : quelles méthodes ?	52
1.3. Contraintes et limites	55
2. Pertinence des capteurs chimiques	57
2.1. Potentialités et champs d'application environnementaux	57
2.2. Synoptique d'un capteur chimique	58
2.3. Exigences métrologiques	60
2.4. Autres spécifications	64
3. Veilles technologique et scientifique	66
3.1. Etat du marché international	66
3.2. Orientations actuelles des travaux de recherche sur les capteurs à technologie semi-conducteur	75
3.3. Challenges et verrous technologiques	78
4. Stratégies proposées	80
4.1. Technologie retenue	80
4.2. Choix des matériaux sensibles	80
4.3. Sélection des modes de transduction	83
4.4. Approche système-capteur	87
Références	89
CHAPITRE 2 :SYSTEME-CAPTEURS A PHTALOCYANINES DEDIES A LA MESURE SELECTIVE ET FAIBLE SEUIL DU DIOXYDE D'AZOTE DANS L'ATMOSPHERE	99
1. Contexte et stratégie	99
1.1. Le dioxyde d'azote : caractéristiques et contexte environnemental	99
1.2. Problématiques métrologiques	103
2. Système-capteur pour la mesure faible seuil de NO₂	106
2.1. Réalisation et caractérisations électriques des microcapteurs	106
2.2. Plateforme expérimentale de caractérisation sous gaz	111
2.3. Pertinence des phtalocyanines comme matériaux sensibles au NO ₂	113
2.4. Protocole de mesure optimisé	115
3. Performances métrologiques	117
3.1. Réponses standards	117
3.2. Répétabilité, stabilité et seuil de détection	119
3.3. Hystérésis et résolution	122

3.4.	Mesures en conditions réelles	123
3.5.	Sélectivité : le vrai challenge	127
4.	Filtres chimiques pour une sélectivité optimale	128
4.1.	Filtration sélective par l'indigo	128
4.1.1.	Mise en évidence des performances de filtration	129
4.1.2.	Intégration du filtre dans la ligne fluide du système-capteur	131
4.1.3.	Filtre intégré au microcapteur	132
4.1.4.	Mécanisme réactionnel	135
4.2.	Pouvoir filtrant des nanocarbones	138
4.2.1.	Sélection et caractéristiques des matériaux carbonés	138
4.2.2.	Performances de filtration	139
4.2.3.	Mécanismes réactionnels	142
4.2.4.	Intégration au système-capteur et validation	145
4.3.	Optimisation par les matériaux hybrides	146
5.	Soutien et valorisation scientifique	150
	Références	152

CHAPITRE 3 :MICROCAPTEURS ACOUSTIQUES A PHTALOCYANINE DEDIES A LA SURVEILLANCE DES HYDROCARBURES AROMATIQUES MONOCYCLIQUES **159**

1.	Contexte et objectifs	159
1.1.	Caractéristiques des gaz ciblés	159
1.2.	Problématiques métrologiques et intérêts des capteurs chimiques	162
2.	Développements expérimentaux	164
2.1.	Conception des microcapteurs	164
2.2.	Plateforme expérimentale de tests sous gaz	166
2.3.	Réponse standard	169
2.4.	Correction en température	171
3.	Pertinence des phtalocyanines pour la mesure des BTEX	175
3.1.	Rôle de l'atome métallique central	175
3.2.	Rôle des groupes périphériques au macrocycle	177
3.3.	Influence de l'épaisseur des couches sensibles	180
3.4.	Interprétations	181
4.	Performances métrologiques	185
4.1.	Cinétiques de réponses	185
4.2.	Gamme de mesure et seuil de détection	186
4.3.	Répétabilité et reproductibilité	187
4.4.	Hystérésis et résolution de mesure	189
4.5.	Sélectivité	192
5.	Potentialités de nanocarbones fonctionnalisés par des macrocycles phtalocyanine comme élément sensible	196
5.1.	Stratégie scientifique	196
5.2.	Caractérisation des matériaux hybrides	197
5.3.	Intercomparaison des réponses	200
6.	Soutien et valorisation scientifiques	203
	Références	204

CONCLUSIONS **207**

TRAVAUX EN COURS: PROJET ASTHMAA **211**

1.	Objectifs et organisation du projet	211
2.	Descriptif du projet	212
3.	Premiers résultats et travaux en cours	215

PARTIE 3 :ACTIVITES PEDAGOGIQUES ET SCIENTIFIQUES **221**

1.	Situation pré-titularisation	222
2.	Activités pédagogiques détaillées post-titularisation	222
2.1.	Etat de service	222

2.2.	Encadrement de projets	227
2.3.	Développement de nouveaux enseignements	228
3.	Responsabilités pédagogiques et fonctions électives	230
4.	Autres implications pédagogiques	231
4.1.	Encadrement de stagiaires	232
4.2.	Participation aux réformes LMD	233
4.3.	Action de communications	233
4.4.	Expertises pédagogiques	234

Introduction

Intégrés dans de nombreux objets du quotidien, les capteurs occupent une place prédominante dans le secteur de l'électronique. La dynamique de développement d'appareils intelligents et d'objets connectés contribue fortement à maintenir le marché des capteurs en bonne santé. Ils sont devenus incontournables pour quantifier les caractéristiques physiques, chimiques ou biologiques d'un milieu, d'un environnement ou d'un procédé, d'où leur prolifération dans l'aéronautique, l'automobile, la domotique, le génie des procédés, l'agroalimentaire, la sécurité, le domaine médical et bien d'autres secteurs d'activités.

Avec un marché international estimé à 600M US\$ en 2015 et au-delà de 900 M US\$ à l'horizon 2021, les capteurs de gaz n'échappent pas à cette expansion. Des réglementations de plus en plus draconiennes sur les émissions, le besoin de quantifier des effluents gazeux nocifs à très basses concentrations, la collecte d'un grand nombre de mesures pour affiner les modèles de prédiction des épisodes de pollution et la méconnaissance des effets à long terme sur la santé humaine provoqués par des expositions chroniques à des faibles doses sont autant d'arguments qui justifient la nécessité de concevoir des capteurs de gaz de plus en plus performants. C'est pour répondre à ses besoins sociétaux, environnementaux et de santé publique que les activités de mon équipe de recherche sont orientées sur la conception de microcapteurs à semi-conducteur pour la mesure sélective et faible seuil des polluants gazeux, plus particulièrement des polluants atmosphériques. Au-delà de ces objectifs technologiques, la compréhension des mécanismes réactionnels mis en jeu, grâce aux techniques de caractérisations physiques et chimiques idoines des matériaux sensibles, est primordiale pour orienter et justifier nos stratégies scientifiques. Aussi, au sein de cette équipe, mes travaux de recherche portent aussi bien sur la conception, la calibration et la validation de systèmes-capteur que sur l'identification et la caractérisation des interactions gaz/matériaux.

Le présent manuscrit est donc consacré aux activités de recherche mais également d'enseignement que j'ai menés au sein de l'Institut Pascal site UFR – UMR 6602 du CNRS (ex LASMEA) et du département de Physique de l'UFR Sciences et Technologies de l'Université Blaise Pascal depuis la fin de mes travaux de doctorat. Il est organisé en trois parties.

La première partie présente le contexte de mes activités de recherche, les projets et missions de recherche au sein desquels je me suis impliqué, mes responsabilités scientifiques ainsi que la production scientifique qui valorise mes travaux. Le positionnement de mon équipe de recherche au sein de l'Institut Pascal mais également au sein du Laboratoire d'Excellence IMobS3 est précisé. Les stratégies scientifiques et les défis que nous nous proposons de relever sont détaillés ainsi que les collaborations locales, nationales et internationales que nous avons établies. Sont également décrits mes travaux d'expertises ainsi que les actions de formation auxquelles j'ai participé pour compléter mon champ de compétence.

La deuxième partie est consacrée aux développements, caractérisations, calibrations et validations de microcapteurs chimiques et de systèmes-capteur pour la mesure des faibles concentrations de polluants gazeux présents dans l'atmosphère. Parmi les polluants, mes travaux se sont focalisés sur la mesure des polluants oxydants et de certains Composés Organiques Volatiles (COVs). Cette deuxième partie se divise en trois chapitres.

Le premier chapitre dresse un état des lieux des capteurs chimiques et leur positionnement sur le marché de la surveillance environnementale. Après avoir mis en évidence l'intérêt des microcapteurs chimiques pour le contrôle de la qualité de l'air, sera détaillé l'ensemble des exigences métrologiques auxquelles ils doivent satisfaire. Un état de l'art sur les différentes technologies mises en œuvre pour la conception de capteurs de gaz, y compris celles commercialisées, montre que peu d'entre elles permettent de répondre de manière satisfaisante à la problématique de la mesure fiable des faibles doses dans des phases gazeuses aussi complexe que l'atmosphère. Notre démarche et nos stratégies scientifiques (choix des matériaux, sélection des transducteurs, approche système-capteur) pour le développement de microcapteurs aptes à délivrer des mesures précises, répétables et sélectives du dioxyde d'azote et d'hydrocarbures mono-aromatiques sont présentées.

Le deuxième chapitre décrit la conception, la caractérisation et la validation de systèmes-capteur dédiés à la mesure sélective du dioxyde d'azote dans l'air. La pertinence des microcapteurs résistifs à couche sensible de phtalocyanine métallique associés à une méthodologie de mesure optimisée est tout d'abord établie. Des mesures en conditions réelles valident ces choix technologiques. L'intégration de filtres chimiques au sein de la ligne fluide du système-capteur ou directement sur la couche sensible pour assurer une élimination sélective de l'ozone est ensuite présentée. Nous retiendrons l'indigo, les nanodisques et les nanotubes de carbone mais également l'hybride indigo/nanotubes de carbone comme les

matériaux les plus performants. Les mécanismes réactionnels sont décrits en s'appuyant sur les réponses des microcapteurs et les caractérisations physiques et chimiques des matériaux sensibles avant et après expositions aux gaz cibles. Enfin, les résultats de la calibration de chaque système-capteur en laboratoire sont présentés.

Le troisième chapitre détaille la conception, la caractérisation et la validation de microcapteurs à ondes acoustiques pour la mesure d'hydrocarbures monoaromatiques type BTEX dans l'air. Les choix des phtalocyanines comme matériaux sensibles et des microbalances à quartz comme transducteurs sont tout d'abord justifiés. L'étude d'un large panel de phtalocyanines métalliques a démontré l'influence des groupes périphériques au macrocycle sur les propriétés d'adsorption de ces polluants sur la couche sensible mais également la non-influence de la nature de l'atome métallique central. En raison d'un grand désordre structural et d'interactions plus nombreuses avec les molécules cibles, les microcapteurs à couches épaisses de phtalocyanines métalliques tetra-tert butylée possèdent les plus grandes sensibilités. Leurs performances métrologiques sont détaillées et démontrent les potentialités de détection à température ambiante de tels microcapteurs. Enfin, un gain significatif de sensibilité obtenu par le développement de matériaux hybrides phtalocyanine/nanocarbone est mis en évidence.

Une partie conclusion et perspectives établit un bilan général des travaux réalisés et décrit succinctement les travaux en cours illustrés par quelques résultats préliminaires. Les thématiques scientifiques à venir sont également évoquées.

La troisième partie est dédiée aux missions d'enseignement et aux responsabilités pédagogiques que j'ai assurées. Les enseignements dispensés ces dernières années au sein de l'UFR Sciences et Technologies de l'Université Blaise Pascal y sont précisés ainsi que ceux dont j'ai été le porteur. Mes fonctions électives, mes activités d'encadrement de projets pédagogiques, mon implication sur les différents dossiers d'accréditation de diplôme de licence dans le cadre des réformes LMD successives y sont également précisées. L'objectif de cette partie est de convaincre le lecteur que mes activités de recherche n'ont jamais été menées au détriment de mes missions d'enseignement et inversement. C'est également l'opportunité de remercier les collègues des équipes pédagogiques qui s'impliquent, bien souvent bénévolement, dans la gestion des parcours de formation et les étudiants qui me permettent de m'épanouir dans ce métier d'enseignant/chercheur.

Partie 1

Activités de recherche

Positionnement, implication

et responsabilités

1. Présentation générale

Suite à une formation universitaire en Sciences de la Matière puis en Physique-Chimie au sein de l'Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand, c'est à partir de mon DEA obtenu en 1999 que je me suis spécialisé en Matériaux et Composants pour l'Electronique. Mon stage de DEA sous la direction du Professeur Jean-Pierre Blanc au sein de l'équipe Capteur du LASMEA (Ante Institut Pascal) m'a initié à la thématique scientifique des capteurs chimiques et a conforté ma volonté de poursuivre ces activités scientifiques par un doctorat. Ainsi, suite à l'attribution d'une allocation ministérielle, j'ai débuté une thèse sur l'élaboration et l'optimisation de capteurs à base de phthalocyanines métalliques pour la détection de polluants gazeux atmosphériques sous la direction du Professeur Jean-Paul Germain et du Professeur Alain Pauly. Ces travaux doctoraux ont permis, à travers de nombreuses études sous gaz, de comprendre plus finement les interactions impliquées entre les polluants oxydants et les matériaux sensibles. Au-delà, l'identification des paramètres physico-chimiques conditionnant les réponses des structures sensibles a aboutit à une stratégie de mesure optimisée permettant de mesurer en temps réel la concentration d'ozone dans l'atmosphère. Une synthèse plus complète de ces travaux sera donnée dans la suite de ce chapitre.

A l'issue de la soutenance de mon doctorat en novembre 2003 et à deux postes de demi-ATER en 63^{ème} section au sein du département de Physique de l'UFR Sciences et Technologies, un poste de Maître de Conférences 63^{ème} section a pérennisé ma position de chercheur dans l'équipe Systèmes Capteur Chimiques du LASMEA et d'enseignant au département de Physique. Depuis Septembre 2004, date de ma nomination, j'ai participé à la dynamique de recherche de mon équipe d'accueil en poursuivant les activités menées lors de mon doctorat, en développant de nouveaux sujets de recherche et en assumant des responsabilités scientifiques dans le cadre de projets nationaux et internationaux. La fonction de Maître de conférences correspondant à un emploi d'enseignant-chercheur, je me suis également pleinement investi dans la vie du département de Physique à travers de nombreuses actions et responsabilités pédagogiques. Le respect de cet équilibre recherche/enseignement est une condition nécessaire à mon épanouissement professionnel.

1.1.Fiche individuelle de renseignement

Dr. Jérôme BRUNET

Né le 23 juin 1976 à Montluçon (03)

Marié, 3 enfants

Maître de Conférences en 63^{ème} section CNU – titularisé le 1er octobre 2004

Laboratoire de rattachement: Institut Pascal - UMR 6602 du CNRS

Département de rattachement: Département de Physique – UFR Sciences et Technologies

Coordonnées professionnelles :

Institut PASCAL - UMR 6602
Université Blaise Pascal/CNRS/IFMA
4 Avenue Blaise PASCAL
63178 AUBIERE CEDEX
Tel : +33-473407247
Fax : +33-473407340
Mel : brunet@univ-bpclermont.fr

Coordonnées personnelles :

26 Avenue des Cités Unies
63200 RIOM
Tel : +33-977613173
Mel : jerome.brunet63@gmail.com

Responsabilités scientifiques

- **Membre titulaire français du comité de pilotage de l'action COST EuNetAir – TD1105** depuis 2012
European Network on New Sensing Technologies for Air-Pollution Control and Environmental Sustainability (coopération Européenne en Science et Technologie)
- **Membre du cluster European Sensor System Cluster (ESSC)** depuis 2015
Working group 1 : Environmental sensors
- **Co-inventeur** d'un brevet international FR (n°08 03006), EP (n°2291230) et US (n°8507228)
- **Membre d'un comité scientifique international** depuis 2012
International Workshop on Semiconductor Gas Sensors (SGS), organized by the Silesian University of Technology (Pologne).
- **Coordinateur et animateur scientifique du Projet Exploratoire Premier Soutien interdisciplinaire ASTHMAA** (retenue dans le cadre de l'AAP FaiDoRA 2015)
 - **Relecteur** pour 9 revues internationales de rang A
 - **Gestionnaire** des licences LabVIEW au sein de l'Institut Pascal – site UFR

Production scientifique

- **Brevet français** n°08/03006 FR (06/02/2008) **avec extension internationale** (05/27/2009)
n° publication: WO 2010000956 A1; *n° de demande :* PCT/FR2009/000612
- **46 publications** dans des **revues internationales de rang A** avec comité de lecture
- **3 publications** dans des **actes de congrès** nationaux et internationaux avec comité de lecture

- **43 communications orales** dont **14 en qualité de conférencier invité** lors de conférences internationales avec comité de lecture
- **4 communications orales** lors de conférences nationales avec comité de lecture
- **4 conférences orales** lors de séminaires dans des laboratoires de recherche partenaires
- **27 communications par poster** lors de conférences internationales et nationales avec parution dans les actes de congrès et avec comité de lecture

Encadrements et expertises scientifiques

- **4 co-encadrements de thèse** dont une en cours
- **4 encadrements de stages de Master dont 1 en co-encadrement**
- **Participation à 4 jury de thèse en qualité d'examinateur**
- **Relecteur pour des revues scientifiques internationales**
Sensors and Actuators B : Chemical; IEEE Sensor Journal ; Material Science in Semiconductor Processing ; Journal of Sensors and Sensor systems ; Atmospheric Environment ; Urban Climate; Talanta ; Thin Solid Films ; Organic Electronics
- **Membre de jury de concours CNRS**
Concours externe Ingénieurs de recherche n° 6 BAP B (2014)
CNRS - Délégation Ile de France Ouest et Nord
- **Président de la session "Graphene Chemical Sensors I" et Membre du comité d'experts des Graduate Student Awards**
Symposium B: Advanced functional materials for environmental monitoring and applications
E-MRS 2014 Spring Meeting, 26-30 Mai 2014, LILLE (France)
E-MRS 2016 Spring Meeting, 2-6 Mai 2016, LILLE (France)

Animations à but pédagogique

- **Conférencier lors de journées rectorales de formation** des enseignants du secondaire sur les nanotechnologies
- **Responsable de la plateforme pédagogique LabVIEW enseignement** au sein du département de physique
- **Responsable de la plateforme technique de réalisation des circuits électroniques** au sein du département de physique

1.2.Cursus universitaire

Novembre 2003 **Doctorat d'Université en Electronique et Systèmes**
Mention très honorable
spécialité "matériaux et composants pour l'électronique",
Sujet de thèse: Elaboration, étude et optimisation de capteurs de gaz à phtalocyanines pour la pollution atmosphérique
Ecole doctorale SPI, Université Blaise PASCAL
CLERMONT-FERRAND
soutenue publiquement le 28 Novembre 2003

- Juillet 1999** **DEA Electronique et Systèmes**
option "matériaux et composants pour l'électronique"
Mention assez bien, major de promotion
Sujet de stage : Potentialités de détection du NO₂ dans l'air de structures résistives et redresseuses à base de phosphore d'indium (InP). Caractérisation électrique et tests au gaz Ecole doctorale SPI,
Ecole doctorale SPI, Université Blaise PASCAL
CLERMONT-FERRAND
- Juin 1998** **Maîtrise ès Sciences Physique**
Université Blaise PASCAL – CLERMONT-FERRAND II
- Juin 1997** **Licence ès Sciences Physique**
Université Blaise PASCAL – CLERMONT-FERRAND II
- Juin 1996** **DEUG Sciences de la Matière**
Mention assez bien
Université Blaise PASCAL – CLERMONT-FERRAND II
- Juin 1994** **Baccalauréat E (Mathématiques et Techniques)**
Mention assez bien
Lycée Paul Constans – MONTLUCON (03)

La thématique scientifique des capteurs chimiques étant intrinsèquement multidisciplinaire, ma formation universitaire également très pluridisciplinaire fut un atout indéniable pour le développement de mes activités de recherche. La double compétence physique-chimie acquise tout au long de mon parcours renforcée par une formation en matériau m'a permis :

- d'imaginer et concevoir des structures sensibles originales mettant en œuvre les matériaux les plus pertinents au vue de la problématique posée;
- de mettre en œuvre différentes techniques de caractérisations physico-chimiques ;
- d'identifier les paramètres physico-chimiques et les mécanismes réactionnels impliqués, étape clé pour proposer des solutions optimisées ;
- de développer des prototypes, incluant les éléments électroniques et fluidiques périphériques au capteur, dimensionnés selon l'application visée.

1.3.Synthèse des travaux de recherche pré-titularisation

Elaboration, étude et optimisation de capteurs de gaz à phtalocyanines pour la pollution atmosphérique

Travaux doctoraux réalisés sous la direction conjointe du Pr Jean-Paul Germain et du Pr Alain Pauly, soutenue publiquement le 28 novembre 2003

Les travaux initiés lors de mon doctorat ont ouvert la voie au laboratoire vers le développement de capteurs chimiques aptes à mesurer des concentrations sub-ppm en polluants gazeux dans l'atmosphère. Les principaux objectifs furent la conception de microcapteurs à grande sensibilité aux gaz polluants, la formalisation des mécanismes réactionnels entre les gaz ciblés et les matériaux étudiés (phtalocyanines) ainsi que l'optimisation des paramètres métrologiques des structures sensibles en regard de l'application visée.

Plus spécifiquement, l'étude s'est focalisée sur la surveillance en temps réel des polluants oxydants tels que le dioxyde d'azote (NO₂) et l'ozone (O₃). Le choix des matériaux sensibles s'est rapidement orienté vers la phtalocyanine de cuivre, semi-conducteur organique moléculaire dont la conductivité électronique est fortement modulée par la présence d'espèces oxydantes dans son environnement. Compte tenu de la propriété physique du matériau modifiée suite à la physisorption des gaz, une transduction de type résistive a été retenue. De nombreuses études sous atmosphères polluées contrôlées ont permis d'identifier les interactions mises en jeu (physisorption, diffusion, transfert de charge), d'expliquer et de modéliser les cinétiques de réponses des capteurs développés mais également d'identifier les paramètres d'influence. Compte tenu des temps de réponse et de recouvrement longs dont souffrent ces capteurs, une méthodologie de mesure exploitant la cinétique de réponse fut développée afin de parvenir à une mesure temps réel de la concentration en polluant. Une phase d'optimisation fut nécessaire pour définir les conditions de travail idéales. Nous avons alors établi que ce protocole de travail procure une mesure sélective et reproductible de l'ozone dans la gamme 10-200 ppb. La résolution et le seuil de détection furent estimés à quelques ppb et la périodicité de mesure fixée à un quart d'heure.

Grace à une étroite collaboration avec l'association locale de surveillance de la qualité de l'air en Auvergne (AtMO Auvergne), nous avons enfin pu confronter les résultats obtenus au laboratoire aux mesures en conditions réelles dans l'une des stations de surveillance du réseau. La mesure fine et sélective de l'ozone dans l'air a été validée comme l'illustre la figure 0.1.

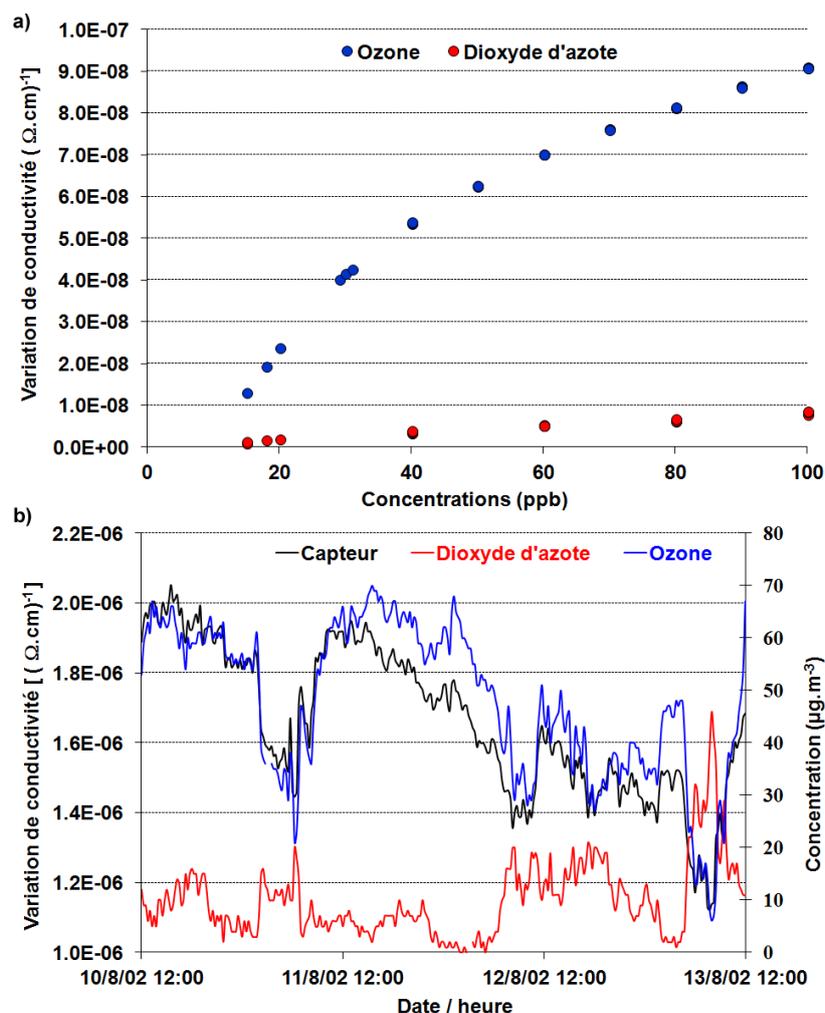


Figure 0.1 : Réponse d'un microcapteur résistif à base de phtalocyanine de cuivre au dioxyde d'azote et à l'ozone; a) courbe de calibration obtenue au laboratoire; b) mesure en atmosphère urbaine (résultat extrait de la thèse n° D.U. 1455, EDSPIC : 284)

Ces travaux de thèse ont donné lieu à 4 publications dans des revues nationales et internationales et à 5 communications lors de congrès nationaux et internationaux avec comité de lecture et publications dans les actes du congrès. Les références sont détaillées ci-dessous :

➤ Publications pré-titularisation (travaux doctoraux)

- [1] **J. Brunet**, L. Talazac, V. Battut, A. Pauly, J.P. Blanc, J.P. Germain, S. Pellier, C. Soulier, *Evaluation of atmospheric pollution by two semiconductor gas sensors*, **Thin Solid Films**, Vol. 391 (2001), 308-313.
- [2] L. Talazac, **J. Brunet**, V. Battut, J.P. Blanc, A. Pauly, J.P. Germain, S. Pellier, C. Soulier, *Air quality evaluation by monolithic InP-based resistive sensors*, **Sensors and Actuators B**, Vol. 76 (2001), 258-264.

- [3] N. Jaffrezic-Renault, C. Pijolat, A. Pauly, **J. Brunet**, C. Varenne, M. Bouvet, P. Fabry, *Les matériaux pour capteurs chimiques*, **L'Actualité Chimique**, mars 2002, 157-172.
- [4] **J. Brunet**, J.P. Germain, A. Pauly, B. Lauron, C. Varenne
A methodology of measurements for phthalocyanine gas sensors dedicated to the detection of ozone and nitrogen dioxide. Results in urban air pollution context,
Sensors for Environmental Control, ISBN : 981-238-338-7, éditée par World Scientific Publishing (2003), 188-192.

➤ Communications pré-titularisation (travaux doctoraux)

- [1] **J. Brunet**, A. Pauly, J.P. Germain,
Elaboration et tests de structure capteur de gaz à semi-conducteur. Application à la détection de la pollution atmosphérique,
Présentation poster,
3^{ème} Journées Nationales du Réseau Doctoral de Microélectronique: JNRDM, 4-5 mai 2000, Montpellier.
- [2] **J. Brunet**, L. Talazac, V. Battut, A. Pauly, J.P. Blanc, J.P. Germain, S. Pellier, C. Soulier,
Evaluation of atmospheric pollution by two semiconductor gas sensors,
Présentation orale,
II International Seminar on Semiconductor Gas Sensor, 25-28 Septembre 2000,
- [3] **J. Brunet**, J.P. Germain, A. Pauly, J.P. Blanc,
Comparisons between NO₂ and O₃ sensing properties of phthalocyanines and n-InP thin films in controlled and non-controlled atmosphere,
Présentation poster,
MATCHEMS Workshop, 13-14 Septembre 2001, BRESCIA (Italie).
- [4] **J. Brunet**, J.P. Germain, A. Pauly, B. Lauron, C. Varenne
A methodology of measurements for phthalocyanine gas sensors dedicated to the detection of ozone and nitrogen dioxide. Results in urban air pollution context,
Présentation orale,
International Workshop on new developments on sensors for environmental control, 27-29 Mai 2002, LECCE (Italie).
- [5] L. Mazet, C. Varenne, A. Pauly, **J. Brunet** and J. P. Germain,
Ozone poisonous effect and regeneration of Pseudo-Schottky Pd-InP based gas sensors,
Présentation poster,
EUROSENSORS XVII, 21-24 Septembre 2003, GUIMARAES (Portugal).

2. Missions de recherche

2.1. Contexte

Maître de conférences depuis septembre 2004, j'ai poursuivi mes activités de recherche au sein du LASMEA (Laboratoire de Sciences et Matériaux pour l'Electronique et d'Automatique – UMR 6602 du CNRS), puis à l'Institut Pascal. Créé en janvier 2012 par regroupement des laboratoires LASMEA, LaMI (Laboratoire de Mécanique et d'Ingénierie-IFMA) et LGCB (Laboratoire de Génie Chimique et Biologique- Polytech' Clermont) de l'Université Blaise Pascal, l'Institut Pascal – UMR 6602 du CNRS est organisé autour de 4 axes thématiques et d'un programme transversal constitué de 5 actions.

L'équipe Systèmes MicroSystèmes Capteurs Chimiques dont je suis membre est à la croisée des thématiques scientifiques de l'axe PHOTON (*Photonique, Ondes, Nanomatériaux*) et de l'axe transversal « *Innovation dans les Bioprocédés* ». En effet, nos activités scientifiques sur la fonctionnalisation, la caractérisation et la mise en œuvre de matériaux nano-structurés comme éléments sensibles aux polluants gazeux s'inscrivent pleinement parmi les thématiques de l'axe PHOTON. Notre implication dans le programme transversal se matérialise par le développement de solutions technologiques innovantes et adaptées à la détection d'espèces en phase gazeuse mais également liquide afin de mieux caractériser et maîtriser les processus réactionnels au sein de bioréacteurs. La structuration de l'Institut Pascal et le positionnement de notre équipe sont illustrés par la figure 0.2.

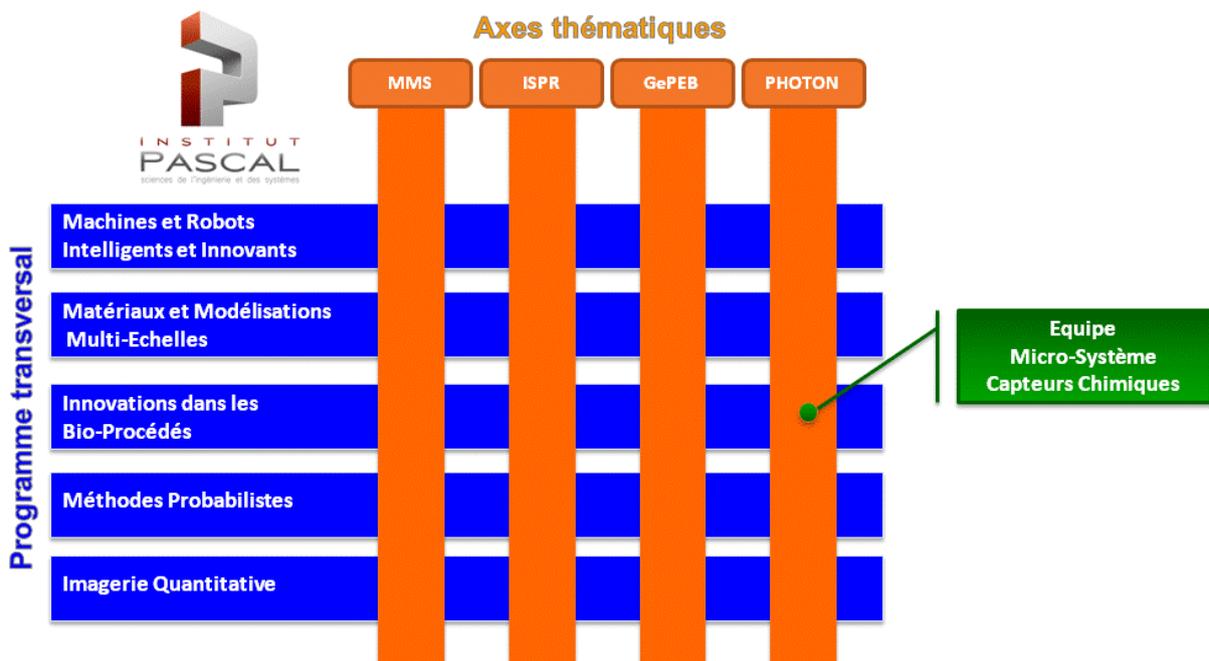


Figure 0.2 : Structuration de l'Institut Pascal autour de ses axes thématiques et de son programme transversal.

Notre équipe est également impliquée dans le laboratoire d'excellence sur la mobilité innovante IMobS3 (*Innovative Mobility: Smart and Sustainable Solutions*) dont la structuration est représentée par la figure 0.3. Labex coordonné par l'Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand et comprenant 7 laboratoires partenaires, il a pour ambition de relever collectivement et par une approche pluridisciplinaire, 3 défis que je ne détaillerai pas ici. Nos travaux s'intègrent au défi 3 : *Procédés de production d'énergie pour la mobilité* et plus particulièrement dans le cadre de l'action Capteurs : *Capteurs chimiques pour les bioprocédés*. L'objectif de cette action est de parvenir à concevoir des microcapteurs chimiques permettant la quantification sélective, en terme de vitesses obtenues par bilans

gazeux, des espèces présentes au sein de la phase gazeuse d'un fermenteur produisant par exemple du méthane (ou de l'hydrogène). Les informations renvoyées par ces capteurs permettront de contrôler en temps réel le fonctionnement du réacteur, d'optimiser la production de méthane, mais aussi d'identifier d'éventuels composés inopportuns dans le cycle biologique.

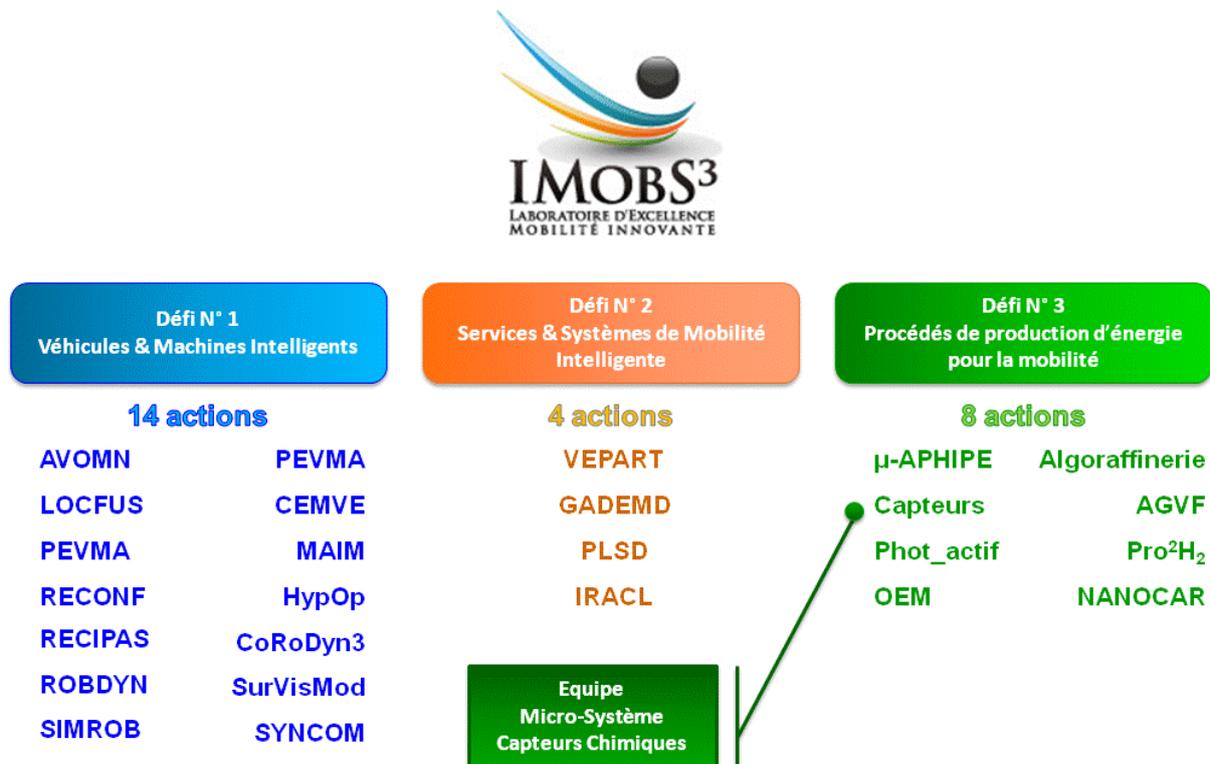


Figure 0.3: Structuration du Labex IMobS3.

2.2. Positionnement des activités scientifiques de l'équipe MSCC

Le cœur de notre thématique scientifique porte sur la mise en œuvre de matériaux semi-conducteurs, cristallins ou moléculaires, dont les propriétés physiques (électriques) et/ou chimiques, sont modulables par la présence de gaz dans leur environnement. Ainsi, associés à des transducteurs judicieusement choisis en regard des propriétés des matériaux modulées par les polluants à détecter, ces semi-conducteurs assurent le rôle d'éléments sensibles au sein de structures capteurs chimiques. Les capteurs que nous développons sont donc des composants électroniques (résistors, diodes, oscillateur à quartz) pour lesquels les semi-conducteurs classiquement utilisés en électronique sont remplacés par d'autres matériaux plus pertinents pour les applications visées. De plus, il est aisé de comprendre que ces composants ne sont pas encapsulés afin que les matériaux sensibles puissent interagir directement avec les molécules de la phase gazeuse à surveiller. Les principaux capteurs développés par notre équipe de recherche ainsi que leurs caractéristiques sont résumés dans le tableau 0.1.

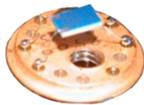
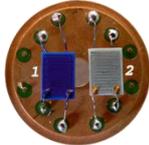
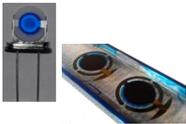
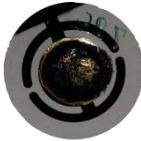
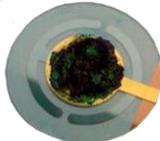
Capteurs résistifs				
				
<i>Matériaux</i>	InP	Phtalocyanines	Nanocarbones	Hybrides Phtalocyanine/Indigo
<i>Technique de réalisation des films minces</i>	Epitaxie	Evaporation thermique	Drop-casting	Evaporation thermique
<i>Propriété physique modulée</i>	Conductivité électrique			
<i>Signal de sortie</i>	Résistance, tension ou courant			
<i>Gaz cible</i>	NO ₂ , O ₃	NO ₂ , O ₃	NO ₂ , O ₃ , BTX	NO ₂
<i>Température de travail</i>	100 °C	80 °C	ambiante	80 °C
Capteurs piézoélectriques				
				
<i>Matériaux</i>	Phtalocyanines substituées	Nanocarbones	Hybrides Nanocarbone/Phtalocyanine	
<i>Technique de réalisation des films minces</i>	Evaporation thermique Drop casting	Drop-casting	Drop-casting	
<i>Propriété physique modulée</i>	Masse			
<i>Signal de sortie</i>	Fréquence			
<i>Gaz cible</i>	BTEX	BTEX	BTEX	
<i>Température de travail</i>	ambiante	ambiante	ambiante	
Autres structures sensibles				
	 <i>Diode Schottky</i>	 <i>Capteur électrochimique</i>	 <i>Capteur SAW</i>	 <i>Capteur micro-onde</i>
<i>Matériaux</i>	InP	Nanocarbones Phtalocyanines	Nanocarbones Phtalocyanines	Phtalocyanines
<i>Technique de réalisation des films minces</i>	Evaporation thermique	Drop-casting	Evaporation Drop-casting	Evaporation thermique
<i>Propriété physique modulée</i>	Hauteur de barrière de la jonction	Potentiel électrochimique	Masse	Permittivité du matériau
<i>Signal de sortie</i>	Courant	Courant	Fréquence	Fréquence
<i>Gaz cible</i>	H ₂ , NO ₂ , O ₃ ,	AGV phase liquide	BTEX	COVs
<i>Température de travail</i>	100 °C	ambiante	ambiante	ambiante
		<i>Collaboration avec ENEA - Italie</i>		<i>Collaboration avec ICB - Dijon</i>

Tableau 0.1 : Panel de structures sensibles développées par l'équipe Micro-Systèmes Capteurs Chimiques.

L'optimisation des structures sensibles développées et des paramètres métrologiques associés (sensibilité, réversibilité, temps de réponse, sélectivité...), nécessite une bonne compréhension des mécanismes réactionnels impliqués entre la phase gazeuse et les matériaux. Ces mécanismes dépendent simultanément des propriétés physico-chimiques des matériaux mis en œuvre (structure, morphologie, état de surface), des conditions de travail des capteurs (température, flux, cycles d'exposition) mais également du milieu considéré (complexité de la phase gazeuse, gamme de concentrations). Aussi, la caractérisation des matériaux originels et de leurs modifications éventuelles post-exposition aux gaz est fondamentale. La formalisation de ces mécanismes réactionnels, grâce aux informations issues de techniques de caractérisation microscopiques, spectroscopiques et électriques, est la seconde motivation de nos activités scientifiques.

Au-delà de cette approche focalisée sur le matériau, nous menons de façon complémentaire une approche plus globale, à l'échelle du dispositif complet, afin d'atteindre des performances optimales. Cette approche comprend :

- l'optimisation des conditions d'utilisation des structures sensibles telles que le débit d'air dans le circuit fluide, la température des substrats et/ou la tension de polarisation ;
- le développement de protocoles de mesure originaux par modulation simultanée de la température et des durées des cycles d'exposition/repos du capteur ;
- l'élaboration et la mise en œuvre de filtres chimiques en amont du capteur ou intégrés, particulièrement pertinents pour parvenir à une mesure sélective dans une atmosphère où coexistent plusieurs polluants chimiques semblables ;
- une stratégie multi-transducteurs qui permet de mieux appréhender les interactions gaz/matériaux mises en jeu mais surtout, d'orienter nos choix technologiques pour parvenir à quantifier le gaz ciblé.

D'un point de vue application, mes travaux se sont focalisés sur la métrologie sélective de polluants atmosphériques à très basses concentrations. Parmi ces polluants, le dioxyde d'azote (NO_2), l'ozone (O_3) et certains composés organiques volatils non méthaniques (COVNM) tels que le benzène, l'éthylbenzène, le toluène et les isomères du xylène (désignés par l'acronyme BTEX) sont les principaux gaz cibles. Les effets d'autres polluants identifiés comme interférent ont également été étudiés (CO , NO ou H_2S par

exemple). Dans ce contexte, nous avons œuvré à l'élaboration de systèmes-capteur plus spécifiquement dédiés à la surveillance de la qualité de l'air. A l'échelle nationale, ces travaux se sont déroulés dans le cadre de deux projets ANR blanc dont Alain PAULY, responsable scientifique de notre équipe, a assuré la coordination et d'un projet exploratoire PEPS retenu par le CNRS et dont je suis le coordinateur:

- **ANR blanc POLL-CAP** (décembre 2006 → novembre 2009)

Conception d'un microsystème capteurs de gaz à semi-conducteurs pour la métrologie des gaz de la pollution atmosphérique

Partenaires :

LASMEA - UMR 6602 du CNRS, Université Blaise Pascal – CLERMONT II

CIM² - UMR 7071 du CNRS, Université Pierre et Marie Curie – PARIS VI

LMI - UMR 6002 du CNRS, Université Blaise Pascal – CLERMONT II

LMN Alain Chambaudet - UMR CEA E4, Université de Franche Comté - BESANCON

- **ANR blanc CAP-BTX** (décembre 2010 → novembre 2013)

Développement d'un microsystème capteur dédié à la mesure sélective de benzène, toluène, xylènes à base d'une structure sensible composite

Partenaires :

IP - UMR 6602 du CNRS, Université Blaise Pascal – CLERMONT II

ICMUB - UMR 5260 du CNRS, Université de Bourgogne – DIJON

LMI - UMR 6002 du CNRS, Université Blaise Pascal – CLERMONT II

ICB - UMR 5209 du CNRS, Université de Bourgogne – DIJON

- **PEPS interdisciplinaire FaiDoRA** (mars - décembre 2015)

Analyse Sélective des Teneurs en Hydrocarbures MonoAromatiques dans l'Air

Partenaires :

IP - UMR 6602 du CNRS, Université Blaise Pascal – CLERMONT II

ICCF - UMR 6296 du CNRS, Université Blaise Pascal – CLERMONT II

IS2M - UMR 7361 du CNRS, Université de Haute Alsace – MULHOUSE

A l'échelle internationale, mes travaux s'inscrivent parmi les thématiques scientifiques de l'action transdisciplinaire COST TD 1105 – EuNetAir dont je suis membre. Coopération Européenne Scientifique et Technologique initiée le 16 mai 2012 pour une durée de 4 ans ½, cette action a pour objectif le développement de nouveaux matériaux et capteurs à faibles coûts pour la surveillance de la pollution de l'air grâce à des études de terrain et des mesures en laboratoire. Les résultats obtenus sont par la suite intégrés à des outils de contrôle préventif temps réel et de durabilité pour la surveillance des changements climatiques et des rendements énergétiques intérieurs et extérieurs. Au-delà, l'ambition de cette coopération scientifique Européenne et extra-Européenne est de constituer une plateforme technologique sans frontière pour le développement de moyens de mesure, de contrôle et de prédiction

nouvelle-génération de la qualité de l'air. La mise en réseau de chercheurs, ingénieurs, décideurs, issus du milieu universitaire, de centres de recherche de renommée internationale mais également d'agences environnementales et de petites et moyennes entreprises est l'une des forces de cette action de coopération. Notre action EuNetAir comprend actuellement 31 pays Européens partenaires, 7 pays hors communauté Européenne, 55 Universités, 39 centres de recherche, 4 agences environnementales ainsi que 29 PME/Start Up impliqués dans le contrôle de la qualité de l'air. Ma nomination en qualité de membre titulaire pour la France au sein du comité de pilotage a été validée en février 2012 par le coordinateur National Français COST du Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, Direction Générale pour la Recherche et l'Innovation. Selon la même procédure, Alain PAULY a été nommé en qualité de membre suppléant de ce comité de pilotage.

La mise en réseau efficace et les travaux collaboratifs entre chercheurs du monde universitaire et de PME/Start Up au sein de cette action COST a été un tremplin pour l'émergence d'un cluster Européen sur les capteurs pour l'environnement. Ainsi, en novembre 2014, le conseil européen à Bruxelles a validé la création du cluster ESSC – European Sensor-System Cluster. Très succinctement, l'objectif principal de ce cluster est d'éviter la défragmentation et de promouvoir des synergies entre les chercheurs universitaires avec le milieu industriel et de créer une coopération européenne forte dans les domaines de la recherche et de l'innovation sur les capteurs et systèmes-capteur. L'ESSC doit permettre aux projets / actions / initiatives concernés d'être plus productifs, plus compétitifs et plus performants pour maximiser leurs impacts sociaux et industriels. Depuis 2015, j'ai intégré ce cluster au sein du groupe de travail WG1: Environmental Sensors.

Dans ce contexte, toutes les stratégies scientifiques que j'ai menées au sein de mon équipe de recherche dans le cadre des programmes nationaux et européens précités feront l'objet et seront illustrées dans la partie 2 de ce manuscrit.

L'équipe Microsystèmes Capteurs Chimiques est actuellement composée de 4 membres permanents, tous de formations universitaires très complémentaires :

- Alain PAULY, Professeur des Universités, responsable scientifique de l'équipe, de formation EEA ;
- Christelle VARENNE, maître de conférences HDR, de formation EEA ;
- Moi-même, maître de conférences, de formation Physique-Chimie, puis Electronique et Systèmes ;

- Amadou NDIAYE, Ingénieur de Recherche CNRS, BAP B - Sciences chimiques et sciences des matériaux, de formation Chimie ;

Cette complémentarité interne de connaissances et de savoir-faire est l'un des points forts de notre équipe et nous permet d'appréhender la thématique des capteurs chimiques de manière très pluridisciplinaire, des matériaux (fonctionnalisation, techniques de dépôt de couches minces, caractérisations électriques) jusqu'au prototypage (design électronique, traitement du signal).

2.3. Collaborations scientifiques

La science des matériaux, les capteurs chimiques et la métrologie des polluants atmosphériques étant des thématiques scientifiques très pluridisciplinaires, il a été stratégique d'établir d'étroites collaborations avec des partenaires nationaux et internationaux pour mener à bien nos études. Initiées dans le cadre de projets ANR, de l'action COST EuNetAir ou autre, ces travaux collaboratifs ont portés sur :

- la caractérisation fine des matériaux et de leurs interactions avec les gaz par des techniques de microscopie (SEM, TEM, AFM) et de spectroscopie (DRX, XPS, FT-IR) ;
- la synthèse et/ou la fonctionnalisation de matériaux carbonés ;
- la mise en œuvre de différents modes de transduction (QCM, SAW, micro-onde) ;
- la validation en conditions réelles des capteurs développés (mesures sur site fixe ou embarquées).

La liste des collaborations, leurs objectifs et la valorisation scientifique qui en résulte est donnée ci-dessous.

➤ Collaborations locales

Equipe surface et Interfaces de l'Institut Pascal - Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand

Caractérisation des matériaux par spectroscopie XPS

2 publications communes, 1 publication en cours de soumission, 2 communications co-signées

Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF) – UMR 6296 du CNRS

Caractérisation et fonctionnalisation de nanomatériaux carbonés pour le développement de capteurs et de filtres chimiques

Partenaire des projets ANR POLL-CAP, CAP-BTX et ASTHMAA

1 brevet co-déposé, 15 publications communes, 25 communications co-signées

IRSTEA (Ex CEMAGREF) - Clermont-Ferrand

Projet EnviroBus - Etude de faisabilité d'un prototype de mesure des gaz de la pollution atmosphérique au sein des bus de la société de transport en commun de l'agglomération Clermontoise (T2C)

Marchés publics n° M05-76, Syndicat Mixte des Transports Clermontois

1 publication, 1 rapport technique de fin de projet

ATMO Auvergne

Campagne de mesures sur site, intercomparaison des résultats capteurs avec les analyseurs en conditions réelles

2 publications communes, 3 communications co-signées

➤ **Collaborations nationales**

Institut Carnot de Bourgogne (ICB) - UMR 6303 du CNRS, Université de Bourgogne - Dijon

Développement de capteurs de COVs par transduction micro-onde

Partenaire du projet ANR CAP-BTX et de l'action COST TD 1105 - EuNetAir

1 publication commune, 1 communication co-signée

Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne (ICMUB) - UMR 6302 du CNRS - Dijon

Développement de capteurs résistifs à matériaux moléculaires pour la détection de toluène

Partenaire du projet ANR CAP-BTX et de l'action COST TD 1105 - EuNetAir

4 publications communes

Laboratoire de Microanalyses Nucléaires (LMN) Alain Chabaudet - UMR CEA E4, Université de Franche Comté – Besançon

Métrologie des polluants par association de capteurs chimiques et micro-colonnes chromatographiques

Partenaire du projet ANR POLL-CAP

Laboratoire de Chimie Inorganique et Matériaux Moléculaires (CIM²) – UMR 7071 du CNRS, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI

Développement de capteurs résistifs et MSDI pour la mesure des polluants oxydants atmosphériques

Partenaire du projet ANR POLL-CAP

7 publications communes, 9 communications co-signées

Centre Sciences des Processus Industriels et Naturels (SPIN), Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

Développement de capteurs chimiques à oxydes métalliques ; filtres chimiques à base de MnO₂

2 publications communes, 2 communications co-signées

Institut des NanoSciences de Paris (INSP) - UMR 7588 du CNRS, Université Pierre et Marie Curie – Paris

Caractérisation optique de semi-conducteur moléculaires

1 publication co-signée

Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse (IS2M) - UMR 7361 du CNRS, Université de Haute Alsace – Mulhouse

Développement de carbones mésoporeux comme matrice de rétention gazeuse, caractérisation de l'adsorption de gaz par TPD-MS

Partenaire du projet ASTHMAA

1 communication orale co-signée, 1 publication en cours de rédaction

➤ **Collaborations internationales**

Department of Inorganic Chemistry, Industrial Engineers School, Universidad de Valladolid – Espagne

Développement de capteurs résistifs et électrochimiques à base de semi-conducteurs moléculaires

2 publications communes, 1 séjour (1mois) en qualité de Professeur invité dans le cadre du labex IMobS3

Italian National Agency for New Technologies, Energy and Sustainable Economic Development - ENEA – Centre de recherche de Brindisi – Italie

Mis en œuvre de matériaux nanocarbone, fonctionnalisés ou non, comme éléments sensibles ou filtres chimiques pour la contrôle de la qualité de l'air

Partenaire de l'action COST TD 1105 – EuNetAir

1 publication co-signée, 1 publication en cours, 2 missions scientifiques (1 semaine), 4 communications co-signées

MINOS–EMaS Laboratory, Universitat Rovira i Virgili – Espagne

Synthèse de capteurs sélectifs destinés à la détection de NH₃ et H₂S pour le contrôle et la gestion de matières organiques en production de bio-énergies

Partenaire de l'action COST TD 1105 – EuNetAir

1 séjour (1mois) en qualité de Professeur invité dans le cadre du labex IMobS3

➤ **Collaboration industrielle**

Environnement SA

Optimisation de couches d'indigo sur média fibreux pour le développement de filtres chimiques sélectifs

Contrat de prestation de service, financement d'un stagiaire (2mois^{1/2})

2.4. Production scientifique post-titularisation

Depuis ma titularisation dans le corps des maîtres de conférences, mes travaux de recherche ont été valorisés par :

- **1 brevet** avec extension internationale,
- **1 chapitre d'ouvrage scientifique**
- **42 articles** dans des **revues internationales de rang A**,
- **2 articles** publiés dans les **actes de congrès internationaux**,
- **3 rapports scientifiques**

- **41 communications orales** dans des congrès nationaux et internationaux avec publications dans les actes de congrès dont **14 en qualité de conférencier invité**,
- **25 communications posters** dans des congrès internationaux avec publications dans les actes de congrès.
- **4 communications orales lors de séminaires** au sein de laboratoire de recherche

➤ **Brevets**

Titre **Use of carbon nanomaterials as a filtration material impervious to ozone**
(Utilisation de nanomatériaux de carbone en tant que matériau de filtration imperméable à l'ozone)

Numéro de publication WO2010000956 A1

Numéro de demande PCT/FR2009/000612

Date de publication 7 janvier 2010

Date de dépôt 27 mai 2009

Date de priorité 2 juin 2008

Autre référence de publication EP2291230A1, US8507288, US20110124112

Inventeurs : Alain Pauly, Marc Dubois, Katia Guerin, André HAMWI, **Jérôme Brunet**,
Christelle Varenne, Bernard Lauron

Déposant : Centre National de la Recherche Scientifique, Université Blaise Pascal-
Clermont-Ferrand II

ACL (publications dans des revues internationales avec comité de lecture)
--

- ACL1** J. Brunet, J.P. Germain, A. Pauly, J.P. Blanc,
Comparisons between NO₂ and O₃ sensing properties of phthalocyanines and n-InP thin films in controlled and non-controlled atmosphere,
IEEE Sensors Journal, Vol. 4 (2004), 735-742.
- ACL2** L. Mazet, C. Varenne, A. Pauly, **J. Brunet** and J. P. Germain,
H₂, CO and high vacuum regeneration of ozone poisoned pseudo-Schottky Pd-InP based gas sensor,
Sensors and Actuators B, Vol. 103 (2004), 190-199.
- ACL3** **J. Brunet**, A. Pauly, L. Mazet, J.P. Germain, M. Bouvet and B. Malezieux,
Improvement in real time detection and selectivity of phthalocyanine gas sensors dedicated to oxidizing pollutants evaluation,
Thin Solid Films, Vol. 490 (2005), 28-35.
- ACL4** J.P. Viricelle, A. Pauly, L. Mazet, **J. Brunet**, M. Bouvet, C. Varenne, C. Pijolat,
Selectivity improvement of semi-conducting gas sensors by selective filter for atmospheric pollutants detection,
Materials Sciences & Engineering :C, Vol. 26 (2006), 186-195.
- ACL5** **J. Brunet**, A. Pauly, L. Mazet, C. Varenne, K. Wierzbowska, B. Lauron, L. Berry,
Molecular semiconductor based gas sensors dedicated to real time and selective oxidising pollutants evaluation
Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, Vol. 10 (2006), 812.

- ACL6** A. Pauly, **J. Brunet**, K. Wierzbowska, L. Mazet, L. Berry, C. Varenne, B. Lauron, M. Bouvet
Molecular materials dedicated to gas sensor applications: molecular engineering, design of microsystem and urban air quality control applications,
Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, Vol. 10 (2006), 368.
- ACL7** L. Berry, **J. Brunet**, C. Varenne, L. Mazet, A. Pauly, K. Wierzbowska,
NO₂ gas sensing studies: Impact of geometrical and physical characteristics of ohmic contacts on n-InP epitaxial sensitive layer,
Materials Science and Engineering: C, Vol. 27 (2007), 654-658.
- ACL8** L. Mazet, C. Varenne, **J. Brunet**, K. Wierzbowska, A. Pauly,
An original methodology dedicated to real-time detection of oxidizing gases based on pseudo-Schottky diode junction,
Sensors and Actuators B, Vol. 122 (2007), 535-541.
- ACL9** L. Berry, **J. Brunet**,
Oxygen influence on the interaction mechanisms of ozone on SnO₂ sensors,
Sensors and Actuators B, Vol. 129 (2008), 450-458.
- ACL10** C. Varenne, L. Mazet, **J. Brunet**, K. Wierzbowska, A. Pauly,
Improvement in lifetime of Pseudo-Schottky diode sensor: towards selective detection of O₃ in a gaseous mixture (O₃, NO₂),
Thin Solid Films, Vol. 516 (2008), 2237-2243.
- ACL11** **J. Brunet**, A. Pauly, C. Varenne, B. Lauron,
On-board phthalocyanine gas sensor microsystem dedicated to the monitoring of oxidising gases level in passenger compartments.
Sensors and Actuators B, Vol. 130 (2008), 908-916.
- ACL12** V.Parra, M. Bouvet, **J. Brunet**, M. L. Rodriguez-Mendez, J. A. De Saja,
On the Effect of Ammonia and Wet Atmospheres on the Conducting Properties of Different Lutetium Bisphthalocyanine,
Thin Solid Films, Vol. 516 (2008), 9012-9019.
- ACL13** **J. Brunet**, V. Parra Garcia, A. Pauly, C. Varenne, B. Lauron,
An optimised gas sensor microsystem for accurate and real-time measurement of nitrogen dioxide at ppb level,
Sensors and Actuators B, Vol. 134 (2008), 632-639.
- ACL14** A. Pauly, **J. Brunet**, C. Varenne, B. Lauron, M. Dubois, K. Guerin, A. Hamwi,
Phthalocyanine based new microsystems for gas sensing,
Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, Vol. 12 (2008), 321.
- ACL15** M. Bouvet, V. Parra, **J. Brunet**, A. Pauly,
Doped Insulator (MSDI) Heterojunction : a new transducer for gas chemosensing,
Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, Vol. 12 (2008), 218.
- ACL16** C. Varenne, **J. Brunet**, A. Pauly, B. Lauron,
Influence of electrical characteristics on the sensitivity of p-InP-based pseudo-Schottky diodes for NO₂ monitoring in atmosphere,
Sensors and Actuators B, Vol. 134 (2008), 597-603.
- ACL17** V.Parra, **J. Brunet**, A. Pauly, M. Bouvet,
Molecular semiconductor-doped insulator (MSDI) heterojunctions: an alternative transducer for gas chemosensing,
Analyst, Vol. 134 (2009), 1776- 1778.

- ACL18** C. Varenne, **J. Brunet**, A. Pauly, B. Lauron,
A comparative study of Schottky barrier height enhancement by realized pseudo-Schottky diodes on p-InP,
Physica B Condensed Matter, Vol. 404 (2009), 1082-1086.
- ACL19** L. Spinelle, M. Dubois, **J. Brunet**, K. Guerin, V. Parra, C. Varenne, B. Lauron, M. Bouvet, A. Hamwi, A. Pauly,
The use of nanocarbons as chemical filters for the selective detection of nitrogen dioxide and ozone,
Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 10 (2010), 5653-5661.
- ACL20** **J. Brunet**, L. Spinelle, A. Pauly, M. Dubois, K. Guerin, M. Bouvet, C. Varenne, B. Lauron, A. Hamwi,
All-organic device with integrated chemical filter dedicated to the selective measurement of NO₂ in air,
Organic Electronics, Vol. 11 (2010), 1223-1229.
- ACL21** W. Zhang, L. Spinelle, M. Dubois, K. Guerin, H. Kharbache, F. Masin, A.P. Kharitonov, A. Hamwi, **J. Brunet**, C. Varenne, A. Pauly, P. Thomas, D. Himmel, J.L. Mansot,
New synthesis methods for fluorinated carbon nanofibres and applications,
Journal of Fluorine Chemistry, Vol. 131 (2010), 676-683.
- ACL22** **J. Brunet**, L. Spinelle, A.L. Ndiaye, M. Dubois, G. Monier, C. Varenne, A. Pauly, B. Lauron, K. Guerin, A. Hamwi,
Physical and chemical characterizations of nanometric indigo layers as efficient ozone filter for gas sensor devices,
Thin Solid Films, Vol. 520 (2011), 971-977.
- ACL23** A.L. Ndiaye, C. Varenne, P. Bonnet, E. Petit, L. Spinelle, **J. Brunet**, A. Pauly, B. Lauron,
Elaboration of SWNTs-based gas sensors using dispersion techniques: evaluating the role of the surfactant and its influence on the sensor response,
Sensors and Actuators B, Vol. 162 (2012), 95-101.
- ACL24** S. Boudet, N. Witkowski, I. Bidermane, E. Lacaze, B. Gallas, Y. Borensztein, M. Bouvet, **J. Brunet**, and A. Pauly,
Growth mode and self-organization of LuPc₂ on Si(100)-2 \times 1 vicinal surfaces: An optical investigation
Physical Review B, Vol. 86 (2012) 115413_1-8.
- ACL25** **J. Brunet**, M. Dubois, A. Pauly, L. Spinelle, A. Ndiaye, K. Guérin, C. Varenne, B. Lauron,
An innovative gas sensor system designed from a sensitive organic semiconductor downstream a nanocarbonaceous chemical filter for the selective detection of NO₂ in an environmental context: Part I: Development of a nanocarbon filter for the removal of ozone,
Sensors and Actuators B, Vol. 173 (2012), 659-667.
- ACL26** A. Pauly, M. Dubois, **J. Brunet**, L. Spinelle, A. Ndiaye, K. Guérin, C. Varenne, A.S. Vinogradov, A.Yu Klyushin,
An innovative gas sensor system designed from a sensitive organic semiconductor downstream a nanocarbonaceous chemical filter for selective detection of NO₂ in an environmental context. Part II: Interpretations of O₂/nanocarbons and NO₂/nanocarbons interactions,
Sensors and Actuators B, Vol. 173 (2012), 652-658.
- ACL27** **J. Brunet**, A. Pauly, C. Varenne, A.L. Ndiaye, M. Dubois,
Nanocarbonaceous Filters for the Achievement of Highly Sensitive and Selective NO₂ Monitoring by Means of Phthalocyanine-Based Resistive Sensors
Procedia Engineering, Vol. 47 (2012) 29–32.
- ACL28** C. Varenne, A. Ndiaye, **J. Brunet**, G. Monier, L. Spinelle, A. Pauly, L. Bideux, B. Lauron, C. Robert-Goumet,
Comparison of InP Schottky diodes based on Au or Pd sensing electrodes for NO₂ and O₃ sensing
Solid-State Electronics, Vol. 72 (2012) 29–37.

- ACL29** Amadou L. Ndiaye, C. Varenne, P. Bonnet, E. Petit, L. Spinelle, **J. Brunet**, A. Pauly, B. Lauron
Elaboration of single wall carbon nanotubes-based gas sensors: Evaluating the bundling effect on the sensor performance,
Thin Solid Films, Vol. 520 (2012) 4465–4469.
- ACL30** M. Dubois, **J. Brunet**, A. Pauly, L. Spinelle, A. Ndiaye, K. Guérin, C. Varenne, B. Lauron,
A carbonaceous chemical filter for the selective detection of NO₂ in the environment,
Carbon, Vol. 52 (2013), 17-29.
- ACL31** J. Rossignol, G. Barochi, B. de Fonseca, **J. Brunet**, M. Bouvet, A. Pauly, L. Markey,
Microwave-based gas sensor with phthalocyanine film at room temperature
Sensors and Actuators B, Vol. 189 (2013), 213-216.
- ACL32** M. Dubois, **J. Brunet**, A. Pauly, W. Simond, L. Spinelle, A. Ndiaye, K. Guérin, C. Varenne,
Indigo molecules adsorbed on carbonaceous nanomaterials as chemical filter for the selective detection of NO₂ in the environment,
Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 407 (2013), 39-46.
- ACL33** A. Ndiaye, P. Bonnet, A. Pauly, M. Dubois, **J. Brunet**, C. Varenne, K. Guerin, B. Lauron,
Noncovalent Functionalization of Single-Wall Carbon Nanotubes for the Elaboration of Gas Sensor Dedicated to BTX Type Gases: The Case of Toluene
Journal of Physical Chemistry C, Vol. 117 (2013), 20217-20228.
- ACL34** **J. Brunet**, A. Pauly, M. Dubois, C. Varenne, K. Guérin, A. Ndiaye,
New Indigo/Nanocarbons Hybrid Material as Chemical Filter for the Enhancement of Gas Sensor Selectivity towards Nitrogen Dioxide,
Key Engineering Materials, Vol. 605 (2014), 75-78.
- ACL35** A. Ndiaye, **J. Brunet**, C. Varenne, P. Bonnet, A. Pauly, M. Dubois, K. Guerin, B. Lauron,
Functionalized Carbon Nanotubes-Based Gas Sensors for Pollutants Detection: Investigation on the Use of a Double Transduction Mode,
Key Engineering Materials, Vol. 605 (2014), 135-138.
- ACL36** **J. Brunet**, A. Pauly, M. Dubois, M.L. Rodriguez-Mendez, A. Ndiaye, C. Varenne, K. Guérin,
Improved selectivity towards NO₂ of phthalocyanine-based chemosensors by means of original indigo/nanocarbons hybrid material,
Talanta, Vol. 127 (2014), 100-107.
- ACL37** A. Kumar, **J. Brunet**, C. Varenne, A. Ndiaye, A. Pauly, M. Penza, M. Alvisi,
Tetra-tert-butyl copper phthalocyanine-based QCM sensor for toluene detection in air at room temperature,
Sensors and Actuators B, Vol. 210 (2015), 398-407.
- ACL38** A. L. Ndiaye, A. Pauly, S. Delile, **J. Brunet**, C. Varenne, A. Kumar,
Electrodes Modification Based on Metal-Free Phthalocyanine: Example of Electrochemical Sensors for the Detection of Acetic Acid,
Journal of Sensors 2015 (2015), Article ID 290598, 7 p.
- ACL39** A. Kumar, **J. Brunet**, C. Varenne, A. L. Ndiaye, A. Pauly,
Room temperature measurements of aromatic hydrocarbons by QCM-based gas sensors: intercomparison between phthalocyanines and phthalocyanine/CNTs hybrid material
Procedia Engineering 120 (2015), 594-597.
- ACL41** J. Brunet, A. Kumar, C. Varenne, A.L. Ndiaye, A. Pauly,
Potentialities of Metallophthalocyanines-Based Gas Sensors for Monocyclic Hydrocarbons Monitoring in Air
Proceedings of the Fourth Scientific Meeting EuNetAir 5 (2015), 18-21.

ACL42 A. Kumar, **J. Brunet**, C. Varenne, A. Ndiaye, A. Pauly,
Phthalocyanines based QCM sensors for aromatic hydrocarbons monitoring: role of metal atoms and substituents on response to toluene
Sensors and Actuators B, Vol. 230 (2016), 320-329.

ACLN (publications dans des revues internationales non référencées avec comité de lecture)

ACN1 N. Jaffrezic-Renault, C. Pijolat, A. Pauly, **J. Brunet**, C. Varenne, M. Bouvet, P. Fabry,
Les matériaux pour capteurs chimiques,
L'Actualité Chimique, mars 2002, 157-172.

ACN2 K. Wierzbowska, B. Adamowicz, L. Mazet, **J. Brunet**, A. Pauly, L. Bideux, C. Varenne, L. Berry, J.P. Germain
High-sensitivity NO₂ sensor based on n-type InP epitaxial layers,
Optica Applicata, Vol. 35, 3 (2005), 655-662.

ACN3 A. L. Ndiaye, S. Delile, J. Brunet, C. Varenne, A. Pauly,
Electrochemical Sensors Based on Screen-Printed Electrodes: The Use of Phthalocyanine Derivatives for Application in VFA Detection
Biosensors 6 (2016), 46.

OS (Ouvrage scientifique)

OS **J. Brunet**, J.P. Germain, A. Pauly, B. Lauron, C. Varenne,
A methodology of measurements for phthalocyanine gas sensors dedicated to the detection of ozone and nitrogen dioxide. Results in urban air pollution context,
Sensors for Environmental Control, ISBN : 981-238-338-7, éditée par World Scientific Publishing (2003).

AP (Autres Productions)

AP1 **J. Brunet**, A.L. Ndiaye,
Sensing and filtering properties of nanocarbonaceous materials for the development of sensor for air quality control
Scientific report n° COST-STSM-TD1105-230913-035210
Host Institute: ENEA- Technical Unit for Materials Technologies - Brindisi Research Center, BRINDISI, Italy
23-27 Septembre 2013.

AP2 A.L. Ndiaye, **J. Brunet**,
Functionalized nanocarbonaceous materials for sensing and filtering properties towards VOCs
Scientific report n° COST-STSM-TD1105-230913-035563
Host Institute: ENEA- Technical Unit for Materials Technologies - Brindisi Research Center, BRINDISI, Italy
23-27 Septembre 2013.

AP3 **J. Brunet**,
ASTHMAA – Analyse Sélective des Teneurs en Hydrocarbures MonoAromatiques de l’Air
Rapport scientifique de fin de projet PEPS FaiDoRA 2015
Novembre 2015

INV (conférences invitées)

- INV1** A. Pauly, **J. Brunet**, K. Wierzbowska, L. Mazet, L. Berry, C. Varenne, B. Lauron, M. Bouvet
Molecular materials dedicated to gas sensor applications: molecular engineering, design of microsystem and urban air quality control applications,
Fourth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, ICPP-4, 2-7 Juillet 2006, ROME (Italie).
- INV2** M. Bouvet, V. Parra, **J. Brunet**, A. Pauly,
Molecular Semiconductor-Doped Insulator (MSDI) heterojunction: A new transducer for gas chemosensing,
Fifth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, ICPP-5, 6-11 Juillet 2008, MOSCOU (Russie).
- INV3** A. Pauly, **J. Brunet**, C. Varenne, B. Lauron, M. Dubois, K. Guerin, A. Hamwi,
Phthalocyanine based new microsystems for gas sensing,
Fifth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, ICPP-5, 6-11 Juillet 2008, MOSCOU (Russie).
- INV4** **J. Brunet**, A. Pauly, M. Dubois, K. Guerin, C. Varenne, B. Lauron, A. Hamwi,
Integrated organic filters on phthalocyanine sensitive layers : a way to selective all-organic chemical gas sensor
6th International Workshop on Semiconductor Gas Sensors, SGS 2008, 14-19 septembre 2008, ZAKOPANE (Pologne).
- INV5** **J. Brunet**, L. Spinelle, A. Pauly, C. Varenne, B. Lauron, K. Guerin, M. Dubois, A. Hamwi,
Investigations on nanostructured organic and inorganic chemical filters to reach accurate and selective NO₂ monitoring by phthalocyanine based gas sensors,
VII International Workshop on Semiconductor Gas Sensors, SGS 2010, 12-16 septembre 2010, CRACOVIE (Pologne).
- INV6** **J. Brunet**, A. Pauly, .L. Ndiaye, C. Varenne,
Original sensing devices based on phthalocyanines and nanocarbons for the monitoring of atmospheric gaseous pollution,
VIII International Workshop on Semiconductor Gas Sensors, SGS 2012, 11-15 septembre 2012, CRACOVIE (Pologne).
- INV7** A.L.Ndiaye, **J. Brunet**, C. Varenne, P. Bonnet, A. Pauly, B. Lauron
Carbon nanotubes-based gas sensors for pollutants: elaboration methods for NO₂ and BTX detection,
VIII International Workshop on Semiconductor Gas Sensors, SGS 2012, 11-15 septembre 2012, CRACOVIE (Pologne).
- INV8** **J. Brunet**
Gas Sensor-Systems based on Hybrid Materials Dedicated to Air-Pollutants Monitoring
1st International Workshop as Open Satellite to Transducers 2013 on New Sensing Technologies and Transducers for Air Quality Monitoring, 20 juin 2013, BARCELONE (Espagne).
- INV9** **J. Brunet**, A. Kumar, A.L. Ndiaye, A. Pauly
Sensing devices based on metallophthalocyanines and metallophthalocyanine/nanocarbons hybrid materials: application to aromatic hydrocarbons detection,
2nd International Workshop EuNetAir, COST Action TD1105 EuNetAir, 25-26 Mars 2014, BRINDISI (Italie).
- INV10** **J. Brunet**, A. Pauly, A. L. Ndiaye, C. Varenne, A. Kumar, M. Dubois
Relevance of pristine and functionalized nanocarbonaceous materials for O₃ removal from air: a way for the development of selective NO₂ chemosensors
Symposium B: Advanced functional materials for environmental monitoring and applications
E-MRS 2014 Spring Meeting, 26-30 Mai 2014, LILLE (France).

- INV11** J. Brunet, A. Pauly, A. L. Ndiaye, A. Kumar,
Molecular organic semiconductor-based gas sensor-systems for the selective monitoring of atmospheric pollutants
Joint Indo-French Seminar on “Organic Semiconductor Gas Sensors”, 10-12 Février 2015, REIMS (France).
- INV12** A. Kumar, J. Brunet, C. Varenne, A. Ndiaye, A. Pauly,
Development of BTX gas sensor based on metallo-phthalocyanine: influence of material properties on gas sensing performances,
Joint Indo-French Seminar on “Organic Semiconductor Gas Sensors”, 10-12 Février 2015, REIMS (France).
- INV13** J. Brunet, A. L. Ndiaye, A. Pauly, C. Varenne, A. Kumar,
Room-temperature detection of monocyclic hydrocarbons in air by metallophthalocyanines-based microsensor
IX International Workshop on Semiconductor Gas Sensors, SGS 2015, 13-16 décembre 2015, ZAKOPANE (Pologne).
- INV14** J. Brunet, A. Pauly, A. L. Ndiaye,
Carbon-based hybrid materials for the development of sensor-systems dedicated to environmental gaseous pollutants,
Symposium X: functional materials for environmental sensors and energy systems
E-MRS 2016 Spring Meeting, 2-6 Mai 2016, LILLE (France).
- INV14** J. Brunet, A. L. Ndiaye, A. Pauly
Hybrid materials for the development of acoustic wave chemical sensors dedicated to BTEX detection,
Final Meeting of COST Action TD1105 EuNetAir, 5-7 octobre 2016, PRAGUE (République Tchèque).

ACTI (Communications orales avec actes)
--

- ACT1** J. Brunet, A. Pauly, L. Mazet, J.P. Germain,
Improvement in metrological characteristics of phthalocyanine-based gas sensors. Toward real time and selective monitoring of oxidizing pollutants in atmosphere,
IV International Workshop on Semiconductor Gas Sensors, 19-23 Septembre 2004, USTRON (Pologne).
- ACT2** P. Breuil, J.P. Viricelle, A. Pauly, L. Mazet, J. Brunet, C. Varenne, C. Pijolat,
Amélioration de la sélectivité de capteurs résistifs à semi-conducteurs par des filtres pour la détection des oxydants atmosphériques,
Journées Maghreb-Europe sur les Matériaux et leurs Applications aux Dispositifs Capteurs, 29 Novembre – 1^{er} Décembre 2004, TUNIS (Tunisie).
- ACT3** A. Pauly, J. Brunet, C. Varenne, B. Lauron, V. Parra, M. Bouvet, M. Dubois, A. Hamwi,
A Chemical Microsystem for selective detection of polluting gases in vehicle compartments.
Sensors & Actuators for Advanced Powertrain Applications, SENSACT 2007, 4 Octobre 2007, PARIS (FRANCE).
- ACT4** M. Dubois, V. Parra, A. Pauly, C. Varenne, B. Lauron, M. Bouvet, K. Guerin, A. Hamwi, J. Brunet,
A Chemical Microsystem for Selective Detection of Air Polluting Gases
Carbon 2008, 13-18 Juillet 2008, NAGANO (Japon).
- ACT5** L. Spinelle, V. Parra, A. Pauly, J. Brunet, C. Varenne, B. Lauron, M. Bouvet, M. Dubois, W. Simond, K. Guerin, A. Hamwi,
Microsystèmes capteurs pour la mesure sélective de la pollution atmosphérique
Journées Maghreb-Europe sur les Matériaux et leurs Applications aux Dispositifs Capteurs, 30 Octobre – 1^{er} Novembre 2008, RABAT (Maroc).

- ACT6** A. Larbi, A. Pauly, **J. Brunet**,
Journées Internationales de Physique des Matériaux et Applications, JIPMA 2009, 20-24 décembre 2009, GAFSA (Tunisie).
- ACT7** L. Spinelle, **J. Brunet**, A. Pauly, M. Dubois, C. Varenne, K. Guerin, B. Lauron, A. Hamwi,
Phthalocyanine based chemical gas sensors: a relevant approach to the selective metrology of oxidizing pollutants in troposphere,
4th International Conference on Sensing Technology, ICST 2010, 3-5 juin 2010, LECCE (Italie)
- ACT8** L. Spinelle, **J. Brunet**, A. Pauly, M. Dubois, C. Varenne, K. Guerin, B. Lauron, A. Hamwi,
Relevant chemical filters for ozone removal: nanocarbonaceous materials,
VII International Workshop on Semiconductor Gas Sensors, SGS 2010, 12-16 septembre 2010, CRACOVIE (Pologne).
- ACT9** L. Spinelle, A.L. Ndiaye, A. Pauly, M. Dubois, **J. Brunet**, C. Varenne, K. Guerin, B. Lauron, A. Hamwi
Architectures pour capteurs de gaz sélectifs : contribution à la mesure de la qualité de l'air,
Rencontres Capteurs des Universités de Bourgogne et de Franche-Comté, RCUBFC, 18-19 mai 2011, DIJON (France)
- ACT10** **J. Brunet**, A. Pauly, C. Varenne, L. Spinelle, B. Lauron,
Characterization of oxidizing gas interactions on organic semiconductors and insulators surfaces: towards gas sensing organic heterostructures,
13th International Conference on the Formation of Semiconductor Interface, ICFSI'13, 3-8 juillet 2011, PRAGUE (République Tchèque).
- ACT11** A. Ndiaye, P. Bonnet, A. Pauly, M. Dubois, **J. Brunet**, C. Varenne, K. Guerin, B. Lauron
Noncovalent functionalisation of carbon nanotubes: elaboration of gas sensor dedicated to BTX.
E-MRS 2012, 14-18 Mai 2012, STRASBOURG (France).
- ACT12** J. Rossignol, G. Barochi, B de Fonseca, **J. Brunet**, M. Bouvet, A. Pauly, L. Marquay
Development of gas sensors by microwave transduction with phtalocyanine film.
26th European conference on solid-state transducers, Eurosenors 2012, 9-12 septembre 2012, CRACOVIE (Pologne).
- ACT13** **J. Brunet**, A. Pauly, C. Varenne, A. L. Ndiaye, M. Dubois
Nanocarbonaceous filters for the achievement of highly sensitive and selective NO₂ monitoring by means of phthalocyanine-based resistive sensors.
26th European conference on solid-state transducers, Eurosenors 2012, 9-12 septembre 2012, CRACOVIE (Pologne).
- ACT14** **J. Brunet**
Gas sensor-systems for selective pollutant monitoring,
1st Scientific meeting of COST Action TD1105 – EuNetAir, 4 - 6 décembre 2012, ROME (Italie).
- ACT15** **J. Brunet**
Examples of applications of sensors-systems for urban air quality monitoring in France,
1st Scientific meeting of COST Action TD1105 – EuNetAir, 4 - 6 décembre 2012, ROME (Italie).
- ACT16** A.L. Ndiaye, C. Varenne, P. Bonnet, A. Pauly, M. Dubois, K. Guerin, **J. Brunet**, B. Lauron
Functionalized carbon nanotubes-based gas sensors for pollutants detection: investigation on the use of a double transduction mode,
3rd International Conference on Materials and Applications for Sensors and Transducers, IC-MAST 2013, 13-17 septembre 2013, PRAGUE (Czech Republic).
- ACT17** A. L. Ndiaye, **J. Brunet**, M. Penza, A. Pauly, M. Alvisi, C. Varenne,
Carbon nanotubes-based hybrid materials: development of gas sensors dedicated to BTX type gases, Symposium B: Advanced functional materials for environmental monitoring and applications
E-MRS 2014 Spring Meeting, 26-30 Mai 2014, LILLE (France).

- ACT18** A. L. Ndiaye, C. Varenne, **J. Brunet**, A. kumar, A. Pauly,
Surface functionalization and characterization of carbon nanotubes for enhanced atmospheric pollutants detection,
Symposium P: Carbon materials: surface chemistry and biomedical applications
E-MRS 2014 Spring Meeting, 26-30 Mai 2014, LILLE (France).
- ACT19** J. Brunet, A. Kumar, A.L. Ndiaye, A. Pauly
Measurement of Monoaromatic Hydrocarbons in Air by Phthalocyanine-based QCM Sensors: Results and Outlooks,
7th Management Committee and Working Groups Meeting of COST Action TD1105 EuNetAir, 3-5 Juin 2015, LINKOPING (Suède).
- ACT20** A. L. Ndiaye, A. Kumar, C. Varenne, A. Pauly, **J. Brunet**,
The used of organic semiconductors for the functionalization of carbon nanotubes: example of gas sensing application devoted to atmospheric pollutants,
IX International Workshop on Semiconductor Gas Sensors, SGS 2015, 13-16 décembre 2015, ZAKOPANE (Pologne)
- ACT21** **J. Brunet**, A. Kumar, A.L. Ndiaye, A. Pauly,
Suitability of QCM coated with ttb-MPc as sensing device for BTEX monitoring at room temperature,
COST Action TD1105 - New Sensing Technologies for Air-Pollution Control and Environmental Sustainability -
5th Scientific Meeting of COST Action TD1105 EuNetAir, 16-18 décembre 2015, SOFIA (Bulgarie).
- ACT22** A.L. Ndiaye, **J. Brunet**, C. Varenne, A. Pauly,
The role of surface chemistry in functionalized CNTs-Based gas sensors: material design and application to atmospheric pollutant,
Symposium X: functional materials for environmental sensors and energy systems
E-MRS 2016 Spring Meeting, 2-6 Mai 2016, LILLE (France).
- ACT23** A.L. Ndiaye, C. Varenne, A. Pauly, **J. Brunet**,
Surface modification of carbon-based materials: from solution processing to gas sensing application,
Symposium P: Carbon materials: surface chemistry and biomedical applications II
E-MRS 2016 Spring Meeting, 2-6 Mai 2016, LILLE (France).
- ACT24** **J. Brunet**, A.L. Ndiaye, A. Pauly, C. Matei-Ghimbeu, J. Dentzer, K. Guerin, M. Dubois,
Impact of texture and surface chemistry of nanocarbons on pollutants adsorption: application to sensor for health prevention,
Symposium P: Carbon materials: surface chemistry and biomedical applications II
E-MRS 2016 Spring Meeting, 2-6 Mai 2016, LILLE (France).

COM (Communications orales sans actes)

- COM1** L. Spinelle, M. Dubois, **J. Brunet**, A. Pauly, K. Guerin, C. Varenne, B. Lauron, A. Hamwi,
Les Nanocarbones : des filtres chimiques pour la détection sélective du dioxyde d'azote et de l'ozone.
Journées scientifiques du Groupe Français d'Etude des Carbones, GFEC, 29 Mars - 1er Avril 2010, GREOUX-LES-BAINS (France).
- COM2** **J. Brunet**
Potentialities of nanocarbonaceous materials as chemical filters: a relevant way for sensor selectivity achievement
COST Action EuNetAir STSM Joint-Seminar UBP-ENEA, 25 Septembre 2013, BRINDISI (Italie).
- COM3** **J. Brunet**,
ASTHMAA : Analyse Sélective des Teneurs en Hydrocarbures MonoAromatiques dans l'Air
Journée de Restitution 2015 du PEPS FaiDoRa : Faibles Doses, Risques, Alertes, 21 janvier 2016, PARIS (France)

AFF (Communication poster)

- AFF1** A. Pauly, **J. Brunet**, L. Mazet, C. Varenne, J.P. Germain, M. Bouvet, B. Maleyzieux, J.P. Viricelle, C. Pijolat, S. Pellier, C. Soulier,
Développement de structures capteur de gaz à semiconducteurs organiques (phtalocyanine)
DIELOR 04, 15-17 Septembre 2004, LIMOGES.
- AFF2** K. Wierzbowska, B. Adamowicz, L. Mazet, **J. Brunet**, A. Pauly, L. Bideux, C. Varenne, L. Berry, J.P. Germain,
High NO₂ sensitivity of gas sensor based on n-type InP epitaxial layers,
X Seminarium Powierzchnia i Struktury Cienkowarstwowe, 17-21 mai 2005, Szklarska Poreba (Pologne)
- AFF3** K. Wierzbowska, B. Adamowicz, L. Mazet, **J. Brunet**, A. Pauly, L. Bideux,
Studies of gas sensing, electrical and chemical properties of n-InP epitaxial surfaces,
2005 E-MRS Fall Meeting, 5-9 Septembre 2005, VARSOVIE (Pologne)
- AFF4** L. Mazet, C. Varenne, **J. Brunet**, A. Pauly, K. Wierzbowska, L. Berry
An original methodology to measure ozone in a complex gaseous phase (O₃, NO₂) with pseudo-Schottky Pd-InP gas sensor,
EUROSENSORS XVII, 11-14 Septembre 2005, BARCELONE (Espagne).
- AFF5** L. Berry, **J. Brunet**, C. Varenne, L. Mazet, A. Pauly, K. Wierzbowska
Influence of technological process steps on the reproducibility, sensitivity and stability of InP based resistive gas sensors,
EUROSENSORS XVII, 11-14 Septembre 2005, BARCELONE (Espagne).
- AFF6** **J. Brunet**, A. Pauly, L. Mazet, C. Varenne, K. Wierzbowska, B. Lauron, L. Berry,
Molecular semiconductor based gas sensors dedicated to real time and selective oxidising pollutants evaluation
4th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, ICPP-4, 2-7 Juillet 2006, ROME (Italie).
- AFF7** V. Parra, M. Bouvet, **J. Brunet**, A. Pauly, C. Varenne, B. Lauron,
An original all-organic sensor with integrated gas filtering layer for selective measurements of NO₂,
12th International Conference on organized molecular films, LB-12, 1-5 Juillet 2007, CRACOVIE (Pologne).
- AFF8** A. Pauly, B. Lauron, **J. Brunet**, C. Varenne, V. Parra, M. Bouvet,
Sensitivity improvement of gas sensors using mixed phthalocyanine-based layers,
12th International Conference on organized molecular films, LB-12, 1-5 Juillet 2007, CRACOVIE (Pologne).
- AFF9** V. Parra, M. Dubois, **J. Brunet**, K. Guerin, L. Spinelle, C. Varenne, B. Lauron, M. Bouvet, A. Hamwi, A. Pauly,
Nanocarbons : use as a chemical filter for the selective detection of nitrogen dioxide and ozone,
Carbon 2009, 14-19 juillet 2009, BIARRITZ (France).
- AFF10** L. Spinelle, M. Dubois, **J. Brunet**, A. Pauly, K. Guerin, C. Varenne, B. Lauron, A. Hamwi,
Les Nanocarbones : des filtres chimiques pour la détection sélective du dioxyde d'azote et de l'ozone.
Journée du Club des MicroCapteurs Chimiques (CMC2), 24 Novembre 2009, TOULON (France).
- AFF11** L. Spinelle, M. Dubois, **J. Brunet**, A. Pauly, K. Guerin, C. Varenne, B. Lauron, A. Hamwi,
Nanocarbons as chemical filters for the selective detection of nitrogen dioxide and ozone using organic-based microsystem,
Carbon 2010, 11-16 juillet 2010, CLEMSON (USA).
- AFF12** L. Spinelle, **J. Brunet**, A. Pauly, M. Dubois, A.L. Ndiaye, C. Varenne, K. Guerin, B. Lauron, A. Hamwi,

- Selective ozone removal in atmosphere by means of carbon nanotubes,*
Groupement de Recherche Graphène et Nanotubes Science et Applications, GDR-I GNT, 7-11 février 2011, DOURDAN (France).
- AFF13** A.L. Ndiaye, C. Varenne, L. Spinelle, **J. Brunet**, P. Bonnet, A. Pauly, B. Lauron,
Dispersion route as method for the elaboration of nanotubes-based gas sensors for pollutants: advantages and disadvantages of the dispersion route,
Groupement de Recherche Graphène et Nanotubes Science et Applications, GDR-I GNT, 7-11 février 2011, DOURDAN (France).
- AFF14** A.L. Ndiaye, C. Varenne, L. Spinelle, E. Tomasella, A. Bousquet, P. Bonnet, **J. Brunet**, A. Pauly, B. Lauron,
Elaboration of gas sensors-based carbon nanotubes for pollutants: methodology, conception and evaluation,
2nd International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, Hybrid Materials, 6-10 mars 2011, STRASBOURG (France).
- AFF15** **J. Brunet**, L. Spinelle, A.L. Ndiaye, A. Pauly, C. Varenne, M. Dubois, K. Guerin, P. Bonnet, B. Lauron,
Studies and characterizations of gaseous interactions on nanocarbons. Research and development of filtering and sensing materials towards oxidizing atmospheric pollutants,
Ecole Thématique « Fonctionnalisation Moléculaire des Substrats Carbonés : Méthodes expérimentales, Caractérisations et Applications », 9-13 mai 2011, DINARD (France)
- AFF16** C. Varenne, A.L. Ndiaye, L. Spinelle, **J. Brunet**, A. Pauly, B. Lauron,
Pseudo-Schottky diode: an original structure to improve the barrier height of metal/semiconductor contact and so the gas sensor sensitivity,
13th International Conference on the Formation of Semiconductor Interface, ICFSI'13, 3-8 juillet 2011, PRAGUE (République Tchèque).
- AFF17** L. Spinelle, M. Dubois, **J. Brunet**, A. Pauly, A. L. Ndiaye, K. Guérin, C. Varenne, B. Lauron, A. Hamwi,
Contribution to the understanding of the ozone adsorption on nanocarbons,
4th International Conference on Carbons for Energy Storage/Conversion and Environment Protection, CESEP'11, 25-29 Septembre 2011, VICHY (France).
- AFF18** A. Ndiaye, P. Bonnet, A. Pauly, M. Dubois, **J. Brunet**, C. Varenne, K. Guerin, B. Lauron
Noncovalent fonctionnalisation of carbon nanotubes: elaboration of gas sensor dedicated to BTX
4th International meeting on the chemistry of nanotubes and grapheme, Chemontubes 2012, 1-5 avril 2012 ARCAHON (France).
- AFF19** A. Ndiaye, **J. Brunet**, C. Varenne, P. Bonnet, A. Pauly, M. Dubois, K. Guerin, B. Lauron,
Hybrids materials for sensing devices: functionalised carbon nanotubes-based gas sensors for pollutants detection
European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes, EUROMAT 2013, 8-13 septembre 2013, SEVILLE (Spain).
- AFF20** **J. Brunet**, A. Pauly, M. Dubois, C. Varenne, K. Guerin, A. Ndiaye
New indigo/nanocarbons hybrid material as chemical filter for the enhancement of gas sensor selectivity towards nitrogen dioxide,
3rd International Conference on Materials and Applications for Sensors and Transducers, IC-MAST 2013, 13-17 septembre 2013, PRAGUE (Czech Republic).
- AFF21** A. Kumar, **J. Brunet**, A. L. Ndiaye, A. Pauly, M. Penza, C. Varenne, M. Alvisi,
Tetra-tert-butyl Metallophthalocyanines (ttb-MPc) as sensitive materials of QCM-based sensors for aromatic hydrocarbons detection at room temperature
Symposium B: Advanced functional materials for environmental monitoring and applications
E-MRS 2014 Spring Meeting, 26-30 Mai 2014, LILLE (France).

- AFF22** A. L. Ndiaye, M. Penza, **J. Brunet**, M. Alvisi, A. Pauly, C. Varenne,
Functionalized carbon nanotubes-based gas sensors for VOC detection: investigation on different transduction modes and interfering gases
Symposium B: Advanced functional materials for environmental monitoring and applications
E-MRS 2014 Spring Meeting, 26-30 Mai 2014, LILLE (France).
- AFF23** A. L. Ndiaye, S. Delile, **J. Brunet**, C. Varenne, A. Kumar, A. Pauly
Non covalent Functionalization of carbon nanotubes and its application to electrochemical sensors and gas sensors
Ecole Thématique SURF ING CHEM 2015: Chimie et Ingénierie moléculaire de surface, 8-12 Juin 2015, LA LONDE LES MAURES (France).
- AFF24** A. Kumar, **J. Brunet**, C. Varenne, A. L. Ndiaye, A. Pauly,
Room temperature measurements of aromatic hydrocarbons by QCM-based gas sensors: intercomparison between phthalocyanines and phthalocyanine/CNTs hybrid material
Eurosensors 2015, 6-9 septembre 2015, FREIBURG (Allemagne).
- AFF25** **J. Brunet**, A. Pauly, A. L. Ndiaye, C. Varenne,
Studies and characterizations of oxidizing pollutants interactions on nanocarbons for filtering and sensing applications,
Symposium X: functional materials for environmental sensors and energy systems
E-MRS 2016 Spring Meeting, 2-6 Mai 2016, LILLE (France).

SEM (Séminaires au sein de laboratoires partenaires)

- SEM1 J. Brunet**
Développement de microsystèmes capteur de gaz sélectifs pour la métrologie des polluants atmosphériques. Quelques résultats...et des perspectives.
ICMUB – Université de Bourgogne
6 octobre 2008 – DIJON
- SEM2 J. Brunet**
Microsystème capteur de gaz pour la détection sélective des polluants atmosphériques dans le cadre du contrôle qualité de l'air
ICCF – Université Blaise Pascal
18 novembre 2008 – CLERMONT-FERRAND
- SEM3 J. Brunet**
Elaboration d'éléments sensibles et de filtres chimiques organiques et inorganiques sélectifs aux polluants - Stratégies pour le développement de microsystèmes capteurs de gaz performants,
Institut Pascal - Université Blaise Pascal
10 février 2012 - CLERMONT-FERRAND
- SEM4 J. Brunet**
Potentialities of nanocarbonaceous materials as chemical filters: a relevant way for sensor selectivity achievement
Joint-Seminar UBP-ENEA
ENEA - Brindisi Technical Unit of Technologies for Materials
25 Septembre 2013 - BRINDISI (Italie)

2.5. Responsabilités et expertises scientifiques

Dans le cadre de l'équipe Microsystèmes Capteurs Chimiques, des projets nationaux et de l'action européen COST sur lesquels je me suis investi depuis ma titularisation, j'ai assumé de nombreuses responsabilités scientifiques décrites ci-dessous :

➤ Responsabilités techniques au sein de mon équipe de recherche

Responsable de la plateforme d'évaporation thermique de matériaux moléculaires
Réalisation de couches minces (micrométriques et nanométriques) ; Maintenance préventive et curative ; Formation des personnels ; Prestations externes.

Responsable du parc d'analyseurs commerciaux de polluants atmosphériques
(chimiluminescence, absorption UV)
Mise en service, calibration ; Maintenance préventive et curative ; Formation des personnels.

Responsable des plateformes expérimentales sous LabVIEW
Programmation d'applications spécifiques ; Développement et réactualisation de bancs de test automatisés (4 bancs dédiés aux mesures sous gaz) ; Gestions des licences LabVIEW Recherche ; Responsable des achats matériels pour interfaçage LabVIEW ; Formation des personnels.

➤ Responsabilités scientifiques dans le cadre des projets nationaux

Responsabilité scientifique au sein du projet EnviroBus.

(Oct 2005 – Sept 2006)

Etude de faisabilité d'un prototype de mesure des gaz de la pollution atmosphérique au sein des bus de la société de transport en commun de l'agglomération Clermontoise (T2C) - Marchés publics n° M05-76, Syndicat Mixte des Transports Clermontois

Responsabilités scientifiques :

Responsable de la conception et du développement des microcapteurs

Responsable de l'optimisation des performances du microsystème en laboratoire, et des tests de validation en conditions réelles.

Responsabilité scientifique au sein du projet ANR POLL-CAP secteur chimie

(Déc 2006 - Nov 2009)

Conception d'un microsystème capteurs de gaz à semi conducteurs pour la métrologie des gaz de la pollution atmosphérique

Responsabilités scientifiques :

Responsable du développement et des tests des structures capteurs à matériaux moléculaires, de la mise en œuvre et de la validation de filtres chimiques intégrés aux micro-capteurs.

Responsabilité scientifique au sein du projet ANR CAP-BTX secteur chimie

(Déc 2010 – Nov 2013)

Microsystème capteur dédié à la mesure sélective de benzène, toluène, xylènes à base d'une structure sensible composite

Responsabilités scientifiques :

Responsable des tests des structures capteurs sous gaz,

Responsable de la coordination des résultats et des interprétations scientifiques avec le LMI

Responsabilité scientifique au sein du projet PEPS CNRS - ASTHMAA

(Mars – Dec 2015)

Analyse Sélective des Teneurs en Hydrocarbures MonoAromatiques dans l'Air

Responsabilités scientifiques :

Coordinateur, gestionnaire et animateur scientifique du projet

Responsable du développement et de la calibration des capteurs

Co-responsable des expositions des matériaux sous gaz

➤ **Responsabilités scientifiques dans le cadre de contrat industriel**

Responsabilité scientifique au sein du contrat de prestation de service établie avec la société Environnement SA

(mai 2016 - juillet 2016)

Optimisation de couches d'indigo sur média fibreux pour le développement de filtres chimiques sélectifs

Responsabilités scientifiques :

Supervision scientifique de la réalisation des filtres chimiques sélectifs,

Responsable scientifique du stagiaire recruté dans le cadre de ce contrat

➤ **Responsabilités scientifiques et managériales au sein de l'Action COST TD1105 – EuNetAir**

Mon implication au sein de cette action Européenne se traduit par une participation active à divers groupes de travail et plusieurs groupes d'intérêts spécifiques. Ces responsabilités sont déclinées ci-dessous :

COST Action TD1105 – EuNetAir

(Mai 2012 - Avril 2016)

European Network on New Sensing Technologies for Air-Pollution Control and Environmental Sustainability

Responsabilités scientifiques :

Membres titulaire du comité de pilotage de l'action

Membre du comité d'évaluation des missions scientifiques de courte-durée (Short Term Scientific Missions) ;

Membre du groupe de travail 2 «WG2: Sensor Materials & Nanotechnologies» ;

Membre du groupe d'intérêt spécifique 1 « SIG1: Network of Spin-Offs » ;

Membre du groupe d'intérêt spécifique 3 « SIG3: Guidelines for Best Coupling Air-Pollutant and Transducer».

➤ **Responsabilités dans le cadre de congrès internationaux**

Membre de comité scientifique international depuis 2012

International Workshop on Semiconductor Gas Sensors (SGS), organisés par Silesian University of Technology (Pologne).

Président de la session “Graphene Chemical Sensors I”

Symposium B: Advanced functional materials for environmental monitoring and applications

E-MRS 2014 Spring Meeting, 26-30 Mai 2014, LILLE (France).

Membre du comité d’experts des Graduate Student Awards – EMRS Meeting

Symposium B: Advanced functional materials for environmental monitoring and applications

E-MRS 2014 Spring Meeting, 26-30 Mai 2014, LILLE (France).

E-MRS 2016 Spring Meeting, 2-6 Mai 2016, LILLE (France).

➤ **Implication scientifique dans un cluster Européen sur les systèmes-capteurs**

European Sensor-System Cluster - ESSC

(Novembre 2014 →)

European Cluster on Sensor Systems supported and launched by EC at Brussels, 27 November 2014.

Implication :

Membre du groupe de travail 1 «WG1: Environmental Sensor» ;

➤ **Expertises internationales pour des revues scientifiques internationales**

Depuis 2006, je suis régulièrement sollicité par différents journaux scientifiques de rang A en qualité de relecteur. J’ai ainsi rapporté sur plus de 20 articles pour différentes revues dont les noms figurent ci-dessous :

- Sensors and Actuators B : Chemical
- IEEE Sensor Journal
- Material Science in Semiconductor Processing
- Journal of Sensors and Sensor systems
- Atmospheric Environment
- Urban Climate
- Talanta
- Thin Solid Films
- Organic Electronics

➤ **Membre de jury de thèses**

Depuis ma nomination, j’ai participé à 4 jurys de thèse : deux internes au laboratoire en qualité de co-encadrant et deux à l’Université de Bourgogne en qualité d’examinateur. Les sujets de thèse sont précisés ci-dessous :

Laurent SPINELLE

Microsystèmes capteurs de gaz sélectifs au dioxyde d'azote associant structures semi-conducteurs et filtres chimiques destinés au contrôle de la qualité de l'air

Soutenue publiquement le 13 Mars 2012

Université Blaise Pascal

Guillaume BAROCHI

Développement d'un capteur de gaz à transduction microonde

Soutenue publiquement le 11 Juillet 2013

Université de Bourgogne

Pierre GAUDILLAT

Développement d'un système capteur pour le suivi de l'affinage des fromages

Soutenance publique le 25 Septembre 2014

Université de Bourgogne

Abhishek KUMAR

Development, characterization and experimental validation of metallophthalocyanines based microsensors devoted to monocyclic aromatic hydrocarbon monitoring in air

Soutenue publiquement le 7 décembre 2015

Université Blaise Pascal

➤ **Encadrement de stagiaires de Master 2**

Outre le co-encadrement de 3 doctorants au sein de mon laboratoire, j'ai eu le plaisir d'encadrer 4 étudiants de master 2^{ème} année dont 3 en plein encadrement (100%)

François CHAGNY (100% d'encadrement)

Contribution à l'étude de composants électroniques moléculaires : vers un capteur de gaz type diode moléculaire

Master STIC option Optoélectronique, Microélectronique et Electromagnétisme

Soutenue en juillet 2005

Université Blaise Pascal

Chunhui GU (100% d'encadrement)

Réalisation et validation de filtres chimiques intégrés à des structures capteurs de gaz à phtalocyanines pour accéder à une mesure sélective et temps réel du NO₂ dans l'atmosphère

Master STIC option Optoélectronique, Microélectronique et Electromagnétisme

Soutenue en juin 2006

Université Blaise Pascal

Marcel QUATRESOUS (50% d'encadrement)

Interaction de gaz sur capteurs à semi-conducteurs : microsystème en vue d'applications environnementales

Master STIC option Optoélectronique, Microélectronique et Electromagnétisme

Soutenue en juillet 2007

Université Blaise Pascal

Séckou DIEDHIOU (100% d'encadrement)

Caractérisation de l'influence de l'humidité sur les paramètres métrologiques de capteurs de polluants atmosphériques

Master Sciences de la Matière spécialité Physique et Chimie pour l'Environnement

Soutenance prévue en juillet 2016

Université Blaise Pascal

➤ **Autres travaux d'expertises**

Membre de comités de sélection Universitaire

Concours MCF - 33ème section (2013)

Institut de Chimie de Clermont-Ferrand ICCF - UMR 6296 du CNRS

Université Blaise Pascal

Membre titulaire

Concours MCF – 29/63ème section (2016)

Laboratoire de Physique Corpusculaire – UMR 6533 du CNRS/IN2P3

Université Blaise Pascal

Membre suppléant

Membre de jury de concours CNRS

Représentant du laboratoire d'accueil

Concours externe Ingénieurs de recherche n° 6 BAP B (2014)

CNRS - Délégation Ile de France Ouest et Nord

2.6. Actions de formation

Compte tenu des nouvelles orientations scientifiques de notre thématique et de l'évolution des solutions technologiques que nous avons retenues pour mener à bien nos activités, j'ai participé à plusieurs actions de formation. D'un point de vue personnel, ces formations furent de réelles opportunités d'acquérir de nouvelles compétences sur les matériaux et le développement de bancs de test très fiables mais également modulables. J'ai pu faire bénéficier très rapidement mon équipe de ces nouvelles compétences afin d'étendre nos champs d'investigations (nouvelles structures capteurs, nouveaux gaz cibles).

Formation permanente du CNRS

Initiation à LabVIEW

18-22 septembre 2006, Lyon.

Par cette formation, je me suis spécialisé sur le développement d'instruments virtuels et sur l'automatisation de procédé en lien direct avec mes activités de recherche. Toutes les centrales de dilution gazeuse, de caractérisation des interactions gaz/matériaux et d'acquisition de signaux capteurs de mon équipe de recherche ont été programmées par mes soins grâce à cet environnement de programmation. Elles sont le témoin de mon expérience et de mes compétences acquises par cette formation.

Ecole thématique du CNRS

Fonctionnalisation moléculaire des carbones: Méthodes expérimentales, Caractérisations et Applications

9-13 Mai 2011, Dinard.

Cette formation m'a permis de me spécialiser sur la synthèse, la fonctionnalisation et la caractérisation des matériaux carbonés en vue du développement de nouveaux capteurs et filtres chimiques. Une nouvelle thématique a pu émerger au sein de notre équipe comme en témoignent les récentes publications.

Formation permanente du CNRS

LabVIEW niveau 1

23-30 janvier 2014, Clermont-Ferrand.

Dédiée à la programmation avancée sous LabVIEW, cette formation complémentaire m'a permis d'optimiser les applications que j'ai développées au sein de mon équipe et de renforcer mes compétences sur des fonctionnalités avancées de cet environnement de programmation. Elle m'a également permis d'appréhender la notion de projet, de machine-état, la création d'exécutables et de mettre en œuvre les fonctionnalités de la dernière version de cet outil de programmation en constante évolution.

Partie 2

Thème de recherche

**Développement de microcapteurs chimiques
sélectifs à base de matériaux moléculaires**

*Stratégies pour la surveillance de la qualité
de l'air*

Chapitre 1

Positionnement des travaux de recherche et stratégies scientifiques

1. Problématique scientifique

1.1. La qualité de l'air : contexte sociétal

Chaque jour, un adulte inhale 10 000 à 20 000 litres d'air en fonction de sa morphologie et de ses activités. Si l'air est un élément vital pour l'homme, la dégradation de sa qualité suite à l'introduction de polluants gazeux et particulaires peut le transformer en élément toxique, voire létal. De nombreuses études épidémiologiques européennes et américaines [1-3] établissent clairement un lien entre l'augmentation de la morbidité et de la mortalité cardiovasculaires et l'exposition à des concentrations en polluants atmosphériques communément mesurables dans les grandes agglomérations. L'organisation Mondiale de la Santé (O.M.S.) estime qu'à l'échelle mondiale, 3 millions de personnes décèdent chaque année (5% des décès annuels mondiaux) à cause de la pollution extérieure dont 1,3 millions en raison de la pollution urbaine [4]. L'Institut de Veille Sanitaire précise que les preuves des conséquences épidémiologiques des polluants atmosphériques se sont multipliées ces dix dernières années. Plusieurs études révèlent également une baisse de la fertilité masculine, une augmentation de la mortalité utérine et une augmentation du risque d'accouchements prématurés chez des sujets exposés aux gaz issus du trafic routier [5]. Cette situation préoccupante n'est pas en voie d'amélioration, les niveaux d'émission des principaux polluants incriminés (oxydes d'azote NO_x, ozone O₃, Composés Organiques Volatils COVs et particule fines PM) restant stables dans la majorité des grandes villes européennes [4]. Cette tendance est également confirmée en France [6].

Si la pollution atmosphérique fut longtemps considérée à tort comme inhérente aux environnements extérieurs, des craintes justifiées ont émergé ces 20 dernières années sur la qualité de l'air intérieur. Aux polluants extérieurs pouvant diffuser à l'intérieur des bâtiments et des habitacles, s'ajoutent les espèces émises par les matériaux, les revêtements, les peintures, les détergents, les appareils de chauffage et de cuisson, le tabagisme... Parmi ces espèces, on peut référencer des oxydes (oxydes d'azote NO_x, monoxyde de carbone CO), des particules fines PMs et des composés organiques volatiles (aldéhydes, hydrocarbures

aromatiques) dont certains présentent un caractère cancérigène (benzène, ethylbenzène, formaldéhyde). En 2012, l'O.M.S. estimait que 4,3 millions de décès prématurés étaient imputables à la pollution intérieure [7]. En 2013, des études initiées par l'agence de protection de l'environnement aux Etats Unis (US EPA) ont montré que les niveaux de polluants intérieurs peuvent être 2 à 5 fois plus importants que les niveaux de polluants extérieurs, classant ainsi la pollution intérieure parmi les 5 risques majeurs environnementaux vis-à-vis de la santé. En France, une étude publiée en avril 2014 par l'agence Nationale de Sécurité Sanitaire, Alimentation, Environnement, Travail (ANSES) estime à 360 millions d'euros le prix de la prise en charge des soins de maladies engendrées par la pollution intérieure [8].

Notre système pulmonaire est donc constamment exposé à la pollution atmosphérique, que ce soit dans la rue, dans les habitations, dans l'habitacle des voitures, dans les transports publics ou dans les locaux professionnels. Aucun environnement n'est épargné : extérieur ou intérieur, professionnel, publique ou domestique. Seules la nature, les teneurs et la coexistence des espèces polluantes varient comme l'illustre la figure I.1. Aussi, la pollution atmosphérique ne peut plus être uniquement considérée comme un problème écologique mais également comme un réel problème de santé publique dont les conséquences socio-économiques sont multiples. La prise de conscience des effets sanitaires manifestes des polluants gazeux par les pouvoirs publics a abouti à rédaction de la Loi sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Energie (LAURE n°96-1236, 30 décembre 1996) [9]. Cette loi donne le droit à chaque citoyen de pouvoir bénéficier d'un air sain et d'être informé sur la qualité de l'air qu'il respire. Le gouvernement, responsable du contrôle de la qualité de l'air et de l'information du public à l'échelle nationale, a ainsi créé un réseau d'associations agréées de surveillance de la qualité de l'air (AASQA) nommé réseau AtMO France. Chaque association régionale de ce réseau assure la mesure en temps réel des teneurs en polluants dans l'air extérieur, assure la diffusion des résultats et des prévisions auprès du public et alerte les autorités locales en cas de dépassement des seuils fixés par la réglementation européenne. En 2001, sous l'impulsion des pouvoirs publics a été créé l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur, action phare du Plan National Santé Environnement (PNSE) sous l'autorité des ministres chargés de la Santé, de l'Écologie, du Travail et de la Recherche. Sa mission est d'identifier les principales sources d'émissions des polluants intérieurs, de les caractériser très finement et d'évaluer leurs impacts sur les personnes. La surveillance de la qualité de l'air extérieur et intérieur, respectivement par les AASQA et l'OQAI, est effectuée en continu grâce à des stations de mesures fixes auxquelles s'ajoutent des campagnes de mesures ponctuelles à l'aide de moyens plus mobiles.

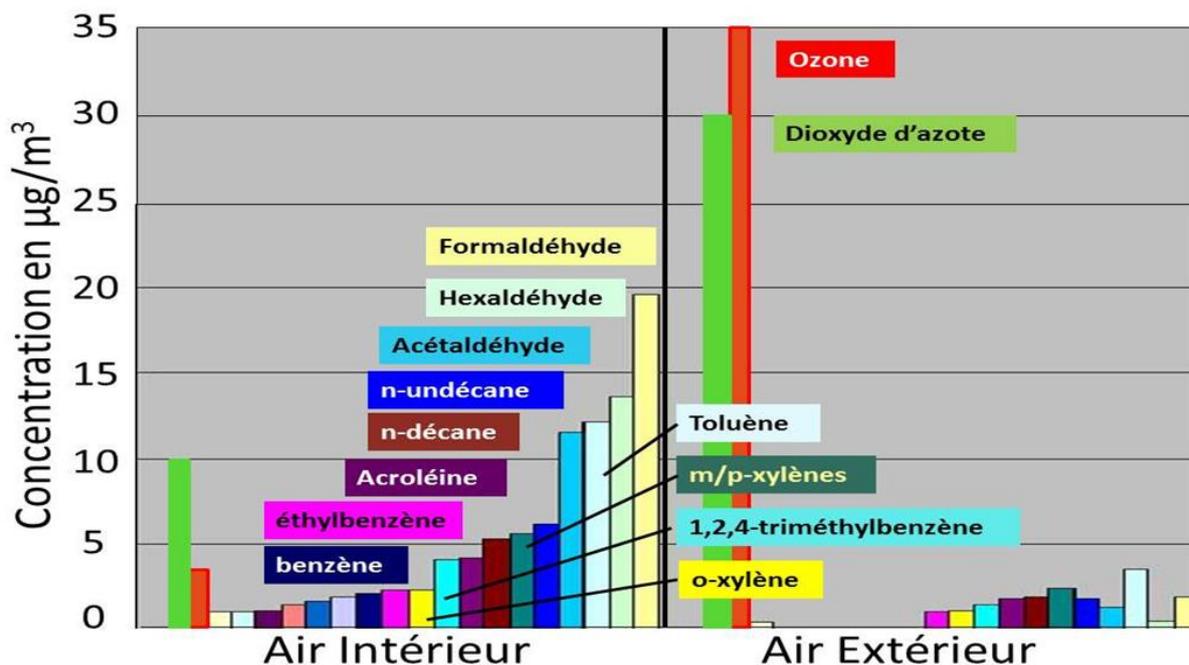


Figure I.1 : Principaux polluants gazeux de l'air intérieur et de l'air extérieur.

1.2. Surveillance des polluants : quelles méthodes ?

En France, la qualité de la surveillance de la pollution atmosphérique est de la responsabilité du laboratoire Centrale de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA). En plus de fournir un soutien scientifique et technique à la fédération AtMO France, il veille à l'application et au respect du référentiel définissant les méthodes normalisées pour la mesure de chaque espèce identifiée comme polluant. Celles-ci sont données par le tableau I.1. Afin de quantifier les concentrations individuelles des polluants dans l'air, les associations régionales du réseau AtMO France doivent employer des appareils de mesure homologués et en conformité avec la directive Européenne 2008/50/CE [10]. Chaque instrument, spécifique à un polluant (CO, SO₂, O₃) ou à une famille de polluants (NO_x, BTEX) exploite l'une des méthodes spécifiées dans le tableau I.1.

Polluant considéré	Méthode normalisée	Référence norme	Date d'entrée en vigueur
Oxydes d'azote NO_x	Chimiluminescence	NF EN 14211	2012
Dioxyde de soufre SO₂	Fluorescence UV	NF EN 14212	2013
Ozone O₃	Photométrie UV	NF EN 14625	2013
Monoxyde de carbone CO	Spectroscopie IR	NF EN 14626	2013
Benzo[a]pyrène B[a]P C₂₀H₁₂	Prélèvement, extraction, GC/MS	NF EN 15549	2008
Particules fines PM₁₀	Gravimétrie	NF EN 12341	1999
Particules fines PM_{2.5}	Gravimétrie	NF EN 14907	2006
Benzène C₆H₆	Pompage, désorption thermique, CPG	NF EN 14662-1	2005
	Pompage, désorption au solvant, CPG	NF EN 14662-2	
	Pompage et CPG sur site	NF EN 14662-3	
	Diffusion, désorption thermique, CPG	NF EN 14662-4	
	Diffusion, désorption au solvant, CPG	NF EN 14662-5	

*Tableau I.1 : Référentiel normatif pour la surveillance de la qualité de l'air en France
(Source : LCSQA- <http://www.lcsqa.org>)*

Selon le type de pollution qu'il convient de surveiller et les conditions d'exposition qu'il convient d'évaluer, ces dispositifs de mesure sont implantés suivant différentes configurations:

- **En stations automatiques.**

Ces stations opérationnelles 24h/24h sont équipées d'appareils automatiques qui mesurent les concentrations en polluants avec une période d'échantillonnage d'un quart d'heure. Toutes les données sont ensuite acheminées vers un serveur de stockage pour être traitées et exploitées par les personnels des AASQA. Une distinction est faite entre les stations de proximité type trafic ou industrielles, localisées à proximité des axes majeurs de circulations ou d'industries, et les stations de fond, éloignées des sources d'émissions directes. La nature et les concentrations des gaz surveillés ne sont pas donc nécessairement les mêmes. Par exemple, les concentrations en ozone O₃ sont importantes en zone périurbaines et beaucoup plus faibles en zone de trafic en raison de l'émission directe par les véhicules de

monoxyde d'azote NO qui transforme l'ozone en dioxyde d'azote NO₂. Les impacts sanitaires seront également différents.

- **En stations ponctuelles ou semi-permanentes.**

Ces stations mobiles (stations légères, remorque ou camion laboratoire, tubes de prélèvements) viennent compléter les stations fixes et accroître localement la surveillance. Elles permettent de réaliser des campagnes temporaires de mesures afin de mieux caractériser une zone sensible, fournir une densité supérieure d'informations pour améliorer les modèles de prévisions d'épisodes de pollution ou évaluer la nécessité d'implanter une station fixe. D'autre part, elles permettent de mener des campagnes spécifiques de mesures qui sont inenvisageables par des appareils automatiques comme les dioxines, les pesticides ou les pollens.

Quelle que soit leur implantation, deux familles de dispositifs respectant le référentiel normatif décrit ci-dessus sont employées pour quantifier les teneurs en gaz polluants dans l'air: les analyseurs automatiques et l'échantillonnage.

Les analyseurs exploitent des analyses spectroscopiques ou chromatographiques automatisées. Le gaz ciblé va alors soit modifier les propriétés optiques d'un rayonnement (absorbance UV ou IR), soit émettre un rayonnement suite à une réaction chimique ou une irradiation contrôlée (chimiluminescence, fluorescence UV), soit générer des ions qui pourront être collectés puis quantifiés par des détecteurs idoines (FID, PID). Les variations d'absorbance, le nombre de photons générés ou la densité d'ions produits sont fonction de la concentration du gaz cible.

La méthode par échantillonnage correspond au piégeage de l'espèce gazeuse ciblée dans un tube ou une cartouche de prélèvement intégrant un absorbant spécifique. On distinguera l'échantillonnage passif pour lequel les molécules gazeuses diffusent par convection naturelle vers l'absorbant de l'échantillonnage actif qui procède par pompage de l'air échantillon. Les molécules cibles peuvent être simplement absorbées dans le volume du matériau ou participer à une réaction chimique pour former des produits de réactions spécifiques. Consécutivement à la durée de prélèvement, des analyses en laboratoire pour respectivement, extraire les espèces piégées ou titrer les produits de réaction sont nécessaires.

1.3. Contraintes et limites

Les deux méthodes de mesure que nous venons de décrire présentent des avantages, des contraintes d'utilisation et des limites qui leur sont propres.

L'échantillonnage est une méthode peu contraignante à l'utilisation puisqu'elle ne requiert aucune infrastructure complexe, aucune maintenance, aucun réétalonnage périodique, ni aucune préparation particulière. De plus, le faible coût de cette méthode de prélèvement (quelques € pour un tube hors analyse post-exposition), le faible encombrement et sa grande mobilité permet de pouvoir disposer d'un grand nombre de stations ponctuelles sur une zone géographique, en milieu urbain comme en milieu rural, pouvant fonctionner en autonomie (autonomie énergétique, pas d'intervention humaine hors implantation et collecte). En revanche, cette méthode nécessite des durées d'exposition longues (quelques heures à quelques jours), ne permet pas d'apprécier les cinétiques rapides d'évolution des polluants (pics indétectables), donne des valeurs de concentrations moyennées sur les périodes d'échantillonnage et requiert des analyses post-exposition délicates (extraction thermique, désorption par solvant, analyses chromatographiques), ce qui diffère les résultats. Pouvant être employé pour déterminer un niveau moyen de pollution, l'échantillonnage reste inadapté à la surveillance en temps réel.

Les analyseurs automatiques présentent une grande précision de mesure, une large gamme de concentrations, une grande sélectivité au polluant ciblé et des temps de réponse adaptés à une surveillance continue. Leurs prix d'achat (plusieurs dizaines de milliers d'euros) et leurs coûts de maintenance restent un frein au développement du nombre de stations de surveillance de la qualité de l'air. En effet, ils nécessitent une infrastructure lourde (station climatisée, installation électrique, mise au réseau pour collecte des données), des périphériques contraignants (tête de prélèvement, générateur d'hydrogène pour les détecteurs FID) et des réétalonnages périodiques à l'aide de sources de gaz étalon. Adaptés pour des mesures temps réels sur sites fixes, ils restent inadéquats pour des campagnes mobiles ou sur des sites isolés (sans source d'énergie, ni réseau téléphonique à proximité).

Au-delà des limites intrinsèques aux solutions techniques mises en œuvre, nous pouvons nous interroger sur la pertinence de leur implantation et sur la nature des informations quantitatives qu'elles fournissent. Les stations de contrôle de qualité de l'air permettent de quantifier un niveau de pollution à l'échelle d'une rue, d'un site industriel ou d'une zone géographique [11]. En revanche, plusieurs études internationales ont clairement montré que les stations de contrôle de la qualité de l'air sous-estiment l'exposition réelle des

personnes. Ceci a été parfaitement établi pour différents scénarii d'exposition: les piétons, les cyclistes, les automobilistes, les voyageurs en transports en communs, les chauffeurs de bus et de taxis ou les postiers [12-17]. En particulier, les niveaux d'exposition au CO, NO_x et COV sont plus importants dans les habitacles des véhicules évoluant au milieu du trafic (bus urbains, taxis, automobiles) qu'à l'extérieur [12, 14, 16, 18, 19]. La tendance inverse est observée pour l'ozone compte tenu de sa réduction rapide en présence du CO émis par les véhicules pour former NO₂ et de sa dégradation sur les surfaces de l'habitacle [19,20]. Le rapport $O_3_{\text{habitacle}} / O_3_{\text{rue}}$ est d'autant plus faible que le trafic est soutenu [21].

A quels polluants sommes-nous directement exposés durant la journée ? Les valeurs d'expositions individuelles sont-elles supérieures aux recommandations sanitaires ? Comment assurer la prévention et la prise en charge rapides des personnes hypersensibles ? Comment s'assurer d'avoir un air sain à l'intérieur des habitacles des véhicules ? Comment surveiller l'exposition professionnelle ? Comment adapter notre mode de vie et nos comportements en fonction de la qualité de l'air ? Toutes ces questions mettent en évidence la problématique de la mesure continue de l'exposition personnelle des individus. Pertinentes et importantes d'un point de vue sanitaire, les études sur le sujet restent néanmoins exploratoires [22-24]. Compte tenu de notre mobilité durant la journée (grande répartition spatiale), de la grande diversité des zones parcourues (urbaines et/ou périurbaines, atmosphères intérieures et extérieures) et des temps de transit très différents dans chacune de ces zones (temps de trajets, durée de travail, temps de résidence), l'exposition individuelle n'est pas quantifiable à partir des seules données délivrées par les stations fixes localisées sur le trajet journalier. Seuls des dispositifs portatifs placés sur chaque individu peuvent assurer une surveillance continue. Si les études précédemment citées ont majoritairement employé des échantillonneurs passifs, elles n'ont permis que d'évaluer, à posteriori, la quantité moyenne de polluants inhalés sur plusieurs heures. Si chaque individu souhaite bénéficier en temps réel d'une information sur ses conditions d'exposition aux polluants dans un cadre professionnel ou non, ni les analyseurs automatiques, ni les échantillonneurs passifs ne sont envisageables puisqu'ils ne peuvent pas satisfaire les exigences métrologiques intrinsèques à ce champ d'application.

2. Pertinence des capteurs chimiques

2.1. Potentialités et champs d'application environnementaux

La nécessité de caractériser qualitativement et quantitativement un environnement, une réaction ou un procédé fut la raison prépondérante de l'émergence des capteurs. Dans le cas du capteur chimique, sa fonction est de convertir une variable chimique caractérisant le milieu étudié en information pouvant être traité aisément par une chaîne complète d'instrumentation. Ce composant constitue donc l'interface entre le milieu physico-chimique à caractériser et l'unité de traitement du signal chargée de mettre en forme et exploiter les mesures. Parmi les champs d'application des capteurs chimiques, le contrôle et la régulation des procédés, l'industrie pharmaceutique, l'agroalimentaire, le diagnostic médical, la sécurité et l'environnement sont les plus communs.

Les microcapteurs dédiés à la mesure des polluants atmosphériques apparaissent donc comme une alternative complémentaire aux méthodes d'analyses normalisées. Plus précisément, de tels microcapteurs sont très appropriés pour délivrer des mesures indicatives de pollution. Ces valeurs indicatives sont définies par la directive 2008/50/CE du parlement Européen et du conseil du 21 mai 2008 concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe comme suit : *mesures qui respectent des objectifs de qualité des données moins stricts que ceux qui sont requis pour les mesures fixes* [10]. Si les incertitudes de mesures admissibles pour les stations fixes sont de 25% pour le benzène C₆H₆ et 15% pour les gaz CO, NO_x, SO₂ et O₃, elles sont égales à 30% pour C₆H₆ et O₃ et 25% pour CO, NO_x et SO₂ pour les techniques de mesures indicatives [25]. Dans certaines zones géographiques pour lesquelles les niveaux de pollution restent inférieurs à 60-70% des valeurs limites d'exposition, la directive préconise d'utiliser des mesure fixes en combinaison avec des techniques de mesures indicatives. Ainsi, l'implémentation de ces techniques permettrait de s'affranchir de 50% du nombre total de stations de mesure fixes [10]. Le déploiement de microcapteurs performants en milieu urbain ou rural augmenterait à moindre coût le nombre de points de contrôle permanents ou semi-permanents de la qualité de l'air. Les mesures supplémentaires issues de ces capteurs pourraient également être intégrées aux modèles de prévisions, permettant ainsi de bénéficier d'une cartographie prédictive des épisodes de pollution de plus haute résolution.

Grace aux récentes avancées technologiques focalisées sur la miniaturisation, la réduction de la puissance consommée et le développement sur substrats souples, les dernières générations de microcapteurs peuvent être intégrées sous forme de dispositifs portatifs [26], à

des smart-phones [27,28], dans les habitacles [29], sur des vêtements ou des équipements de travail (combinaisons, casques, chaussures) [30,31]. De tels microcapteurs ont également un véritable intérêt en air intérieur pour identifier les sources d'émission, assurer la sécurité des personnes et améliorer la qualité sanitaire de l'air dans les bâtiments en provoquant la mise en œuvre de mesures correctives (ventilation, air conditionné, recyclage d'air, solutions domotiques).

Malgré ces applications parfaitement identifiées, le déploiement de capteurs chimiques pour le contrôle de la qualité de l'air reste anecdotique et limité à l'étude de faisabilité. Cet état de fait peut se justifier notamment par le niveau de performances limité des capteurs commercialisés par rapport aux exigences métrologiques requises pour cette application, démontrant les efforts qu'il reste à entreprendre pour les rendre adaptés donc attractifs.

2.2.Synoptique d'un capteur chimique

Premier étage d'un instrument de mesure, le capteur se définit comme l'interface entre le milieu d'étude et la chaîne de mesure. Par définition, un capteur est un dispositif qui délivre en sortie un signal image d'une propriété physique, chimique ou biologique du milieu sondé, le signal généré devant être facilement exploitable par la chaîne d'instrumentation. Dans le cas des capteurs chimiques, la grandeur d'influence appelée mesurande est bien entendue de nature chimique. Il est alors aisé de comprendre que la fonction d'un capteur de gaz sera de délivrer un signal donc l'une de ses caractéristiques (amplitude, fréquence, longueur d'onde...) sera fonction de la concentration du gaz ciblé présent dans l'environnement considéré. Au-delà d'un rôle de discrimination, un capteur doit donc être capable de donner une information quantitative, ce qui le distingue du détecteur qui indique la présence d'une espèce spécifique en excès par rapport à une valeur seuil et délivre par une information « tout ou rien ». Un capteur de gaz, dont le synoptique est représenté sur la figure I.2, est l'association de deux briques élémentaires : le corps d'épreuve et le transducteur.

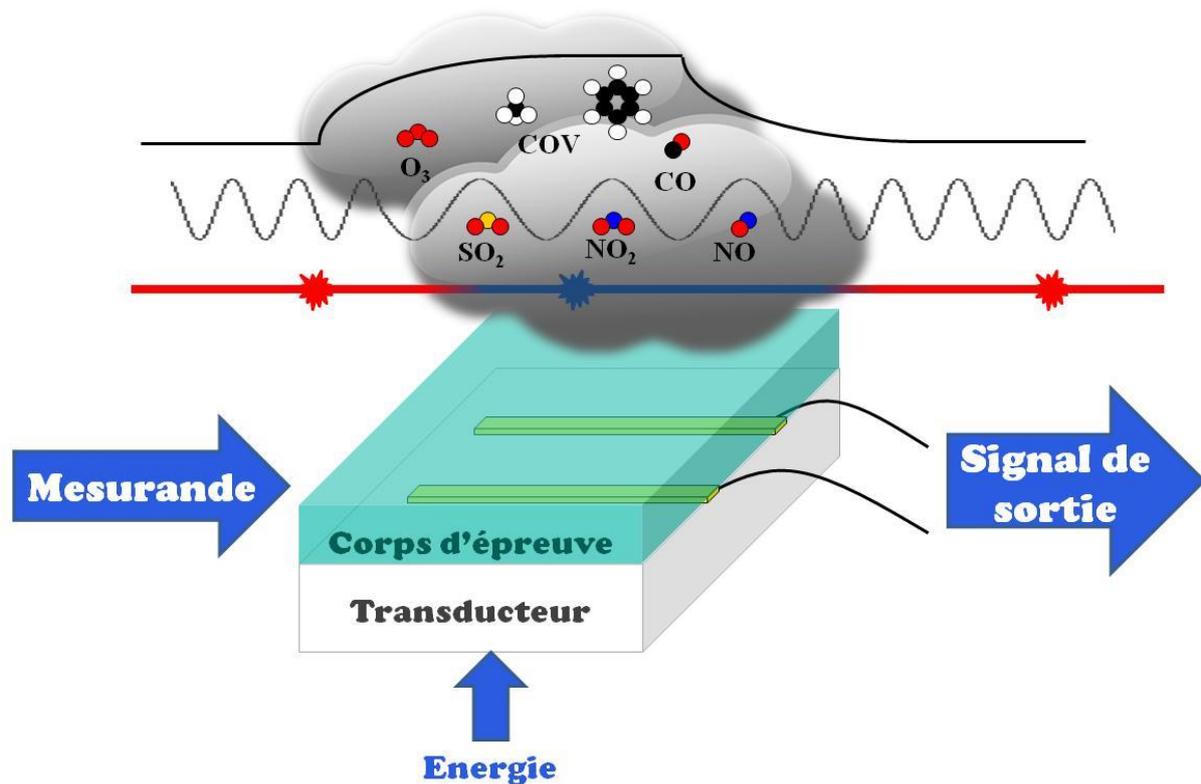


Figure I.2 : Représentation schématique d'un capteur chimique.

Le corps d'épreuve, dénommé élément sensible, en contact direct avec l'environnement d'étude, est le lieu des interactions des espèces gazeuses sur le composant. Son caractère « sensible » traduit la modulation d'une de ses propriétés physiques ou chimiques par action des espèces gazeuses. Le choix du matériau sensible est donc un premier élément déterminant qui doit être choisi en fonction des propriétés du gaz à quantifier. Ainsi, pour bénéficier d'une grande sensibilité, il conviendra de mettre en œuvre un matériau dont l'une de ses caractéristiques sera fortement modulée par la présence du gaz ciblé. Par exemple, dans le cas d'un gaz oxydant, il est judicieux d'employer des semi-conducteurs à faible énergie d'ionisation dont la résistivité sera alors grandement affectée suite à l'adsorption des molécules oxydantes sur sa surface et l'échange de charge entre adsorbant et adsorbat. Cependant, pour parvenir à une identification sélective, la nature des gaz interférents et les conditions physico-chimiques du milieu dans lequel doit s'effectuer la mesure, doivent être pris en considération. Une classification des capteurs de gaz peut ainsi être faite selon la nature du matériau sensible mis en jeu : capteurs à semi-conducteurs, à électrolytes solides ou liquides, catalytiques.

Par définition, le transducteur est un module qui convertit une grandeur physique d'entrée et une autre grandeur physique plus facilement exploitable par des chaînes d'instrumentation. Associé au matériau sensible, le transducteur d'un capteur de gaz a pour

rôle de convertir les variations de la propriété physique ou chimique du matériau sensible modifiée par l'action du gaz en grandeur électrique ou optique. Bien souvent restreint à cette fonction de convertisseur, le transducteur est le second élément clé d'une stratégie de développement de capteurs chimiques. Bien que le matériau sensible soit communément associé à la fonction d'identification, le choix du transducteur permet également d'orienter la détection vers un gaz plutôt qu'un autre. Tout dépend de la variable physique d'entrée que l'on convertit. Ainsi, pour un même matériau sensible, l'information issue du capteur peut être complètement différente selon le mode de transduction mis en œuvre. Par exemple, pour des films minces de phtalocyanine de cuivre, une transduction type conductométrique permettra d'obtenir une réponse prédominante aux gaz à caractère redox (comme le NO_2) alors qu'une transduction type piézo-électrique permettra de recueillir une réponse prédominante aux composés volatiles (comme l'acétone) [32]. Le choix du transducteur sera donc guidé par la nature des mécanismes réactionnels existant entre le gaz cible et le matériau sensible et la nature des interactions mises en jeu. Une classification des capteurs peut également être faite selon le mode de transduction mis en œuvre : capteurs calorimétriques, conductométriques, électrochimiques, piézo-électriques, à onde acoustique de surface (SAW), microondes, optiques.

2.3.Exigences métrologiques

L'objectif de mes travaux n'est pas de développer des solutions technologiques destinées à substituer les analyseurs, ni de se positionner comme méthodes équivalentes aux méthodes de référence fixées par les directives européennes. Il s'agit de concevoir des composants et par extension, des dispositifs de mesure, pouvant répondre à des besoins que ni les analyseurs, ni les tubes passifs ne peuvent satisfaire. Pour devenir réellement attractifs, ces capteurs doivent bénéficier de faibles dimensions, d'une facilité d'utilisation et d'un haut degré de mobilité qui sont les points forts des moyens d'échantillonnage tout en présentant des performances proches de celles intrinsèques aux analyseurs. Le niveau de performances que nous cherchons à obtenir est donc imposé par exigences métrologiques de l'application visée.

Les spécifications des dispositifs de mesure, dont les capteurs font partie, sont définies selon un vocabulaire de métrologie qui doit être le même pour les mesurages en physique, chimie, biologie médicale, biologie ou sciences de l'ingénieur. Le Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM) du bureau International des Poids et Mesures (BIPM)

propose un dictionnaire terminologique international sur les concepts fondamentaux, généraux et les termes associés en métrologie [33]. D'après ce dictionnaire, nous allons à présent définir les critères métrologiques principaux et donner les objectifs attendus pour des capteurs de gaz dédiés à la surveillance de la qualité de l'air.

➤ **Sensibilité :**

Cette caractéristique se définit comme le quotient de la **variation du signal de sortie** par la **variation correspondante de la valeur du mesurande**.

Le choix du matériau sensible, les conditions opératoires mais également le mode de transduction, choisi selon la propriété physico-chimique du matériau sensible la plus influencée par le gaz ciblé, sont autant de variables d'ajustement pour optimiser cette caractéristique. La sensibilité sera maximale en regard de la gamme de concentration du polluant que l'on souhaite mesurer. Bénéficier d'une grande sensibilité est également un avantage pour parvenir à une bonne résolution.

➤ **Résolution :**

La résolution désigne la **plus petite variation du mesurande** qui produit une **variation perceptible du signal de sortie** correspondant.

Cette caractéristique, d'autant plus grande que le rapport signal/bruit est élevé, permet de pouvoir apprécier les faibles variations de concentrations. Dans le contexte de la qualité de l'air, la résolution requise dépend des espèces gazeuses surveillées mais aussi du contexte de la mesure (exposition professionnelle ou non, milieu urbain, rural ou industriel). La résolution ne doit pas être confondue avec le seuil de détection.

➤ **Seuil de détection :**

Il désigne la **variation la plus grande du mesurande** qui **ne produit aucune variation appréciable**.

Le seuil de détection correspond à la résolution à l'origine et est fonction de l'intensité du bruit de fond. Cette caractéristique métrologique peut dépendre de la nature et la morphologie du matériau sensible mis en œuvre. La sensibilité du transducteur est également un paramètre dont il faut tenir compte pour parvenir à un seuil de détection optimum.

➤ **Sélectivité :**

La sélectivité est l'aptitude d'un système de mesure à **fournir des valeurs mesurées pour un ou plusieurs mesurandes**, telles que les **valeurs de chaque mesurande sont indépendantes des autres mesurandes ou d'autres grandeurs** du milieu en cours d'analyse.

La sélectivité d'un capteur de gaz est donc sa capacité à identifier et quantifier un gaz en particulier lorsque celui-ci coexiste avec d'autres espèces dans une phase gazeuse complexe. Même si le choix du matériau sensible est stratégique pour parvenir à la sélectivité, cette caractéristique clé reste l'un des grands challenges des capteurs chimiques. Des conditions opératoires optimisées, la mise en œuvre de méthodologies de mesure particulières ou le prétraitement de l'air échantillon en amont du capteur sont des solutions pour rendre le système de mesure sélectif. Cette spécification est particulièrement exigée pour le contrôle de la qualité de l'air.

➤ **Fidélité de mesure :**

La fidélité se définit comme l'**étroitesse de l'accord entre toutes les valeurs mesurées** obtenues par des **mesurages répétés** du même objet ou d'objets similaires dans des conditions spécifiées.

Selon les conditions du mesurage répété, cette définition se décline en deux caractéristiques distinctes, la répétabilité et la reproductibilité, termes souvent employés à mauvais escient dans la littérature.

➤ **Répétabilité de mesure :**

On définit par répétabilité, la **fidélité de mesure** obtenue avec la **même procédure de mesure**, les **mêmes opérateurs**, le **même système de mesure**, les **mêmes conditions de fonctionnement** et le **même lieu**, ainsi que des mesurages répétés sur le même objet ou des objets similaires pendant une courte période de temps.

La répétabilité dépend entre autre de l'évolution du matériau sensible au cours du temps. Cette évolution peut s'expliquer par des modifications structurales et/ou morphologiques du matériau engendrées par les conditions de fonctionnement choisies, provenir d'interactions irréversibles des gaz suite aux expositions successives ou être le résultat d'une dérive des propriétés du transducteur. Par confusion, cette caractéristique est très souvent assimilée à la reproductibilité.

➤ **Reproductibilité de mesure**

On définit par reproductibilité la **fidélité de mesure** obtenue avec la **même procédure de mesure** mais avec des **opérateurs** et des **systèmes de mesure différents** et en des **lieux différents**.

Outre les sources de dérive décrites précédemment, la reproductibilité peut être affectée par le soin apporté à la mesure, l'instrumentation utilisée et les conditions physico-chimique de l'environnement dans lequel se déroule la mesure. Le manque de reproductibilité n'est donc pas imputable au capteur seul mais à la chaîne de mesure complète.

➤ **Stabilité :**

La stabilité est la propriété que possède le capteur de **conserver ses caractéristiques métrologiques constantes au cours du temps**.

La stabilité d'un capteur chimique dépend de la robustesse du matériau sensible vis-à-vis des espèces chimiques en contact lors de la campagne de mesure mais également des dérives potentielles du transducteur au cours du temps. Cette caractéristique représente le deuxième grand challenge des capteurs de gaz.

➤ **Temps de réponse**

Le temps de réponse désigne la **durée entre l'instant où le mesurande subit un changement brusque et l'instant où le signal de sortie se maintient entre deux limites** spécifiées autour de sa valeur finale en régime établi.

Communément, le temps de réponse d'un capteur de gaz est défini comme le temps nécessaire pour obtenir 90% de l'amplitude maximale du signal de sortie en réponse à la variation de concentration du gaz ciblé. Ce paramètre n'a de réelle signification quantitative que si la concentration reste constante durant la période d'exposition, si le capteur atteint un régime permanent (plateau) et si la variation de concentration est très rapide. Le temps de réponse dépend de l'organisation structurale du matériau sensible (morphologie, cristallinité), des interactions gaz/matériau impliquées (surfiques ou diffusives) et des conditions opératoires (température, débit). Un temps de réponse acceptable est fonction de l'application visée et de la fonction que le capteur doit remplir. Par exemple, la surveillance de la qualité de l'air ne nécessite pas des temps de réponse de l'ordre de la seconde compte tenu de la cinétique d'évolution des polluants dans l'atmosphère.

➤ Intervalle de mesure

L'intervalle de mesure représente l'**ensemble des valeurs mesurables** par un instrument de mesure ou un système de mesure **avec une incertitude instrumentale spécifiée**, dans des conditions déterminées.

Désigné également comme la gamme de mesure, il donne les valeurs minimales et maximales de concentration mesurable dans les conditions de précision spécifiées.

Le suivi continu des polluants atmosphériques par des capteurs chimiques requière des performances très ambitieuses, proches de celle du capteur idéal. Le tableau I.2 ci-dessous résume les objectifs que nous nous sommes fixés :

Sensibilité	<i>grande</i>
Résolution	<i>quelques ppb</i>
Seuil	<i>quelques ppb</i>
Intervalle de mesure	<i>quelques ppb à quelques ppm (fonction du gaz cible)</i>
Répétabilité	<i>optimale</i>
Stabilité	<i>plusieurs jours</i>
Temps de réponse	<i>quelques minutes</i>
Sélectivité	<i>réponse au gaz cible supérieure sur tout l'intervalle de mesure</i>

Tableau I.2 : Objectifs métrologiques visés pour le développement de capteurs de gaz dédiés à la surveillance de la qualité de l'air.

2.4. Autres spécifications

Outre les propriétés métrologiques que nous venons de définir, d'autres critères sont également déterminants et devront être respectés sous peine d'induire des erreurs de mesurage. Parmi ces critères, on peut référencer :

➤ Finesse

La finesse caractérise la propriété du capteur de ne pas provoquer de variation du mesurande du fait de sa présence.

Cette caractéristique peut dépendre de la réactivité des matériaux utilisés pour les contacts électriques ou les supports des capteurs avec le gaz à mesurer. A titre d'exemple, des supports métalliques vont pouvoir modifier la concentration d'ozone d'un mélange, suite à des processus d'adsorption et/ou de décomposition catalytique. Cette perturbation sera d'autant plus importante si le capteur chauffé. C'est pourquoi lors de tests sous ozone, nous utilisons des supports et des chambres d'exposition en polytétrafluoroéthylène (PTFE®), préalablement passivés sous fortes concentrations d'ozone.

➤ **Réversibilité, hystérésis, temps de recouvrement**

La réversibilité est l'**aptitude du capteur à délivrer les mêmes valeurs** en sortie pour une **même variation du mesurande**, que cette variation soit appliquée **par incrémentation ou décrémentation**.

Si une différence apparaît entre les mesures obtenues par variation croissante ou décroissante du mesurande, on parlera alors d'erreur d'hystérésis. La réversibilité incomplète ou trop lente des interactions gaz/matériau par rapport à la cinétique de variation de la concentration pendant la mesure sont en partie responsable des erreurs d'hystérésis des capteurs de gaz. La réversibilité est caractérisable par le temps nécessaire pour le capteur à revenir à son état initial, c'est-à-dire à son état avant application de la variation du mesurande. Ce temps est appelé temps de recouvrement. Sa définition est similaire à celle du temps de réponse mais il est déterminé lorsque que cesse l'exposition au gaz.

Une réversibilité maximale et implicitement, une faible erreur d'hystérésis permettent de bénéficier d'une grande répétabilité, d'une grande résolution et de tendre vers une bonne stabilité.

➤ **Durabilité, durée de vie**

La durabilité est associée à la notion de durée de vie. La durée de vie est par définition le temps maximal d'exploitation du capteur pendant lequel il présente des caractéristiques métrologiques stables.

Le vieillissement du matériau sensible ou son empoisonnement par les espèces gazeuses auxquelles il est exposé sont les principales causes d'une durée de vie limitée.

Dans une perspective de transfert technologique, de développement industriel et de commercialisation, d'autres spécifications sont également de première importance. On peut

citer les dimensions, le prix d'achat, les coûts de maintenance, la puissance consommée, les conditions d'utilisation et de stockage. Ces critères ne seront pas nécessairement optimisés dans le cadre de ces travaux.

3. Veilles technologique et scientifique

La recherche, le développement et la mise sur le marché de capteurs de gaz sont encore des secteurs d'activités très dynamiques sur la place internationale. Cet essor continu s'explique par la prise de conscience des pouvoirs publics de l'impact de la pollution de l'air sur le « capital santé » des individus mais surtout par l'obligation de respecter les normes de sécurité industrielles et environnementales définies par les réglementations en vigueur. La diversité des matériaux sensibles obtenus par synthèse ou par fonctionnalisation, l'avènement des nanotechnologies, l'optimisation des transducteurs et la miniaturisation des composants par des procédés issus de la microélectronique ont ouvert de nouvelles perspectives de développement et d'application. L'objectif n'est pas de recenser ici toutes les voies de recherche et de développement explorées à l'échelle internationale. Il ne s'agit pas non plus de dresser un inventaire, qui serait nécessairement non-exhaustif, des solutions commerciales existantes. Quelques chiffres sur l'évolution du marché des capteurs de gaz à l'échelle internationale seront donnés pour illustrer la croissance économique de ce type de produit. Les capteurs les plus matures et commercialement disponibles seront également décrits et les innovations actuelles ainsi que les challenges qui restent à relever seront présentés.

3.1. Etat du marché international

Originellement focalisé sur la régulation du taux d'oxygène et le contrôle des gaz de combustion, le marché des capteurs de gaz a connu une ascension fulgurante dans les années 70-80. Cependant, en raison des innovations et des progrès technologiques de ces dernières années, de nouveaux marchés sont à présent envisageables. La surveillance des émissions gazeuses en domotique, la mesure embarquée dans les véhicules, le diagnostic médical par l'haleine ou la surveillance de la qualité de l'air font partie des marchés émergents mais exigeants d'un point de vue métrologique [34].

Ces nouvelles applications, assujetties à des réglementations de plus en plus sévères, se traduit par un marché en pleine croissance. Une étude de marché à l'échelle internationale menée par le cabinet *Frost & Sullivan* estime à 456 millions de dollars le marché des capteurs de gaz pour l'année 2013 avec un volume de production de 31 millions

d'unités [35]. Une croissance de 8 à 9 % par an du nombre de capteurs est prévisible sur la période 2014-2018. A titre de comparaison, le marché des analyseurs de gaz était estimé à 365 millions de dollars en 2013 correspondant à un volume de 37500 analyseurs avec une prévision de croissance de 5% par an. Les données de la période 2008-2015 ainsi que les prévisions sur la période 2016-2018 sont résumées sur les figures I.3 et I.4. A l'horizon 2018, on constate que la dynamique de production des capteurs restera bien plus importante que celle des analyseurs. Les coûts élevés des analyseurs, leur encombrement et leurs contraintes d'utilisation expliquent partiellement les différences entre capteurs et analyseurs en termes de marché. Cette prévision économique peut encore être revue à la hausse sous réserve d'innovations technologiques et d'optimisations métrologiques.

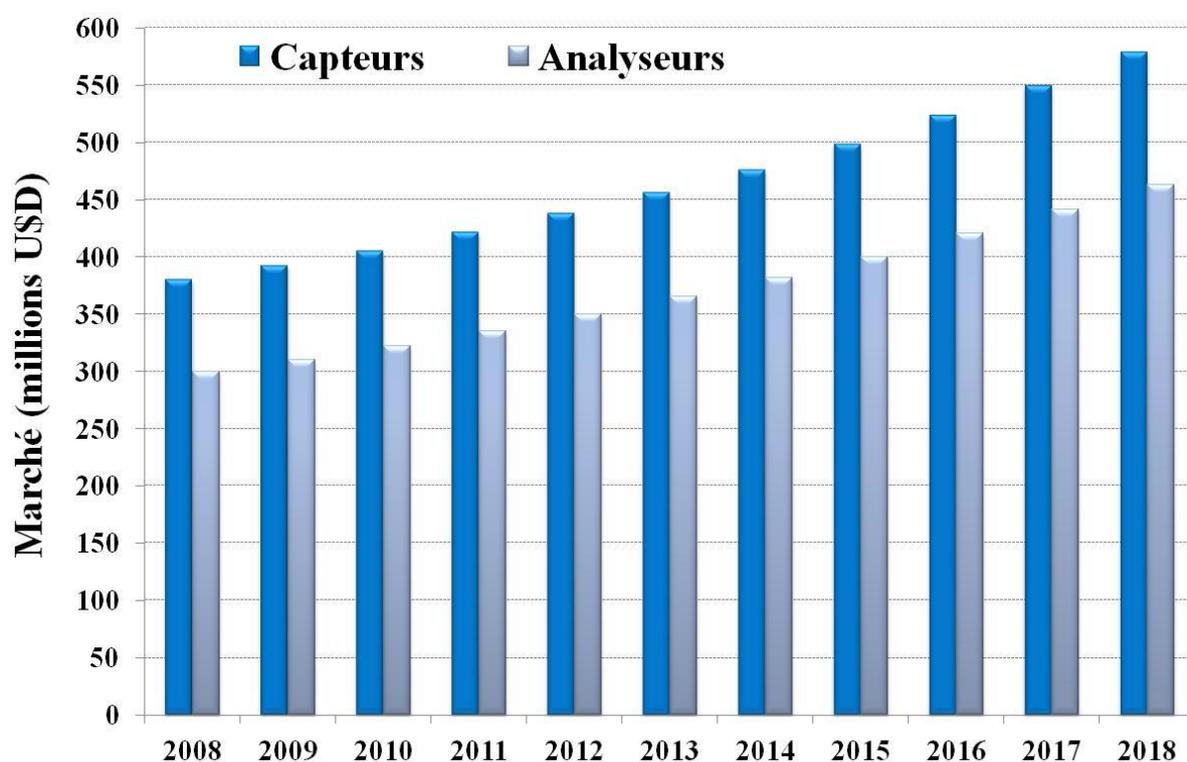


Figure I.3 : Bilan et prévisions du marché international des capteurs et des analyseurs de gaz
(Source : Frost & Sullivan 2013)

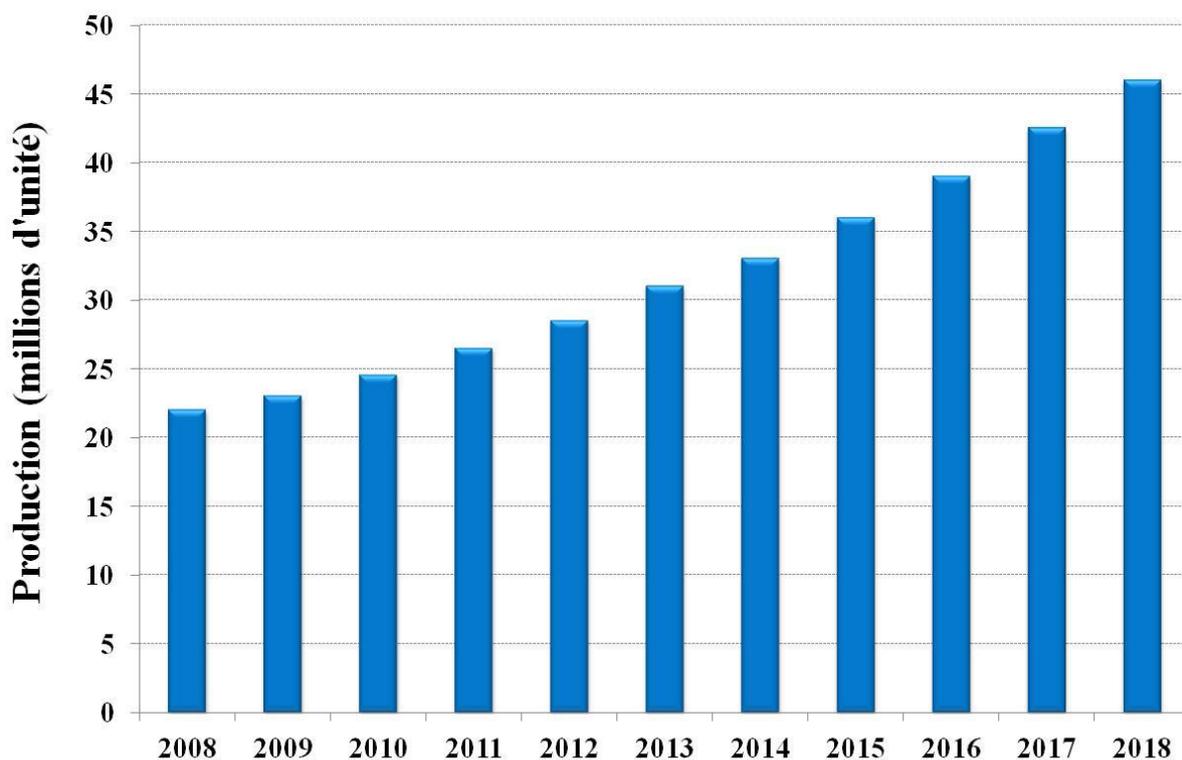
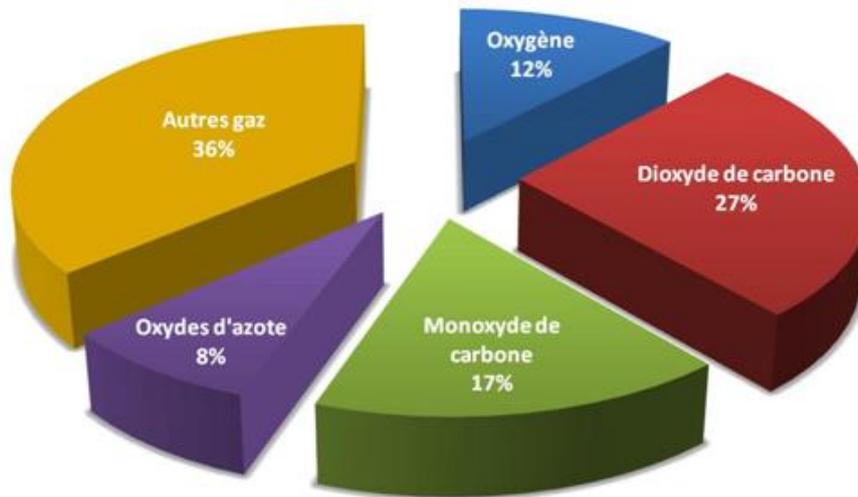


Figure I.4 : Bilan et prévisions du flux de production des capteurs de gaz
(Source : Frost & Sullivan 2013)

Intéressons-nous à présent à la répartition des capteurs de gaz commercialisés en fonction du gaz ciblé. Une étude de marché menée en 2012 par le cabinet d'étude et de conseil *Grand View Research* et illustrée par la figure I.5, montre que la moitié des capteurs de gaz commercialisés est dédiée au dioxygène O₂, au monoxyde de carbone CO et au dioxyde de carbone CO₂. Cette forte proportion se justifie par l'écotoxicité du dioxyde d'azote (pour l'environnement, les écosystèmes, l'homme), la grande dangerosité du monoxyde de carbone pour les organismes vivants (gaz incolore, inodore, sans saveur, létal) et les nombreuses applications pour lesquelles la mesure de l'oxygène est primordiale (mesures d'oxygène gazeux ou dissous). L'autre moitié du marché inclut les capteurs d'oxydes d'azote et les autres gaz dont l'ozone, les hydrocarbures aromatiques et autres composés organiques volatils. Le marché des capteurs destinés à la mesure des gaz polluants environnementaux est donc loin d'être marginal et la demande reste forte selon les prévisions à l'horizon 2018.



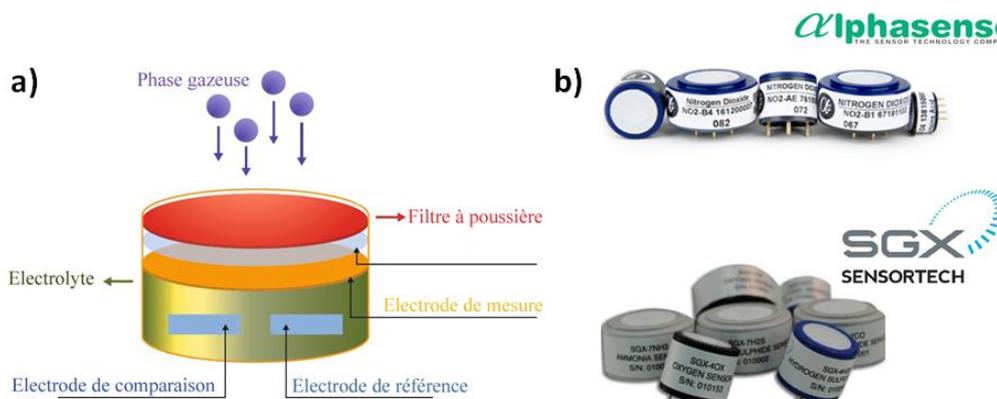
*Figure I.5 : Marché global des capteurs de gaz en 2012, réparti selon le gaz cible
(Source : Grand View Research 2012)*

L'ensemble des capteurs de gaz commerciaux se répartissent en 5 familles technologiques qui se distinguent selon le principe de détection mis en œuvre : les capteurs électrochimiques, les capteurs à technologie infrarouge, les capteurs catalytiques, les capteurs à semi-conducteurs et les capteurs à photo-ionisation (PID).

Les capteurs de gaz de type électrochimique exploitent la mobilité ionique au sein d'électrolytes solides, liquides ou gélifiés. Le design d'un capteur électrochimique est donné par la figure I.6. Le principe de fonctionnement repose sur l'oxydation (ou la réduction) des molécules gazeuses sur une électrode de travail (ou électrode de mesure). Consécutivement à cette oxydoréduction, les espèces ionisées migrent à travers cette électrode poreuse dans le volume de l'électrolyte choisi en regard de l'espèce à quantifier, jusqu'à compensation des forces de diffusion par les forces électriques. Une autre électrode, généralement solide, non exposée au gaz, sert de référence. La répartition inhomogène des ions mobiles dans le volume de l'électrolyte, due aux réactions d'oxydoréduction, crée alors une force électromotrice entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, fonction de la concentration en gaz. Outre le choix de l'électrolyte, la nature de l'électrode de travail ainsi que la température de la structure sont des paramètres clés pour moduler la détection puisque ces réactions rédox sont généralement catalysées. Deux modes de fonctionnement sont alors possibles : potentiométrique ou ampérométrique.

Les capteurs de type potentiométrique délivre une tension image du potentiel de Nernst inter-électrode proportionnel à $\log(C/C_{ref})$ où C est la concentration en gaz au niveau de l'électrode de travail et C_{ref} est la concentration de référence maintenue constante sur la face opposée. Les capteurs ampérométriques délivre une intensité électrique provenant de la

mise en mouvement des ions mobiles suite à l'application d'une différence de potentiel inter-électrodes. Le courant est alors directement proportionnel à la concentration en gaz au voisinage de l'électrode de travail. Les facteurs d'influence sont la température, la pression, la poussière, la présence d'espèces interférentes et l'humidité. D'un point de vue métrologique, ces capteurs présentent une sélectivité partielle, des seuils qui restent élevés pour des applications environnementales (plusieurs ppm), des temps de réponse de quelques secondes à plusieurs minutes et des durées de vie de plusieurs mois [36]. Communément employés pour des applications telles que la qualité de l'air intérieur, le contrôle des émissions, la détection des gaz d'enfouissement ou la sécurité, cette technologie représente approximativement 50% des capteurs de gaz commercialisés et reste majoritaire sur le marché.



*Figure I.6 : capteurs de gaz de type électrochimique
a) Schéma de principe d'une cellule électrochimique
b) Capteurs électrochimiques commerciaux*

Les capteurs de gaz à technologie infrarouge dont l'architecture est représentée sur la figure I.7 exploitent la présence de bandes d'absorption localisées dans le domaine infrarouge du spectre de la lumière pour certaines espèces gazeuses. Le principe de mesure repose alors sur l'interaction d'un rayonnement émis par une source infrarouge à une longueur d'onde donnée avec les molécules gazeuses. Si le gaz présente une bande d'absorption à la longueur d'onde de la source, une partie de l'énergie du rayonnement est absorbée par les molécules. Cette atténuation d'énergie A du rayonnement (ou absorption optique) mesurée est alors fonction de la concentration en gaz C , de la longueur du trajet optique l et obéit à la loi de Lambert-Beer : $A = \epsilon.l.C$ avec ϵ le coefficient d'extinction molaire. Les facteurs d'influence sont la température, l'humidité, la pression. Ce type de capteurs montre des temps de réponse de quelques secondes, des durées de vie de plusieurs années mais une sélectivité imparfaite pour les gaz présentant des bandes d'absorption IR commune [37]. Cette technologie est adaptable à un grand nombre de gaz (CO, CH₄, C₆H₆, C₄H₁₀...). Néanmoins,

leurs prix relativement élevés par comparaison avec les capteurs électrochimiques est un facteur limitant de leur déploiement pour une application environnementale. La technologie infrarouge représente approximativement $\frac{1}{4}$ du marché des capteurs de gaz.

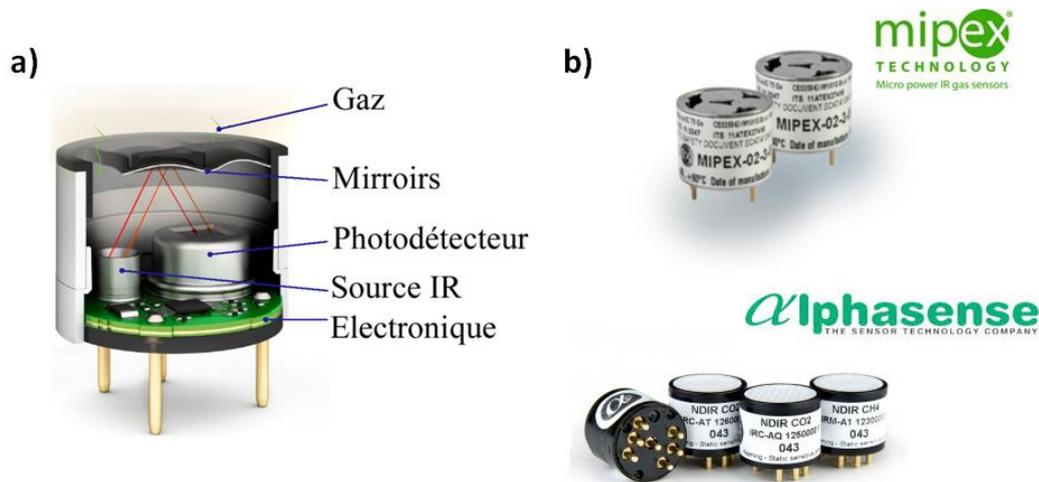


Figure I.7 : capteurs de gaz à technologie IR

a) Schéma de principe

b) Capteurs IR commerciaux

Les premiers capteurs catalytiques furent développés dans les années 70 par le Safety in Mines Research Establishment au Royaume uni, principalement pour la détection du méthane dans les mines. Leur principe de détection est basé sur la mesure de la chaleur de combustion des gaz et vapeurs inflammables sur un catalyseur à grande surface spécifique chauffé entre 400 et 600°C. L'excédent de chaleur dû à la combustion du gaz provoque alors une variation de résistance de l'élément chauffant (fil de platine) proportionnelle à la concentration en gaz. Le fil de platine assure donc simultanément le chauffage de la structure sensible et la transduction, convertissant les variations de température en variations de résistance. Le principe est illustré sur la figure I.8. Comme le montre la réaction de combustion, ce type de capteur ne convient pas dans des environnements dénués d'oxygène. Typiquement, les capteurs catalytiques requièrent au minimum 10 à 15% d'oxygène pour délivrer des réponses fiables [36]. Les autres grandeurs d'influence sont la présence d'espèces gazeuses interférentes et les poussières qui peuvent colmater le catalyseur inhibant les interactions des gaz sur la partie sensible. D'un point de vue métrologique, la sélectivité des capteurs catalytiques est faible puisque par principe, tout gaz inflammable induit une réponse mesurable. Les temps de réponse sont de l'ordre de quelques dizaines de secondes et leurs durées de vie de quelques années (fonction de l'utilisation et de l'environnement de travail). Il

convient de noter que la présence de certaines substances comme les composés sulfurés (H_2S), les composés halogénés (organochlorés) et les mercaptans en fortes concentrations va provoquer l’empoisonnement du capteur et inhiber la détection des gaz cibles. Peu adaptés à une application de surveillance environnementale puisque les gaz d’intérêt sont difficilement inflammable voire totalement ininflammable, les capteurs catalytiques représentent 13% du marché des capteurs de gaz.

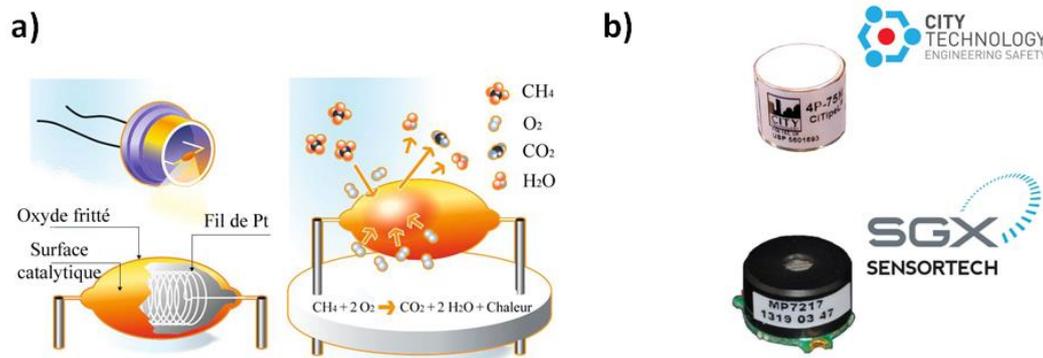


Figure I.8 : capteurs de gaz à technologie catalytique
a) Schéma de principe d'un pellistor
b) Capteurs catalytiques commerciaux

Comme leur désignation le laisse comprendre, cette famille de capteurs met en jeu des semi-conducteurs, organiques ou inorganiques, cristallins ou moléculaires, comme élément sensible. Les premiers capteurs à semi-conducteurs de type oxydes métalliques ont émergés dès 1962 [38] et ont été commercialement disponibles dès 1968 par la société FIGARO, essentiellement pour des applications de mise en sécurité domestique (détection de fuites). Le principe de fonctionnement des capteurs à semi-conducteur repose sur la modulation de la conductivité électrique du matériau sous l’action des molécules gazeuses qui peuvent s’adsorber à sa surface. Des réactions d’oxydoréduction entre les molécules de la phase gazeuse et le semi-conducteur ou via les espèces pré-adsorbées en surface se produisent. Il s’en suit une modification de la densité de porteurs de charges dans le semi-conducteur utilisé comme élément sensible, engendrant une variation de sa conductivité électrique. Déposés sous forme de couche mince sur un substrat muni d’électrodes, une variation de résistance électrique fonction de la concentration en gaz est alors mesurable. Puisque les caractéristiques des réactions gaz-matériaux (cinétiques réactionnelles, équilibres, rendements...) dépendent fortement de la température, un chauffage est souvent intégré à ce type de structure, comme l’illustre la figure I.9. La température est souvent employée comme variable d’ajustement pour optimiser les performances métrologiques des capteurs à semi-

conducteurs [39-41]. Les principaux facteurs d'influence sont l'humidité et la complexité de la phase gazeuse (nombre d'interférents). Les caractéristiques métrologiques sont très dépendantes de la nature du semi-conducteur, des conditions d'utilisation et du milieu d'étude. Ces capteurs sont très pertinents pour la détection de certains polluants gazeux environnementaux (NO_x , O_3 , CO , NH_3 , H_2S ...) en raison de la grande diversité des semi-conducteurs utilisables. Un choix judicieux du semi-conducteur associé à des conditions de fonctionnement optimisées permet d'orienter la détection vers une catégorie de gaz, même si la sélectivité et la stabilité restent leurs points faibles. Les capteurs à semi-conducteurs représentent néanmoins 10% du marché des capteurs de gaz.

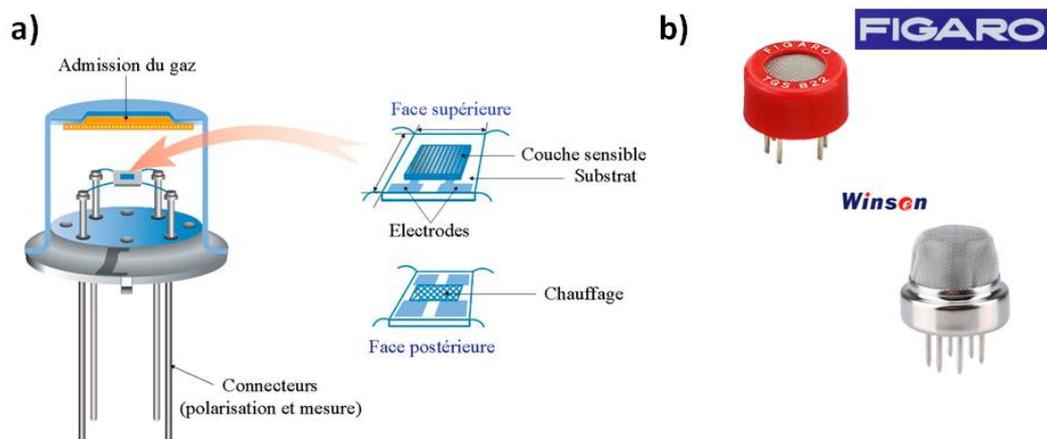


Figure I.9 : capteurs de gaz à technologie semi-conducteur
a) Schéma de principe d'un capteur à semi-conducteur
b) Capteurs à semi-conducteurs commerciaux

Les capteurs à photo-ionisation (PID) exploitent le courant créé par le déplacement d'espèces photo-ionisées sous l'influence d'un champ électrique. Le gaz échantillon pénètre dans une chambre de réaction comprise entre deux électrodes pour être exposé à un rayonnement UV comme le montre la figure I.10. Les molécules gazeuses dont l'énergie d'ionisation est inférieure à l'énergie de la source UV, sont alors ionisées. Sous l'effet du champ électrique existant, les ions se déplacent vers les électrodes de polarité inverse, créant ainsi un courant électrique proportionnel à la concentration en gaz. Les facteurs d'influence sont l'humidité qui induit une sous-estimation de la concentration ainsi que la présence d'autres gaz pouvant être ionisés sous l'influence du rayonnement UV. Cette technologie est communément employée au sein de détecteurs portables pour établir une cartographie des COVs sur les sites industriels. Néanmoins, leur manque de sélectivité ne permet pas d'isoler la concentration d'un COV en particulier et fournit une mesure globale. Malgré des temps de réponse faibles (quelques secondes) et une durée de vie satisfaisante (quelques mois à

quelques années suivant la durée de vie de la lampe), ce type de capteur peut présenter des dérives importantes, de l'ordre de plusieurs ppm et délivrer des mesures non-reproductibles [36], ce qui les rend inenvisageables pour des applications de surveillance environnementale. Ils représentent 3% du marché.

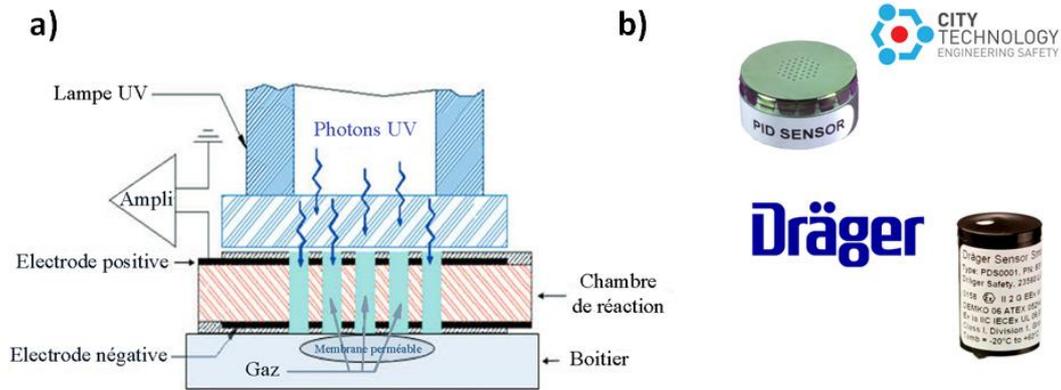


Figure I.10 : capteurs de gaz à photo-ionisation (PID)
 a) Schéma de principe
 b) PID commerciaux

Selon la technologie de détection appliquée, la répartition du marché des capteurs de gaz commerciaux pour l'année 2013 est résumée par la figure I.11 ci-dessous.

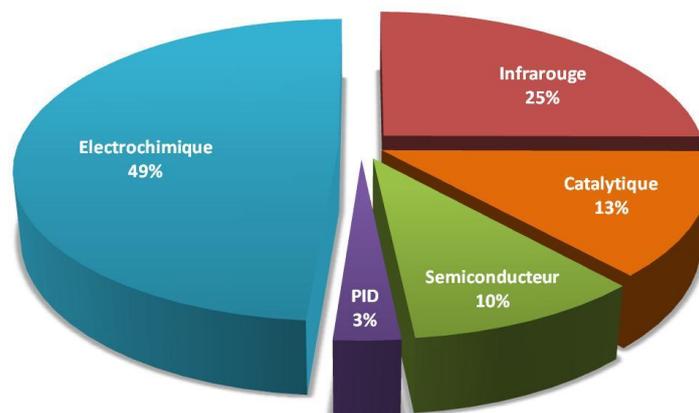


Figure I.11: Répartition du marché des capteurs de gaz par technologie de détection pour l'année 2012
 (Source : Frost & Sullivan 2013)

Bien qu'ils n'occupent pas une place prédominante sur le marché, on s'aperçoit que les capteurs à technologie semi-conducteur sont les mieux adaptés et les plus attractifs en

terme de coûts, de performances et de simplicité d'utilisation pour la mesure continue des polluants atmosphériques. Néanmoins, de nombreuses innovations restent encore nécessaires pour optimiser leurs performances métrologiques et leur fiabilité. Ceci explique en partie le nombre de travaux toujours important issus de la communauté scientifique internationale sur cette technologie de capteurs de gaz : + de 70 brevets déposés selon the Intellectual Property Organization (WIPO), + 700 références selon la base de données SciFinder, + 4000 références dont + 160 articles sur les capteurs de gaz à semi-conducteur dédiées aux polluants atmosphériques sur la base de données ScienceDirect pour l'année 2014.

3.2.Orientations actuelles des travaux de recherche sur les capteurs à technologie semi-conducteur

A l'échelle internationale, les stratégies des équipes de recherche focalisées sur le développement de capteurs de gaz à semi-conducteurs sont motivées par 3 objectifs principaux:

- le développement de structures sensibles présentant des caractéristiques métrologiques optimales, garantes d'un niveau de performance de plus en plus élevé;
- une intégration facilitée et une meilleure autonomie des capteurs développés dans leur environnement de travail et au sein de systèmes de mesure complet;
- la possibilité d'employer des procédés de fabrication simples, peu coûteux, facilement transférables ou issus du secteur industriel.

Ces trois objectifs sont communs à de nombreux partenaires européens et extra-européens au sein de l'action COopération européenne en Sciences et Technologie *COST Action TD1105: European Network on New Sensing Technologies for Air-Pollution Control and Environmental Sustainability – EuNetAir* dans laquelle nous sommes impliqués [42].

Pour satisfaire ces objectifs, beaucoup d'équipes de recherche se sont engagées sur la voie des nanomatériaux et des nanotechnologies. Parmi les matériaux sensibles nanostructurés les plus pertinents pour le développement de capteur de gaz performants dédiés à la détection des polluants atmosphériques, il convient de citer:

- les oxydes métalliques tels que SnO₂ sous forme de nanofils [43], ZnO sous forme de nanoparticules [44], de nanofils [45] ou de nanotubes [46], WO₃ sous forme de

nanoparticules [47] ou de nanofils [48], InxOy sous forme de nanofils [49], ou TiO₂ sous forme de nanotubes [50] ;

- les matériaux nanocarbonés, tels que les nanotubes mono-paroi SWCNTs ou multi-parois MWCNTs, les nano-particules carbonés et le graphène [51-54]. Toutefois, le degré de pureté et d'homogénéité des nanomatériaux et le développement de méthodes de dépôts permettant l'obtention de couches sensibles plus reproductibles restent des éléments déterminants qu'il conviendra d'optimiser pour proposer des capteurs compétitifs vis-à-vis de produits plus matures ;
- les matériaux nano-composites. Ceux-ci sont obtenus par décoration à l'aide de catalyseurs métalliques [54-56] ou par greffage de groupements fonctionnels [57-58] des nanomatériaux précités, ou de matériaux composites dont au moins l'un des constituants est de taille nanométrique [59-60] ;

Le premier intérêt des matériaux nanostructurés réside dans le grand rapport surface/volume qui les caractérise [61]. Leurs surfaces spécifiques étant plus importantes, une surface d'adsorption très étendue est disponible pour les molécules gazeuses. D'un point de vue métrologique, ces capteurs bénéficient alors d'une plus grande sensibilité et de seuils de détection plus faibles que les capteurs actuellement commercialisés [62]. Le deuxième intérêt est de disposer de matériaux pour lesquels la chimie de surface est aisément modifiable, notamment par l'ajout de groupes fonctionnels. Le contrôle des groupements de surface, l'ajout de nanoparticules catalytiques ou le greffage de groupements actifs plus complexes par fonctionnalisation covalente ou non-covalente a pour conséquence de moduler les propriétés d'adsorption et de réaction du matériau originel. Les interactions avec certaines espèces gazeuses pourront être favorisées tandis que d'autres pourront être inhibées. Ces fonctionnalisations sont des voies de recherche particulièrement séduisantes pour améliorer la sélectivité des capteurs. Le troisième avantage des nanomatériaux est lié à leur faible dimensionnalité. Ainsi, des corps d'épreuve de très faibles dimensions sont concevables et peuvent être associés à des transducteurs de plus en plus petits. Cette miniaturisation permet l'intégration de capteurs sous forme de structures lab-on-chip. Enfin, le quatrième avantage qui découle de cette avancée vers les nanotechnologies est l'opportunité de réaliser des composants à faible consommation électrique [63-64]. Cette grande autonomie énergétique est un point stratégique pour rendre ces capteurs très nomades, sans maintenance et facilement implantables y compris en des lieux dénués de source d'énergie.

Outre les nombreux travaux orientés sur les matériaux sensibles comme en témoigne la littérature, de nouvelles fonctionnalités peuvent être obtenues par le développement de transducteurs originaux et leur association en réseau. Si les structures résistives sont majoritaires parmi les capteurs à technologie semi-conducteur, d'autres méthodes de transduction sont également prometteuses pour parvenir aux objectifs décrits ci-dessus. Parmi ces transducteurs, on peut référencer les transistors à effet de champ FET à semi-conducteurs organiques [65] ou inorganiques [66], des modes de transductions plus exploratoires comme la transduction micro-onde [67] ou une approche de type multi-transducteurs [68], les MEMS (Micro-Electro-Mechanical-Systems) [69,70] et les NEMS (Nano-Electro-Mechanical-Systems) [71,72]. Les récents progrès vers la conception de ces nouveaux transducteurs, notamment les MEMS et les NEMS, ont démontrés leurs intérêts pour une application capteur tant du point de vue métrologique que du point de vue technologique. Le premier intérêt est d'avoir des systèmes de transductions adaptés à la taille des matériaux nanostructurés, donc de pouvoir caractériser des phénomènes localisés à l'échelle d'un nanofil, d'un nanotube, voire de la molécule et non plus à l'échelle d'une couche. Le deuxième intérêt est de pouvoir augmenter la densité d'intégration sur un même substrat, de bénéficier des avantages intrinsèques à la fabrication collective en grand nombre, à savoir une réduction du coût de production unitaire des capteurs. Le troisième intérêt est la réduction de la consommation et de la dissipation d'énergie par rapport aux transducteurs de plus grandes dimensions. Enfin, de tels transducteurs nanostructurés présentent des sensibilités très importantes, des fréquences de résonances élevées et une faible inertie, ce qui ouvre la voie vers des capteurs ultrasensibles, à faible seuil de détection et capables de mesurer des variations de mesurande rapides. Notons que les procédés de réalisation dérivent des secteurs de la microélectronique et de la micromécanique, donc compatibles avec les technologies industrielles. De récentes avancées ont également été réalisées sur la conception de substrats souples type plastique tels que sur polytéréphtalate d'éthylène (PET), Polynaphtalate d'éthylène (PEN) ou polyimide (PI) pour la réalisation de capteurs de gaz [73,74]. Elaborés par des techniques d'impression sur des polymères bon marché et facilement synthétisables, ces capteurs sont de manufacture simple, à bas coût de production et leur flexibilité permet d'envisager de nombreuses applications : intégration sur textiles ou sur films alimentaires par exemple.

Si les deux approches précédentes sont basées sur des innovations technologiques, l'optimisation des caractéristiques métrologiques peut être obtenue par l'amélioration des

technologies existantes, de nouvelles méthodologies de travail et le développement de nouvelles architectures. Se distinguent dans la littérature :

- des protocoles basés sur la modulation des conditions d'utilisation telles que la tension de polarisation et/ou la température [40,41] qui engendrent une augmentation de la sensibilité et la sélectivité ;
- la détection assistée par irradiation lumineuse qui permet d'obtenir de meilleures sensibilités, une plus haute résolution, des seuils de détection relativement bas et des températures de fonctionnement abaissées avec des capteurs à oxydes métalliques [75-77] ;
- l'approche réseaux de capteurs, associée à des algorithmes d'analyse de données telle que l'analyse par composante principale (Principal Component Analysis). Organisés sous forme d'une matrice de capteurs chimiques parfois commerciaux, ces réseaux de capteurs permettent une meilleure discrimination des espèces gazeuses dans un milieu complexe et délivrent une signature pour chaque espèce présente [78,79]. Ils sont très appropriés pour la reconnaissance de denrées alimentaires (vins, huiles, fromages). Bien que cette approche soit une solution au manque de sélectivité, une phase d'apprentissage est nécessaire (calibration préalable) et les performances restent tributaires de la stabilité et de la répétabilité des capteurs mis en réseau [80].

3.3.Challenges et verrous technologiques

Nous avons mis en évidence les intérêts des matériaux nanostructurés pour la production de capteurs de tailles réduites, facilement intégrables et très économes en énergie. Cependant, en dépit des innovations technologiques et de la forte dynamique de recherche sur les nanomatériaux, des efforts restent à entreprendre. Le plus grand verrou technologique est de parvenir à synthétiser des matériaux sensibles dont les propriétés morphologiques, structurales et chimiques sont parfaitement maîtrisées. Bien que plusieurs laboratoires de recherche travaillent sur les mêmes nanomatériaux, il reste très difficile de parvenir à obtenir des propriétés similaires entre les différents échantillons produits au sein d'un même laboratoire. Cela devient impossible lorsque les nanomatériaux sont synthétisés par différentes équipes de recherche. Cette grande disparité provient en partie de l'absence de protocoles standardisés pour leur synthèse et d'autre part de la grande difficulté à maîtriser les processus réactionnels. Cette inhomogénéité n'est pas intrinsèque au laboratoire de recherche, elle concerne également les industries qui proposent de tels produits sur le marché. Parmi les

matériaux d'intérêt, les nanocarbones fonctionnalisés restent empreints d'une forte dissimilarité. Il est très difficile de contrôler la densité de défauts, la nature et la distribution des groupes de surface sur les matrices carbonées de même que le taux d'impuretés. Ces propriétés influençant la qualité de la fonctionnalisation, maîtriser le taux et la répartition des groupes fonctionnels sur la surface de la matrice reste un challenge. Les performances des capteurs chimiques impliquant ces matériaux sont alors directement impactées par ces inhomogénéités.

Le deuxième verrou technologique à lever est de parvenir à intégrer ces matériaux sur les transducteurs par des techniques de réalisation fiables et permettant la production en grandes séries pour bénéficier de coûts de production réduits [81]. Parmi ces techniques, nous pouvons citer de manière non-exhaustive : la sérigraphie (screen-printing), les technologies par jet d'encre (inkjet), l'enduction par trempage (dip coating), les dépôts par gouttelettes (drop casting) et l'évaporation thermique (thermal evaporation). Ces techniques de réalisation doivent aboutir à l'obtention de couches sensibles structurellement et morphologiquement semblables avec des distributions en sites actifs identiques. Réussir à satisfaire ces conditions est une première avancée vers des capteurs reproductibles et économiquement attractifs.

D'un point de vue métrologique, les innovations engagées ces dernières années ont très nettement amélioré les performances des capteurs de gaz à semi-conducteurs, notamment leur sensibilité, leur seuil de détection et leur gamme de mesure. S'il y a 15 ans, les capteurs susceptibles de mesurer des concentrations en-dessous du ppm restaient une perspective, les gammes de mesure atteignent à présent l'échelle des ppb, voire des ppt. En revanche, la sélectivité reste la caractéristique métrologique la plus difficile à satisfaire. Parvenir à quantifier un polluant dans une phase gazeuse aussi complexe que l'atmosphère reste un véritable défi pour les capteurs chimiques. En effet, outre la présence de nombreux polluants gazeux et particulaires coexistant dans des gammes de concentrations similaires, cette phase gazeuse connaît des variations significatives de température, de pression et d'humidité relative. La discrimination d'un polluant dans cette phase multi-variable est encore plus difficile lorsque le gaz cible coexiste avec des espèces dont les propriétés physiques et chimiques sont semblables. Tel est le cas pour la mesure du dioxyde d'azote NO_2 en présence d'ozone O_3 ou pour les mesures discriminées en benzène, éthylbenzène, toluène et xylène BTEX. La vapeur d'eau est également à répertorier parmi les espèces interférentes susceptibles d'altérer la fiabilité de la mesure. Le manque de stabilité, qui affecte la répétabilité des mesures et la durabilité des capteurs chimiques est également un défaut des capteurs chimiques régulièrement pointé du doigt.

4. Stratégies proposées

4.1. Technologie retenue

Comme mentionné précédemment, la mise en œuvre de semi-conducteurs en tant que matériaux sensibles pour la conception de microcapteurs chimiques est une stratégie judicieuse. En effet, de tels capteurs peuvent alors bénéficier des performances des technologies intrinsèques ou issues de la microélectronique pour optimiser leurs propriétés : faibles dimensionnalités, réduction de la puissance consommée, intégration, production de masse. Leur robustesse, leur simplicité d'utilisation, leur intégration aisée au sein d'équipements électroniques (smartphone, smartwatches, véhicules, réseaux de capteurs) et leur maintenance inexistante ne font qu'affirmer leur intérêt. C'est donc sur les capteurs chimiques à technologie semi-conducteur et leur optimisation que se sont focalisés mes travaux de recherche.

4.2. Choix des matériaux sensibles

Mes travaux de recherche se sont concentrés sur la mesure de polluants atmosphériques tels que le dioxyde d'azote NO_2 et l'ozone O_3 ainsi que le benzène l'éthylbenzène, le toluène et le xylène (BTEX). Si le NO_2 et l' O_3 sont deux gaz oxydants forts, les BTEX sont des hydrocarbures aromatiques monocycliques. Compte tenu des propriétés physico-chimiques de ces polluants, j'ai choisi de mettre en œuvre des matériaux moléculaires comme éléments sensibles : les phthalocyanines. La figure I.12 représente quelques-unes de ces macromolécules.

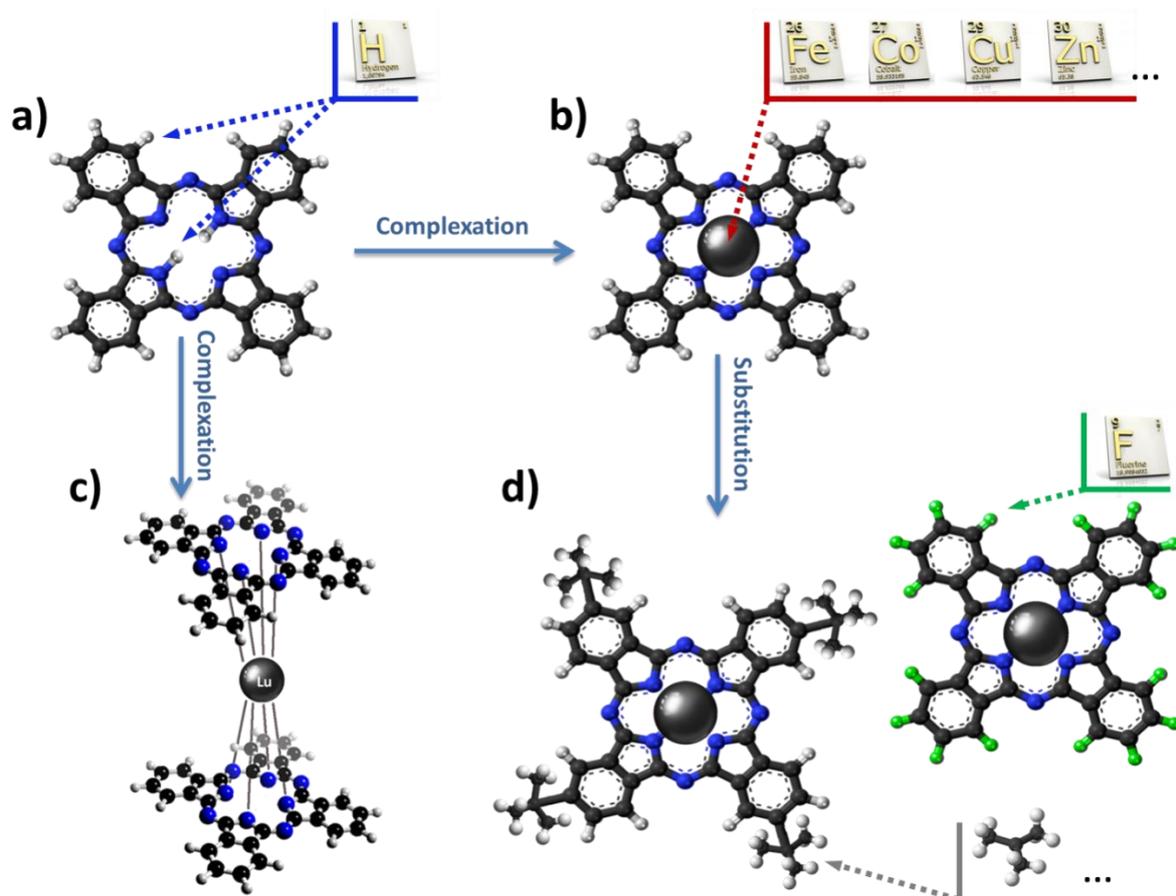


Figure I.12: Représentation de quelques phtalocyanines métalliques
 a) Phtalocyanine libre
 b) Phtalocyanines métalliques
 c) Bis-phtalocyanine
 d) Phtalocyanines métalliques substituées

Les phtalocyanines métalliques sont des matériaux référencés parmi les semi-conducteurs organiques moléculaires. La présence d'un système conjugué, formé par l'alternance de simples et doubles liaisons carbone-carbone et la présence d'atomes d'azote dans le macrocycle, induit une forte délocalisation électronique. Chaque unité moléculaire comporte donc un nuage électronique de 18 électrons pi délocalisés sur le macrocycle. Avec un gap d'énergie entre les orbitales moléculaires HOMO et LUMO proche de 2 eV et une très faible conductivité électronique intrinsèque (à température ambiante et sous vide), les phtalocyanines métalliques non-substituées sont intrinsèquement isolantes. Cependant, leur grande affinité chimique avec les espèces oxydantes présentes dans l'air induit un dopage non-intentionnel par les molécules gazeuses, ce qui augmente leur conductivité électronique. Bien que certains qualifient ces matériaux d'isolants dopés, on les assimile communément à des semi-conducteurs de type p (conduction par trous). Au-delà de ce dopage non-intentionnel, la conductivité électrique des phtalocyanines peut être modulée par les

molécules de gaz adsorbées qui peuvent piéger ou injecter des porteurs de charges électroniques dans le matériau. Cela induit une conductivité électronique extrinsèque qui s'ajoute à la conductivité intrinsèque [82]. Ces variations de conductivité sont réversibles si l'adsorption est elle-même réversible. Ainsi, les gaz susceptibles de moduler la conductivité électronique des phtalocyanines sont ceux qui peuvent induire des réactions d'oxydation ou de réduction avec le matériau. Selon le modèle électrochimique formalisant les interactions entre les gaz redox et les phtalocyanines [83], toutes les études expérimentales montrent que la conductivité extrinsèque des phtalocyanines métalliques non-substituées (sans groupe fonctionnel greffé en périphérie du macrocycle) et non radicalaires est fortement modulée par les oxydants forts tels que NO_2 ou O_3 , peu affectée par O_2 [84] et presque inchangée par les gaz réducteurs tels que CO ou NH_3 .

Outre la forte délocalisation électronique qui les caractérise, les phtalocyanines possèdent un fort caractère aromatique dû à la présence de 4 noyaux benzéniques par macrocycle. Les molécules aromatiques pouvant interagir entre elles en impliquant des interactions de type pi-stacking (interactions pi-pi, M-pi, CH-pi), celles-ci justifient l'organisation colonnaire des macrocycles au sein des films minces de phtalocyanines métalliques non-substituées [85] observables par microscopie électronique. Ces interactions sont également mises en jeu lors de l'adsorption des BTEX sur les phtalocyanines. Un transfert de charge étant très peu probable avec ces hydrocarbures aromatiques, la conductivité électronique des couches minces de phtalocyanine ne devrait pas être affectée de manière significative par l'adsorption de ces polluants en surface ou dans le volume de la couche. En revanche, leur adsorption est susceptible de provoquer une variation de masse qui peut être exploitée au sein de capteurs à transductions acoustiques. Compte tenu du caractère très volatils de ces polluants (classés parmi les composés organiques volatils non méthaniques), cette adsorption devrait être aisément réversible.

Dans la thématique des capteurs chimiques à semi-conducteur, les phtalocyanines restent très attractives et très étudiées comme matériaux sensibles. La popularité de ces semi-conducteurs moléculaires est dû spécifiquement à :

- la grande diversité de phtalocyanines synthétisables par ingénierie chimique en modulant la nature de l'atome métallique central (plus de 70 métaux peuvent être complexés par le macrocycle) mais également en substituant les atomes d'hydrogène périphériques par d'autres groupes fonctionnels ; la molécule sonde (macrocycle) peut ainsi être conformée en fonction de la molécule cible (gaz),

- la possibilité de réaliser des couches minces ou épaisses par différentes techniques de dépôts : évaporation thermique, drop-casting, spin-coating, Langmuir-Blodgett...,
- la possibilité de les associer à d'autres matériaux pour la conception de matériaux hybrides fonctionnels (dispersion dans des matrices polymères, fonctionnalisation de matrices carbonées...),
- leur compatibilité avec de nombreux modes de transduction : conductimétrique, acoustique, optique...

L'objectif de cette partie étant de justifier la pertinence des phtalocyanines pour notre étude et l'application visée, je ne détaillerai pas plus ici les propriétés de ces matériaux, ni toutes les autres applications potentielles en tant que matériau sensibles pour capteurs chimiques. J'invite le lecteur avide d'informations complémentaires à consulter les références suivantes [80,83,85-86].

4.3.Sélection des modes de transduction

Autre élément clé des capteurs, le transducteur est souvent restreint à sa fonction première à savoir la conversion d'une grandeur physique ou chimique en grandeur électrique ou optique aisément exploitable par des unités de traitement des signaux. Néanmoins, le choix du transducteur ne peut pas être décorrélé des interactions gaz/matériau sensible impliquées. Par exemple, pour un matériau dont la conductivité électrique varie lors d'expositions aux gaz, une transduction type conductimétrique est parfaitement appropriée pour aboutir à des capteurs chimiques résistifs. En revanche, pour un matériau sur lequel s'adsorbent les molécules cibles sans injecter ou piéger des porteurs de charges, une transduction type QCM ou SAW est plus pertinente. De même, la transduction microonde est judicieuse pour des matériaux très isolants dont la permittivité diélectrique est impactée par la présence de gaz dans son environnement [87]. Le choix du transducteur ne peut donc pas être arbitraire. Pour un même matériau sensible mais selon la propriété sondée, le transducteur choisi permet d'orienter la détection préférentiellement vers certaines espèces. Il contribue ainsi à l'obtention d'une sélectivité catégorielle. Compte tenu des matériaux sensibles sélectionnés, des polluants ciblés et des interactions mises en jeu, les modes de transduction mis en œuvre dans cette étude sont :

- la transduction conductimétrique pour le développement de capteurs dédiés à la surveillance des polluants oxydants NO₂ et O₃,

- la transduction acoustique type QCM pour la conception de capteurs dédiés à la surveillance des hydrocarbures aromatiques monocycliques BTEX.

Les capteurs conductimétriques dédiés à la métrologie des polluants oxydants sont conçus par dépôt de couches minces de phtalocyanines métalliques sur des substrats d'alumine sur lesquels ont été préalablement processées des électrodes interdigités. Un tel composant est donc assimilable à une résistance dont la valeur est fonction des dimensions des électrodes, de l'épaisseur de la couche déposée et de la conductivité électrique du matériau selon la loi parfaitement connue :

$$R = \frac{L}{\sigma \cdot S} \quad \text{Equation I.1}$$

avec L : distance entre électrodes ; S : section et σ : conductivité électrique de la phtalocyanine. La conductivité électronique des phtalocyanines étant très faible, la résistance est donc très grande et difficilement mesurable par les ohmètres commerciaux. On préférera alors mesurer le courant circulant dans cette résistance polarisée sous une tension U. On a alors la relation :

$$I = \frac{U \cdot \sigma \cdot S}{L} \quad \text{Equation I.2}$$

Connaissant la valeur de la polarisation U ainsi que les dimensions des électrodes interdigités, la mesure du courant permet de déduire la conductivité électronique de la phtalocyanine ainsi que ces variations en fonction de la concentration en gaz oxydants présents dans l'environnement de la couche sensible. Cette conductivité s'exprime par la relation :

$$\sigma = \frac{I}{U} \cdot \frac{L}{S} = \frac{I}{U} \cdot \frac{L}{l \cdot e} \quad \text{Equation I.3}$$

Avec **L : distance inter-électrodes = 125 μm ;**
l : longueur développée des peignes = 25 mm ;
e : épaisseur de la couche de phtalocyanine.

La conductivité électronique étant le seul paramètre intrinsèque au matériau sensible, indépendamment de la géométrie des électrodes et de l'épaisseur de la couche, les réponses des capteurs conductimétriques seront donc définies comme les variations de σ (et non de résistance ou de courant) en fonction du temps ou de la concentration en gaz. Les intercomparaisons entre différents capteurs seront alors possibles. Afin de pouvoir moduler leur température, les substrats possèdent sur leur face antérieure une résistance de platine

sérigraphiée d'une valeur proche de 40Ω . Des régulateurs de températures conçus au laboratoire au sein desquels est insérée cette résistance chauffante permettent de fixer précisément la température des capteurs entre 50° et 200°C . La figure I.13 représente les transducteurs conductimétriques utilisés ainsi que les capteurs développés au laboratoire.

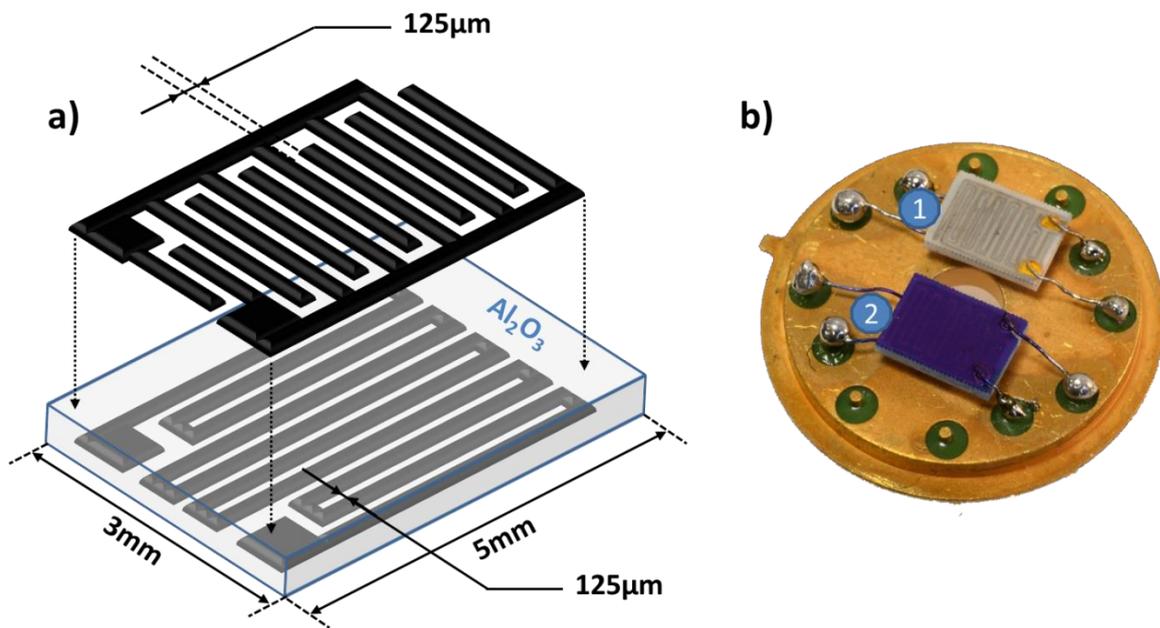


Figure I.13: Transducteurs conductimétriques

- a) vue éclatée du transducteur : substrat muni d'électrodes interdigitées (face supérieure) et d'un chauffage intégré (face antérieure)*
b) transducteurs montés sur embase: 1-substrat vierge, 2-capteur résistif à phtalocyanine

Les capteurs acoustiques type QCM destinés à la mesure des hydrocarbures aromatiques monocycliques sont réalisés par dépôt de couche mince de phtalocyanines sur des substrats de quartz. Les substrats choisis sont des quartz de 1 pouce de diamètre, de $333 \mu\text{m}$ d'épaisseur et de coupe AT (AT-cut quartz crystals). Cette coupe a été spécifiquement sélectionnée en raison de sa bonne stabilité thermique autour de 25°C , ce qui permet d'envisager le développement de capteurs stables et performants à température ambiante. Leur fréquence de résonance fondamentale type est égale à 5 MHz et la gamme de fréquence admissible est de 4.976 à 5.020 MHz. Ils présentent un facteur de qualité de 120000 et une résistance de l'ordre de 10Ω . Ces quartz sont munis sur leurs deux faces d'électrodes d'or avec une couche de chrome interstitielle pour optimiser l'adhésion de l'or sur le matériau piézoélectrique. Les électrodes ont été ensuite polies pour présenter une rugosité de surface

moyenne inférieure à 5 nm. En collaboration avec Michele PENZA, directeur du laboratoire de Brindisi (Italie) de l'ENEA, j'ai également développé quelques capteurs sur des QCM plus petits comportant des électrodes d'argent et dont la fréquence fondamentale de résonance est de 10MHz. Les différents quartz employés et les structures capteurs développées sont représentés sur la figure I.14.

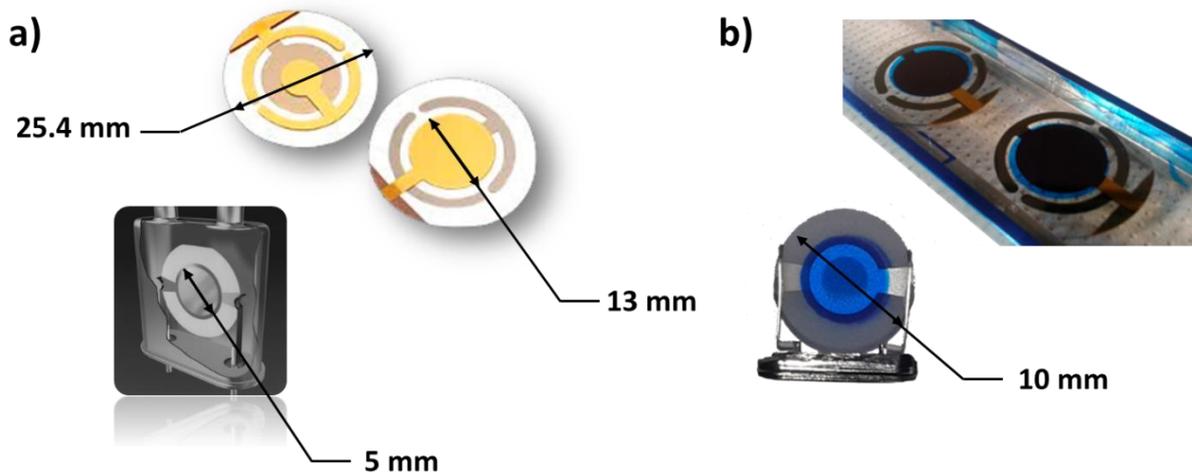


Figure I.14: Transducteurs type microbalances à quartz
a) quartz vierge ; b) capteurs acoustiques à phtalocyanine

Selon l'effet piézoélectrique inverse, un champ électrique appliqué à un quartz provoque des déformations de cisaillement dans le matériau. Cet effet est notamment utilisé pour la réalisation de micro-actionneurs. Lorsque le champ électrique appliqué entre les électrodes est alternatif, le quartz entre alors en résonance à une fréquence f_0 . Une variation de masse suite au dépôt de matériau sur ces électrodes provoque alors une variation de fréquence du quartz proportionnelle à la masse déposée. Ce mode d'utilisation est celui des microbalances à quartz employées pour contrôler des processus de dépôts de matériaux en phase gazeuse ou en phase liquide. La relation entre les variations de fréquence des quartz et les variations de masse sur leur surface a été formalisée en 1959 par Gunter Sauerbrey [88]. Elle se décrit par l'équation suivante :

$$\Delta f = - \frac{2f_0^2}{A\sqrt{\rho_q\mu_q}} \cdot \Delta m \quad \text{Equation I.4}$$

avec f_0 : fréquence de résonance en Hz

A : surface piézoélectrique active en cm^2

ρ_q : densité du quartz en g/cm^3

μ_q : module de cisaillement du quartz en g/cm^2

Pour un cristal de quartz de coupe AT, les valeurs des deux derniers coefficients sont [89]:

$$\rho_q = 2.648 \text{ g/cm}^3 ; \quad \mu_q = 2.947 \times 10^{11} \text{ g/cm}^2$$

De plus, notre fournisseur (Inficon) mentionne une surface piézoélectrique active égale à 0.3419 cm^2 . Alors, pour une fréquence de résonance égale à 5MHz , les variations de fréquence Δf exprimées en Hz en fonction de la variation de masse Δm exprimée en g sont égale à :

$$\Delta f = -C_f \cdot \Delta m \quad \text{Equation I.5}$$

avec C_f : facteur de sensibilité des quartz AT-cut = $1.655 \times 10^8 \text{ Hz/g}$

Pour notre application, les mesures de fréquence de résonance des quartz ante et post-dépôt nous permettent de déterminer le nombre de macrocycles phtalocyanine déposé sur chaque substrat. Les mesures de variations de fréquences durant les périodes d'exposition aux polluants permettent de calculer le nombre de molécules de gaz adsorbées en surface et/ou dans le volume de la couche sensible. Ces variations de fréquence sont alors corrélées aux concentrations en polluants présents dans l'environnement du microcapteur. Contrairement aux capteurs conductimétriques, ces capteurs acoustiques ne peuvent opérer qu'à température ambiante.

4.4.Approche système-capteur

Compte tenu de la complexité de la phase gazeuse dans laquelle doivent s'effectuer les mesures, le microcapteur seul ne peut pas répondre à toutes les exigences métrologiques. Bien qu'il soit la brique technologique fondamentale, ses conditions opératoires, l'implémentation de méthodologies de mesure ou d'unités de traitement des signaux, l'ajout d'éléments périphériques (filtres, préconcentrateurs, source d'illumination) ou une architecture fluide spécifiquement dimensionnée permet d'optimiser la qualité de la mesure. On ne parle alors plus de capteur mais de système-capteur (voire microsystème-capteurs). Les performances ne sont alors plus imputables au microcapteur seul mais à l'association synergique de tous ces éléments. La figure I.15 résume l'approche système-capteur menée ainsi que les optimisations escomptées.

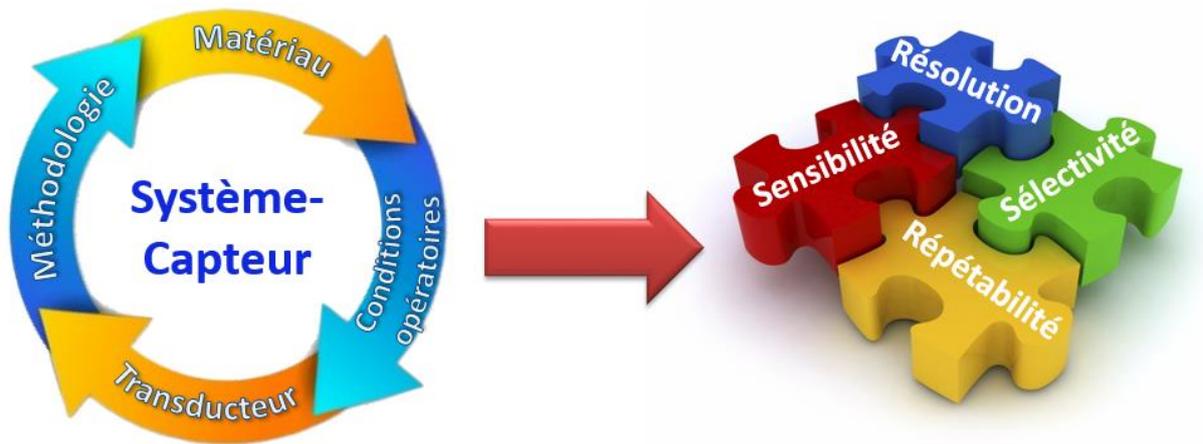


Figure I.15: Approche système-capteur

Au cours de ces années de recherche, mes travaux ont aussi bien couvert la conception des microcapteurs que le développement de protocoles opératoires et la conception d'unité de prétraitement gazeux pour atteindre des caractéristiques métrologiques optimales. Si la philosophie de conception reste la même, chaque élément du système-capteur est optimisé en fonction des polluants ciblés, du contexte environnemental dans lequel doivent être réalisées les mesures (interférents majeurs), des caractéristiques métrologiques intrinsèques au microcapteur et du niveau de performance à atteindre. Chaque système-capteur dédié à la métrologie des polluants oxydants et des hydrocarbures aromatiques seront décrits dans les chapitres suivants.

Références

- [1] H.R. Anderson, P. Quenel, K. Katsouyanni, A. Zanobetti, J. Sunyer, J.P. Schouten, B. Wojtyniak, D. Zmirou, L. Bacharova, A. Ponka, H.E. Wichmann, *Recommendations for the monitoring of short-term health effects of air pollution: lessons from the APHEA Multi Centre European Study*, **Zentralbl Hyg Umweltmed** 202(6) (1999) 471-488.
- [2] N. Künzli, R. Kaiser, S. Medina, M. Studnicka, O. Chanel, P. Filliger, *Public-health impact of outdoor and traffic-related air pollution: a European assessment*, **The Lancet** 356, (2000) 795-801.
- [3] C.A.Pope, R.T. Burnett, M.J. Thun, E.E. Calle, D. Krewski, K. Ito, *Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution*, **Jama** 287 (2002) 1132-1141.
- [4] Institut de Veille Sanitaire
Bulletin épidémiologique Hebdomadaire, Numéro thématique – Épidémiologie et pollution atmosphérique urbaine,
BEH 1-2, 8 janvier 2013.
- [5] Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable, et de l'Energie
Bilan de la qualité de l'air en France en 2012,
Septembre 2013, 44 p.
- [6] S. Depoorter, D. Niklaus, C. Rafenberg,
Rapport de la Commission des comptes et de l'économie de l'environnement « Santé et qualité de l'air extérieur »,
Juin 2012, 104 p, ISSN : 2102-474X
- [7] World Health Organization, <http://www.who.int>
- [8] Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur, ANSES, CSTB,
Étude exploratoire du coût socio-économique des polluants de l'air intérieur - Rapport d'étude,
Avril 2014, 99 p, ISBN : 978-2-11-138465-1
- [9] Loi n°96-1236 du 30 décembre 1996 sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie,
Journal Officiel L. 220-1 du 1^{er} janvier 1997.
- [10] Directive 2008/50/CE du Parlement Européen et du Conseil du 21 mai 2008 concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe,
Journal Officiel de l'Union Européenne, L. 152-1 du 21 mai 2008.
- [11] F. Palmgren, R. Berkowicz, O. Hertel, E. Vignati,
Effects of reduction of NOX on the NO2 levels in urban streets,
The Science of the Total Environment 189/190 (1996) 409-415.

- [12] L. Y. Chan, H. W. Y. Wu,
A study of bus commuter and pedestrian exposure to traffic air pollution in Hong Kong,
Environment International 19 (1993) 121-132.
- [13] J.C. Limasset, F. Diebold, G. Hubert,
Assessment of bus driver's exposure to the pollutants of urban traffic,
The Science of the Total Environment 134 (1993) 39-49.
- [14] G. Barrefors, G. Petersson,
Exposure to volatile hydrocarbons in commuter trains and diesels buses,
Environmental Technology 17 (1996) 643.
- [15] A. T. Chan,
Commuter exposures and indoor-outdoor relationships of carbon oxides in buses in Hong Kong,
Atmospheric Environment 37 (2003) 3809-3815.
- [16] L. Y. Chan, C. Y. Chan, Y. Qin,
The effect of commuting microenvironment on commuter exposures to vehicular emission in Hong Kong,
Atmospheric Environment 33 (1999) 1777-1787.
- [17] B. Son, W. Yang, P. Breysse, T. Chung, Y. Lee,
Estimation of occupational and nonoccupational nitrogen dioxide exposure for Korean taxi drivers using microenvironmental model,
Environmental Research 94 (2004) 291-296.
- [18] A. A. Fernandez-Bremauntz, M. R. Ashmore,
Exposure of commuters to carbon monoxide in Mexico City – I. Measurements of in-vehicle concentrations,
Atmospheric Environment 29 (1995) 525-532.
- [19] International Center for Technology Assessment,
In-Car Air Pollution: The Hidden Threat to Automobile Drivers:
Report No. 4, An Assessment of the Air Quality Inside Automobile Passenger Compartments,” July 2000.
- [20] C. C. Chan, H. Ozkaynak, J. D. Spengler, L. Sheldon,
Driver exposure to Volatile Organic Compounds, CO, Ozone and NO2 under different driving conditions,
Environmental Science and Technology 25 (1991) 964-972.
- [21] T. R. Johnson,
Recent advances in the estimation of population exposure to mobile source pollutants,
Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology 5 (1995) 551.
- [22] AIRPARIF, AFSSET
Caractérisation de l'exposition personnelle d'un échantillon de Franciliens - Rapport Final,
Février 2008, 101 p.

- [23] M.R. Ashmore, C. Dimitroulopoulou
Personal exposure of children to air pollution,
Atmospheric Environment 43 (2009), 128–141.
- [24] S. Steinle, S. Reis, C.E. Sabel
Quantifying human exposure to air pollution - Moving from static monitoring to spatio-temporally resolved personal exposure assessment,
Science of the Total Environment 443 (2013) 184-193.
- [25] M. Gerboles, L. Spinelle,
Low-cost Gas Sensors for Air Quality Monitoring: Overview in Europe and New Trends,
Communication au 1st Scientific Meeting of COST Action TD1105, European Network on New Sensing Technologies for Air-Pollution Control and Environmental Sustainability –EuNetAir, Roma (2012)
http://www.eunetair.it/cost/meetings/Rome/30-PRESENTATIONS/31-Session-Plenary/04_Plenary_JRC_Gerboles.pdf
- [26] C. Chen, K. D. Campbell, I. Negi, R. A. Iglesias, P. Owens, N. Tao, F. Tsow, E. S. Forzani,
A new sensor for the assessment of personal exposure to volatile organic compounds,
Atmospheric Environment 54 (2012) 679–687.
- [27] H. P. Ninh, Y. Tanaka, T. Nakamoto, K. Hamada,
A bad-smell sensing network using gas detector tubes and mobile phone cameras,
Sensors and Actuators B: Chemical 125 (2007) 138–143.
- [28] *Le smartphone comme capteur de pollution* par Thierry Lucas
L'Usine Nouvelle n° 3380 - 05 juin 2014
- [29] W.Y. Chung , S.C. Lee,
A selective AQS system with artificial neural network in automobile,
Sensors and Actuators B: Chemical 130 (2008) 258–263.
- [30] C. Ataman, T. Kinkeldei, G. Mattana, A. Vásquez Quintero, F. Molina-Lopez, J. Courbat, K. Cherenack, D. Briand, G. Tröster, N.F. de Rooij,
A robust platform for textile integrated gas sensors,
Sensors and Actuators B: Chemical 177 (2013) 1053–1061.
- [31] D. Curone, E.L. Secco, A. Tognetti, G. Loriga, G. Dudnik, M. Risatti, R. Whyte, A. Bonfiglio, G. Magenes,
Smart garments for emergency operators: the ProeTEX project,
IEEE Transactions on Information Technology in Biomedicine 14 (2010) 694-701.
- [32] M. Fleischer , E. Simon, E. Rumpel, H. Ulmer, M. Harbeck, M. Wandel, C. Fietzek, U. Weimar, H. Meixner,
Detection of volatile compounds correlated to human diseases through breath analysis with chemical sensors,
Sensors and Actuators B: Chemical 83 (2002) 245-249.

- [33] Joint Committee for Guides in Metrology (BIPM)
International Vocabulary of Metrology – Basic and General Concepts and Associated Terms (VIM 3rd edition),
JCGM 200:2012 (2012) 1-92.
- [34] N. Yamazoe
Toward innovations of gas sensor technology,
Sensors and Actuators B: Chemical 108 (2005) 2-14.
- [35] Frost and Sullivan's
Global Gas Sensors, Detectors, and Analyzers Markets 2013
<http://ww2.frost.com/>
- [36] Institut National de Recherche et de Sécurité INRS
Détecteurs portable de gaz et de vapeurs,
Edition INRS ED 6088, février 2011, ISBN: 978-2-7389-1897-0
- [37] Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques INERIS
Principes et techniques pour la détection des gaz,
Rapport d'étude N° DRA-08-86244-13727B, janvier 2009, 1-54
- [38] N. Yamazoe
New approaches for improving semiconductor gas sensors,
Sensors and Actuators B: Chemical 5 (1991) 7-19.
- [39] A.P. Lee, B.J. Reedy
Temperature modulation in semiconductor gas sensing
Sensors and Actuators B: Chemical 60 (1999), 35-42.
- [40] A. Fort, M. Gregorkiewitz, N. Machetti, S. Rocchi, B. Serrano, L. Tondi, N. Ulivieri, V. Vignoli, G. Faglia, E. Comini
Selectivity enhancement of SnO₂ sensors by means of operating temperature modulation,
Thin Solid Films 418 (2002), 2-8.
- [41] C. Bur, M. Bastuck, A.L. Spetz, M. Andersson, A. Schütze,
Selectivity enhancement of SiC-FET gas sensors by combining temperature and gate bias cycled operation using multivariate statistics
Sensors and Actuators B: Chemical 193 (2014), 931–940.
- [42] COST Secretariat
COST Action TD1105: European Network on New Sensing Technologies for Air-Pollution Control and Environmental Sustainability – EuNetAir,
Memorandum of Understanding COST 4185/11 (2011), 1-66.
http://www.cost.eu/COST_Actions/essem/Actions/TD1105
- [43] S.W. Choi, A. Katoch, G.J. Sun, S. S. Kim,
Bimetallic Pd/Pt nanoparticle-functionalized SnO₂ nanowires for fast response and recovery to NO₂,
Sensors and Actuators B: Chemical 181 (2013), 446– 453.

- [44] J. H. Jun, J. Yun, K. Cho, I. Hwang, J.H. Lee, S. Kim,
Necked ZnO nanoparticle-based NO₂ sensors with high and fast response,
Sensors and Actuators B: Chemical 140 (2009), 412–417.
- [45] C.J. Chang, C.Y. Lin, J.K. Chen, M. H. Hsu
Ce-doped ZnO nanorods based low operation temperature NO₂ gas sensors,
Ceramics International 40 (2014), 10867–10875.
- [46] M. Chen, Z. Wang, D. Han, F. Gu, G. Guo,
High-sensitivity NO₂ gas sensors based on flower-like and tube-like ZnO nanomaterials,
Sensors and Actuators B: Chemical 157 (2011), 565– 574.
- [47] W. Yan, M. Hu, P. Zeng, S. Ma, M. Li
Room temperature NO₂-sensing properties of WO₃ nanoparticles/porous silicon,
Applied Surface Science 292 (2014), 551– 555.
- [48] N.V. Hieu, H.V. Vuong, N.V. Duy, N.D. Hoa?
A morphological control of tungsten oxide nanowires by thermal evaporation method for sub-ppm NO₂ gas sensor application,
Sensors and Actuators B: Chemical 171– 172 (2012), 760– 768.
- [49] D. Zhang, Z. Liu, C. Li, T. Tang, X. Liu, S. Han, B. Lei, C. Zhou
Detection of NO₂ down to ppb levels using individual and multiple In₂O₃ nanowire devices,
Nano Letters 4 (2004), 1919-1924.
- [50] S. Lin, D. Li, J. Wu, X. Li, S.A. Akbar
A selective room temperature formaldehyde gas sensor using TiO₂ nanotube arrays,
Sensors and Actuators B: Chemical 156 (2011), 505-509.
- [51] Y. Wang, J. T. W. Yeow
A Review of Carbon Nanotubes-Based Gas Sensors,
Journal of Sensors (2009), 1-24.
- [52] S. Mao, G. Lu, J. Chen
Nanocarbon-based gas sensors: progress and challenges,
Journal of Materials Chemistry A 2 (2014), 5573-5579.
- [53] F. Yavari, N. Koratkar,
Graphene-Based Chemical Sensors
The Journal of Physical Chemistry Letters 3 (2012), 1746–1753.
- [54] N. Iqbal, A. Afzal, N. Cioffi, L. Sabbatini, L. Torsi,
NO_x sensing one- and two-dimensional carbon nanostructures and nanohybrids: Progress and perspectives,
Sensors and Actuators B: Chemical 181 (2013), 9-21.

- [55] M. Penza, R. Rossi, M. Alvisi, E. Serra,
Metal-modified and vertically aligned carbon nanotube sensors array for landfill gas monitoring applications
Nanotechnology 21 (2010), 105501 (14p).
- [56] S.W. Choi, A. Katoch, G.J. Sun, S.S. Kim
Bimetallic Pd/Pt nanoparticle-functionalized SnO₂ nanowires for fast response and recovery to NO₂
Sensors and Actuators B: Chemical 81 (2013), 446–453.
- [57] P. Qi, O. Vermesh, M. Grecu, A. Javey, Q. Wang, H. Dai,
Toward Large Arrays of Multiplex Functionalized Carbon Nanotube Sensors for Highly Sensitive and Selective Molecular Detection,
Nano Letters 3 (2003), 347–351.
- [58] A. Ndiaye, P. Bonnet, A. Pauly, M. Dubois, J. Brunet, C. Varenne, K. Guerin, B. Lauron,
Non-covalent Functionalization of Single-Wall Carbon Nanotubes for the Elaboration of Gas Sensor Dedicated to BTX Type Gases: The Case of Toluene,
Journal of Physical Chemistry C 117 (2013), 20217–20228.
- [59] Kwang-Yong Choi, Joon-Shik Park, Kwang-Bum Park, Hyun Jae Kim, Hyo-Derk Park, Seong-Dong Kim,
Low power micro-gas sensors using mixed SnO₂ nanoparticles and MWCNTs to detect NO₂, NH₃, and xylene gases for ubiquitous sensor network applications,
Sensors and Actuators B: Chemical 150 (2010), 65–72.
- [60] E. Zampetti, S. Pantalei, A. Muzyczuk, A. Bearzotti, F. De Cesare, C. Spinella, A. Macagnano,
A high sensitive NO₂ gas sensor based on PEDOT–PSS/TiO₂ nanofibres,
Sensors and Actuators B: Chemical 176 (2013), 390–398.
- [61] G. Paulraj, A. Evangeline and G. Arun Prakash
Nanomaterials in Gas Sensors: A Big Leap in Technology!
Proceedings of the International Conference INCOSET 2012 (2012), 297-303.
- [62] S. A. Hooker
Nanotechnology Advantages Applied to Gas Sensor Development,
The Nanoparticles 2002 Conference Proceedings (2002), 1-7.
- [63] J. D. Prades, R. Jimenez-Diaz, F. Hernandez-Ramirez, S. Barth, A. Cirera, A. Romano-Rodriguez, S. Mathur, J. R. Morante,
Ultralow power consumption gas sensors based on self-heated individual nanowires,
Applied Physics Letters 93 (2008), 123110 - 123110-3.
- [64] W. Mickelson, A. Sussman, A. Zettl,
Low-power, fast, selective nanoparticle-based hydrogen sulfide gas sensor,
Applied Physics Letters 100 (2012), 173110 - 173110-4.

- [65] M. Bouvet,
Phthalocyanine-based field-effect transistors as gas sensors,
Analytical and bioanalytical chemistry 384 (2006), 366-373.
- [66] C. Bur, M. Bastuck, M. Andersson, A. Schütze, A. Lloyd Spetz,
Influence of a Changing Gate Bias on the Sensing Properties of SiC Field Effect Gas Sensors
Proceedings of the 14th International Meeting on Chemical Sensors IMCS (2012), 140-143.
- [67] J. Rossignol, G. Barochi, B. de Fonseca, J. Brunet, M. Bouvet, A. Pauly, L. Markey
Microwave-based gas sensor with phthalocyanine film at room temperature,
Sensors and Actuators B: Chemical 189 (2013), 213–216.
- [68] M. Penza, G. Cassano, P. Aversa, F. Antolini, A. Cusano, M. Consales, M. Giordano, L. Nicolais,
Carbon nanotubes-coated multi-transducing sensors for VOCs detection
Sensors and Actuators B: Chemical 111-112 (2005), 171–180.
- [69] J.H. Yoon, J.S. Kim,
Study on the MEMS-type gas sensor for detecting a nitrogen oxide gas
Solid State Ionics 192 (2011), 668–671.
- [70] B.J. Kim, J.S. Kim,
Gas sensing characteristics of MEMS gas sensor arrays in binary mixed-gas system
Materials Chemistry and Physics 138 (2013), 366–374.
- [71] N. Kacem, J. Arcamone, F. Perez-Murano, S. Hentz,
Dynamic range enhancement of nonlinear nanomechanical resonant cantilevers for highly sensitive NEMS gas/mass sensor applications
Journal of Micromechanics and Microengineering 20 (2010) 045023 (9pp).
- [72] I. Bargatin, E. B. Myers, J. S. Aldridge, C. Marcoux, P. Brianceau, L. Duraffourg, E. Colinet, S. Hentz, P. Andreucci, M. L. Roukes,
Large-Scale Integration of Nanoelectromechanical Systems for Gas Sensing Applications
Nano Letters 12 (2012), 1269-1274.
- [73] D. Briand, S. Colin, J. Courbat, S. Raible, J. Kappler, N.F. de Rooij
Integration of MO_x Gas Sensors on Polyimide Hotplates
Sensors and Actuators B: Chemical 130 (2007), 430-435.
- [74] D. Briand, A. Oprea, J. Courbat, N. Bârsan,
Making environmental sensors on plastic foil
Materials Today 14 (2011), 416–423.

- [75] M.C. Carotta, A. Cervi, A. Fioravanti, S. Gherardi, A. Giberti, B. Vendemiati, D. Vincenzi, M. Sacerdoti,
A novel ozone detection at room temperature through UV-LED-assisted ZnO thick film sensors
Thin Solid Films 520 (2011), 939–946,
- [76] H. Chen, Y. Liu, C. Xie, J. Wu, D. Zeng, Y. Liao,
A comparative study on UV light activated porous TiO₂ and ZnO film sensors for gas sensing at room temperature
Ceramics International 38 (2012), 503–509.
- [77] G. Lu, J. Xu, J. Sun, Y. Yu, Y. Zhang, F. Liu,
UV-enhanced room temperature NO₂ sensor using ZnO nanorods modified with SnO₂ nanoparticles
Sensors and Actuators B: Chemical 162 (2012), 82–88.
- [78] E.J. Wolfrum, R.M. Meglen, D. Peterson J. Sluiter,
Metal oxide sensor arrays for the detection, differentiation, and quantification of volatile organic compounds at sub-parts-per-million concentration levels
Sensors and Actuators B: Chemical 115 (2006), 322–329.
- [79] E.G. Kim, S. Lee, J.H. Kim, C. Kim, Y.T. Byun, H.S. Kim, T. Lee,
Pattern Recognition for Selective Odor Detection with Gas Sensor Arrays
Sensors 12 (2012), 16262-16273
- [80] A. Pauly
Contribution à la mise en œuvre de micro-systèmes capteurs de gaz à semi-conducteurs
Habilitation à Diriger des Recherches, Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand, décembre 2002.
- [81] E. Llobet,
Research and Innovation needs of special interest group 3 : guidelines for best coupling air-pollutant and transducer
Communication au 4th Management Committee and Working Groups Meeting of COST Action TD1105, European Network on New Sensing Technologies for Air-Pollution Control and Environmental Sustainability –EuNetAir, Cambridge (2013)
http://www.eunetair.it/cost/meetings/Cambridge/02-PRESENTATIONS/11_SIGs_General-Assembly/T03_TD1105_Queens_R&I-Needs_SIG3_Llobet.pdf
- [82] M. Passard
Doping mechanisms of phthalocyanines by oxidizing gases: Application to gas sensors
Thin Solid Films 237 (1994), 272-276.
- [83] C.A. Grimes, E.C. Dickey, M.V. Pishko,
Encyclopedia of sensors,
American Scientific Publisher, 2006.

- [84] E. Van Haasen, H. Kerp,
Explanation of the low oxygen sensitivity of thin films phthalocyanine gas sensors
Sensors and Actuators B: Chemical 88 (2003), 329-333.
- [85] R. Zhou, F. Josse, W. Gopel, Z.Z. Ozturk, O. Bekaroglu
Phthalocyanines as sensitive materials for chemical sensors: a review
Applied Organometallic Chemistry 10 (1996), 557-577.
- [86] M. Debliquy,
Capteurs chimiques à semi-conducteurs organiques : les phtalocyanines
Techniques de l'Ingénieur RE 9 (2002), 1-18.
- [87] J. Rossignol
Caractérisation de la permittivité diélectrique des matériaux ; Expériences et interprétations du spot cathodique et simulations
Habilitation à Diriger des Recherches, Université de Bourgogne, DIJON, juin 2011.
- [88] G. Sauerbrey,
Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung
Zeitschrift für Physik 155, no. 2 (1959) 206–222.
- [89] X. Wang, M. Li, S. Chen,
Long Memory from Sauerbrey Equation: A Case in Coated Quartz Crystal Microbalance in terms of Ammonia
Mathematical Problems in Engineering 2011 (2011), 9 pages

Chapitre 2

Systeme-capteurs à phtalocyanines dédiés à la mesure sélective et faible seuil du dioxyde d'azote dans l'atmosphère

1. Contexte et stratégie

1.1. Le dioxyde d'azote : caractéristiques et contexte environnemental

Le dioxyde d'azote, NO_2 , est un polluant primaire, c'est à-dire directement émis par des sources anthropiques ou naturelles et ne résultant pas de transformations chimiques ou photochimiques d'autres espèces gazeuses. C'est un polluant oxydant fort, particulièrement présent dans les zones urbaines et périurbaines. Les caractéristiques physico-chimiques du dioxyde d'azote sont données dans le tableau II.1. Dans des conditions d'ensoleillement fortes, le dioxyde d'azote se transforme selon des processus photochimiques en un autre polluant agressif : l'ozone O_3 . Dans des conditions d'hygrométries importantes, le NO_2 se combine avec les molécules d'eau pour former de l'acide nitrique HNO_3 et contribue ainsi aux phénomènes des pluies acides. Dans des conditions de vents favorables, la dispersion du dioxyde d'azote peut se produire sur une grande échelle spatiale. Ainsi, le niveau de NO_2 mesurable dans une rue n'est pas uniquement dû aux sources d'émission directes localisées dans cette rue mais également du niveau de fond urbain (concentrations mesurables dans les autres rues) et du niveau régional (autres villes proches) [1].

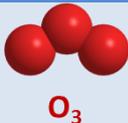
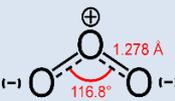
Désignation	Représentation de Lewis	N° CAS	Masse molaire g/mol	Affinité électronique eV	Facteur de conversion à 20°C 1 ppm =	Exposition limite ppb
 NO_2		10102-44-0	47,998	2.273	1,88 mg/m ³	100 _(24h)
 O_3		10028-15-6	46,006	2.103	2,00 mg/m ³	60 _(8h)

Tableau II.1 : Propriétés physico-chimiques du dioxyde d'azote et de l'ozone
(Source : INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales)

Le dioxyde d'azote est l'un des gaz émis par les processus de combustion à hautes températures de combustibles fossiles. Aussi, il ne peut pas être uniquement classé parmi les polluants extérieurs. Les sources d'émission peuvent se discriminer en deux catégories :

- les sources intérieures telles que les cuisinières, les chaudières à gaz ou les chauffages au pétrole ;
- les sources extérieures telles que les chauffages centraux, les procédés industriels de combustion de carburant et le trafic routier qui accroît la concentration en NO₂ dans la troposphère mais contribue également à l'élévation des niveaux intérieurs.

La circulation automobile est la source majoritaire du NO₂ extérieur et une forte corrélation a été établie entre les concentrations troposphériques et la densité du trafic [2]. C'est pourquoi le NO₂ est considéré par les associations de surveillance de la qualité de l'air et les agences nationales de l'environnement comme un bon indicateur de la pollution automobile.

La présence de dioxyde d'azote dans l'atmosphère constitue une vraie préoccupation environnementale mais également peut devenir un véritable problème de santé publique. En effet, les conséquences de l'exposition au NO₂ sur la santé humaine sont identifiées. A partir d'une concentration égale à 15 ppb (28 µg/m³), des toux d'irritation et des inflammations nasales et oculaires apparaissent. A partir de 30 ppb (56 µg/m³), une hyperactivité des muscles des voies respiratoires se manifeste. Au-delà de 80 ppb (150 µg/m³), les infections respiratoires et les maux de gorge sont exacerbés [3].

En milieu urbain, les concentrations précédemment mentionnées peuvent être largement dépassées, spécialement durant des épisodes de conditions de circulation difficile et/ou lorsque les conditions climatiques et géographiques ne permettent pas d'assurer une dispersion efficace de la pollution (cuvette géographique, absence de vent, inversion de température...). Tous les résidents urbains sont potentiellement affectés par le dioxyde d'azote selon deux types d'exposition :

- par exposition non professionnelle, ce qui concerne les piétons, les cyclistes, les motards, les automobilistes, les banlieusards et les citadins [2,3-11] ;
- par exposition professionnelle comme les chauffeurs de taxi, de bus ou de camions mais également les postiers et les employés de voirie [12-15]. Remarquons que cette catégorie de citadins est particulièrement exposée car ces personnes sont également exposées dans un cadre non-professionnel.

Le dioxyde d'azote est donc un polluant omniprésent auquel nous sommes quotidiennement exposés en toute saison. Son impact sur l'environnement et sur la santé est permanent.

Si l'on s'intéresse à l'évolution de la concentration en NO₂ dans la troposphère durant les 10 dernières années, on remarque que les efforts de remédiation environnementale restent peu efficaces sur ce polluant. Sur la figure II.1 qui représente les concentrations moyennes annuelles de NO₂ en France enregistrées depuis 2000, on constate que les niveaux ont relativement peu diminué et restent, depuis 2008, supérieurs au seuil d'exposition annuelle recommandé par l'Organisation Mondiale de la Santé.

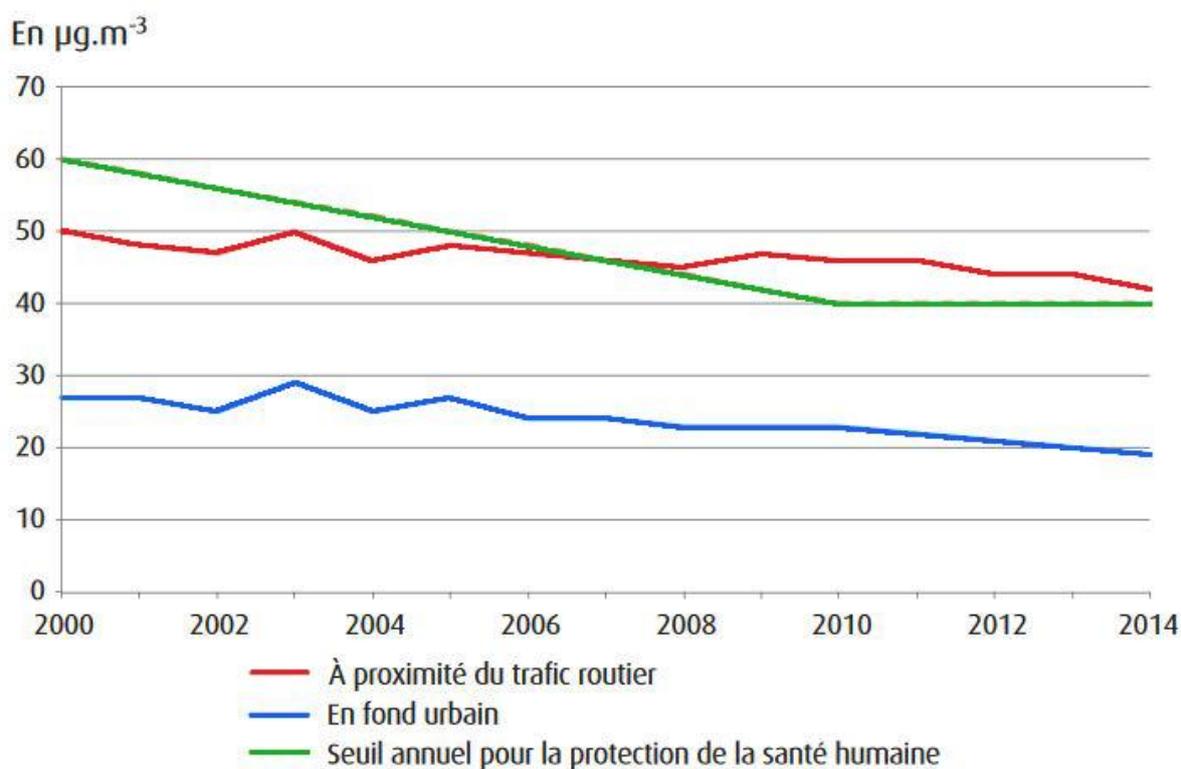


Figure II.1 : Evolution des concentrations moyennes annuelles de NO₂ en France de 2000 à 2014 [16]

A l'échelle régionale, la région Auvergne-Rhône-Alpes connaît une situation identique à la tendance nationale. La concentration moyenne annuelle de NO₂ sur le secteur Rhône-Alpin n'a connu qu'une faible réduction durant ces 10 dernières années avec cependant une diminution à partir de 2012. La concentration moyenne reste désormais stable comme l'illustre la figure II.2_a. Sur les cinq dernières années, on note que la concentration en NO₂ dans l'agglomération Clermontoise n'a pas diminué de manière significative et reste supérieure à la valeur limite de 40µg/m³ pour les sites de proximité de trafic (station de mesure de la gare) comme le montre la figure II.2_b. Force est de constater que la pollution au

NO₂ reste une préoccupation internationale majeure pour les gouvernements, les agences environnementales et les citoyens.

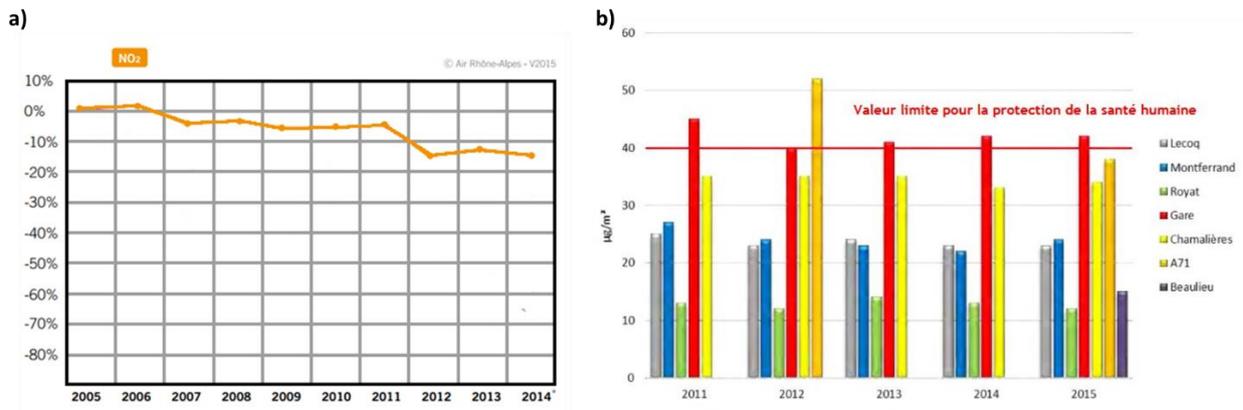


Figure II.2 : Evolution des concentrations moyennes annuelles de NO₂ en région Auvergne-Rhône-Alpes

- a) Situation Rhône-Alpine (Source : <http://www.air-rhonealpes.fr>);
 b) Situation à Clermont-Ferrand [17].

Compte tenu de la dangerosité de ce polluant gazeux pour l'environnement, de ses effets néfastes sur la santé et de la remédiation insuffisante, on comprend pourquoi le dioxyde d'azote nécessite une surveillance continue, spécifiquement dans les zones de fortes densités de population. Afin de déclencher des procédures d'information, d'alerte et mettre en place une remédiation environnementale rapide, différentes valeurs limites d'exposition ont été définies par les agences de veille sanitaire, de protection et de surveillance de la qualité de l'air. Ces valeurs, fixées par décret ou par directives, sont définies dans le tableau II.2. Si les limites d'expositions professionnelles sont de l'ordre du ppm, voire de quelques ppm, les valeurs recommandées en environnements urbains et ruraux sont très faibles, quelques dizaines de ppb. Il est donc nécessaire de disposer d'équipements de mesure permettant de quantifier très fidèlement ces très faibles concentrations.

	Organisme	Spécification	Valeur
Environnements professionnels		TLV 8h-TWA	3 ppm
		PEL 8h-TWA	5 ppm
		STEL 15min	1 ppm
		REL 8h-TWA	0.5 ppm
Environnements urbains et ruraux		Valeur limite	20 ppb (moyenne annuel) 100 ppb (moyenne horaire)
		Valeur limite	20 ppb (moyenne annuel) 100 ppb (moyenne horaire)
		Valeur limite	53 ppb (moyenne annuel) 100 ppb (moyenne horaire)

Note : TLV (Threshold Limit Value) : concentration maximale pour laquelle l'exposition quotidienne ne présente pas de risque sanitaire pour l'individu exposé
PEL (Permissible Exposure Limit) : exposition humaine quotidienne légalement acceptable aux USA
REL (Recommended Exposure Limit) : concentration maximum acceptable dans un espace de travail
8h-TWA (8 hour-Time Weighted Average): concentration moyennée sur une période de 8 heures
Valeur limite : niveau à atteindre dans un délai donné et à ne pas dépasser, afin d'éviter, de prévenir ou de réduire les effets nocifs sur la santé humaine ou sur l'environnement

Tableau II.2 : Limites d'expositions recommandées vis-à-vis du NO₂ dans le cadre professionnel et non-professionnel.

1.2. Problématiques métrologiques

Dans le cadre réglementaire du contrôle de la qualité de l'air, la mesure du dioxyde d'azote troposphérique est assurée par deux techniques d'analyse complémentaires :

- échantillonnage par collecteur ou tube à diffusion
- mesure continue par analyse spectroscopique.

L'échantillonnage par tube ou collecteur repose sur la diffusion moléculaire du NO₂ à travers une couche d'air jusqu'à un adsorbant spécifique qui a pour fonction de le piéger. Dans le cas du NO₂, l'adsorbant spécifique employé est la triéthanolamine, imprégnée sur des grilles placées au fond du tube collecteur. La quantité de NO₂ piégée durant la période d'exposition est déduite suite à une analyse spectrométrique (méthode colorimétrique) ou par chromatographie ionique (quantification des ions NO₂⁻) effectuée en laboratoire à la suite de la campagne de mesure.

La mesure du NO₂ dans l'air par des analyseurs spectroscopiques n'est pas issue d'une mesure directe mais d'une mesure différentielle effectuée par des analyseurs de NO_x (NO et NO₂). Elle repose sur la chimiluminescence, méthode de référence pour la quantification du NO₂ dans l'air, et s'effectue en deux étapes :

étape 1 : l'échantillon contenant les NO_x est envoyé vers une chambre de réaction où il sera mélangé avec de l'ozone en excès. Seules les molécules de NO vont réagir avec O₃ pour former des molécules de NO₂ dans un état excité. En retournant à leur état fondamental, les molécules de NO₂ restituent leur énergie sous forme de photons dont la quantité est mesurée par un photomultiplicateur. La concentration [NO] de l'échantillon initial est alors déterminée.

étape 2 : l'échantillon contenant les NO_x est envoyé dans un four convertisseur en molybdène. Porté à haute température en présence de cet élément catalytique, tout le NO₂ est alors réduit en NO. Mélangé ensuite dans la chambre de réaction avec O₃, le nombre de photons issus de la désexcitation des molécules de NO₂ est alors proportionnel à la concentration [NO_x]. La concentration [NO₂] déduite par différence : $[NO_2] = [NO_x] - [NO]$.

Bien que ces méthodes soient reconnues et largement employées par les associations de surveillance de la qualité de l'air, elles ne peuvent pas couvrir de manière adaptée tous les champs d'application. Les méthodes d'échantillonnage ne permettent pas d'avoir une information en temps réel de la teneur en polluant, ni d'horodater les pics de pollution, ni de caractériser les variations de concentration (valeurs crêtes, amplitude, périodicité), ce qui les rend inadaptées pour une surveillance continue du NO₂. En dépit des bonnes caractéristiques métrologiques, l'encombrement et les conditions d'utilisation des analyseurs automatiques les rend inadaptés pour des mesures embarquées ou pour des mesures sur sites dénués de sources électriques. Leur prix d'achat et leurs coûts de maintenance sont également des freins à leur déploiement en grand nombre comme nous l'avons évoqué précédemment. D'autre part, ces analyseurs sont majoritairement implantés

dans des stations fixes climatisées, distantes des sources d'émissions directes (cheminée industrielle, échappement automobile). Comme l'ont montré plusieurs études internationales, le NO₂ fait partie de ces polluants dont les concentrations sont systématiquement sous-évaluées par les stations de surveillance de la qualité de l'air par rapport à celles auxquels sont réellement exposés les automobilistes, les cyclistes et les piétons [1,12,14,15]. Pour bénéficier de mesures plus proches des sources d'émissions et en plus grand nombre, les microcapteurs sont adéquats pour assurer cette mission.

Si l'on se réfère aux nombreuses publications relatives aux capteurs de gaz, le principal interférent vis-à-vis de la mesure du dioxyde d'azote est l'ozone. En effet, ces deux polluants sont deux gaz oxydants forts, présents simultanément dans l'air dans une gamme de concentration identique et sont impliqués dans un équilibre de formation. Leurs propriétés physico-chimiques sont très proches comme le montre le tableau II.1, les mécanismes d'interactions mis en jeu sont similaires, ce qui rend leur discrimination particulièrement difficile par les capteurs chimiques. Il est alors nécessaire de trouver des solutions techniques ou des méthodes de travail pour s'affranchir de cet interférent majeur et ainsi parvenir à une détection sélective du NO₂. Le microcapteur devient alors la brique centrale d'un système-capteur plus complexe.

Notre stratégie scientifique pour la mesure du NO₂ associe donc :

- un microcapteur très sensible et partiellement sélectif aux oxydants forts,
- une méthodologie de mesure optimisée pour bénéficier d'une bonne sensibilité, d'une grande répétabilité et d'une périodicité de mesure en adéquation avec l'application,
- une matrice assurant une élimination sélective de l'O₃ tout en étant perméable au NO₂.

2. Système-capteur pour la mesure faible seuil de NO₂

2.1. Réalisation et caractérisations électriques des microcapteurs

Les phtalocyanines peuvent être conformées en couches minces par divers procédés : spin coating, Langmuir-Blodgett, drop-casting, évaporation thermique, etc... Compte tenu de la plateforme technologique disponible au laboratoire et de la stabilité thermique de ces matériaux moléculaires, les couches minces sont réalisées par évaporation thermique sous vide secondaire. Les structures sensibles ainsi réalisées sont visibles sur la figure II.3.

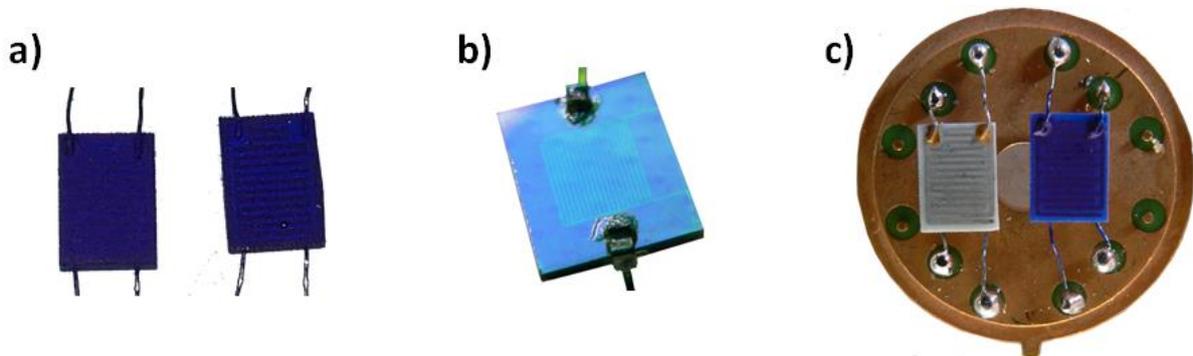


Figure II.3 : Dépôts de phtalocyanines sur électrodes interdigités pour le développement de capteurs résistifs a) substrats d'Al₂O₃ frittée, b) substrat d'ITO, c) montage sur support TO8.

Cette méthode de réalisation de couches minces est parfaitement compatible avec ces matériaux moléculaires car il n'engendre pas de déstructuration chimique comme le prouve les analyses réalisées par FT-IR. En effet, les spectres infra-rouge réalisés en réflexion sur le matériau pulvérulent et sur les couches minces (voir figure II.4) sont en tous points identiques : pas de bande, ni de pic d'absorption supplémentaires, pas d'élargissement de pic observable, aucun décalage en fréquence. Les unités moléculaires de phtalocyanines se subliment pour se redéposer en surface des substrats munis d'électrodes interdigités sans subir de dégradation.

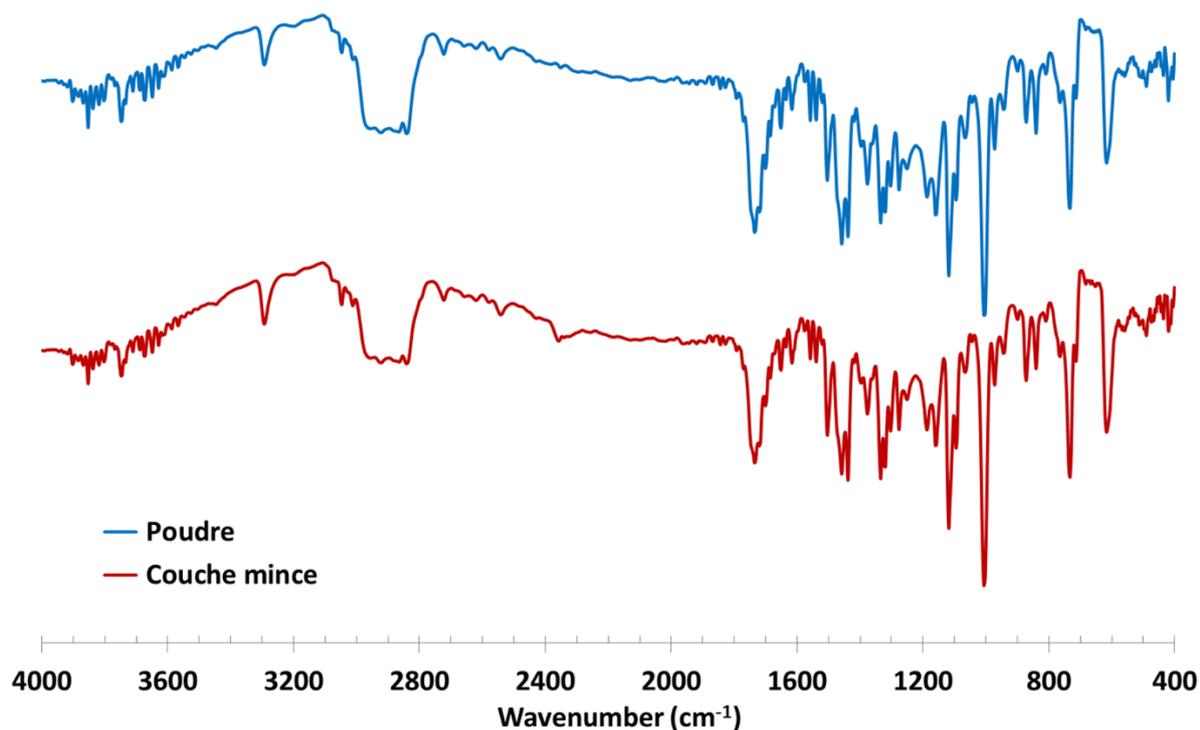


Figure II. 4 : Comparaison des spectres FT-IR obtenus sur la poudre et sur une couche mince (300nm) de phtalocyanine libre H_2Pc .

Procédé dont il est possible de réguler la vitesse de dépôt, de moduler la température des substrats et de mesurer en temps réel l'épaisseur des couches réalisées grâce à une microbalance à quartz implémentée dans la chambre de dépôt, l'évaporation thermique sous vide secondaire permet de concevoir des couches sensibles bien définies tout en ayant la possibilité de moduler leur morphologie. Afin d'obtenir des couches sensibles très homogènes, celles-ci sont réalisées avec une vitesse de dépôt réglée à 0.2 nm/s. La figure II. 5 reporte des images de microscopie électronique à balayage obtenues sur des couches de phtalocyanine de cuivre de 300 nm d'épaisseur déposées sur un substrat de cuivre maintenu à température ambiante durant le dépôt. A l'échelle micrométrique (figure II.5_a), les images montrent une distribution très régulière des unités moléculaires et ce, sur toute la zone observée. A l'échelle nanométrique (figure II.5_b), la couche se présente comme une succession d'agglomérats de quelques dizaines de nanomètres, très uniformément répartis sur la surface avec une coalescence visible dans le volume. Les images MEB attestent que les couches minces de phtalocyanine obtenues par évaporation thermique sont d'une grande homogénéité sur toute la surface des substrats.

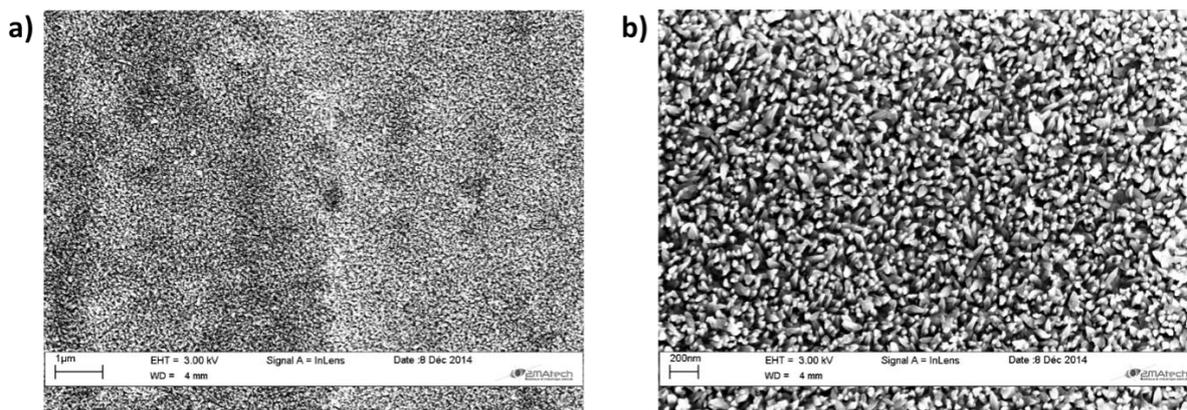


Figure II. 5 : Images par microscopie électronique à balayage d'une couche mince de phtalocyanine de cuivre CuPc de 300 nm d'épaisseur, déposée sur substrat de cuivre pour des agrandissements a) $\times 10000$ et b) $\times 30000$.

Afin de bénéficier d'une grande sensibilité vis-à-vis du gaz cible, plusieurs études mettent en évidence l'avantage de réaliser des couches amorphes, polycristallines. C'est pourquoi les couches sensibles de phtalocyanine ont été déposées sur des substrats non chauffés et sans recuit post-évaporation pour éviter une cristallisation prononcée. Le degré de cristallinité des couches minces a été déterminé par diffraction des rayons X grâce à un diffractomètre Siemens modèle D501 avec radiation Cu ($K\alpha$) avec une gamme d'analyse entre 4° et 80° . La figure II. 6 représente les spectres de diffraction X de couches de CuPc, d'épaisseur égales à 250 nm, déposées sur substrats de verre maintenus à température ambiante durant le dépôt. Les échantillons n'ont subi aucun traitement post-évaporation. Les spectres révèlent un fort caractère amorphe des échantillons analysés avec néanmoins l'existence d'une organisation cristalline très localisée qui se traduit par un pic de diffraction prépondérant localisé à $2\theta = 6,92^\circ$. Ce pic unique est caractéristique des couches de phtalocyanine métallique peu cristalline [18-20]. A partir des données de mesures issues de l'analyse DRX, les paramètres de maille de cette organisation cristalline localisée ont pu être informatiquement calculés et comparés aux bases de données de l'ICDD (International Centre for Diffraction Data). Les résultats sont en accord avec les paramètres de maille d'une phtalocyanine métallique en phase β : macrocycles empilés en colonne parallèles entre elles, distantes de 1,96 nm, chaque atome métallique d'un macrocycle étant à la perpendiculaire des atomes d'azote des macrocycles les plus proches, avec une distance inter-atome métallique selon l'axe d'empilement égale à 0,50 nm [21]. Il est important de préciser que la phtalocyanine de cuivre est donnée en phase β par notre fournisseur commercial.

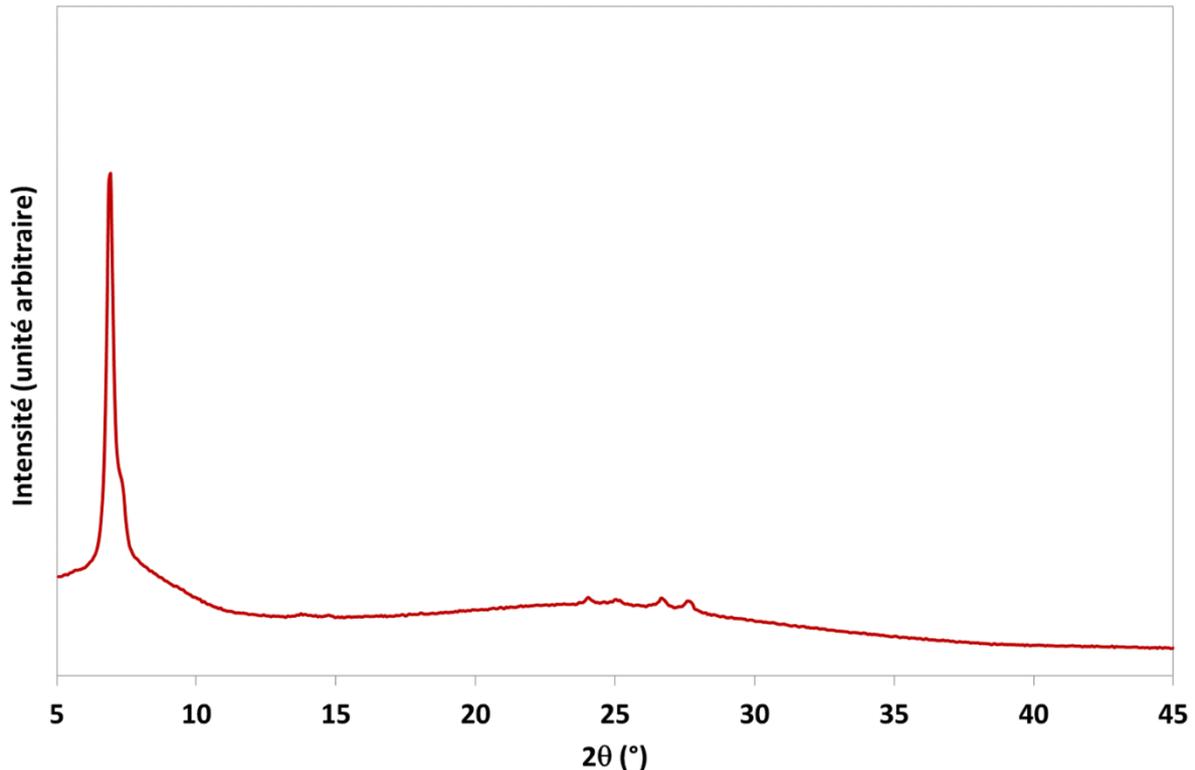


Figure II. 6 : Spectre de diffraction des rayons X d'une couche de phtalocyanine de cuivre de 300nm d'épaisseur déposée sur substrat de verre.

Afin de valider leur comportement électrique, les microcapteurs à phtalocyanine ont été caractérisés électriquement. Ainsi, des mesures capacité-tension et courant-tension ont été menées sur des couches de phtalocyanines de cuivre d'épaisseur égale à 300nm. Les mesures capacité-tension réalisées au moyen d'un analyseur d'impédance basse fréquence Hewlett Packard modèle 4192A sur les couches de phtalocyanine pour des tension de composantes continues comprises entre -10V et +10V, avec une composante alternative de 25mV montrent des valeurs de capacités semblables à celles mesurées sur des substrats nus. La capacité de la couche est donc en deçà du seuil de détection de l'analyseur employé, ce qui atteste de la très faible valeur de la constante diélectrique de la phtalocyanine de cuivre comme cela fut reporté précédemment par d'autres études [22]. Les caractéristiques courant-tension réalisées entre -1V et +1V et illustrées par la figure II.7 apportent quant à elles beaucoup d'informations. Premièrement, la structure montre un comportement indéniablement ohmique : évolution linéaire du courant avec la tension, symétrie parfaite entre polarisation négative et positive, passage par zéro. Deuxièmement, la phtalocyanine de cuivre présente une résistivité intrinsèque très élevée. En effet, la caractéristique I(V) établie sous vide secondaire juste après dépôt présente un coefficient de linéarité de 0,611nA/V, soit une résistance de 1,637GΩ. Compte tenu de la géométrie des peignes interdigités, cette valeur

de résistance correspond à une résistivité $\rho = 9,82.10^4 \Omega.cm$, ce qui classe bien ce matériau parmi les semi-conducteurs intrinsèquement peu conducteur. Enfin, le dopage non-intentionnel de la couche mince par les espèces gazeuses de l'air est mis en évidence par la caractéristique courant-tension déterminée dans la chambre d'évaporation après une période d'exposition à l'air de 48 heures. Si le comportement ohmique est conservé (comportement linéaire avec un coefficient de détermination égal à 1), le coefficient de proportionnalité entre courant et tension est de $3.973nA/V$, soit une résistance égale à $0.252G\Omega$ et une résistivité électrique qui chute à $1,51.10^4 \Omega.cm$. Ces caractéristiques confirment le caractère ohmique de la structure et le dopage du matériau par les espèces gazeuses telles que l'oxygène et les autres gaz oxydants, conduisant à une augmentation de sa conductivité électronique extrinsèque, comportement des semi-conducteurs de type p. Ces dopants sont irréversiblement adsorbés dans la couche mince pendant une durée d'exposition aux gaz que l'on peut qualifier de période de pré-conditionnement. Au-delà de cette phase transitoire, la réponse des microcapteurs résistifs à phtalocyanine correspond à une augmentation de la conductivité extrinsèque due à l'adsorption réversible de nouvelles molécules gazeuses pendant les phases d'exposition.

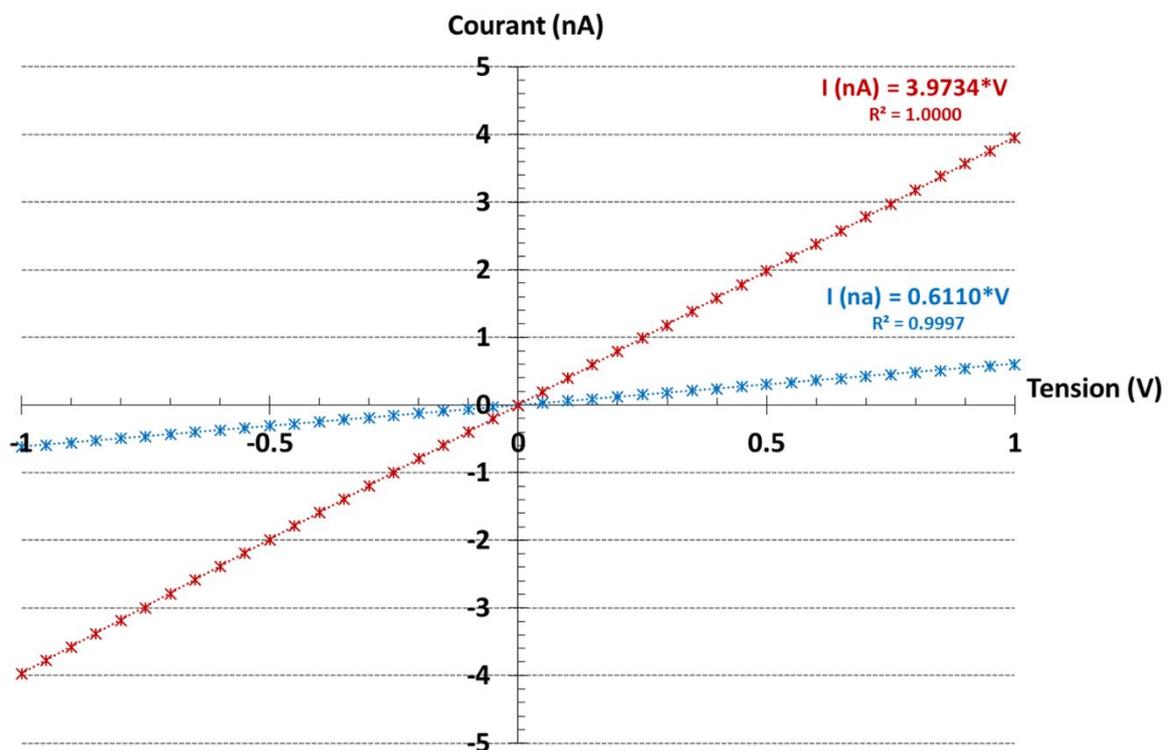


Figure II. 7 : Caractéristiques courant-tension d'une couche mince de phtalocyanine de cuivre (300nm) déposée sur substrat d'alumine muni d'électrodes interdigitées, sous vide secondaire (●) et après 48 heures d'exposition à l'air (●). Les mesures sont réalisées à température ambiante.

2.2. Plateforme expérimentale de caractérisation sous gaz

Les caractérisations électriques sous gaz des microcapteurs résistifs et leur calibration vis-à-vis des polluants oxydants à savoir NO_2 comme gaz cible et O_3 comme principal polluant interférent, ont nécessité le développement d'une plateforme de test spécifique illustrée par la figure II.8. Cette plateforme expérimentale comporte trois parties :

- la partie fluide comportant les sources de gaz, et le contrôle des concentrations par des analyseurs spectroscopiques,
- la chambre d'exposition des microcapteurs ;
- l'électronique de commande, de contrôle et de mesure.

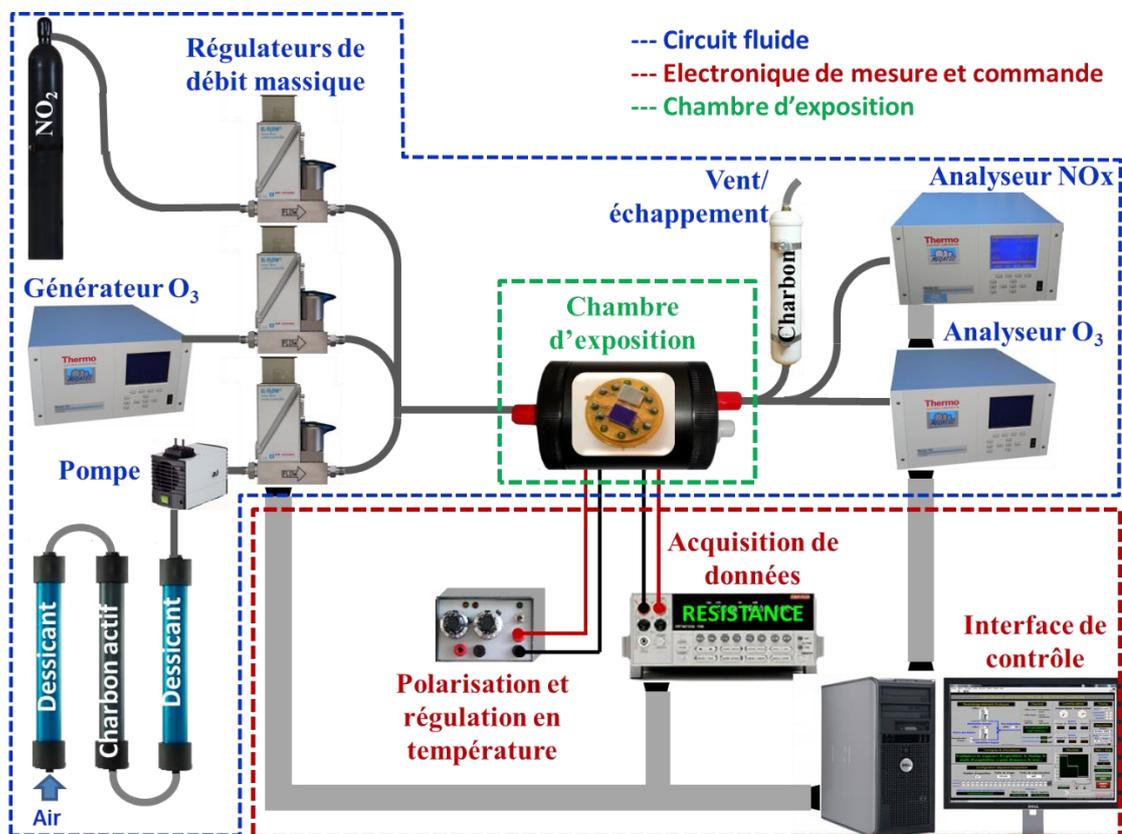


Figure II. 8 : Synoptique du banc de mesure développé pour la caractérisation des capteurs vis-à-vis des polluants oxydants NO_2 et O_3 .

Les gaz cibles sont délivrés par des bouteilles précalibrées dans le cas du dioxyde d'azote et par un générateur à lampe UV dans le cas de l'ozone. La dilution s'effectue au moyen de régulateurs de débit massique avec de l'air zéro obtenu à partir de l'air atmosphérique, asséché par des cartouches de gel de silice et filtré par une cartouche de charbon actif. Compte tenu des concentrations en NO_2 des bouteilles, en O_3 produit par le générateur et des calibres des régulateurs de débit massique disponibles au laboratoire, le

système de dilution permet d'obtenir des concentrations de quelques ppb à quelques ppm. Compte tenu de ces faibles concentrations, des analyseurs commerciaux sont implantés en sortie de la chambre d'exposition et mesurent en continue les teneurs en NO, NO₂ et O₃ avec une précision de 1 ppb durant les expérimentations. Toutes les mesures sous gaz sont réalisées sous un débit total dans la ligne fluide égale à 0.75 l/min. Les analyseurs de NO₂ et d'O₃ prélevant respectivement un débit échantillon égal à 0.6 l/min et 1.2 l/min, une cartouche de charbon actif est implantée en amont des analyseurs pour assurer respectivement la fonction de prise d'air (vent) ou d'échappement (exhaust) selon l'analyseur employé. Compte tenu de la dissociation aisée de l'ozone sur les surfaces, l'intégralité de la ligne fluide est en PTFE passivée durant 24 heures sous flux d'ozone.

Les microcapteurs sont implantés dans une chambre d'exposition intégralement usinée en téflon et également préalablement passivée sous flux d'ozone. Conçues au laboratoire, différentes versions pouvant accueillir, un, deux ou quatre microcapteurs ont été développées. Les résistances des microcapteurs étant très grandes, leurs valeurs ainsi que leurs variations ne peuvent être mesurées directement avec une précision suffisante par les ohmmètres commerciaux. Aussi, les microcapteurs résistifs sont polarisés par une tension égale à 1V ou 1.5V et le courant qui traverse la structure est alors converti en tension par un convertisseur ad-hoc. Les variations de tension de sortie, mesurée avec un voltmètre de grande précision, sont donc image des variations de conductivité de la couche sensible. Les courants traversant les microcapteurs résistifs restant très faibles, quelques nanoampères, l'électronique de conversion du signal de sortie est implantée dans un boîtier blindé solidaire de la chambre d'exposition. La proximité des cartes électroniques des microcapteurs et le blindage du boîtier limitent les perturbations électromagnétiques extérieures et réduisent ainsi le bruit au bénéfice du rapport signal/bruit du composant.

Outre la polarisation, la partie électronique de commande et de mesure de la plateforme comprend des régulateurs de température spécialement développés pour les substrats utilisés, le système d'acquisition et l'interface de contrôle de la plateforme. Les régulateurs de température asservissent la température de chauffage des microcapteurs entre 50 et 250°C, ce qui permet d'optimiser les cinétiques réactionnelles d'adsorption/désorption. Pour optimiser cette régulation, chaque capteur est individuellement étalonné en température. Les variations de tension, qui définissent le signal de sortie, sont mesurées par un multimètre de précision KEITHLEY modèle 2000 pour un microcapteur ou par un multimètre KEITHLEY modèle 2700 intégrant une carte de multiplexage 20 voies KEITHLEY modèle 7700 pour plusieurs microcapteurs calibrés simultanément. La gestion synchrone des

contrôleurs de débit massique, du système d'acquisition et des analyseurs est assurée par un instrument virtuel développé sous LabVIEW, dont l'interface utilisateur est représenté sur la figure II.9, associé à une carte d'acquisition de données multifonction (DAQ) NI PCI-6229. Les données de mesures sont transmises à l'interface de contrôle via des contrôleurs NI GPIB-USB-HS. Entièrement autonome une fois exécuté, le programme gère les dilutions gazeuses selon les séquences d'exposition définies par l'opérateur, acquière les données capteurs, enregistre les concentrations mesurées par les analyseurs et contrôle en temps réel les paramètres opératoires. Suite à une formation CNRS dédiée à LabVIEW, j'ai intégralement assemblé la partie matérielle de cette plateforme et programmé l'instrument virtuel de contrôle. Au sein de mon équipe de recherche, la maintenance, les évolutions et la formation des étudiants sur cette plateforme sont de mon entière responsabilité.

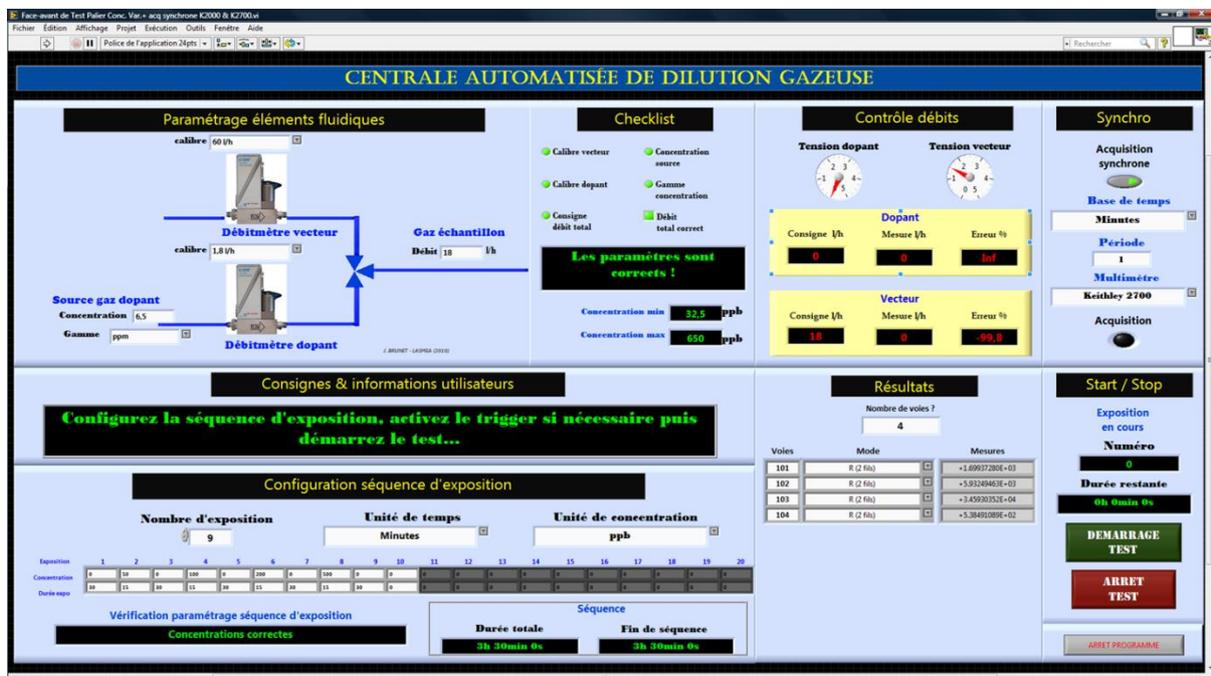


Figure II. 9: Interface utilisateur de l'instrument virtuel de contrôle, de commande et d'acquisition des données dédié à la calibration des capteurs vis-à-vis des polluants oxydants.

2.3. Pertinence des phtalocyanines comme matériaux sensibles au NO₂

Comme expliqué dans le chapitre précédent, les phtalocyanines métalliques sont des matériaux moléculaires dont la conductivité électronique extrinsèque est fortement modulée par la présence des espèces physisorbées sur ces matériaux qui impliquent un transfert des porteurs de charges entre gaz et matériau selon des réactions d'oxydo-réduction. D'autre part, la configuration électronique de ces macromolécules induit que leur conductivité

électronique extrinsèque est très influencée par la présence de molécules oxydantes adsorbées et très peu affectée par les espèces réductrices. Ainsi, dans le contexte de l'application visée, la conductivité électronique des couches minces de phtalocyanines est fortement modulée par la présence de NO₂ ou d'O₃ dans son environnement [23-24] tout en étant relativement insensible à la présence de CO, NO ou NH₃ dans les mêmes conditions d'utilisation [25]. Associés à des transductions de type conductimétriques, ces macromolécules permettent de bénéficier d'un premier niveau de sélectivité vis-à-vis des polluants oxydants.

Les phtalocyanines métalliques non-radicalaires sont intrinsèquement isolantes et en dépit du dopage non-intentionnel par les espèces gazeuses contenues dans l'air, leur conductivité électronique reste faible. En revanche, la conductivité électronique extrinsèque due à la physisorption et l'échange de charges avec les espèces oxydantes comme NO₂ [26-28] augmente significativement, même pour de faibles concentrations présentes dans l'environnement de la couche [29-31]. Le caractère intrinsèquement isolant des phtalocyanines métalliques telles que CuPc ainsi que leur grande sensibilité au NO₂ sont illustrés par la figure II.10. Avant toute exposition au gaz, on peut noter que la conductivité mesurée sous air zéro reste stable et de l'ordre de $1,5 \cdot 10^{-8} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. Elle croit d'un facteur 10 après 20 minutes d'exposition à 100 ppb de NO₂ et d'un facteur 100 au bout de 8 heures d'exposition (estimation). Les variations de conductivité électronique des couches minces exposées à NO₂ sont donc de grandes amplitudes, ce qui permet d'avoir des réponses capteurs très grandes, une grande résolution et un faible seuil de détection. D'autre part, les mécanismes réactionnels entre NO₂ et les phtalocyanines sont de type physisorption donc réversibles sous air zéro et/ou chauffage modéré. Les microcapteurs peuvent donc être régénérés après expositions aux gaz cibles.

En dépit de leur processabilité aisée, de leur grande sensibilité et de leur sélectivité partielle aux polluants oxydants, les microcapteurs résistifs à phtalocyanine sont principalement affectés par des temps de réponse et de recouvrement très importants comme le met en évidence la figure II.10. Ces faibles cinétiques de réponse sont imputables à la lente diffusion des molécules au sein de ces couches sensibles polymorphiques pour atteindre les sites actifs de volume. Si une température de fonctionnement plus grande permet d'accélérer cette diffusion, elle favorise également la désorption des espèces, ce qui est au détriment de la sensibilité. Aussi, afin de s'affranchir de ces temps de réponse/recouvrement longs tout en favorisant l'adsorption des espèces durant les phases d'exposition et en assurant une désorption efficace des espèces durant les phases de repos, une méthodologie de mesure a été développée et optimisée pour la mesure du NO₂ dans l'air.

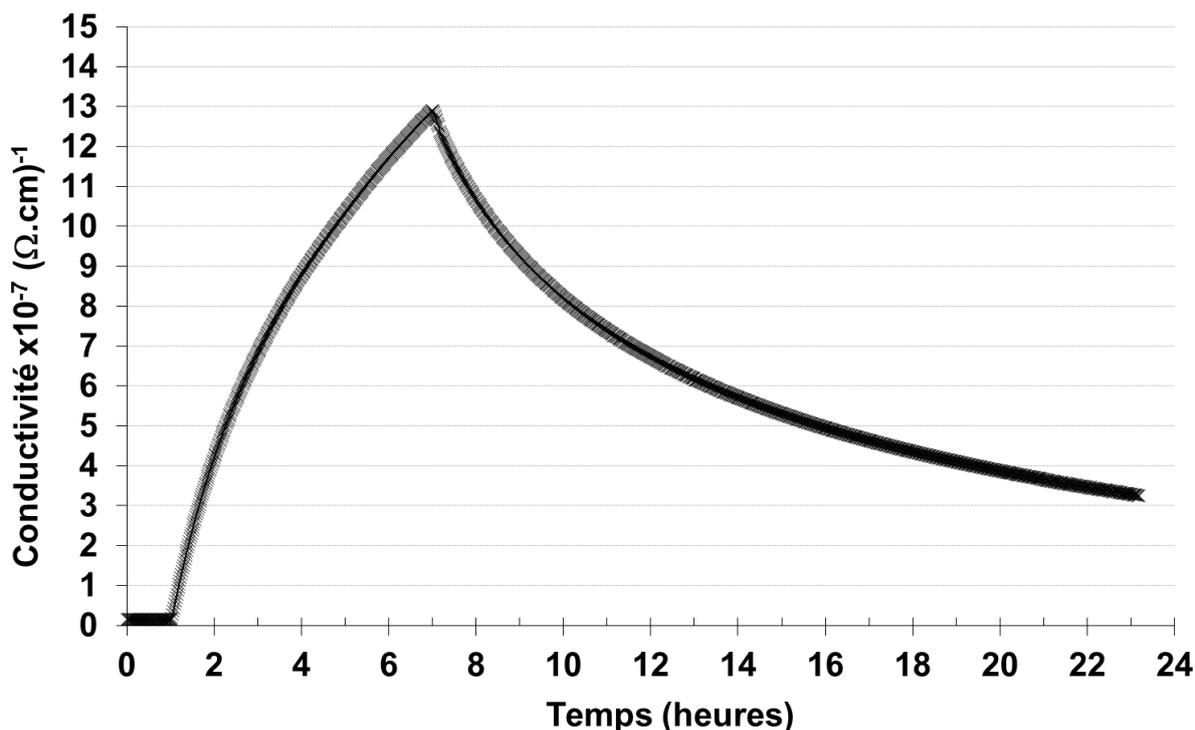


Figure II. 10: Variations de conductivité électronique d'une couche de phtalocyanine de cuivre de 300nm d'épaisseur, maintenue à 80°C et exposée durant 6 heures à 100ppb de NO₂. Avant et après exposition, la couche est maintenue sous air zéro.

2.4. Protocole de mesure optimisé

Notre méthodologie de mesure exploite la cinétique de réponse du microcapteur fonctionnant à basse température et exposé durant un temps court au polluant ciblé. Elle se décompose en trois phases comme représenté sur la figure II.11.

Durant la première phase (I), le microcapteur est chauffé à une température haute sous flux d'air zéro. Cette phase a pour objectif de désorber les espèces adsorbées durant le cycle d'exposition précédent, donc de régénérer la couche sensible par un nettoyage thermique. On note que la conductivité de la couche de phtalocyanine croît rapidement puis décroît lentement. La croissance rapide de la conductivité s'explique par l'effet semi-conducteur, c'est-à-dire la création de porteurs de charge par excitation thermique tandis que la décroissance lente qui s'ensuit s'interprète par le transfert des électrons des molécules adsorbées NO₂⁻ vers les macrocycles phtalocyanine et traduit la désorption des molécules de NO₂. En pratique, l'air zéro nécessaire durant cette phase est produit par dépollution de l'air chargé de NO₂ grâce à une cartouche de charbon actif type MAXSORB.

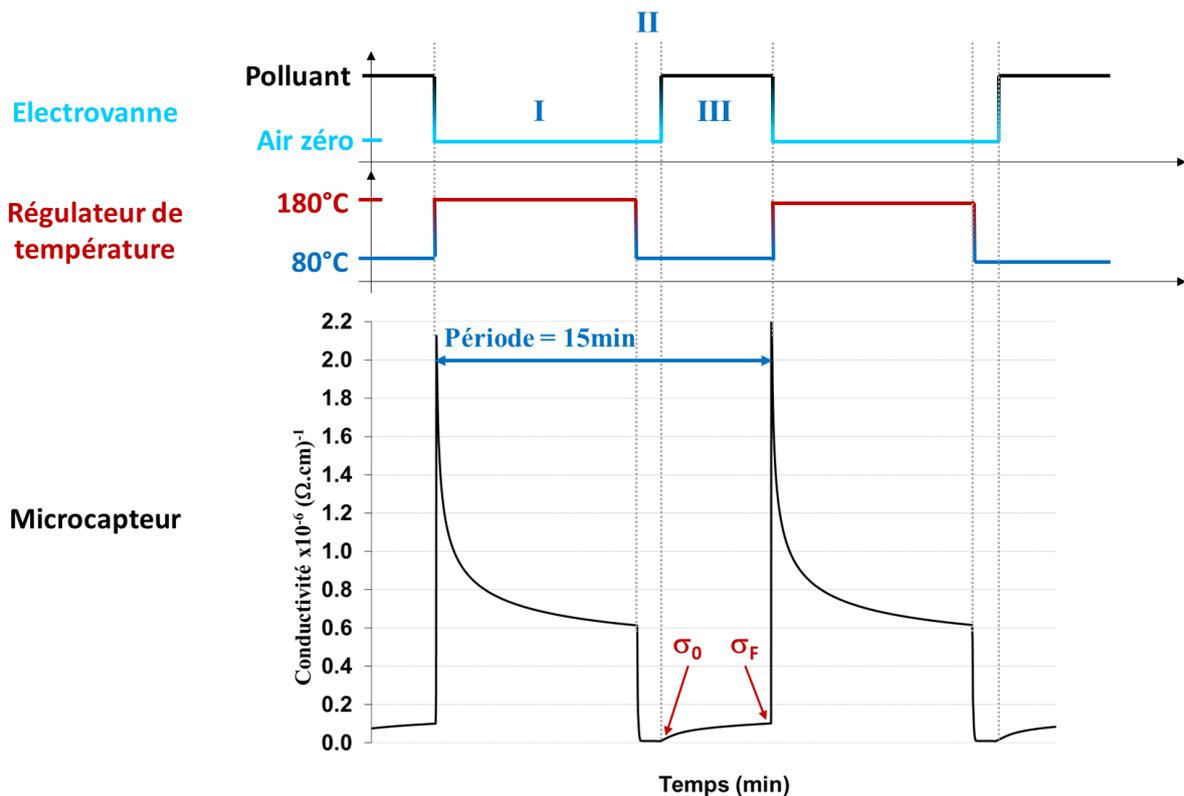


Figure II. 11: Synoptique du protocole de mesure optimisé pour la métrologie du NO_2 .

Durant la deuxième phase (II), le microcapteur est toujours maintenu sous air zéro mais porté à une température inférieure, définie comme la température de fonctionnement. Cette phase a pour fonction de déterminer la conductivité de la couche sensible sous air zéro, que l'on notera σ_0 , à la température de fonctionnement à l'issue de la phase de régénération. La conductivité électronique de la couche mince décroît durant cette phase, ce qui traduit la recombinaison des porteurs de charge sous l'effet du gradient négatif de température. A l'issue de cette phase, la conductivité se stabilise à la valeur σ_0 qui, si la désorption est complète, doit être la même pour chaque cycle de fonctionnement.

Durant la troisième et dernière phase (II), le microcapteur maintenu à une température de fonctionnement basse est exposé au polluant. La conductivité électronique croît suite à l'adsorption des molécules de NO_2 qui engendrent un transfert de charge avec les macrocycles phtalocyanine pour donner naissance à des anions NO_2^- et la création de trou dans la couche sensible. Par une température de fonctionnement relativement basse et une durée d'exposition faible, on favorise l'adsorption en surface des espèces gazeuses sur le matériau sensible tout en limitant la diffusion dans le volume de la couche. A l'issue de cette phase d'exposition au gaz, on mesure la conductivité électronique que l'on notera σ_F . La

réponse du système-capteur ainsi constitué (microcapteur + électronique + méthodologie) est définie par la différence $\sigma_F - \sigma_0$.

Selon une approche empirique, les paramètres de cette méthodologie pour parvenir à une mesure optimale de la concentration de NO₂ dans l'air sont les suivants :

- Durée de la période d'un cycle = 15 min (identique à la période d'échantillonnage des réseaux de la qualité de l'air) ;
- Durée de la phase I = 12 min ;
- Durée de la phase II = 1 min ;
- Durée de la phase III = 2 min ;
- Température de nettoyage = 180°C ;
- Température de fonctionnement = 80°C.

Pour s'en convaincre, j'invite le lecteur à consulter la référence [32]. Les différents actionneurs du système-capteur tels que l'électrovanne pour la commutation air zéro / air pollué, le régulateur pour la commutation température haute / température basse et le système d'acquisition pour l'enregistrement des points d'intérêt (σ_F et σ_0) sont pilotable par deux interfaces de commande :

- une carte d'électronique spécifiquement développée au laboratoire et cadencée par un quartz horaire pour une application mobile ou en laboratoire;
- un instrument virtuel associé à une carte d'acquisition/commande NI PCI-6229, cadencé par l'horloge interne de l'ordinateur pour des mesures en laboratoires.

Tous les résultats expérimentaux donnés dans le paragraphe suivant sont obtenus en appliquant ce protocole de mesure avec les paramètres définis ci-dessus.

3. Performances métrologiques

3.1. Réponses standards

Les réponses standards du système-capteur précédemment décrit et exposé au dioxyde d'azote sont illustrées sur la figure II.12.

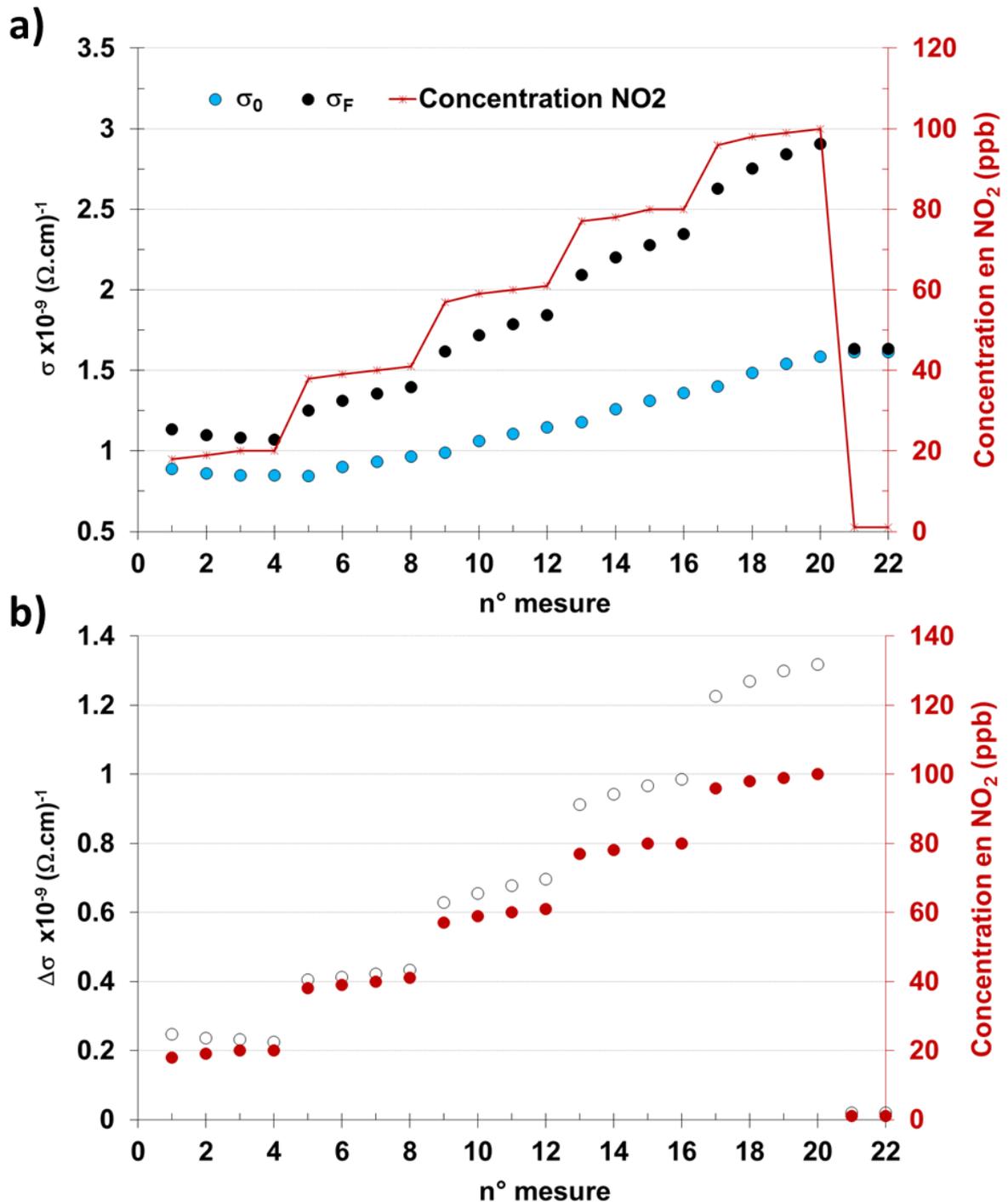


Figure II. 12: Réponse du système-capteur vis-à-vis du NO_2 dans la gamme de concentration 0-100ppb. a) conductivités initiale et finale de la couche de PcCu mesurées durant les phases d'exposition au polluant ; b) variations de conductivité déterminées pour chaque concentration évoluant selon une variation croissante.

La figure II.12_a représente les valeurs des conductivités σ_0 et σ_F déterminées durant chaque cycle de mesure lors des phases d'exposition à des concentrations de NO_2 comprises entre 0 et 100 ppb. Si les valeurs de σ_F sont fonction de la concentration en NO_2 comme on pouvait s'y attendre, il convient de noter que les valeurs de σ_0 augmentent au fur et

à mesure des expositions successives. Une désorption incomplète à l'issue de la phase de régénération du matériau sensible justifie ce phénomène. Cette désorption incomplète est confirmée par les derniers points de mesure de la figure II.12 : bien que le système-capteur soit maintenu sous air zéro, la conductivité σ_0 n'est pas inférieure à celle mesurée lors des cycles d'exposition précédents. On a alors une accumulation de molécules adsorbées sur les sites actifs de plus forte adsorption d'où une augmentation de la conductivité du matériau sous air zéro. Ceci est d'autant plus remarquable lors des premières mesures avec des microcapteurs nouveaux dont les couches sensibles n'ont pas été préalablement exposées au polluant. On peut alors parler de pré-conditionnement au gaz nécessaire pour saturer les sites d'adsorption les moins réversibles. Néanmoins, comme le montre la figure II.12_b, cette réversibilité non-idéale reste suffisamment peu prononcée pour affecter la réponse du système-capteur. En effet, la variation de conductivité $\Delta\sigma = \sigma_F$ et σ_0 est fortement corrélée avec la concentration de NO_2 présent dans l'environnement du microcapteur et une grande répétabilité des mesures est observable. De plus, lorsque le microcapteur est exposé à 0 ppb de NO_2 après avoir été exposé à 100 ppb, la réponse est nulle. Ces résultats démontrent que le nombre de sites d'adsorption irréversible impliqués reste faible par rapport au nombre total de sites actifs disponibles au sein de la couche sensible et que l'on est loin de la saturation, ce qui est vrai compte tenu du faible temps d'exposition du microcapteur au polluant (quelques minutes) par rapport à son temps de réponse (plusieurs heures). La dispersion des mesures reste suffisamment faible pour pouvoir discriminer des variations de concentrations en NO_2 inférieures à 20 ppb dans ces conditions expérimentales.

3.2. Répétabilité, stabilité et seuil de détection

Bien que les mesures soient répétables d'après les résultats décrits précédemment, ces derniers ont été obtenus dans des conditions opératoires particulières : concentrations en NO_2 strictement croissantes, incrément de variation constant, 4 mesures consécutives pour chaque concentration. Afin de mieux évaluer la répétabilité du système-capteur, des mesures complémentaires avec des variations de concentrations non-monotones ont été réalisées. La figure II.13 présente les réponses du système-capteur pour différentes concentrations évoluant selon différents scénarii dans la gamme 0-100 ppb. Pour chaque concentration, 5 ou 6 cycles d'exposition consécutifs ont été effectués. La figure II.13_a décrit chronologiquement les résultats obtenus pour chaque cycle alors que la figure II.13_b est la courbe de calibration correspondante en fonction de la concentration en NO_2 .

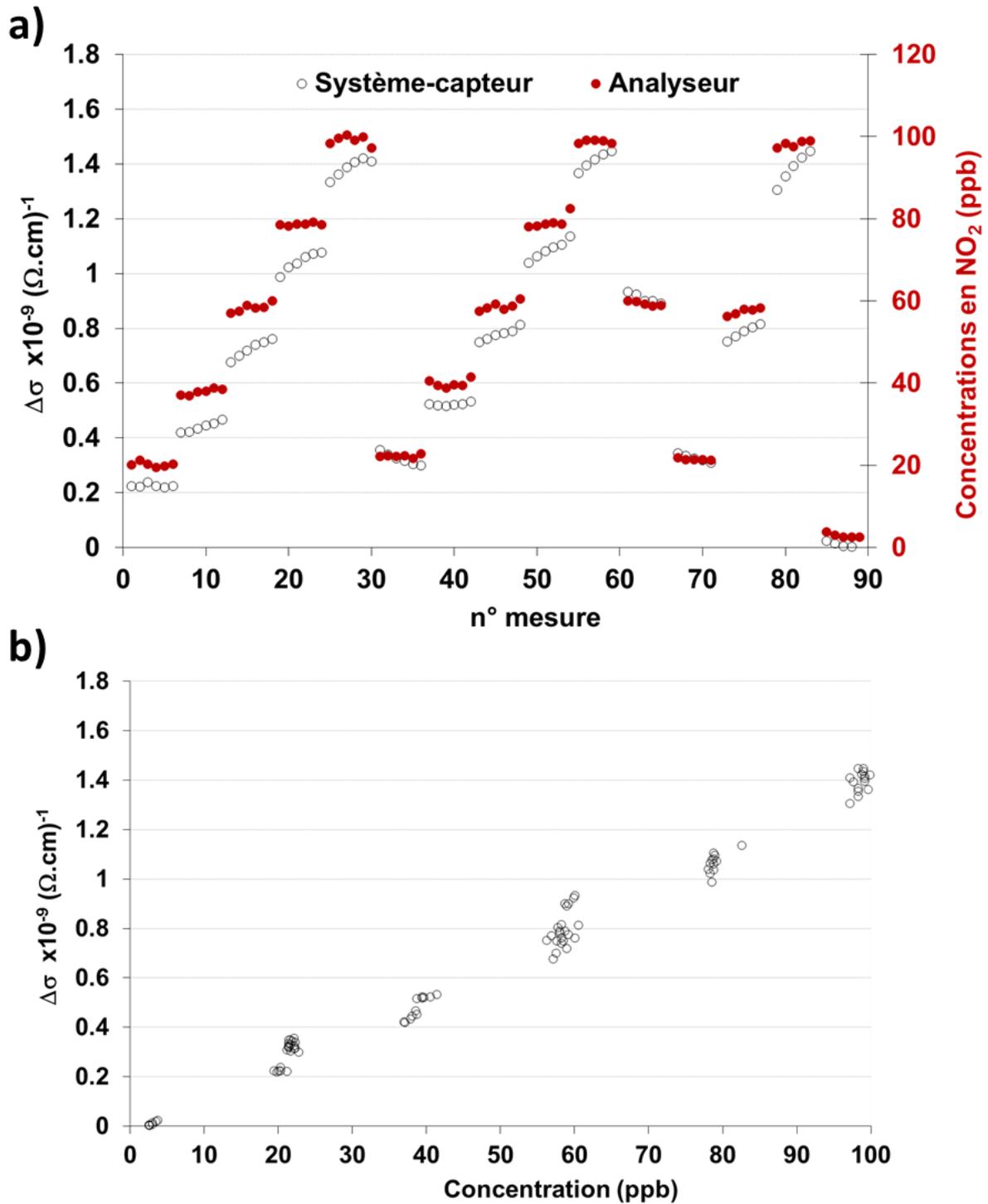


Figure II. 13: Réponses du système-capteur pour différentes concentrations de NO_2 comprises entre 0 et 100 ppb avec un pas de variation de 20 ppb. a) variations de conductivité de la couche sensible pour des variations non-monotones de la concentration; b) courbe de calibration.

La figure II.13_a montre que les réponses dépendent des conditions d'exposition précédentes et que l'on a un effet d'historique de la mesure. En effet, si l'on compare les premières séries de mesures obtenues par variation strictement croissante de concentration

(cycles 1 à 30) aux séries suivantes obtenues pour les mêmes concentrations dans les mêmes conditions (cycles 31 à 60), on constate que les réponses des premières séries sont légèrement inférieures. Ceci peut s'expliquer par le fait que le microcapteur fut maintenu sous air zéro avant les premières séries de mesures alors qu'il fut exposé à des concentrations plus importantes de NO₂, jusqu'à 100 ppb, avant les deuxièmes séries. Les quantités de molécules adsorbées en rétention dans le matériau sont donc supérieures pour les deuxièmes séries de mesure, ce qui est confirmée par les valeurs plus grandes de σ_0 . De plus, si l'on se focalise sur les réponses obtenues pour une concentration autour de 60 ppb, on remarque qu'elles sont identiques si le système-capteur fut précédemment exposé à une concentration plus faible de NO₂ (cycles 43-48 et 73-77) mais plus grandes s'il fut exposé à une concentration plus importante (cycles 61-65). Si l'on considère une désorption incomplète, une quantité de molécules en rétention plus importante semble accroître la variation de conductivité électrique de la couche de CuPc mesurable pour une même concentration de NO₂. Un tel phénomène peut se justifier par l'effet d'historique d'exposition au gaz sur les cinétiques de réponses des microcapteurs impliquant des phtalocyanines métalliques comme matériaux sensibles [33]. Si les variations de conductivité de tels matériaux sont lentes durant les premiers cycles d'exposition, elles deviennent plus rapides pour les cycles suivants. Pour des durées d'exposition identiques (2 minutes dans notre cas), l'amplitude de la variation devient alors plus grande pour les cycles suivants. Les molécules non-désorbées ont pour effet de catalyser l'adsorption de nouvelles molécules de NO₂ sur des sites préalablement occupés par des espèces oxygénées, la désorption de ces dernières étant favorisée sous l'effet électrostatique avec les anions NO₂⁻ (NO₂ adsorbés). Cette désorption d'espèces oxygène étant plus facile, les cinétiques s'en trouvent plus rapides. Cet effet est d'autant plus prononcé que la concentration de l'exposition précédente est grande, ce qui affecte la répétabilité des mesures.

Néanmoins, d'après la figure II.13_b, on constate que les mesures sont parfaitement discriminées pour chaque concentration testée puisque que l'on n'a aucune bande commune entre les différentes séries de mesure. Pour un incrément minimum de variation de l'ordre de 20 ppb, la répétabilité des mesures reste satisfaisante, même pour des variations non-monotones de concentration. Ce résultat confirme la résolution inférieure à 20 ppb dont on peut bénéficier avec ce système-capteur comme cela avait été précédemment établi pour des variations strictement croissantes de concentrations. D'autre part, la courbe de calibration montre des réponses non nulles au-delà de 3 ppb, valeur que l'on peut définir comme le seuil de détection de notre dispositif.

3.3. Hystérésis et résolution

Afin d'estimer plus finement la résolution de notre système-capteur, des mesures ont été réalisées pour des variations croissantes puis décroissantes de concentration avec un incrément de 10 ppb. La figure II.14_a représente les résultats obtenus chronologiquement pour chaque cycle de mesure et la figure II.14_b représente la courbe de calibration.

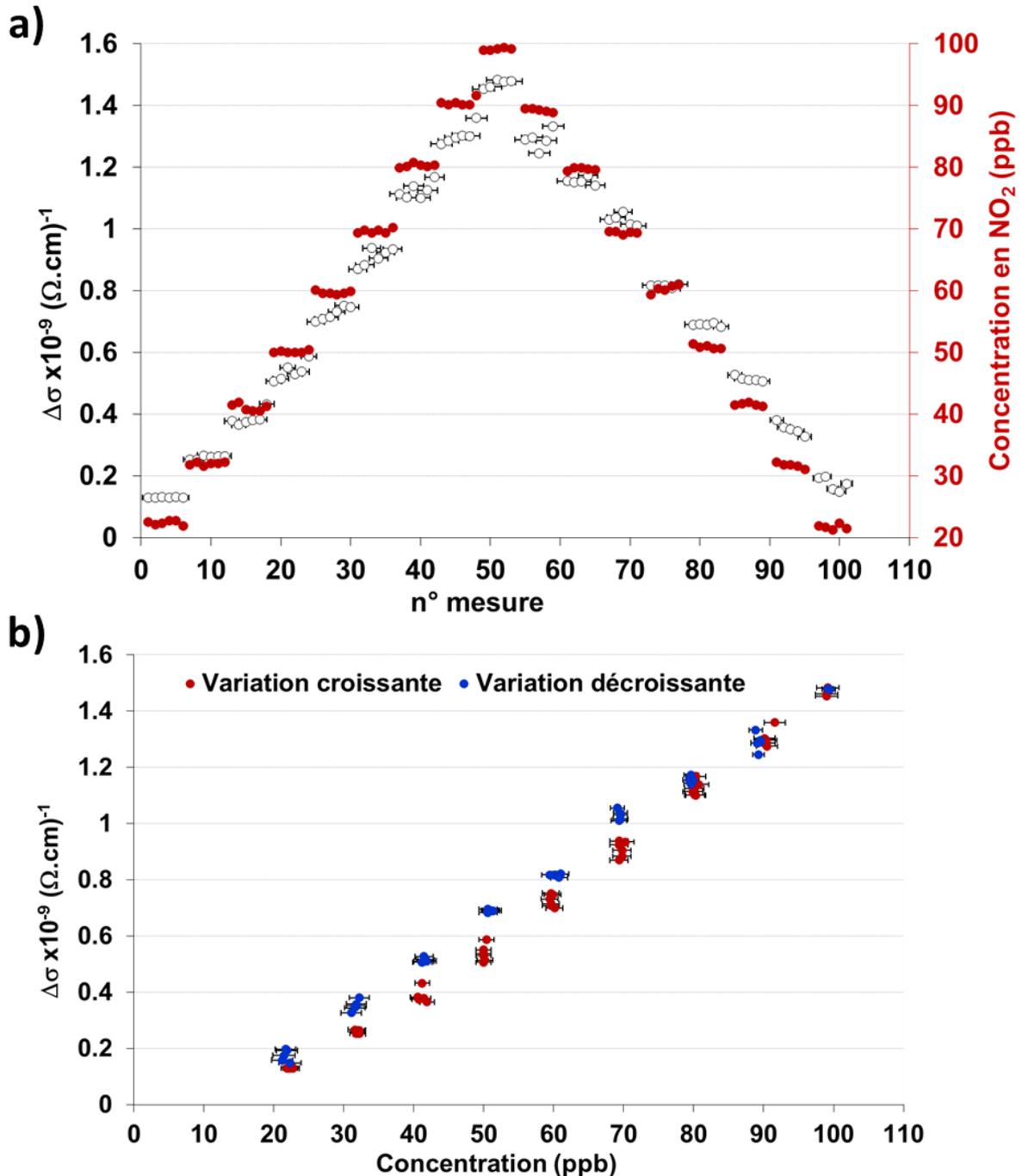


Figure II. 14: Réponses du système-capteur pour différentes concentrations de NO₂ comprises entre 0 et 100 ppb avec un pas de variation de 10 ppb. a) variations de conductivité de la couche sensible pour des variations croissantes puis décroissantes de la concentration; b) courbe de calibration.

Sur toute la gamme étudiée, les réponses obtenues lors de la variation croissante de concentration sont systématiquement inférieures à celles mesurées lors de la variation décroissante. On a alors une hystérésis qui confirme l'effet d'historique d'exposition que l'on a interprété auparavant. Si dans les gammes 0-30 ppb et 60-100 ppb, cette hystérésis n'engendre pas de bande commune entre les réponses obtenues pour des concentrations distinctes de 10 ppb, on observe un léger recouvrement des valeurs dans la gamme 40-60 ppb. Par exemple, les réponses obtenues vis-à-vis de 50 ppb de NO₂ lors de la variation croissante sont similaires avec celles obtenues vis-à-vis de 40 ppb lors de la variation décroissante. Ainsi, sur toute la gamme de concentration étudiée, on peut estimer que la résolution est légèrement inférieure à 20 ppb et on constate que l'incertitude sur la réponse est meilleure que les 30% admissibles pour les mesures indicatives. Un tel système-capteur est donc tout à fait envisageable pour des mesures indicatives de NO₂.

3.4. Mesures en conditions réelles

Outre les calibrations réalisées dans des conditions contrôlées en laboratoire, un projet collaboratif nous a permis de mener une campagne de mesure de NO₂ à l'intérieur d'un bus du réseau Clermontois dans une situation réaliste de roulement. Répondant à un marché public (n° M05-76) émis par le Syndicat Mixte des Transports Clermontois (SMTC) en octobre 2005, le projet ENVIROBUS a impliqué notre équipe de recherche, des équipes de l'ISIMA (Institut Supérieur d'Informatique, de Modélisation et de leurs Applications) et de l'IRSTEA (Institut national de Recherche en Sciences et Technologies pour l'Environnement et l'Agriculture) ainsi qu'un partenariat avec la T2C (Transport en Commun de l'agglomération Clermontoise). L'objectif de ce projet était de réaliser des mesures horodatées et géolocalisées de dioxyde d'azote à l'intérieur des bus de l'agglomération clermontoise pour déterminer l'exposition réelle des passagers à ce polluant durant leur trajet.

Pour justifier le bien-fondé de cette application, des mesures préliminaires de pollution ont été réalisées dans un habitacle de voiture grâce à des analyseurs de gaz commerciaux. Les polluants que nous avons ciblés sont le dioxyde d'azote NO₂ et son interférent principal l'ozone O₃. Pour cela, un véhicule équipé d'un analyseur de NO_x par chimiluminescence (Environnement SA modèle O341M) et d'un analyseur d'O₃ par photométrie UV (Environnement SA modèle AC32M) a stationné durant un mois au centre-ville de Clermont-Ferrand, à proximité d'une station urbaine de contrôle de la qualité de l'air du réseau AtMO AUVERGNE. Pour reproduire les ouvertures/fermetures des portes du bus,

un ventilateur assurait une admission chronique d'air extérieur dans l'habitable. La durée d'admission était de 10 minutes toutes les heures et les concentrations en polluants au sein de l'habitable étaient enregistrées toutes les 5 minutes. Les résultats obtenus sur 48 heures sont présentés sur la figure II.15. Les valeurs « habitacle ouvert » sont celles mesurées à l'issue de 10 minutes d'admission d'air et les valeurs « habitacle fermé » à l'issue de 50 minutes de confinement (sans flux).

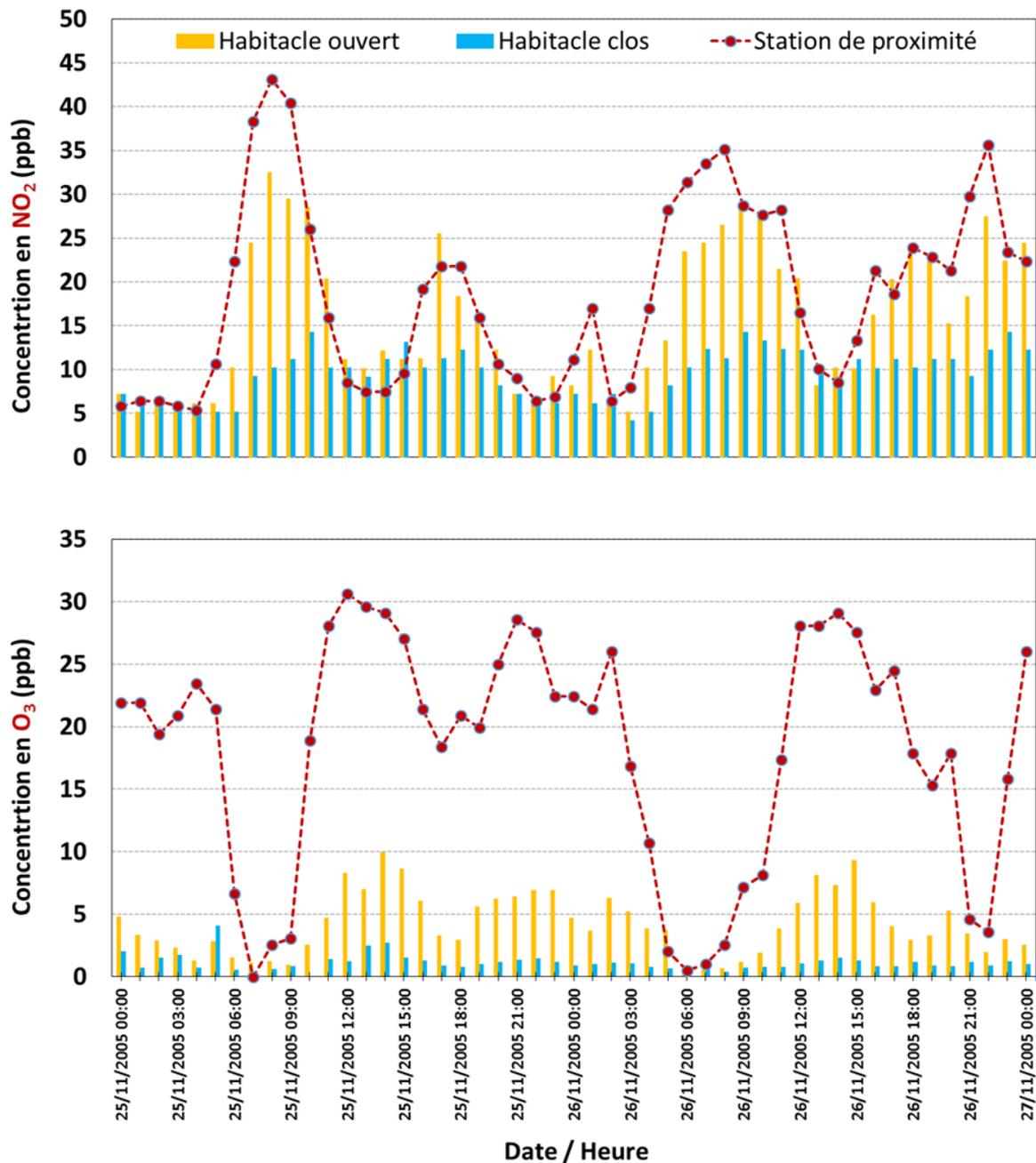


Figure II. 15: Evolution des concentrations en NO₂ et O₃ au sein de l'habitable d'un véhicule cycliquement mis en contact avec l'atmosphère urbaine extérieure et confrontées aux mesures de la station de contrôle de la qualité située à proximité.

Les mesures préliminaires montrent que les concentrations en NO₂ au sein de l'habitacle à la fin des périodes d'admission d'air suivent les évolutions enregistrées par la station de contrôle de la qualité de l'air. De plus, dans certaines situations, les niveaux dans l'habitacle atteignent les valeurs mesurables à l'extérieur. A l'issue de 50 minutes de confinement, on note que les concentrations ont diminué d'un facteur 2, mais ce polluant perdure longtemps dans le véhicule. En revanche, les mesures d'O₃ restent faibles au bout de 10 minutes d'admission par rapport à celles mesurées par la station de proximité et se réduisent à l'état de trace à l'issue des 50 minutes de confinement. La fragilité chimique des molécules d'ozone et leur dissociation aisée sur les surfaces expliquent les très faibles concentrations mesurables dans ce cas de figure. D'autre part, le bus évoluant au milieu du trafic, les niveaux d'O₃ sont négligeables compte tenu de la réaction entre O₃ et NO émis directement par les véhicules pour former du NO₂. Aussi, pour cette application, compte tenu que le microcapteur est partiellement sélectif au gaz oxydants et que l'environnement dans lequel se fait la mesure est dénué d'O₃, on peut supposer en toute vraisemblance que les réponses seront imputables uniquement au NO₂.

Avant sa mise en situation, un système-capteur a été calibré en laboratoire dans une gamme de concentration de 0 à 100 ppb par pas de 10 ppb comme le montre la figure II.16.

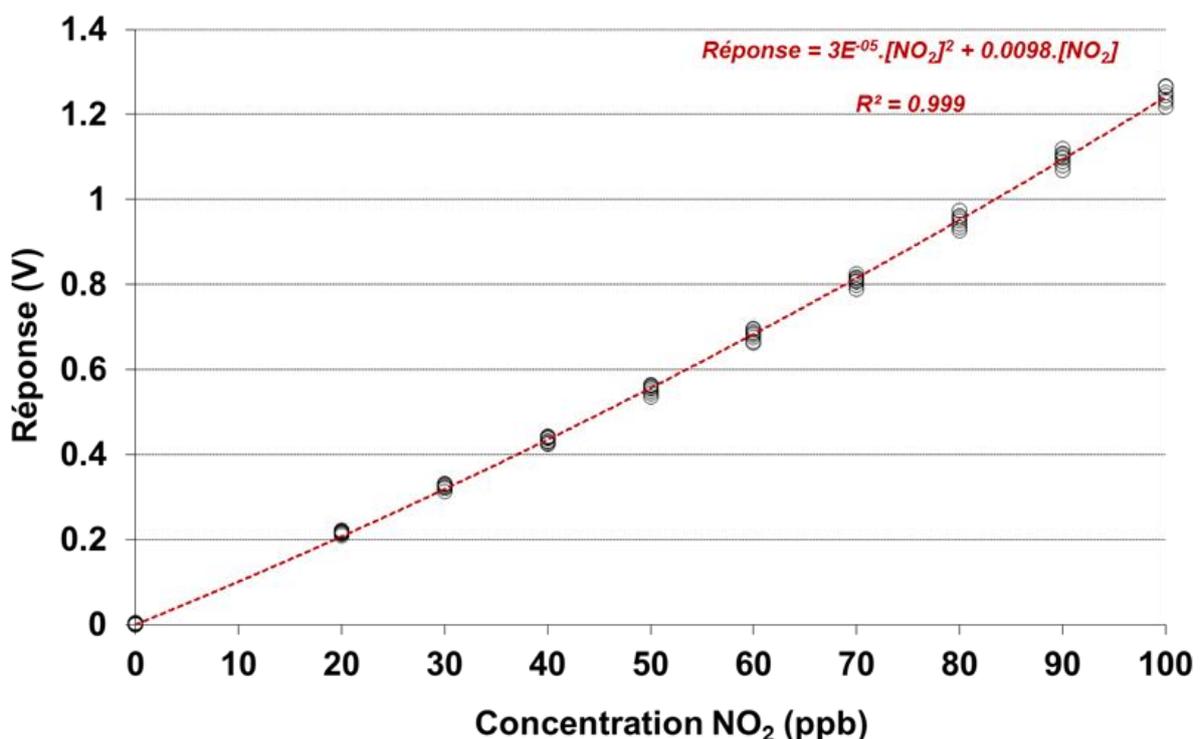


Figure II. 16: Courbe d'étalonnage en laboratoire du système-capteur pour différentes concentrations de NO₂ comprises entre 20 et 100 ppb avec un pas de variation de 10 ppb.

La loi de variation de la réponse du système-capteur en volt en fonction de la concentration en NO_2 a été établie comme une loi en puissance dont les coefficients sont donnés sur la figure II.16 et dont le coefficient de détermination est 0,9992. En établissant la loi de variation inverse, on détermine alors la concentration en NO_2 correspondante à la réponse délivrée par le système-capteur. La figure II.17 présente les résultats obtenus lors de cette campagne de tests en conditions réelles. La cartographie et l'horodatage des points de mesure représentés sur la figure II.17_a montre que les concentrations les plus importantes ont été relevées au centre-ville de Clermont-Ferrand, à proximité de voies de circulation à forte densité de trafic. Le NO_2 étant un polluant urbain dont la principale source d'émission directe est l'ensemble des moteurs à combustion, les résultats sont cohérents. D'autre part, dès que le bus s'éloigne des voies de circulation (point de mesure sur le campus entre 12h00 et 13h30), on constate que la réponse est plus faible en raison d'une concentration en NO_2 moins importante dans l'air, ce que confirme le tableau de la figure II.17_b. Les données reportées dans le tableau montrent très clairement que les concentrations déduites du système-capteur sont systématiquement supérieures à celles délivrées par les stations de surveillance les plus proches des lieux de mesure. Cela corrobore les conclusions de nombreuses études internationales qui démontrent que les stations fixes de contrôle de la qualité de l'air sous-estiment l'exposition individuelle des personnes aux polluants atmosphériques, en particulier les conducteurs ou passagers de véhicules en raison de l'éloignement (quelques mètres) de ces stations de mesures par rapport aux lieux d'émissions directes. De tels systèmes-capteurs autonomes et à forte mobilité sont donc pertinents pour ce type d'application pour lesquelles les méthodes de référence restent inadaptées.

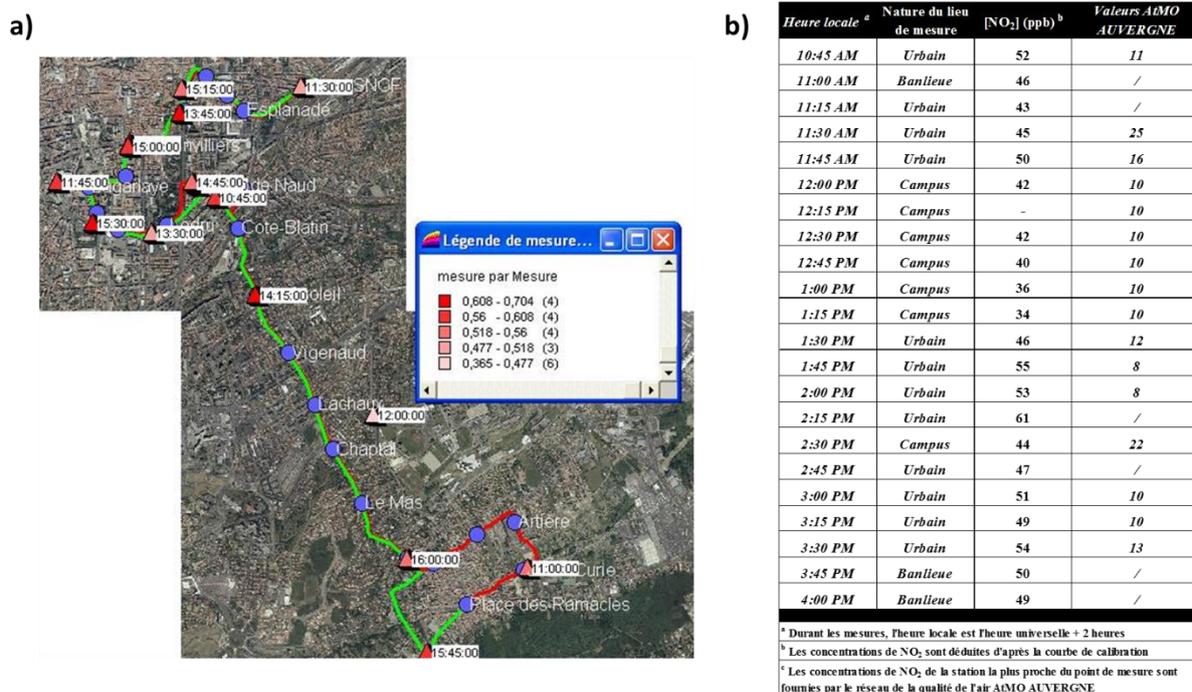


Figure II. 17 : Campagne de mesure de NO₂ réalisée au sein de l'habitacle d'un bus du réseau de transport Clermontois. a) distribution spatiale et horaire des mesures durant la campagne de test ; b) intercomparaison des mesures réalisées dans l'habitacle du bus et des données issues des stations de contrôle de la qualité de l'air les plus proches.

3.5. Sélectivité : le vrai challenge

Les résultats détaillés précédemment furent obtenus pour des atmosphères dénuées d'ozone, polluant dont les propriétés physico-chimiques sont proches de celles du dioxyde d'azote. Les microcapteurs résistifs à phtalocyanine sont très sensibles à la présence d'ozone dans leur environnement, ce qui est problématique pour parvenir à la mesure sélective de NO₂. La figure II.18 montre les variations de conductivité électronique d'une couche de phtalocyanine de cuivre de 300 nm d'épaisseur maintenue à 80°C et exposée durant 2 heures à 75 ppb de NO₂ (-) et d'O₃ (-). Avant et après exposition, la couche est maintenue à la même température sous air zéro. Les deux polluants étant des gaz oxydants, ils provoquent une élévation de la conductivité électronique du matériau totalement réversible sous air zéro. D'autre part, on remarque que les cinétiques d'adsorption et de recouvrement sont plus rapides dans le cas de l'ozone, ce qui induit une variation de conductivité de la phtalocyanine durant les premières minutes d'exposition bien plus grande. Compte tenu de la méthodologie de mesure mise en œuvre au sein de notre système-capteur, les réponses à l'ozone sont bien plus grandes que celles mesurables pour les mêmes concentrations de NO₂. Ces résultats ont été mis en évidence et exploités durant mes travaux de thèse [34]. Si le microcapteur permet un premier niveau de sélectivité, cette version de notre système-capteur ne permet pas de

satisfaire la mesure sélective de NO_2 dans des atmosphères où l’ozone est présent. Pour relever ce challenge, mes travaux se sont alors orientés vers le développement de filtres chimiques permettant une élimination sélective de l’ozone dans l’air échantillon.

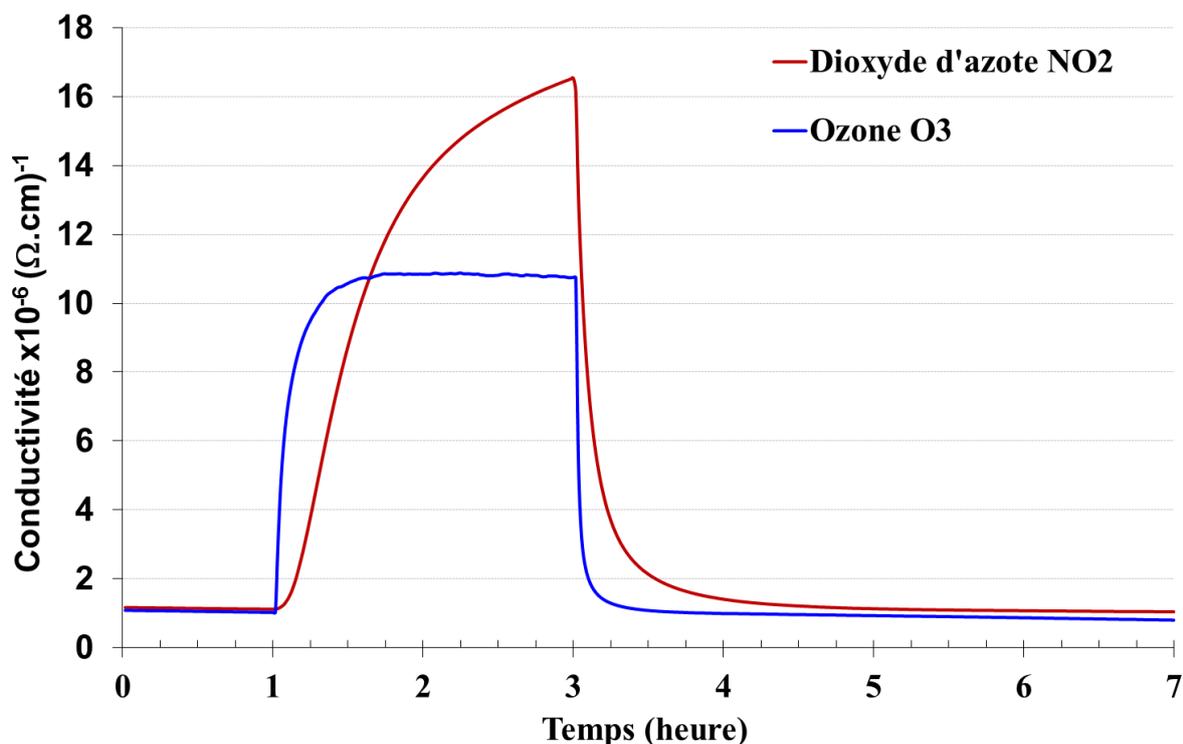


Figure II. 18: Evolution en fonction du temps de la conductivité électrique d’une couche mince de phthalocyanine de cuivre de 300 nm d’épaisseur, maintenue à 80°C et exposée à 75 ppb de dioxyde d’azote (--) et d’ozone (--) durant 2 heures. Avant et après exposition, le microcapteur a été maintenu sous air zéro durant 1 heure et 4 heures respectivement.

4. Filtres chimiques pour une sélectivité optimale

4.1. Filtration sélective par l’indigo

L’indigo, naturel ou synthétique, est un composé organique qui, outre son grand pouvoir colorant qui en fait un agent de teinture très employé dans l’industrie textile, présente une grande réactivité avec l’ozone [35]. En effet, la double liaison carbone-carbone localisée au centre de la molécule peut réagir aisément avec une molécule d’ozone jusqu’à la rupture de cette liaison et la formation de produits de décomposition. Cette réactivité particulière de l’indigo a été mise à profit pour la titration de l’ozone en milieux aqueux [36-38] ou en phase gazeuse [39-42]. L’utilisation de l’indigo pour assurer une filtration sélective de l’ozone en amont de notre microcapteur nous est apparue comme une solution judicieuse pour parvenir à une mesure sélective du dioxyde d’azote. Si le mécanisme réactionnel est bien établi, nous

devons nous assurer que l'élimination de l'ozone par l'indigo est totale, sélective (pas d'influence sur la concentration de NO₂) et durable, informations absentes dans la littérature mais primordiales pour notre application.

4.1.1. Mise en évidence des performances de filtration

En premier lieu, le pouvoir de filtration de l'indigo pulvérulent a été quantifié vis-à-vis de trois gaz : CO, NO₂ et O₃. Pour cela, une cellule contenant 1g d'indigo maintenu entre deux filtres microporeux en PTFE a été balayée par un flux constant de 0.75 l/h contenant diverses concentrations de CO, NO₂ et O₃. Le rendement de filtration est alors calculé comme étant la différence entre la concentration en aval de la cellule et la concentration en amont (concentration source), rapportée à la concentration amont. Ces concentrations en gaz ont été cycliquement mesurées par des analyseurs commerciaux précalibrés. Les rendements de filtration de l'indigo vis-à-vis de ces trois polluants dans une gamme de concentration de 20 à 200 ppb sont reportés sur la figure II.19.

Les résultats montrent sans ambiguïté que l'indigo n'a aucun pouvoir de filtration vis-à-vis du CO puisque les rendements sont toujours nuls. En revanche, les rendements de filtration calculés vis-à-vis d'O₃ sont systématiquement supérieurs à 98% sur toute la gamme de concentration étudiée. Si l'on tient compte des incertitudes de mesure, l'élimination de l'ozone est totale. D'autre part, les rendements de filtration vis-à-vis de NO₂ sont inférieurs à 10% sur la gamme, plus faibles si l'on prend en considération les erreurs de mesure. Aussi, les premiers critères de performances, à savoir filtration totale d'O₃ et sans effet sur NO₂, sont satisfaits.

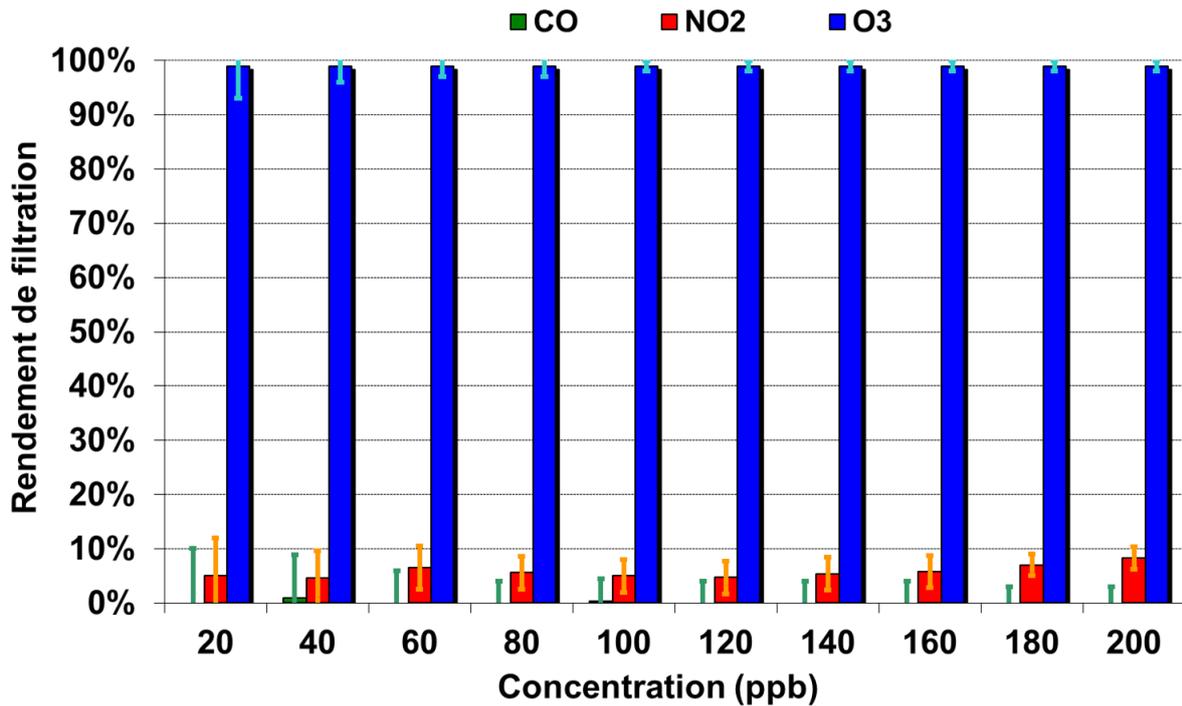


Figure II. 19: Rendements de filtration de l'indigo pulvérulent vis-à-vis de CO, NO₂ et O₃ dans la gamme de concentration 20-200 ppb.

Afin d'estimer si la filtration est durable, une nouvelle cellule contenant 1g d'indigo pulvérulent a été parcourue par un flux constant de 0,75 l/h d'air contenant 900 ppb d'ozone durant plusieurs heures. L'évolution du rendement de filtration en fonction de la concentration cumulée, exprimée en ppm.heure, est représentée sur la figure II.20. Egal à 100% au début de la phase d'exposition, le rendement de filtration décroît lentement pour atteindre sa demi-vie au bout de 23 ppm.heure d'exposition. Si l'on considère que le filtre devient perméable en deçà de 10% de perte de rendement, sa durabilité est alors estimée à 5,5 ppm.heure, soit 183 heures d'exposition pour une concentration moyenne de 30 ppb d'ozone dans l'air (valeur moyenne en France pour les sites périurbains sur la période 2000-2013). Sachant qu'avec notre méthodologie de mesure, le micro-capteur est exposé 2 minutes aux polluants toutes les 15 minutes, on peut estimer avoir des mesures sélectives et fiables de NO₂ pendant 57 jours dans ces conditions d'exposition.

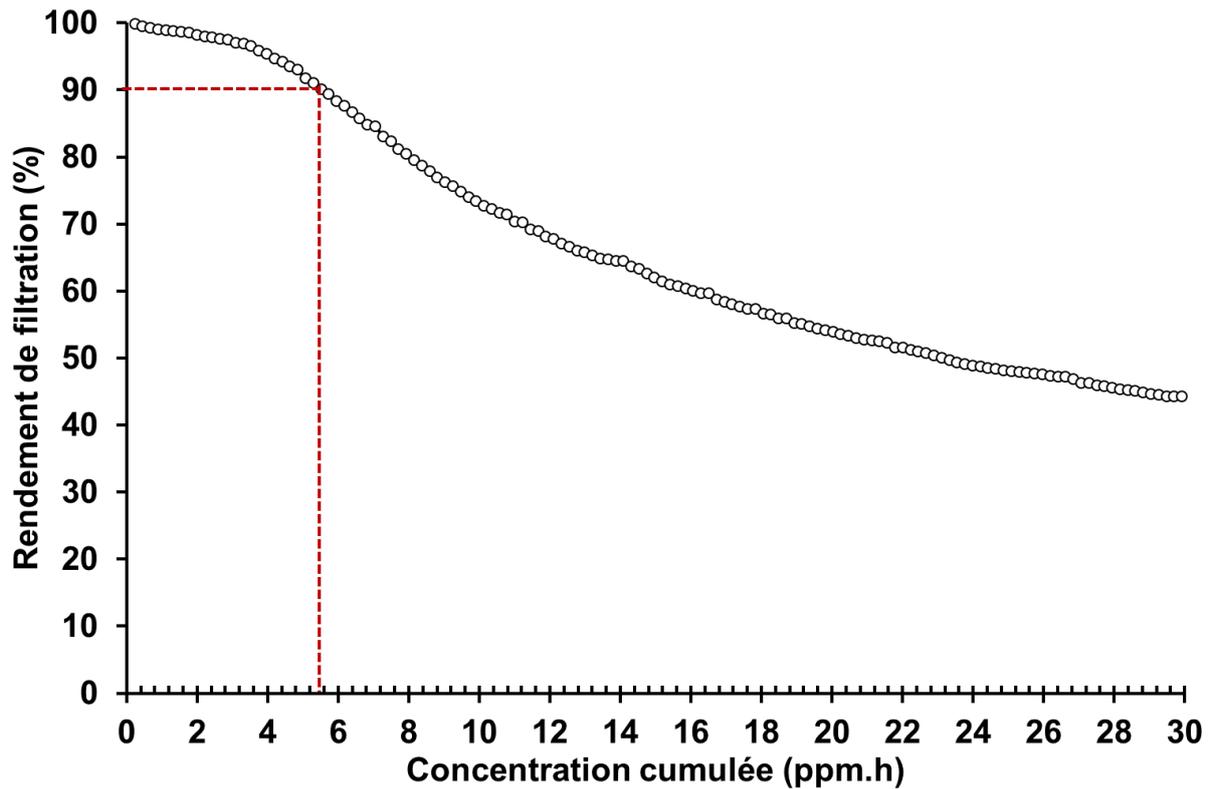


Figure II. 20: Rendement de filtration de l'indigo pulvérulent en fonction de la concentration cumulée d'O₃.

4.1.2. Intégration du filtre dans la ligne fluide du système-capteur

Afin de valider un tel filtre chimique associé au microcapteur, une cartouche contenant de l'indigo pulvérulent est intégrée au système-capteur précédemment décrit. Elle est placée dans la ligne fluide en amont du microcapteur et les conditions opératoires (températures, cycles de fonctionnement, période) restent similaires. Le microsystème a été implanté dans l'une des stations de mesure de la qualité de l'air du réseau AtMO AUVERGNE durant plusieurs jours. La figure II.21 représente donc la réponse du système-capteur comparée aux évolutions des concentrations de NO₂ et d'O₃ enregistrées par les analyseurs de la station de mesure. Bien que les concentrations d'ozone soient très souvent supérieures, le signal issu du système-capteur est fortement corrélé avec les variations de la concentration de NO₂ et n'est pas perturbé par la présence d'O₃. Tous les pics de concentrations sont détectés avec une cinétique satisfaisante. Les performances de l'indigo comme élément de filtration de l'O₃ est manifeste et la mesure sélective du NO₂ par le système-capteur est validée en conditions réelles d'utilisation.

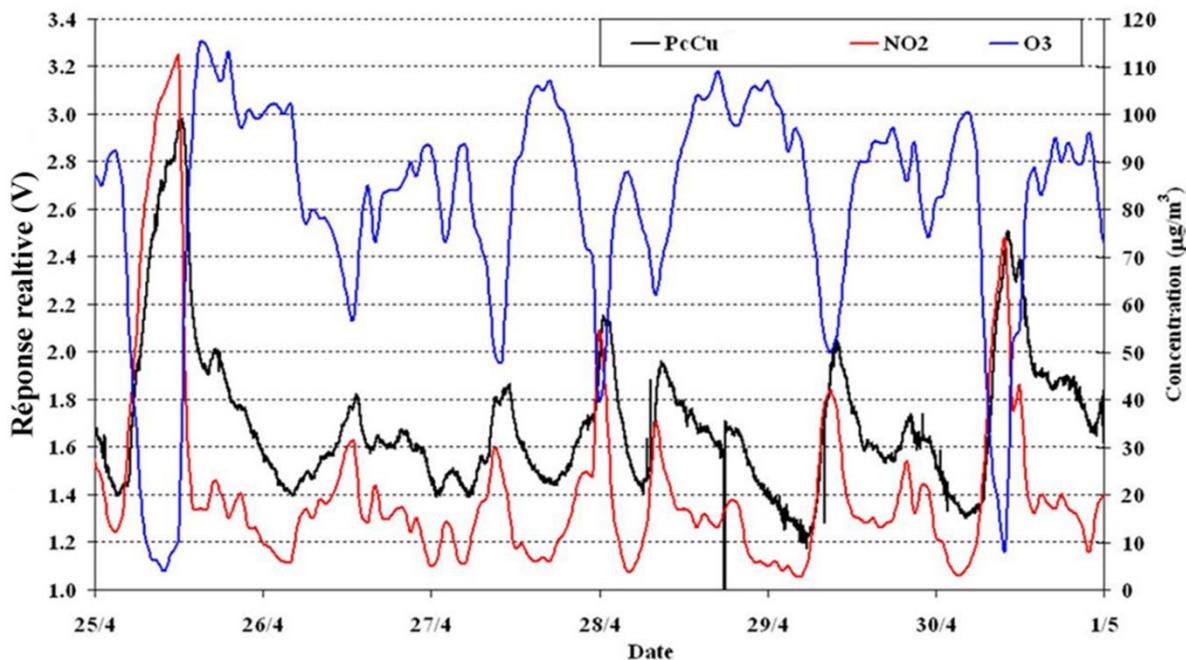


Figure II. 21: Réponse du système-capteur incluant une cartouche d'indigo en amont du microcapteur à phtalocyanine de cuivre sur l'un des sites de mesure du réseau AtMO AUVERGNE. Le signal délivré par le microcapteur est comparé aux mesures de NO_2 et d' O_3 réalisées par les analyseurs implantés dans la station de mesure.

4.1.3. Filtre intégré au microcapteur

Si l'utilisation d'un filtre à ozone sous forme de cartouche implémentée dans le circuit fluide permet une grande interchangeabilité, nous avons également étudié la possibilité d'intégrer ce filtre au microcapteur sous forme de couche mince. Au-delà de s'affranchir de la manipulation de matériaux pulvérulents, la mise en couche mince permet également d'accéder à d'autres techniques de caractérisation pour identifier les mécanismes réactionnels. Compte tenu de la plateforme technologique au sein de notre laboratoire et afin de réaliser des couches parfaitement définies en épaisseur, nous avons envisagé l'évaporation thermique comme technique de dépôt originale puisqu'aucune publication ne fait état de ce procédé pour la réalisation de couches minces d'indigo.

Une expérience préliminaire nous a permis de déterminer la température de sublimation de notre indigo commercial dans l'air, à savoir 280°C , température compatible avec notre bâti d'évaporation. Plusieurs dépôts ont alors été réalisés sur différents supports (alumine, cuivre, verre, silicium transparent) pour différentes épaisseurs comprises entre 10 nm et 100 nm. Afin de vérifier la composition du matériau en couche mince à l'issue de l'évaporation, des analyses par FT-IR ont été menées sur des dépôts de 50 et 100 nm obtenus par évaporation thermique sur des substrats de silicium transparent. Les spectres relatifs aux

couches comparés au spectre de l'indigo pulvérulent sont disponibles sur la figure II.22. Les trois spectres sont en tous points similaires : pas de décalage des bandes d'adsorption IR, pas de bande supplémentaire, rapport d'intensité respectés. D'autre part, la grande similitude de nos spectres avec celui fourni par the National Institute of Standards and Technology (NIST) confirme que les couches minces sont bien constituées d'indigo.

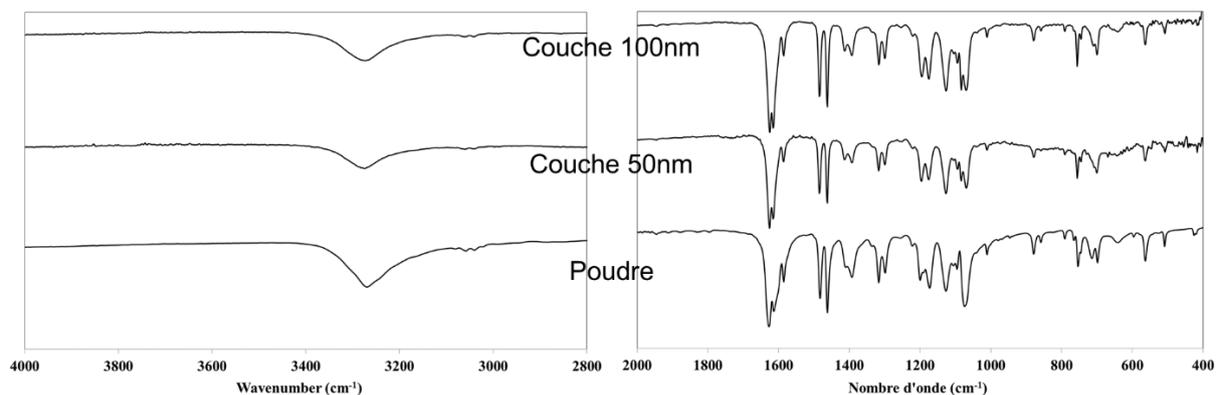


Figure II. 22: Spectres FT-IR de l'indigo pulvérulent et sous forme de couches minces de 50 et 100 nm.

L'élément filtrant étant destiné à être intégré sur la couche sensible, il convient de s'assurer que celui-ci ne perturbe pas les caractéristiques électriques du microcapteur. Plus particulièrement, la conductivité électronique des couches de phtalocyanine étant très faible, le risque de court-circuiter la couche sensible n'est pas négligeable. Des caractérisations courant-tension sur des couches de chacun des matériaux et sur la structure bicouche ont donc été effectuées. La figure II.23 représente les variations de courant en fonction de la tension de polarisation de couches d'indigo, de phtalocyanine de cuivre et de la structure bicouche, maintenues à température ambiante. La couche d'indigo apparaît comme beaucoup plus isolante que la phtalocyanine de cuivre puisque le courant est nul, quelle que soit la tension appliquée. D'autre part, les points de mesure sont peu dissemblables entre les structures avec et sans indigo superficiel. La couche additionnelle d'indigo ne perturbe donc pas le comportement électrique du microcapteur, ce qui valide la possibilité d'intégrer le filtre à la structure sensible.

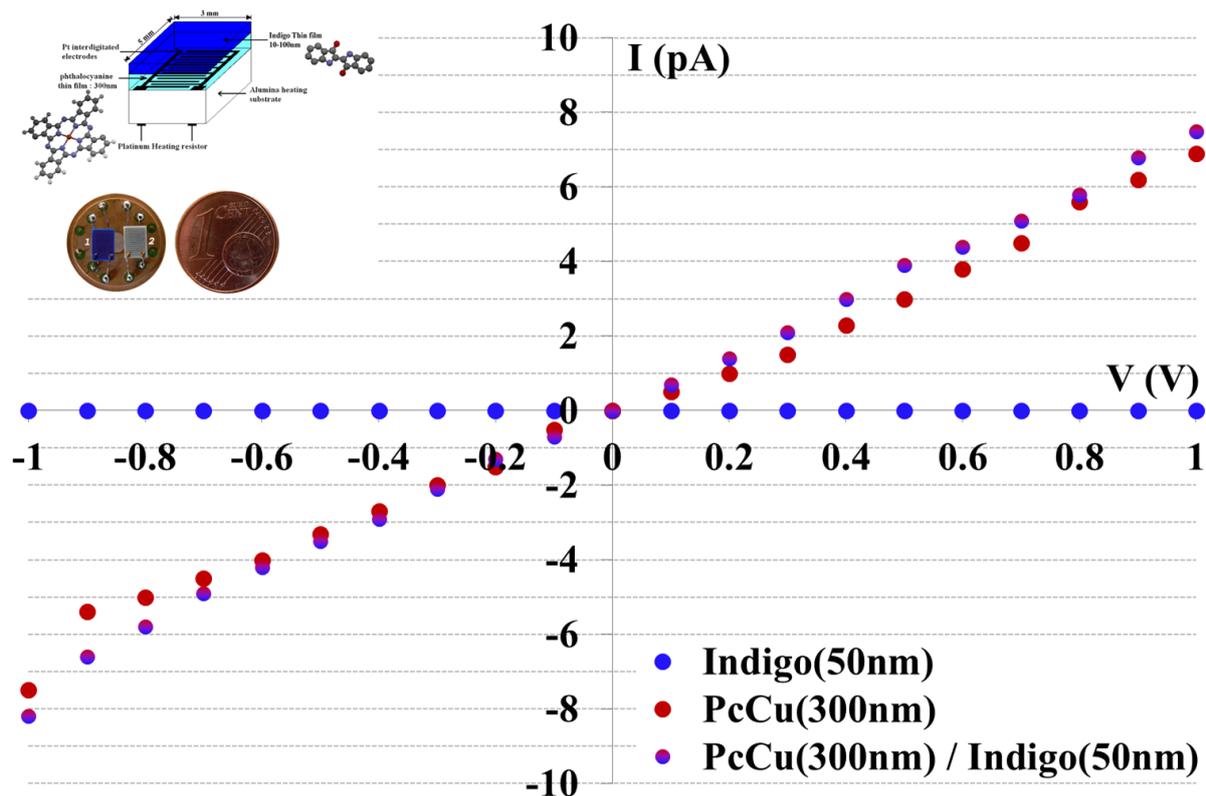


Figure II. 23: Caractéristiques courant-tension à température ambiante et sous vide secondaire d'une couche d'indigo de 50 nm, d'une couche de phtalocyanine de cuivre de 300 nm et d'une structure bicouche indigo/PcCu.

Les performances métrologiques de microcapteurs à couche sensible de phtalocyanine rendus sélectifs au NO_2 grâce à l'intégration d'une couche filtrante d'indigo ont été évaluées selon différentes conditions d'exposition et à différentes températures. Les réponses de tels microcapteurs constitués de 300 nm de phtalocyanine de cuivre et d'une couche superficielle d'indigo de 50 nm sont illustrées par la figure II.24. La figure II.24_a représente l'évolution temporelle de la conductivité électrique de la structure maintenue à 80° et exposée à diverses concentrations de NO_2 et d' O_3 pendant 2 heures suivies de périodes de recouvrement sous air zéro de même durée. On note une variation significative de la conductivité électrique de la couche sensible durant les phases d'exposition à NO_2 alors que les variations de conductivité engendrées par les mêmes concentrations d'ozone sont négligeables. La couche d'indigo superficielle joue efficacement son rôle de filtre vis-à-vis de l'ozone et bien qu'elle soit nanométrique, elle crée une barrière de diffusion qui ralentit les cinétiques de réponse et de recouvrement vis-à-vis du NO_2 par rapport à celles observables sur les structures dénuées de couche filtrante. D'autre part, elle laisse diffuser un grand nombre de molécules de NO_2 jusqu'à l'élément sensible, ce qui induit les grandes variations de signal observables. Le microcapteur présente donc une grande sélectivité au dioxyde

d'azote. Le degré de sélectivité peut toutefois être modulé par la température comme le montre les résultats décrits sur la figure II.24_b. Sur toute la gamme de concentration étudiée, les réponses au NO₂ sont maximales avec un microcapteur chauffé à 100°C. A cette même température, les réponses à l'ozone sont les plus faibles, d'où un degré de sélectivité optimal. Pour preuve, à 100°C et pour des durées d'exposition égales à 2 heures, la variation de conductivité engendrée par 20 ppb de NO₂ est 8,5 fois plus grande que celle due à 20 ppb d'O₃ et 4,7 fois plus grande que celle due à 100 ppb d'O₃. Avec une telle structure, 100°C apparait comme la température de fonctionnement optimale procurant une sensibilité et une sélectivité maximales au NO₂, une grande efficacité de filtration de l'O₃ par l'indigo et un vieillissement non-prématuré du microcapteur.

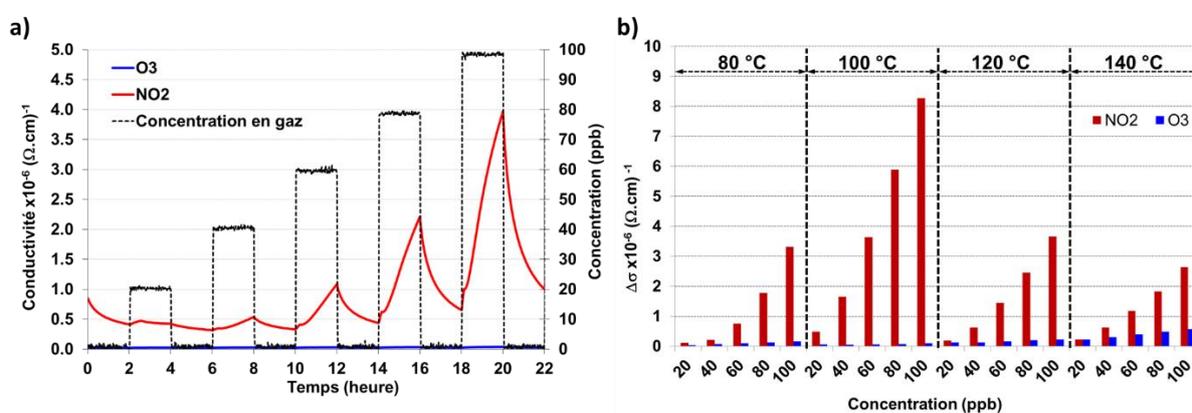


Figure II. 24: Réponses du microcapteur à filtre d'indigo intégré vis-à-vis de NO₂ et d'O₃; a) évolution temporelle de la conductivité électrique de la couche sensible maintenue à 80°C et exposée à différents taux de polluants ; b) Variations de conductivité mesurables durant les phases d'exposition pour différentes concentrations et à différentes températures.

4.1.4. Mécanisme réactionnel

La mise en forme de l'indigo en couche mince et les techniques de caractérisation envisageables ante et post expositions aux gaz ont permis de confirmer les mécanismes réactionnels mis en jeu entre l'indigo et les polluants ciblés. La réaction de l'ozone sur la molécule d'indigo conduit à la formation de deux composés en milieu anhydre : l'isatine et l'anhydride isatoïque. En présence de vapeur d'eau, la réaction aboutit à la formation de deux molécules d'isatine suite à la rupture de la double liaison carbone-carbone centrale de l'indigo [43-45]. L'ozone est ainsi consommé dans ce mécanisme irréversible de chimisorption. La réaction est illustrée par la figure II.25.

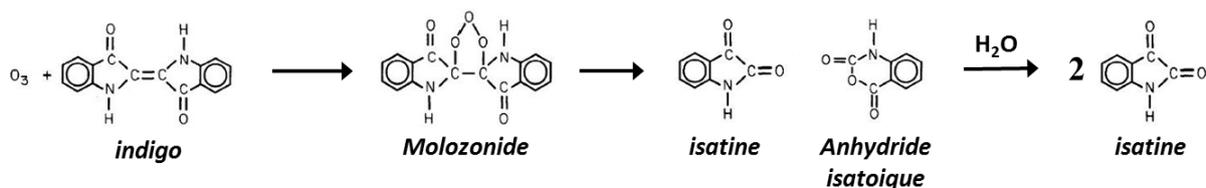


Figure II. 25: Mécanisme réactionnel d'ozonolyse.

L'effet de l'ozone sur les couches nanométriques d'indigo a été mis en évidence par microscopie à force atomique. La figure II.26 reporte les clichés AFM 2D et 3D réalisés sur des couches de 50 nm d'indigo déposées par évaporation thermique sur substrat de cuivre avant (a) et après (b) exposition à 800 ppb d'O₃ durant 60 heures. Sont également donnés les profils d'épaisseur sur toute la largeur de la zone sondée. Les images AFM de la couche non-exposée à O₃ montrent des grains de taille semblable sur toute la surface sondée, ce qui conforte l'homogénéité de la couche obtenue par cette technique de dépôt. En revanche, le traitement à l'ozone provoque une réduction de la taille des cristallites perceptible sur les images AFM et confirmée sur les profils de rugosité. Bien que les rugosités pic-creux restent égales à une dizaine de nanomètres et les rugosités RMS constantes autour de 3 nm, les agrégats présentent des largeurs de 250 nm pour la couche vierge (a) et décroissent à 50 nm après ozonation (b). Ce phénomène s'apparente à une érosion chimique de la couche d'indigo par l'ozone qui se justifie par la rupture de la double liaison carbone-carbone.

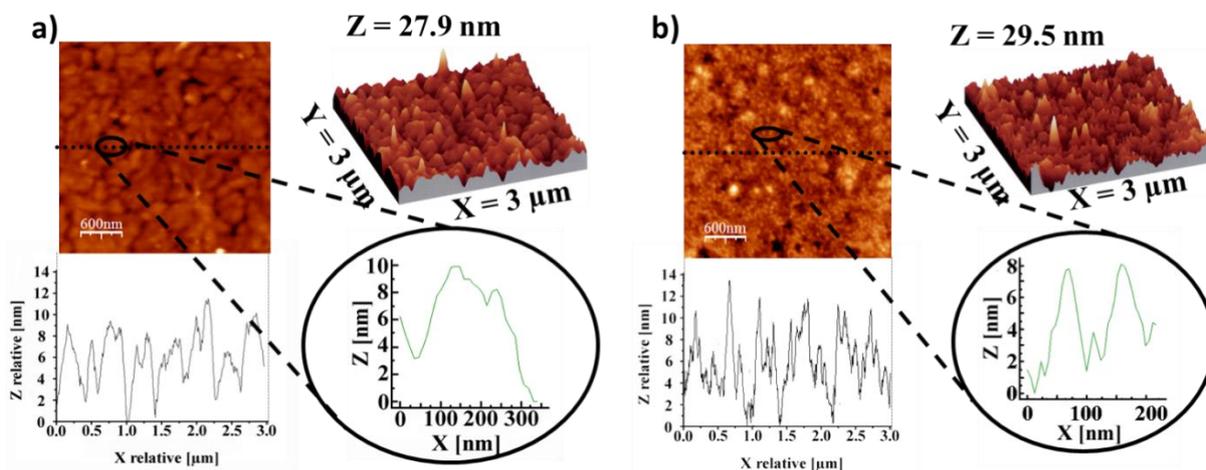


Figure II. 26: Images AFM de couches d'indigo de 50 nm sur substrat de cuivre et déposées par évaporation thermique ;
 a) couche vierge ; b) couche maintenue à température ambiante et exposée à 800 ppb d'O₃ durant 60 heures.

La modification de la composition chimique de la couche filtrante suite à sa longue exposition sous ozone a été confirmée par des analyses XPS. La figure II.27 montre les déconvolutions des spectres XPS C1s du carbone d'une couche de 50 nm d'indigo non-exposée aux polluants (a) et de la même couche après exposition à 800 ppb d'O₃ durant 60 heures. Après ozonation, les contributions des liaisons C=O et O=C-N sont plus importantes comme en témoigne l'augmentation d'amplitude des pics localisés à (287.5±0.2) eV et (289.0±0.2) eV respectivement. D'autre part, à partir des paramètres de l'analyseur, il a été possible de calculer les compositions atomiques à la surface des deux échantillons. Les valeurs expérimentales sont en accord avec les valeurs théoriques relatives à l'indigo pour l'échantillon de la figure II.27_a et avec l'isatine pour l'échantillon de la figure II.27_b. Grâce à un bombardement léger de la surface et une analyse XPS consécutive, les résultats furent similaires à ceux obtenus sur l'échantillon non-exposé à O₃. La réaction irréversible d'ozonolyse reste donc localisée à la surface de la couche filtrante. L'isatine formée crée un film passif qui empêche la partie volumique de la couche d'indigo d'être impliquée dans la réaction. La formation d'isatine a également été confirmée par des analyses complémentaires par FT-IR.

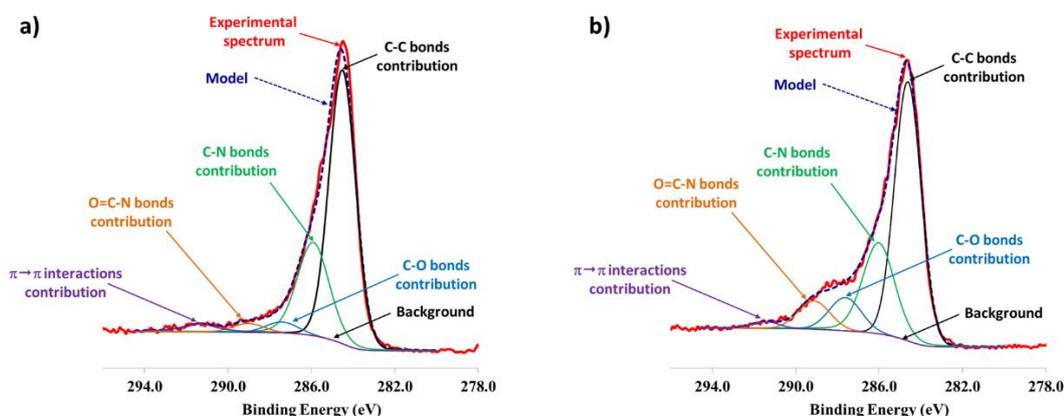


Figure II. 27: Spectres XPS du niveau de cœur C1s de couches d'indigo de 50 nm déposées par évaporation thermique sur substrat de cuivre ;
a) couche vierge ; b) couche maintenue à température ambiante et exposée à 800 ppb d'O₃ durant 60 heures.

4.2. Pouvoir filtrant des nanocarbones

Nous venons de mettre en évidence que l'ozone peut être sélectivement éliminé par des matériaux comportant des doubles liaisons carbone-carbone selon un processus réactionnel d'ozonolyse. Nous avons également établi lors des études sur les potentialités de l'indigo comme filtre à ozone que les produits de réactions pouvaient créer une barrière de diffusion, ce qui restreint la réaction à la partie surfacique du matériau et limite la durabilité du filtre. Aussi, en raison de leur squelette constitué d'atome de carbone hybridés sp^2 et de leur grande surface spécifique, nous nous sommes également focalisés sur les potentialités des matériaux nanocarbonés en tant que filtre à ozone. Tout comme pour l'indigo, le point d'incertitude que nous devons lever était la sélectivité.

4.2.1. Sélection et caractéristiques des matériaux carbonés

Pour cette étude, 5 familles de matériaux nanocarbonés, commercialement disponibles ont été sélectionnées : des charbons actifs, des nanotubes de carbone mono- et multi-parois, des nanofibres et un mélange nanodisques/nanocônes dominé par une forte proportion de nanodisques (70%). Ce panel comprend une large variété de formes allotropiques, avec des taux de défauts très dissemblables (rapports I_D/I_G compris entre 0.16 et 1.79) et couvre une large gamme de surfaces spécifiques (de 19 à 1979 $m^2.g^{-1}$). Le tableau II.2 recense ces différents nanomatériaux et donne leurs principales caractéristiques ainsi que les clichés de microscopie électronique à balayage. Sauf précision, les résultats donnés dans la suite de cette partie sont ceux obtenus pour les matériaux tels que commercialisés, c'est-à-dire sans avoir subi de traitement physique, thermique ou chimique.

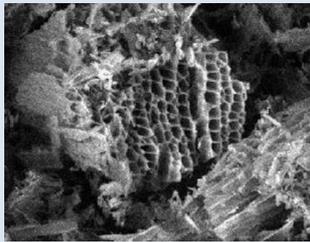
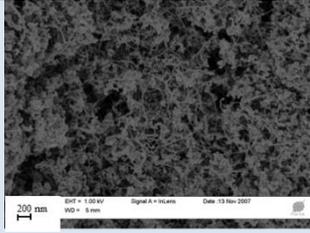
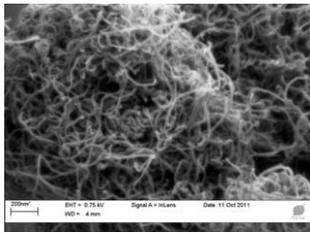
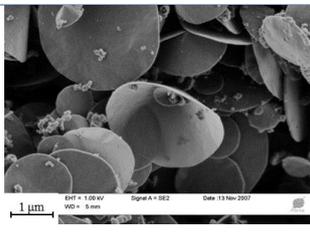
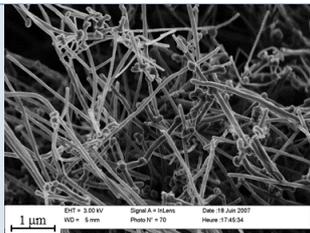
Matériau	Désignation	Fournisseur	Images MEB	SSA (m ² /g)	I _D /I _G
Charbons actifs	AC _{MAX}	Maxsorb technologies		1979	/
	AC _{Opti}	Opti		1493	/
Nanotubes mono-paroi	SWCNTs	Helix Materials Solutions		334	0.16
Nanotubes multi-parois	MWCNTs Arkema	Arkema		215	1.15
	MWCNTs Cnano	Cnano Technolgy Limited		182	1.23
Nanodisques	CNDs	N-Tec Norway		30	1.73
Nanofibres	CNFs	Mer Corporation		19	0.16

Tableau II.2 : Données commerciales et propriétés des nanocarbones étudiés comme filtre chimique pour l’ozone.

4.2.2. Performances de filtration

Les performances de filtration des différents nanocarbones sous forme pulvérulente ont été déterminées vis-à-vis du dioxyde d’azote et de l’ozone selon le même protocole expérimental que celui mis en œuvre pour l’indigo. Les rendements ont été calculés pour des

expositions à des concentrations de 20 à 200 ppb. Les rendements moyens, obtenus sur toute la gamme de concentration, de chaque nanocarbone en fonction de leur surface spécifique sont reportés sur la figure II.28. Trois catégories de matériaux se distinguent :

- les charbons actifs, dont la surface spécifique est supérieure à $1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ assurent une élimination complète de l'ozone mais ne présentent aucune sélectivité puisque les rendements vis-à-vis de NO_2 sont supérieurs à 90% : ils sont assimilables à des filtres intégraux ;
- les nanotubes mono- et multi-parois dont les surfaces spécifiques sont comprises entre 200 et $300 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ se comportent comme de très bons matériaux filtrants vis-à-vis de l'ozone mais présentent des rendements vis-à-vis du NO_2 de l'ordre de 30% : ils sont classés parmi les filtres partiels ;
- les nanotubes multi-parois, les nanodisques et les nanofibres dont leurs surfaces spécifiques sont comprises entre 20 et $200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ montrent une grande sélectivité de filtration vis-à-vis de l'ozone, tout en interagissant très peu avec le dioxyde d'azote pour lequel les rendements restent inférieurs à 5% : ces matériaux peuvent être qualifiés de filtre sélectif à O_3 .

Ces résultats illustrent l'influence de la surface spécifique sur les capacités de filtration : une surface spécifique trop importante ($> 2000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) engendre un piégeage total des polluants ciblés alors qu'une surface spécifique trop faible ($< 20 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) se traduit par une filtration sélective mais incomplète d' O_3 (baisse de rendement à 90%).

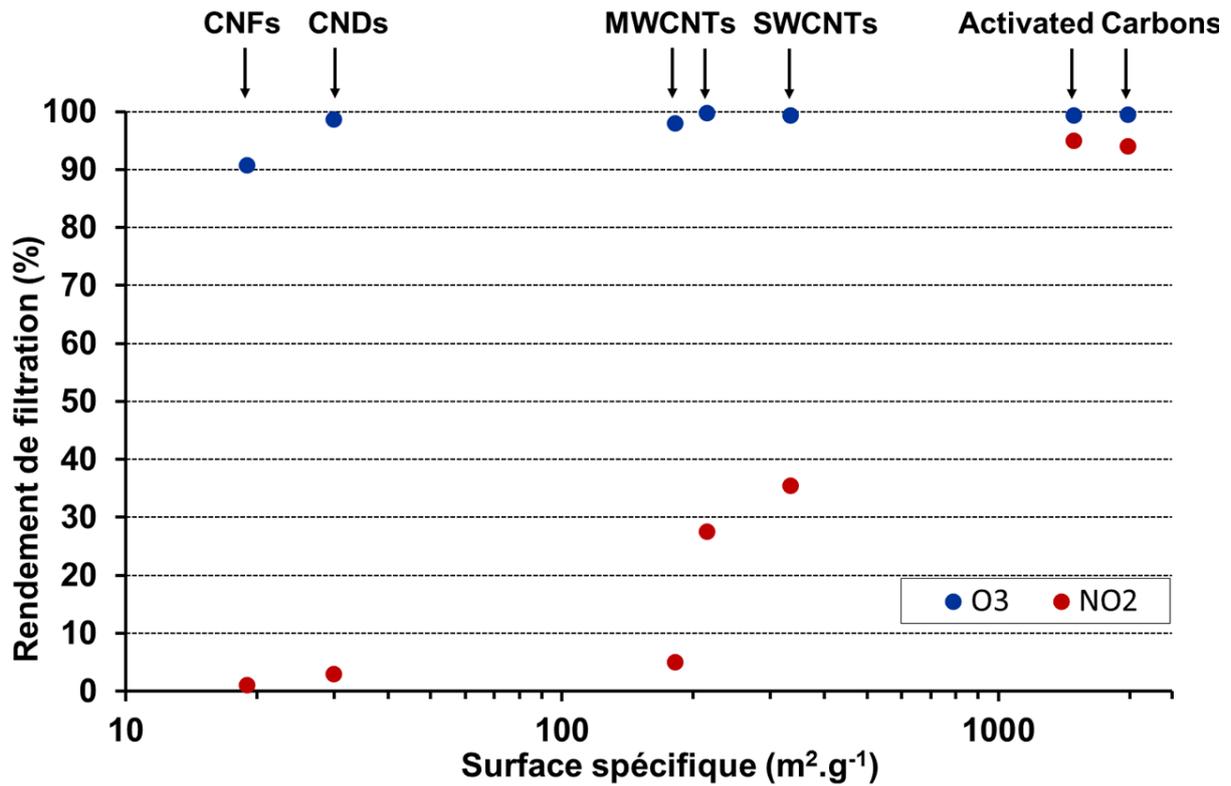


Figure II. 28: Rendements de filtration des matériaux nanocarbone vis-à-vis du dioxyde d'azote et de l'ozone.

Si le rendement de filtration est le premier critère de performance pour les filtres, la durabilité est également une caractéristique de prime importance puisqu'elle conditionne la durée de vie du système-captateur. Afin d'évaluer la durabilité des nanocarbone présentant les plus grandes sélectivités de filtration, ceux-ci ont été exposés à température ambiante à 900 ppb d'ozone durant plusieurs heures avec calcul du rendement toutes les 40 minutes. Ainsi, la figure II.29 représente l'évolution du rendement, dans les conditions opératoires définies ci-dessus, en fonction de la concentration cumulée d'ozone en ppm.heure, des nanofibres, nanodisques et nanotubes multi-parois de carbone ainsi que celle relative à l'indigo pulvérulent. Outre une filtration incomplète dès le début, une chute rapide du rendement en dessous de 50% pour atteindre 5% au bout de 10 ppm.heure est observable pour les nanofibres, ce qui est préjudiciable à l'application envisagée. Les nanotubes montrent une durabilité meilleure mais reste très vite limitée. En revanche, les nanodisques de carbone qui permettent une élimination complète d'O₃ tout en restant peu réactifs avec NO₂ possèdent une durabilité plus grande que celle de l'indigo. En effet, en conservant comme critère d'efficacité une élimination de l'ozone supérieure à 90%, sa durabilité est estimée à 7,2 ppm.heure, soit 240 heures d'exposition pour une concentration moyenne de 30 ppb d'ozone dans l'air.

Rappelons que dans les mêmes conditions, celle de l'indigo est évaluée à 5.5 ppm.heure (183 heures à 30 ppb), soit un gain de 30% sur la durée de vie du filtre.

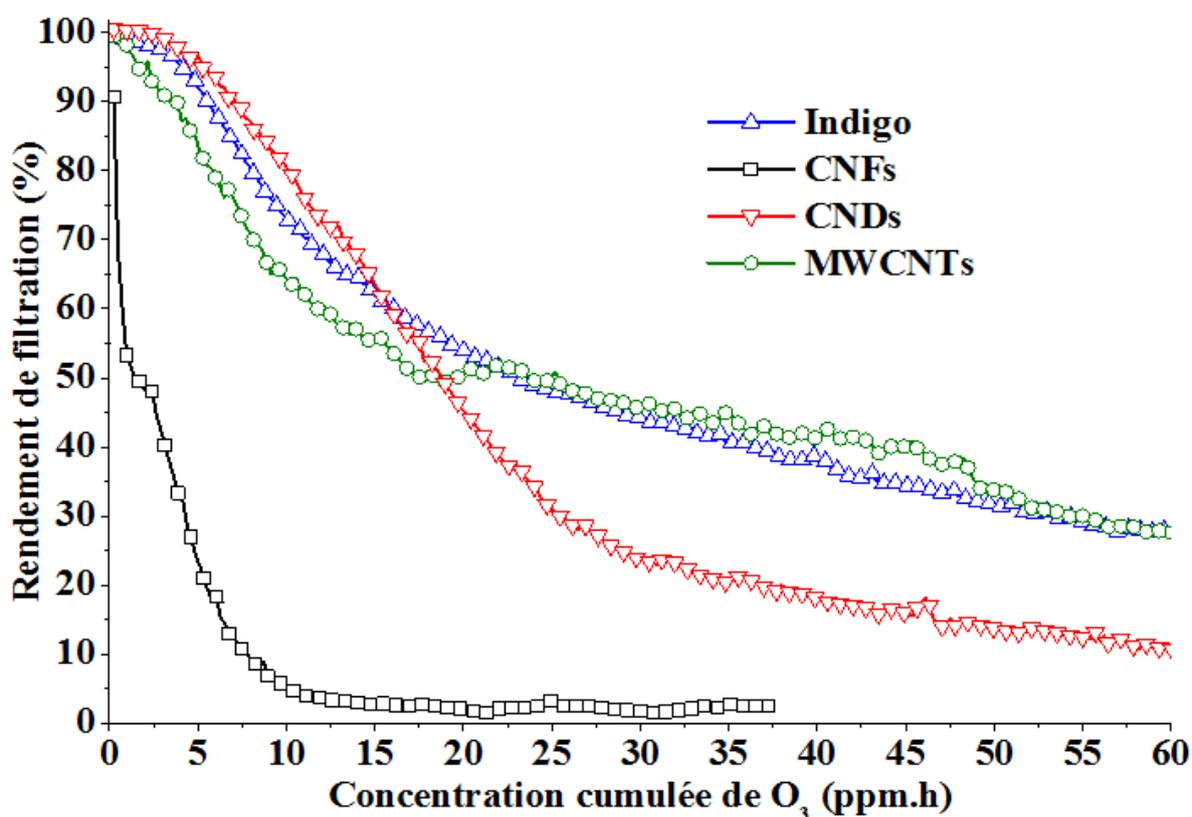


Figure II. 29: Durabilité de filtration des nanocarbones les plus sélectifs vis-à-vis de l'ozone. Les données sont comparées à celle de l'indigo.

4.2.3. Mécanismes réactionnels

Afin de mettre en évidence les mécanismes réactionnels gaz / matériaux, des nanocarbones dont nous avons modifié la chimie de surface ont été caractérisés et leurs rendements de filtration ont été comparés au matériau initial. Ainsi, deux traitements ont été effectués : une fluoration de surface et une graphitisation à 2700°C. Ces études ont été menées en collaboration avec l'équipe Matériaux Inorganiques de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, spécialiste en fluoration par voies solide et gazeuse.

Les propriétés structurales et les performances de filtration des nanocarbones déterminées avant et après traitements sont résumées dans le tableau II.3. Premièrement, les surfaces spécifiques des trois matériaux sont les mêmes. Ni la fluoration, ni la graphitisation ne semble affecter cette caractéristique : ce facteur ne sera donc pas à prendre en compte dans l'interprétation des résultats obtenus. En revanche, le rapport des intensités des bandes D et G

calculés d'après les spectres Raman, décroît fortement. Ce résultat atteste d'un ordre cristallin plus prononcé à l'issue des traitements thermiques et chimiques qui s'explique par une diminution du taux de défauts de la matrice carbonée. Du point de vue des performances de filtration, les rendements vis-à-vis du NO₂ décroissent et restent très faibles, voire nuls. En revanche, la fluoration provoque une annihilation des propriétés de filtration vis-à-vis de l'O₃ puisque le rendement décroît de 98,7% à 3,1%. La fluoration ayant pour effet de saturer les liaisons pendantes en créant des liaisons C-F [46] et de substituer les groupes oxygénés de surface par des groupes fluorés [47], il est raisonnable de penser que ces deux éléments jouent un rôle fondamental dans le mécanisme réactionnel avec l'ozone. Une baisse de rendement vis-à-vis de l'ozone a également été observée après traitement thermique des nanodisques à 2700°C. La graphitisation a pour effet de réduire les défauts matriciels du squelette nanocarboné, mais également de diminuer le nombre de liaisons C-O et C=O comme nous avons pu le mettre en évidence par des caractérisations NEXAFS.

Matériau	Nanodisques	Nanodisques fluorés	Nanodisques graphitisés
Désignation	CNDs	CNDs-F _{0,04}	CNDs-G _{2700°C}
SSA (m ² .g ⁻¹)	30	26	29
I _D /I _G	1.73	0.18	0.12
ηNO ₂ (%)	3,0	0	2,9
ηO ₃ (%)	98,7	3,1	12,8

Tableau II.3 : Influence des traitements de fluoration et de graphitisation sur les rendements de filtration des nanodisques de carbone vis-à-vis du NO₂ et d'O₃.

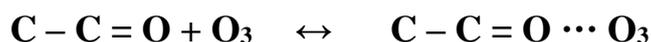
Ainsi, trois facteurs déterminants sont mis en évidence pour une filtration efficace et sélective de l'ozone par les matériaux nanocarbonés :

- la surface spécifique qui doit être modérée,
- la densité de liaisons pendantes qui constituent des sites de chimisorption,
- la densité et la nature des groupements oxygénés de surface.

En s'appuyant sur les résultats expérimentaux de filtration et les caractérisations ante- et post-expositions des nanodisques et des nanotubes de carbones par spectroscopie Raman, NEXAFS et RPE, les mécanismes réactionnels ont été formalisés. Les interactions entre O₃ et les nanocarbones ont été interprétés par une succession de mécanismes à différentes cinétiques. Comme l'ont montré les caractérisations par RPE, le premier mécanisme à cinétique rapide implique les liaisons pendantes de la matrice carbonée avec les molécules d'ozone selon la réaction :



Le nombre de liaisons pendantes ne pouvant pas justifier la durabilité du nanomatériau, le second mécanisme à cinétique lente implique les groupements oxygénés de surface qui peuvent être considérés comme des sites catalytiques pour la chimisorption de l'ozone. Ce second mécanisme qui conduit à la formation d'un complexe peut se décrire par la réaction suivante :



Selon la chimie de surface à proximité de ces sites de chimisorption, la réaction peut évoluer selon deux configurations :

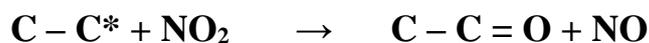
- dans le cas où un défaut matriciel est localisé à proximité de ce site de chimisorption, le complexe peut donner lieu à l'inclusion d'un atome d'oxygène dans la matrice carbonée, comme observée sur les spectre NEXAFS, selon le mécanisme :



- dans le cas contraire, le groupe carbonyle peut céder son atome d'oxygène conduisant à la formation d'O₂ et de nouvelles liaisons pendantes comme observée par caractérisation par RPE et par spectroscopie Raman, selon la réaction:



La faible filtration du dioxyde d'azote par les nanodisques de carbone, prépondérante lors des premières expositions à ce polluant et corrélée avec la production de NO, met en jeu les liaisons pendantes comme l'ont révélée les caractérisations NEXAFS et RPE. Le mécanisme peut se décrire comme suit :



Pour plus d'informations détaillées sur le sujet, j'invite le lecteur à consulter le manuscrit de la thèse de Laurent SPINELLE [48] ainsi que les références suivantes [49-50].

4.2.4. Intégration au système-capteur et validation

L'intérêt des nanodisques de carbone comme matériau filtrant sélectif à l'ozone étant bien établi, une cartouche contenant 1 mg de nanodisques a été intégrée dans la ligne fluide du système-capteur. Les conditions opératoires lors des tests sous gaz sont les mêmes que celles relatives aux mesures réalisées avec l'indigo, à savoir : un débit gazeux constant égal à 0.75l/h, 12 minutes de régénération du capteur à 180°C sous air zéro suivi d'1 minute de stabilisation du microcapteur à 80°C sous air zéro, puis 2 minutes d'exposition aux gaz à 80°C. Les courbes de calibration du système-capteur ainsi constitué pour les deux gaz oxydants NO₂ et O₃ dans une gamme de concentration de quelques ppb à 200 ppb sont données sur la figure II.30. Les performances métrologiques intrinsèques à notre système-capteur sont très satisfaisantes. Le niveau de sélectivité est très haut puisque les réponses à O₃ sont nulles, aux incertitudes de mesure près. La résolution est meilleure que 20 ppb sur toute gamme de concentration, voire 10 ppb pour les plus faibles concentrations, ce qui respecte les 30% d'incertitude tolérés pour les dispositifs destinés à délivrer des mesures indicatives de pollution. Le seuil de détection est estimé à quelques ppb, de l'ordre de 5 ppb. Rappelons que les mesures sont disponibles avec une périodicité de 15 minutes, ce qui est acceptable compte tenu de la dynamique d'évolution des polluants dans l'atmosphère. Un tel système-capteur est tout à fait pertinent pour l'application visée. D'autre part, compte tenu des paramètres de la méthodologie de mesure associée et de la durabilité du filtre (critère d'efficacité : filtration > 90%), pour un niveau de fond d'O₃ égal à 30 ppb, nous pouvons estimer pouvoir bénéficier de mesures de NO₂ sélectives et fiables pendant 75 jours avec une cartouche d'1g de nanodisques de carbone.

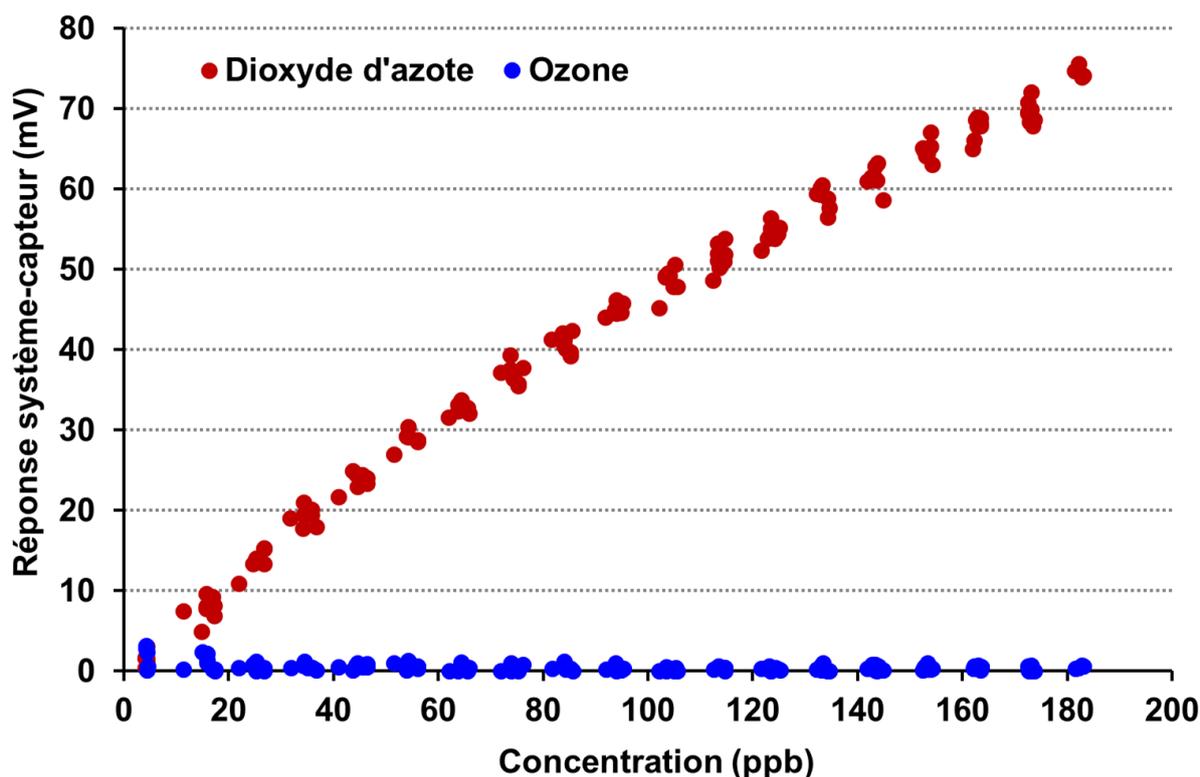


Figure II. 30: Courbe d'étalonnage en laboratoire du système-capteur intégrant un filtre nanocarbone pour l'élimination sélective de l'O₃. Les concentrations de NO₂ et d'O₃ sont comprises entre 3 et 180 ppb.

4.3.Optimisation par les matériaux hybrides

Comme constaté dans des domaines comme l'optique, la microélectronique ou les traitements de surface, le développement de matériaux hybrides permet non seulement de pouvoir bénéficier des propriétés individuelles des matériaux organiques et inorganiques mais également de faire émerger de nouvelles fonctionnalités. Dans notre champ d'application, nous avons établi précédemment que si l'indigo s'avère un matériau très efficace pour l'élimination sélective de l'ozone, la réaction d'ozonolyse reste limitée à la partie surfacique et n'implique pas ou peu la partie volumique. Il n'y a donc aucun intérêt à réaliser des couches épaisses d'indigo pour améliorer leur durabilité. En revanche, des couches avec un haut rapport surface/volume qui présentent une distribution de sites disponibles à l'adsorption bien plus importante est une solution plus pertinente. Compte tenu des grandes surfaces spécifiques des nanocarbone, la stratégie a donc été de développer des matériaux hybrides par fonctionnalisation de nanocarbone par des molécules d'indigo.

La synthèse de ces matériaux hybrides a été effectuée en milieu liquide. Afin de réaliser une solution très dispersée d'indigo, le solvant retenu fut l'acétonitrile. Une solution saturée d'indigo a été préparée sous ultrasons pendant 10 minutes. Dans un volume défini de

solution d'indigo, une quantité de nanocarbone est ajoutée puis soumise 15 minutes sous ultrasons. Si l'analyse du liquide surnageant par absorption UV ne révèle plus aucune trace d'indigo (pas de coloration, absorbance nulle), un nouveau volume de solution d'indigo est ajoutée et ce jusqu'à saturation des nanocarbone. Un tel protocole a permis de fonctionnaliser les nanodisques, les nanofibres et les nanotubes de carbone. Pour notre application et en faisant l'hypothèse que la fonctionnalisation ne sera pas complète, nous avons sélectionné comme matériau nanocarbone celui qui possède la plus grande surface spécifique et qui présente une grande sélectivité de filtration vis-à-vis de l'ozone. Parmi le panel de nanocarbone étudiés, notre choix s'est porté sur les nanotubes multi-parois, commercialisés par Cnano Technology Limited.

La synthèse de nanomatériaux hybrides indigo/MWCNTs a été réalisée selon le protocole défini précédemment et ce jusqu'à saturation des nanotubes. Des mesures pas à pas par spectroscopie UV des solutions surnageantes ont permis de calculer la quantité maximale d'indigo immobilisée sur les nanotubes : 144mg d'indigo par gramme de nanotube. Cette fonctionnalisation a été confirmée par des images MEB mais également par diffraction des rayons X et analyse thermogravimétriques. Les résultats de ces deux analyses sont disponibles sur la figure II.31. La figure II.31_a compare les spectres DRX du matériau hybride avec ceux des matériaux individuels. L'indigo se caractérise par plusieurs pics de diffraction de faibles largeurs alors que le spectre relatif aux nanotubes révèle un pic large et de faible intensité. On constate alors que le spectre DRX du matériau hybride est la superposition d'un signal de fond attribué aux nanotubes de carbone modulé par une série de pics attribués à l'indigo. D'autre part, la figure II.31_b qui représente le profil de perte de masse en fonction de la température obtenu par analyse thermogravimétrique du matériau hybride laisse apparaître deux pertes de masse brutales à deux températures distinctes :

- une perte de masse de l'ordre de 16% qui passe par un maximum à une température de 340°C,
- une perte de masse de 84% entre 440 et 560°C.

Si la perte de masse au-delà de 440°C est attribuée à la déstructuration de la matrice carbonée (calcination), celle se produisant à 340°C correspond à la sublimation des molécules d'indigo. En effet, la température de sublimation à l'air de l'indigo que nous employons a été déterminée expérimentalement égale à 280°C. La différence de température s'explique par l'énergie nécessaire qui faut fournir pour provoquer la rupture des forces d'interaction mises en jeu entre la matrice carbonée et les groupes fonctionnels sur le matériau hybride. Cette

différence étant faible, les forces d'interactions semblent être faibles, ce qui est cohérent avec une fonctionnalisation non-covalente.

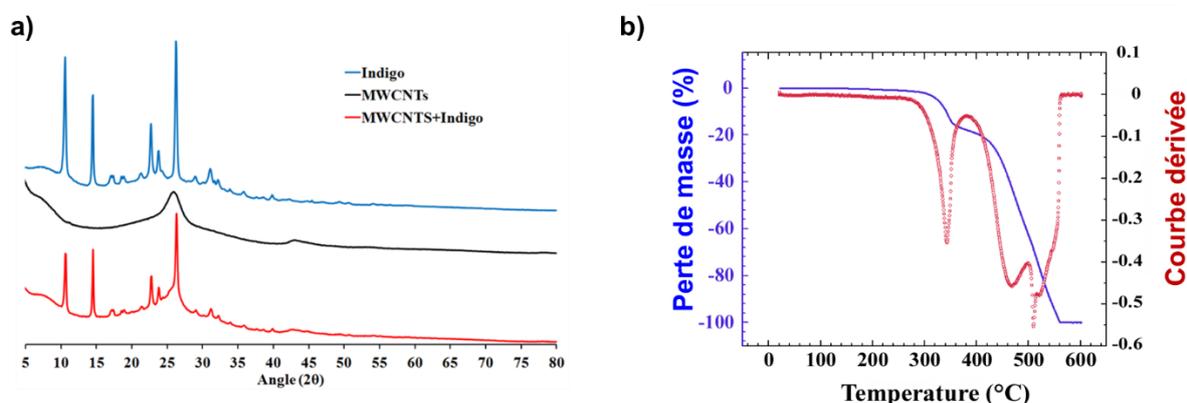


Figure II. 31: Caractérisation de la fonctionnalisation des nanotubes de carbone par l'indigo ;
 a) spectres DRX de l'indigo, des nanotubes et du matériau hybride ;
 b) analyse thermogravimétrique du matériau hybride.

De la même manière que les nanotubes de carbones et l'indigo seuls, les performances de filtration du matériau hybride sous sa forme pulvérulente ont été évaluées, à savoir les rendements de filtration vis-à-vis des gaz cibles ainsi que sa durabilité sous ozone. La comparaison des résultats est illustrée par la figure II.32. La figure II.32_a révèle que les rendements de filtration des trois matériaux sont sensiblement les mêmes et ce, pour les deux gaz cibles. Ils sont très sélectifs vis-à-vis de l'ozone et la fonctionnalisation n'apporte aucune amélioration de ce point de vue. A contrario, une nette augmentation de la durabilité est perceptible sur la figure II.32_b. En effet, selon le même critère d'efficacité (rendement > 90%), les nanotubes multi-parois atteignent cette valeur pour une exposition d'ozone équivalente à 3,6 ppm.heure, l'indigo pour une exposition équivalente à 5,5 ppm.heure et le matériau hybride pour une exposition équivalente à 24,2 ppm.heure, soit une durabilité 4,4 fois plus grande que la même quantité d'indigo. Cette nette amélioration est cohérente avec un nombre plus important des sites disponibles pour la chimisorption de l'ozone suite à une répartition de l'indigo sur une plus grande surface. Elle peut se justifier également par la fonctionnalisation incomplète des nanotubes qui implique que l'indigo et la matrice carbonée participe aux réactions d'élimination de l'ozone de manière synergique.

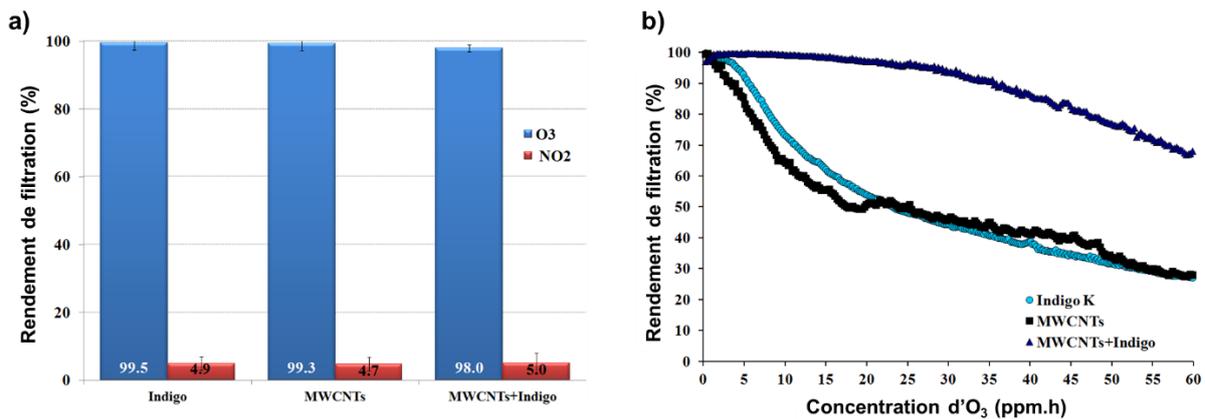


Figure II. 32: Performances de filtration du matériau hybride comparé aux matériaux individuels ;

a) rendements de filtration vis-à-vis de NO_2 et O_3 ;

b) durabilité de filtration vis-à-vis d' O_3 .

Fort de ces résultats, ce matériau hybride pulvérulent a été intégré au sein d'une cartouche et placé dans la partie fluide du système-captteur pour être validé sous gaz. Les conditions expérimentales sont restées similaires à celles définies pour la validation des filtres indigo et nanodisques de carbone précédemment décrite. Deux microcapteurs à couche mince de phtalocyanine de cuivre (300 nm d'épaisseur) ont été placés dans la chambre d'exposition pour apprécier la reproductibilité des mesures. La figure II.33 représente les réponses du système-captteur intégrant les deux microcapteurs pour des expositions comprises entre 5 et 200 ppb de NO_2 . Les réponses relatives à O_3 ne figurent pas ici puisqu'elles sont assimilables au bruit sur toute la gamme de concentration. Les résultats obtenus avec ce nouveau système-captteur sont en parfaite adéquation avec les exigences de l'application visée : grande sélectivité vis-à-vis de NO_2 , bonne répétabilité des mesures, seuil de détection et résolution égaux à quelques ppb. De plus, la grande similarité entre les résultats issus de deux microcapteurs montre la grande reproductibilité des structures et plus particulièrement des couches sensibles. La technique de dépôt par évaporation thermique dont les paramètres sont finement contrôlés est en partie responsable de cette grande reproductibilité.

A corriger

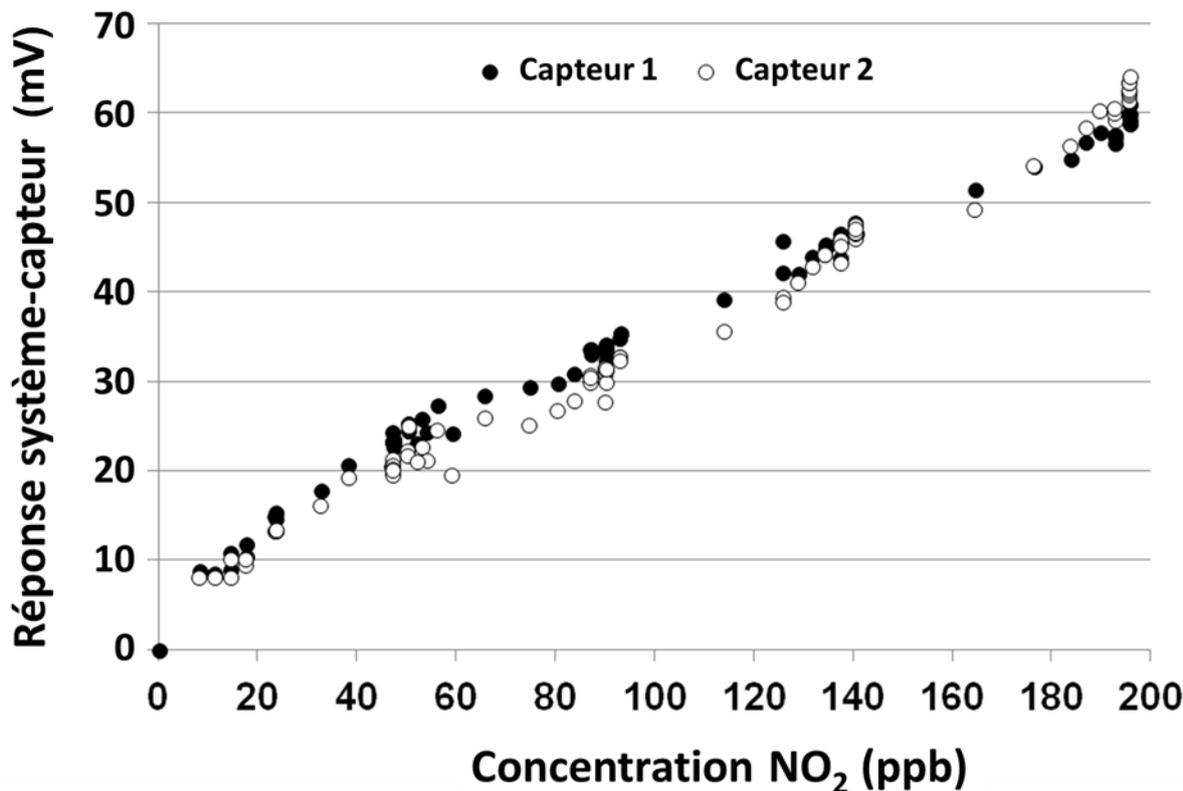


Figure II. 33: Courbe d'étalonnage en laboratoire du système-capteur intégrant un filtre indigo/MWCNTs pour l'élimination sélective de l'O₃. Les concentrations de NO₂ sont comprises entre 5 et 200 ppb.

Les résultats obtenus avec nos systèmes-capteur construits autour de microcapteurs employant des phtalocyanines comme élément sensible sont très prometteurs pour la métrologie du NO₂ dans l'air. Les filtres chimiques sélectifs à O₃ peuvent être associés à d'autres classes de capteurs chimiques pour lesquels l'ozone serait un interférent majeur. Dans cette perspective, plusieurs collaborations ont été initiées avec des partenaires académiques mais également industriels.

5. Soutien et valorisation scientifique

La validation du système-capteur dédié à la métrologie du NO₂ en conditions réelles a pu être réalisée en répondant à un marché public (n° M05-76) émis par le Syndicat Mixte des Transports Clermontois (SMTC) en octobre 2005.

Les travaux sur le développement de filtres chimiques à base d'indigo pour l'élimination sélective de l'ozone ont été initiés dans la continuité de mes travaux de doctorat. Les études sur les filtres d'indigo intégré se sont déroulées dans le cadre du stage de Master 2 STIC : Composants et système spécialité Recherche de Madame Chunhui GU validé en 2006

au sein de l'Université Blaise Pascal. En 2016, des travaux complémentaires sur les propriétés et la mise en forme de filtres d'indigo ont été réalisés en collaboration étroite avec la société Environnement SA, dans le cadre d'un contrat de prestation de service incluant un stage ingénieur de 2 mois et ½.

Les études sur les potentialités des matériaux nanocarbonés comme filtre à O₃ et sur l'intégration de ces filtres au sein de systèmes-capteur ont débuté dans le cadre du projet POLL-CAP, coordonné par notre équipe de recherche, retenu et financé par l'ANR sur la période 2006-2009, au titre du Programme ANR Blanc 2006 (référence projet : [ANR-06-BLAN-0127](#)). Elles se sont poursuivies lors des travaux de thèse de M. Laurent SPINELLE, thèse soutenue publiquement à l'Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand, le 13 mars 2012 et dont le manuscrit est référencé sous le n° 012CLF22227. Les performances obtenues ont été valorisées en 2008 par un brevet français et en 2009 par un brevet international intitulé « *Use of carbon nanomaterials as a filtration material impervious to ozone* » dont les références sont les suivantes : Numéro de publication : WO2010000956 ; Autre référence de publication : EP2291230A1, US8507288, US20110124112.

Les travaux scientifiques sur la mesure sélective de NO₂ dans l'atmosphère s'inscrivent pleinement parmi les problématiques identifiées par l'action COST transdisciplinaire TD1105 – EuNetAir au sein de laquelle nous sommes impliqués. L'ensemble des résultats obtenus ont fait l'objet de nombreuses communications orales lors de conférences internationales, lors de meeting scientifiques et de réunion du comité de management l'action COST et ont été valorisés par de nombreuses publications :

- 16 publications dans des journaux internationaux à comité de lecture
Thin Solid Film; Materials Sciences & Engineering : C; Journal of Porphyrins and phthalocyanines; Sens. Actuators B: Chem; Journal of nanoscience & nanotechnology; Organic electronics; Procedia Engineering; Carbon; Journal of Colloid and Interface Science; Key Engineering Materials; Talanta.
- 8 communications invitées dans des conférences internationales ;
ICCP-5; Semiconductor Gas Sensors 2008, 2010 & 2012 ; Transducer's 2013; Joint Indo-French Seminar on Organic Semiconductor Gas Sensors 2015; E-MRS Spring Meeting 2014 & 2016;
- 11 communications orales dans des conférences internationales ;
Semiconductor Gas Sensors 2004 & 2010; Journées Maghreb Europe 2004 & 2008; SENSACT 2007; Carbon 2008; ICST 2010; Eurosensors 2012; EuNetAir COST Action meeting 2012; E-MRS Spring Meeting 2016;
- 8 communications affiche dans des conférences internationales ;
ICCP-4; LB-12 2007; Carbon 2009 & 2010; Journée du CMC2 Toulon 2009 ; 2011 ; CESEP'11 ; IC-MAST 2013 ; E-MRS Spring Meeting 2016 ;

Références

- [1] F. Palmgren, R. Berkowicz, O. Hertel, E. Vignati,
Effects of reduction of NOX on the NO2 levels in urban streets,
The Science of the Total Environment 189/190 (1996), 409-415.
- [2] L. Y. Chan, H. W. Y. Wu,
A study of bus commuter and pedestrian exposure to traffic air pollution in Hong Kong,
Environment International 19 (1993), 121-132.
- [3] International Center for Technology Assessment,
*Report No. 4, An Assessment of the Air Quality Inside Automobile Passenger
Compartments,*
In-Car Air Pollution: The Hidden Threat to Automobile Drivers July 2000.
- [4] G. Barrefors, G. Petersson,
Exposure to volatile hydrocarbons in commuter trains and diesel buses,
Environ. Technol. 17 (1996) 643.
- [5] S. Kingham, J. Meaton, A. Sheard, O. Lawrenson,
Assessment of exposure to traffic-related fumes during the journey to work,
Transpn. Res.-D 3 (1998) 271-274.
- [6] J. H. V. Wijnen, A. P. Verhoeff, H. W. A. Jans, M. V. Bruggen,
The exposure of cyclists, car drivers and pedestrians to traffic-related air pollutants,
Int. Arch. Occup. Environ. Health 67 (1995) 187-193.
- [7] T. R. Johnson,
Recent advances in the estimation of population exposure to mobile source pollutants,
J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol. 5 (1995) 551.
- [8] L. Y. Chan, C. Y. Chan, Y. Qin,
*The effect of commuting microenvironment on commuter exposures to vehicular
emission in Hong Kong,*
Atmospheric Environment 33 (1999), 1777-1787.
- [9] J. E. Gomez-Perales and al,
*Bus, minibus, metro inter-comparison of commuter's exposure to air pollution in
Mexico City,*
Atmos. Environ. 41 (2007) 890-901.
- [10] A. T. Chan,
*Commuter exposures and indoor-outdoor relationships of carbon oxides in buses in
Hong Kong,*
Atmos. Environ. 37 (2003) 3809-3815.
- [11] A. A. Fernandez-Bremauntz, M. R. Ashmore,
*Exposure of commuters to carbon monoxide in Mexico City – I. Measurements of in-
vehicle concentrations,*
Atmos. Environ. 29 (1995) 525-532.

- [12] C. C. Chan, H. Ozkaynak, J. D. Spengler, L. Sheldon,
Driver exposure to Volatile Organic Compounds, CO, Ozone and NO₂ under different driving conditions,
Environ. Sci. Technol. 25 (1991) 964-972.
- [13] O. Hertel, P. Wilhard, R. Berkowicz, H. Skov,
Exposure of bus drivers and postmen to air pollution from traffic in their working environment,
J. Aerosol Sci. 28 (1997) 1102.
- [14] J.C. Limasset, F. Diebold, G. Hubert,
Assessment of bus driver's exposure to the pollutants of urban traffic,
Sci. Total Environ. 134 (1993) 39-49.
- [15] B. Son, W. Yang, P. Breysse, T. Chung, Y. Lee,
Estimation of occupational and nonoccupational nitrogen dioxide exposure for Korean taxi drivers using microenvironmental model,
Environ. Res. 94 (2004) 291-296.
- [16] Commissariat général au développement durable • Service de l'observation et des statistiques,
Bilan de la qualité de l'air en France en 2014,
Références (2015), 1-64.
<http://www.developpement-durable.gouv.fr/Publication-du-bilan-2014-de-la.html>
- [17] AtMO Auvergne,
Rapport d'activité 2015 (2015), 1-73
http://www.atmoauvergne.asso.fr/sites/...atmoauvergne.../ra_atmo_auvergne_2015_web.pdf
- [18] J. E. S. Kim, E. Lim, K. Lee, D. Cha, B. Friedman
Effects of substrate temperature on copper(II) phthalocyanine thin films,
Applied Surface Science 205 (2003), 274–279
- [19] K. Xiao, Y. Liu, G. Yu, D. Zhu
Influence of the substrate temperature during deposition on film characteristics of copper phthalocyanine and field-effect transistor properties,
Applied Physics A 77 (2003), 367–370
- [20] L. Deng, K. Wang, C. X. Zhao, H. Yan, J. F. Britten, G. Xu,
Phase and Texture of Solution-Processed Copper Phthalocyanine Thin Films Investigated by Two-Dimensional Grazing Incidence X-Ray Diffraction,
Crystals 1 (2011), 112-119
- [21] H. K. Yoo, C-S Kee, C. Kang, I-W. Hwang, J. W. Lee
Characteristics of carrier injection on polarization-dependent photoexcitation in copper phthalocyanine thin films,
Journal of Nanophotonics 7 (2013), 073795

- [22] K. J. Hamam, M. M. Al-Amar, G. Mezei, R. Guda, C. Burns,
High dielectric constant response of modified copper phthalocyanine,
Journal of Molecular Liquids 199 (2014), 324–329.
- [23] M. Passard, C. Maleysson, A. Pauly, S. Dogo, J-P. Germain, J-P. Blanc,
Gas sensitivity of phthalocyanine thin films,
Sensors and Actuators B: Chemical 18-19 (1994), 489-492.
- [24] A. Schütze, N. Pieper, J Zacheja,
Quantitative ozone measurement using a phthalocyanine thin-film sensor and dynamic signal evaluation,
Sensors and Actuators B: Chemical 23 (1995), 215-217.
- [25] C. Maleysson, M. Passard, J-P. Blanc, V. Battut, J-P. Germain, A. Pauly, V. Demarne, A. Grisel, C. Tiret, R. Planade,
Elaboration and tests of microelectronically designed gas sensors with phthalocyanine sensitive layers,
Sensors and Actuators B: Chemical 26-27 (1995), 144-149.
- [26] C.J. Liu, C.H. Peng, Y.H. Ju, J.C. Hsieh,
Titanyl phthalocyanine gas sensor for NO₂ detection,
Sensors and Actuators B: Chemical 52 (1998), 264-269.
- [27] A. Capobianchi, A.M. Paoletti, G. Pennesi, G. Rossi,
Effect of nitrogen dioxide on titanium bisphthalocyaninato thin films,
Sensors and Actuators B: Chemical 48 (1998), 333-338.
- [28] A. Mrwa, M. Friedrich, A. Hofmann, D.R.T. Zahn,
Response of lead phthalocyanine to high NO₂ concentration,
Sensors and Actuators B: Chemical 24-25 (1995), 596-599.
- [29] M. Rapp, R. Stanzel, M.V. Schickfus, S. Hunklinger, H. Fuchs, W. Schrepp, H. Keller, B. Fleischmann,
Gas detection in the ppb-range with a high frequency, high sensitivity surface acoustic wave device,
Thin Solid Films 210-211 (1992), 474-476.
- [30] A. Rügemer, S. Reiss, A. Geyer, M.V. Schickfus, S. Hunklinger,
Surface acoustic wave NO₂ sensing using attenuation as the measured quantity,
Sensors and Actuators B: Chemical 56 (1999), 45-49.
- [31] A. Oprea, U. Weimar, E. Simon, M. Fleischer, H.-P. Frerichs, Ch. Wilbertz, M. Lehmann,
Copper phthalocyanine suspended gate field effect transistors for NO₂ detection,
Sensors and Actuators B: Chemical 118 (2006), 249-254.
- [32] J. Brunet, V. Parra Garcia, A. Pauly, C. Varenne, B. Lauron,
An optimised gas sensor microsystem for accurate and real-time measurement of nitrogen dioxide at ppb level,
Sensors and Actuators B: Chemical 134 (2008), 632-639.

- [33] P.B.M. Archer, A.V. Chadwick, J. J. Miasik, M. Tamizi, J.D. Wright,
Kinetic factors in the response of organometallic semiconductor gas sensors,
Sensors and Actuators B: Chemical 16 (1989), 379-392.
- [34] J. Brunet
Elaboration, étude et optimisation de capteurs de gaz à phtalocyanines pour la pollution atmosphérique
Thèse de Doctorat n°DU 1455 en Matériaux et Composants pour l'Electronique,
Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand (2003), 1-186.
- [35] C. Von Sonntag, U. Von Gunten,
Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment: From Basic Principles to Applications,
IWA Publishing (2012), 320p.
- [36] H Bader , J Hoigné,
Determination of ozone in water by the indigo method,
Water Research 15 (1981), 449-456.
- [37] H. Bader,
Determination of ozone in water by the indigo method: a submitted standard method,
Ozone: Science & Engineering 4 (1982), 169-176.
- [38] K. Takeuchi, T. Ibusuki,
Quantitative determination of aqueous-phase ozone by chemiluminescence using indigo-5,5'-disulfonate,
Analytical Chemistry 61 (1989), 619-623.
- [39] D. Grosjean, M. W. M. Hisham,
A passive sampler for atmospheric ozone,
Journal of the Air & Waste Management Association 42 (1992), 169-173.
- [40] E. P. Felix, K. A. D. De Souza, C. M. Dias, A. A. Cardoso,
Measurements of ambient ozone using indigo blue-coated filters,
Journal of AOAC International 89 (2006), 480-485.
- [41] J. Li, Q. Li, J. V. Dyke, P. K. Dasgupta,
Atmospheric ozone measurement with an inexpensive and fully automated porous tube collector-colorimeter,
Talanta 74 (2008), 958-964.
- [42] Y. Y. Maruo, T. Kunioka, K. Akaoka, J. Nakamura,
Development and evaluation of ozone detection paper,
Sensors and Actuators B: Chemical 135 (2009), 575-580.
- [43] R. Criegee,
Mechanism of Ozonolysis,
Angewandte Chemie International edition in English, 14 (1975), 745-752.

- [44] D. Grosjean, P.M. Whitmore, G.R. Cass, J.R. Druzik,
Ozone fading of natural organic colorants: mechanisms and products of the reaction of ozone with indigos,
Environmental Science & Technology 22 (1988), 292-298.
- [45] M. B. Rubin,
The history of ozone; the Schönbein period, 1839-1868,
Bulletin for the History of Chemistry 26 (2001), 40-56.
- [46] F. Chamssedine, K. Guérin, M. Dubois, E. Disa, E. Petit, Z. El Fawal, A. Hamwi,
Fluorination of single walled carbon nanotubes at low temperature: Towards the reversible fluorine storage into carbon nanotubes
Journal of Fluorine Chemistry 132 (2011), 1072-1078.
- [47] H. Touhara, J. Inahara, T. Mizuno, Y. Yokoyama, S. Okanao, K. Yanagiuchi, I. Mukopadhyay, S. Kawasaki, F. Okino, H. Shirai, W.H. Xu, T. Kyotani, A. Tomita,
Property control of new forms of carbon materials by fluorination
Journal of Fluorine Chemistry 114 (2002), 181-188.
- [48] L. Spinelle
Microsystèmes capteurs de gaz sélectifs au dioxyde d'azote associant structures semi-conducteurs et filtre chimique (indigo ou/et nanomatériaux carbonés), destinés au contrôle de la qualité de l'air,
Thèse de Doctorat n°DU 2227 en Matériaux et Composants pour l'Electronique, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand (2012), 1-245.
- [49] A. Pauly, M. Dubois, J. Brunet, L. Spinelle, A. Ndiaye, K. Guérin, C. Varenne, A.S. Vinogradov, A.Yu Klyushin
An innovative gas sensor system designed from a sensitive organic semiconductor downstream a nanocarbonaceous chemical filter for selective detection of NO₂ in an environmental context. Part II: Interpretations of O₃/nanocarbons and NO₂/nanocarbons interactions,
Sensors and Actuators B: Chemical 173 (2012), 652-658
- [50] J. Brunet, M. Dubois, A. Pauly, L. Spinelle, A. Ndiaye, K. Guérin, C. Varenne, B. Lauron
An innovative gas sensor system designed from a sensitive organic semiconductor downstream a nanocarbonaceous chemical filter for the selective detection of NO₂ in an environmental context: Part I: Development of a nanocarbon filter for the removal of ozone,
Sensors and Actuators B: Chemical 173 (2012), 659-667

Chapitre 3

Microcapteurs acoustiques à phtalocyanine dédiés à la surveillance des hydrocarbures aromatiques monocycliques

1. Contexte et objectifs

1.1. Caractéristiques des gaz ciblés

Les hydrocarbures aromatiques monocycliques font partie d'une catégorie de polluants que l'on appelle Composés Organiques Volatiles, désignés par l'acronyme COVs. Selon la directive 1999/13/CE du Conseil du 11 mars 1999 [1], les composés organiques volatils sont des composés contenant au moins l'élément carbone et un ou plusieurs des éléments suivants: hydrogène, halogènes, oxygène, soufre, phosphore, silicium ou azote et ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 K. Ils présentent donc tous une forte volatilité et se retrouvent aisément en phase gazeuse dans les conditions normales de température et de pression. Plus spécifiquement, les hydrocarbures aromatiques monocycliques (HAM) sont des COVs ne comportant qu'un seul noyau benzénique par unité moléculaire, contrairement aux hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) qui en comportent plusieurs tel que le benzo[a]pyrène. Parmi ces composés, mes récents travaux de recherche se sont focalisés sur la métrologie des hydrocarbures aromatiques monocycliques, polluants particulièrement toxiques pour l'homme: le benzène C_6H_6 , le toluène C_7H_8 , l'ethylbenzène $C_6H_5-C_2H_5$ et les isomères du xylène C_8H_{10} (ortho, méta et para). Ils sont communément désignés par l'acronyme BTEX. Le tableau III-1 donne leurs caractéristiques physico-chimiques.

Inclus dans les produits pétroliers comme le carburant diesel, les gaz d'échappement et les stations-service sont les principales sources extérieures. Les produits de nettoyage, les peintures, les colles, les encres, les revêtements plastiques, la fumée de cigarette et certains matériaux de construction sont considérés comme les principales sources d'émission intérieures. Plusieurs études internationales [2-4] ont montrés que les concentrations mesurables en milieux intérieurs sont soit égales, soit très supérieures à celles mesurées en environnements extérieurs, y compris en zones rurales [5]. C'est pourquoi on retrouve donc très souvent ces espèces classées parmi les polluants intérieurs.

	Benzène	Toluène	Ethyl- benzène	o-xylène	m-xylène	p-xylène
						
N° CAS	71-43-2	108-88-3	100-41-4	95-47-6	108-38-3	106-42-3
Masse molaire g/mol	78,11	92,14	106,16	106,16		
T° ébullition °C	80,1	110,6	136,2	144,4	139,1	138,3
Pression de vapeur à 20°C kPa	9,97-12,66	2,72-3,08	0,93-0,95	0,66-0,67	0,79	0,86-0,87
Facteur de conversion à 20°C 1 ppm =	3,25 mg/m ³	3,83 mg/m ³	4,41 mg/m ³	4,41 mg/m ³		
Seuil olfactif ppm	5	2,14	2,3	0,1	/	/

*Tableau III.1 : Propriétés physico-chimiques des gaz cibles.
(Source : INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques)*

Outre leur omniprésence, ces polluants sont particulièrement toxiques pour les individus. Principalement assimilés par inhalation, ils engendrent des effets toxicologiques sur l'homme dont la gravité dépend de la dose, de la durée et de la chronicité d'exposition mais également de l'âge, du style de vie et de l'activité physique du sujet exposé. Le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) classe le benzène comme agent cancérigène avéré pour l'homme (groupe 1) et l'éthylbenzène comme potentiellement cancérigène (groupe 2B). Le toluène est quant à lui reconnu comme substance toxique pour le système respiratoire. Une étude toxicologique réalisée en Argentine sur le risque de développement de cancer chez l'enfant par exposition au benzène montre que le risque est avéré pour tous les panels d'enfants visés par l'étude, quelles que soient les conditions d'exposition [6] avec des niveaux supérieurs au seuil de sécurité sanitaire. Le risque est encore plus grand pour des expositions en milieux intérieurs. Nous sommes quotidiennement exposés à ces hydrocarbures mono-aromatiques qui impactent notre capital santé, dans les environnements domestiques, professionnels, urbains, ruraux et industriels. Les seuils de toxicité de ces composés étant très bas, les valeurs d'exposition recommandées par l'Union Européenne,

l'Organisation Mondiale de la Santé et différents organismes internationaux et environnementaux sont faibles : quelques dizaines de ppmv (partie par million en volume) en milieux professionnels à quelques ppbv (partie par milliards en volume) en environnements domestiques ou urbains. Les seuils de recommandation détaillés sont donnés dans le tableau III-2.

	Organisme	Valeur	Benzène	Toluène	Ethyl benzène	Xylène
Environnements professionnels (en ppmv)	 ACGIH American Confederation of Governmental Industrial Hygienists	TLV 8h-TWA	0.5	20	20	100
	 OSHA Occupational Safety and Health Administration	PEL 8h-TWA	1	200	100	100
	 NIOSH National Institute for Occupational Safety and Health	REL 8h-TWA	0.1	10	100	100
	 Saioosh South African Institute of Occupational Safety and Health	PEL 8h-TWA	0.5	47	/	100
		REL 8h-TWA	< 1	50 (8h)	100	50 (8h)
Environnements urbains et ruraux (en ppbv)	 World Health Organization	REL	0	70 (8 jours)	5000 (annuel)	110 (24h)
	 Environment Canada	/	9 (1h)	100 (24h)	/	160 (24h)
		TLV	1.5 (annuel)	/	/	/
	 defra Department for Environment Food and Rural Affairs	Limite Annuelle	1.5	500	1000	1000

Note : TLV (Threshold Limit Value) : concentration maximale pour laquelle l'exposition quotidienne ne présente pas de risque sanitaire pour l'individu exposé
 PEL (Permissible Exposure Limit) : exposition humaine quotidienne légalement acceptable aux USA
 REL (Recommended Exposure Limit) : concentration maximum acceptable dans un espace de travail
 8h-TWA (8 hour-Time Weighted Average): concentration moyennée sur une période de 8 heures

Tableau III.2 : Limites d'expositions recommandées vis-à-vis des BTEX en environnements professionnels et non-professionnels.

1.2. Problématiques métrologiques et intérêts des capteurs chimiques

Pour assurer une quantification précise de chacun de ces hydrocarbures dans l'air, les agences de surveillance et de protection environnementale ont systématiquement recours à des analyses chromatographiques en phase gazeuse. Ces analyses peuvent être réalisées :

- en continue au moyen de chromatographes automatisés de taille réduite commerciaux (analyseurs) implantés sur site fixe,
- en différé suite à une période de collecte d'air durant plusieurs jours par échantillonnage passif ou actif à l'aide d'adsorbants.

Les titrations par méthode chromatographiques se déroulent comme suit : extraction éventuelle des hydrocarbures piégés sur les adsorbants spécifiques (méthode par échantillonnage), passage de la phase gazeuse via un pré-concentrateur placé en tête de ligne, élution des composés à travers des colonnes chromatographiques contenant des phases stationnaires spécifiques, quantification par spectrométrie de masse ou par des détecteurs à ionisation (FID ou PID) des espèces sortant à des temps d'élution différents. Les concentrations sont déterminées avec une grande fiabilité, avec des seuils de détection très bas et les espèces sont parfaitement discriminées. La périodicité de la mesure est de l'ordre d'un ¼ d'heure, voire 1 heure et les chromatographes requièrent des réétalonnages périodiques et coûteux. La maintenance est également très coûteuse et la portabilité très limitée (déplaçables mais inadaptée aux mesures embarquées). Ces deux méthodes sont appropriées pour effectuer une mesure continue ou moyenne en un point fixe ou pour assurer une mesure d'ambiance. En revanche, elles sont inenvisageables pour cartographier avec une grande résolution et en temps réel une zone ou pour effectuer des mesures continues d'exposition individuelle. Les contraintes d'utilisation des analyseurs de gaz (taille, non-autonomie en énergie, local climatisé) et les longues durées d'exposition intrinsèques aux méthodes par échantillonnage en sont les principales raisons.

Si les concentrations en hydrocarbures aromatiques monocycliques sont mesurées à l'échelle d'une rue, d'un site industriel ou d'une zone rurale, on peut s'interroger sur notre exposition individuelle réelle à ces polluants. Compte tenu des répartitions spatiales et temporelles de nos activités quotidiennes, les mesures réalisées en stations fixes sont-elles significatives des teneurs auxquelles notre organisme est réellement soumis ? Cette fiabilité de l'information est d'autant plus préoccupante qu'il s'agit d'espèces cancérigènes ou potentiellement cancérigènes. De nombreuses études internationales sur la qualité de l'air extérieur et intérieur se sont intéressées à cette problématique. Beaucoup d'entre elles font

état de la sous-estimation systématique de notre exposition individuelle aux BTEX, les valeurs mesurées par les stations de contrôle de la qualité de l'air étant plus faibles que celles mesurées à proximité de la sphère ORL des volontaires participant à ces études [3-4,7]. Les valeurs les plus proches de celles mesurées sur le patient sont celles issues des mesures en environnement intérieur. Cette disparité n'est pas imputable à la fiabilité des analyseurs chromatographiques mis en œuvre mais intrinsèquement liée à l'endroit où est prélevé l'air échantillon avant analyse. Pour être pertinente, la mesure individuelle doit se faire obligatoirement sur le patient et ne peut pas être approximée à partir des données des stations fixes.

Si les méthodes conventionnelles de mesures restent inadaptées pour une mesure continue et temps réel de l'exposition individuelle, les microcapteurs chimiques portatifs peuvent satisfaire cette mission. Pour être pertinent vis-à-vis de cette application, ces microcapteurs doivent assurer une surveillance qualitative (nature des polluants, discrimination des espèces) et quantitative (concentrations inhalées) des composés ciblés. Outre l'obtention de données plus fiables, une meilleure connaissance de l'exposition individuelle permettrait i) aux patients polluo-sensibles d'adapter leurs activités/comportements et ii) au corps médical de mieux caractériser l'impact réel de ces faibles doses sur l'organisme de ces patients. En complément des données issues des analyseurs et des méthodes d'échantillonnage, les valeurs indicatives mesurables par des réseaux de capteurs pourraient être intégrés au sein des modèles de calcul et ainsi augmenter la résolution spatiale de la cartographie des polluants mais également augmenter l'indice de confiance des prévisions à court-terme.

D'un point de vue métrologique, les vrais challenges à relever pour les microcapteurs chimiques dédiés à la mesure des BTEX dans l'air sont :

- une détection à faible seuil et haute résolution,
- une grande répétabilité des mesures, signe d'une bonne stabilité,
- une insensibilité aux autres familles de polluants atmosphériques,
- la capacité de délivrer une mesure discriminée de chaque hydrocarbure visé.

2. Développements expérimentaux

2.1. Conception des microcapteurs

Comme justifié dans le chapitre 1 de ce manuscrit et compte tenu de la nature aromatique des hydrocarbures ciblés, les potentialités de différentes phtalocyanines métalliques en qualité de matériau sensible, associées à une transduction acoustique à quartz ont été étudiées. Comme pour les capteurs résistifs à phtalocyanine de cuivre dédiés à la mesure des polluants oxydants, les différentes phtalocyanines ont été conformées en couches minces par évaporation thermique sous vide secondaire. Afin de réaliser des couches homogènes sur la surface du quartz, la vitesse a été réglée à 0,2 nm/s durant le dépôt. Aucun traitement n'a été effectué sur les électrodes avant la phase de dépôt. Les épaisseurs des couches sont dans la gamme 100-400 nm et ont été contrôlées en temps réel durant l'évaporation grâce à la microbalance à quartz implémentée in-situ dans l'enceinte de l'évaporateur. Les structures sensibles d'étude sont illustrées par la figure III.1.

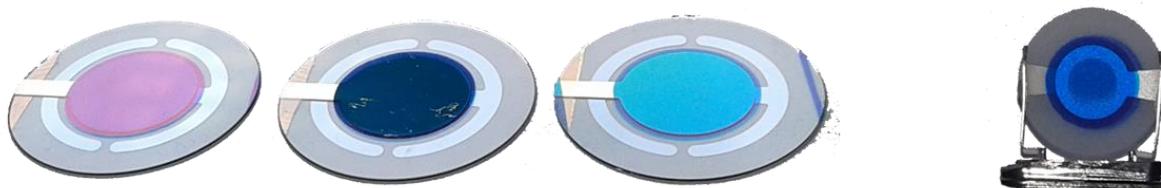


Figure III.1 : Dépôts de phtalocyanines sur quartz pour microbalance

Comme pour les couches minces de phtalocyanine de cuivre sur substrats d'alumine pour la conception des microcapteurs dédiés au NO_2 , les dépôts ont été caractérisés par microscopie électronique et par diffraction des rayons X. La figure III. 2 représente les images de microscopie électronique à balayage de couches de phtalocyanines métalliques non-substituées de cuivre et de zinc de 250 nm d'épaisseur. Les dépôts furent réalisés sur des substrats de cuivre non chauffés et sans traitement thermique post-évaporation. Les observations sont similaires à celles décrites dans le chapitre précédent : agrégats nanométriques régulièrement répartis sur toute la surface. En comparant les images III.2-a et III.2-c, la morphologie macrométrique n'est pas affectée de manière significative par la nature de l'atome métallique central. A l'échelle nanométrique, une différence de taille de grain est observable en surface ainsi qu'une coalescence de grain plus marquée dans le volume. Néanmoins, on peut considérer que les morphologies des couches de phtalocyanines métalliques non-substituées étudiées dans ces travaux sont très similaires.

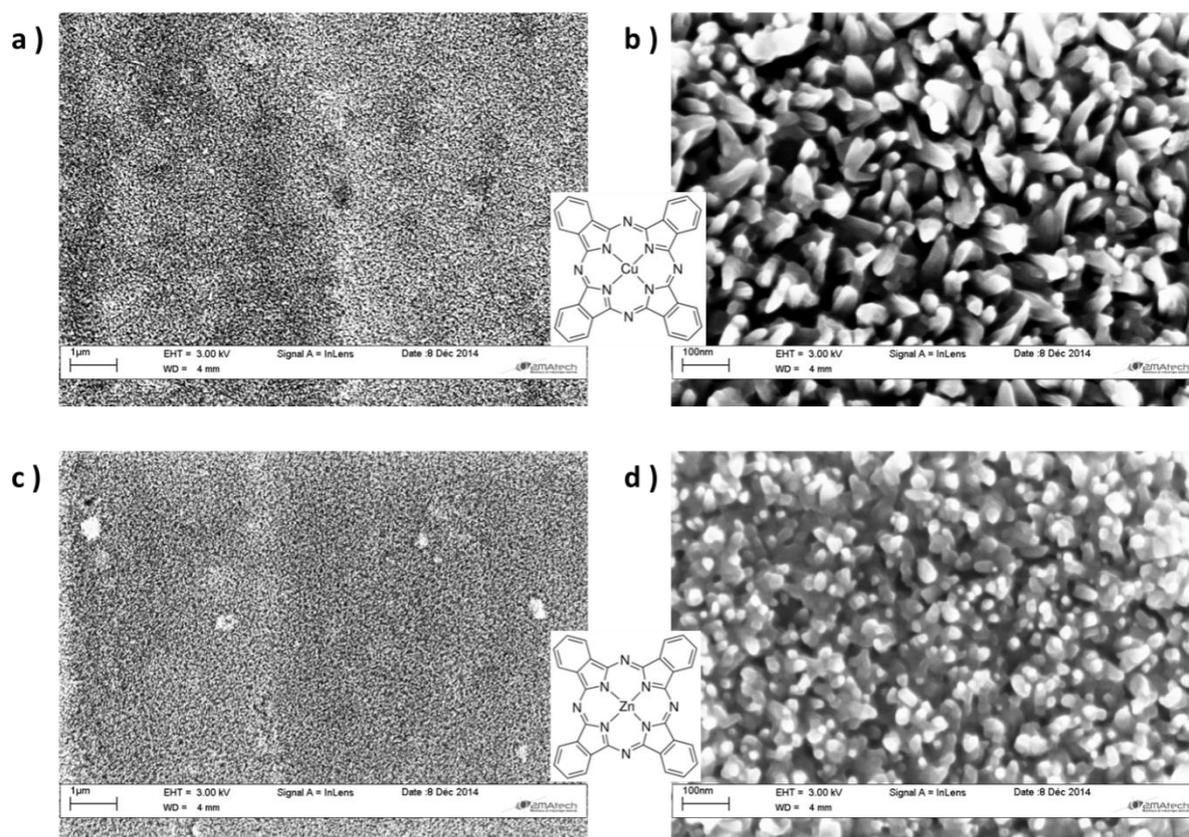


Figure III.2 : Images par microscopie électronique à balayage de couches minces de phtalocyanine de cuivre CuPc (a,b) et de zinc ZnPc (c,d), de 250 nm d'épaisseur, déposées sur substrat de cuivre. Les images a et c sont obtenues avec un agrandissement $\times 10000$ et les images b et d avec un agrandissement $\times 100000$.

Les spectres de diffraction X des couches de phtalocyanine de cuivre et de zinc de 250 nm d'épaisseur déposées sur substrats de verre maintenus à température ambiante durant le dépôt et sans traitement post-dépôt sont donnés par la figure III.3. Premièrement, la très forte similarité entre les deux spectres atteste que la nature de l'atome métallique central n'influe pas sur l'organisation structurale au sein de la couche. Deuxièmement, ces spectres confirment le fort caractère amorphe des couches minces et organisation très localisée comme en témoigne le pic à $2\theta = 6,92^\circ$ [8-10]. Les paramètres de maille sont cohérents avec la phase cristalline β : colonnes parallèles distantes de 1,96 nm, distance inter-atome métallique égale à 0,50 nm [11].

Les images MEB et les spectres DRX montrent que les couches minces de phtalocyanines métalliques non-substituées réalisées par évaporation thermique sur des substrats à température ambiante sont très homogènes, très majoritairement amorphes et localement constitués de grains nanométriques en surface. De plus, dans le panel de phtalocyanines métalliques non-substituées que nous avons choisi d'étudier, nous avons

montré que la nature de l'atome métallique central n'a pas d'influence sur la morphologie, ni sur l'organisation des macrocycles au sein des couches minces.

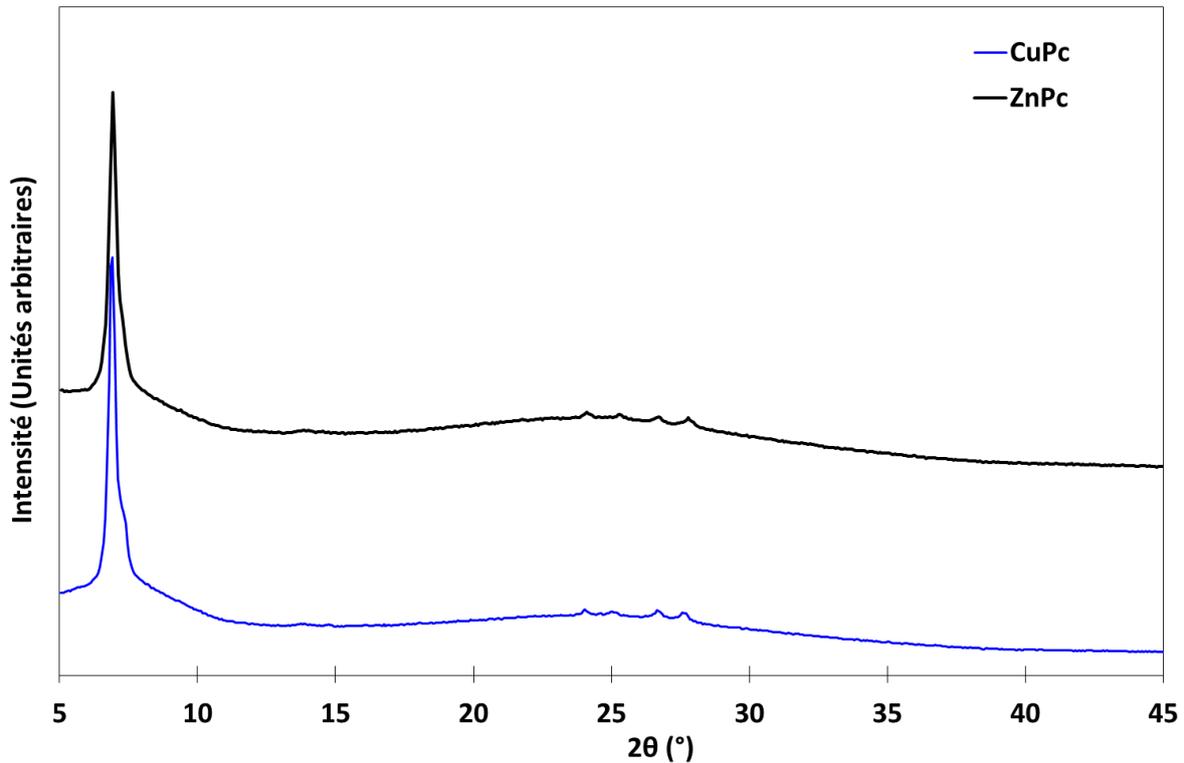


Figure III.3 : Spectres de diffraction des rayons X de couches de phtalocyanine de cuivre et de zinc de 250nm d'épaisseur déposées sur substrat de verre.

2.2. Plateforme expérimentale de tests sous gaz

Afin de caractériser le comportement et les performances des microcapteurs vis-à-vis des composés organiques volatils, une plateforme spécifique d'exposition et de mesures électriques a été développée et calibrée. La figure III. 4 représente l'architecture matérielle de cette plateforme organisée en trois modules :

- un circuit fluide assurant la génération et la dilution des BTEX,
- une chambre d'exposition et les périphériques d'alimentation,
- un module de commande et d'acquisition de données.

La partie fluide est constituée de deux régulateurs de débit massique à commande analogique, un groupe de pompage incluant en amont des cartouches de purification d'air (charbon actif) et déshydratantes (gel de silice), et un système de bullage rempli d'hydrocarbure aromatique liquide (BTEX). Le régulateur de débit massique n°1 permet de réguler le débit gazeux dans le système de bullage et ainsi définit la concentration de BTEX dans la phase vapeur disponible en sortie. La relation entre la concentration en

vapeur et le débit de bullage a été expérimentalement déterminée et extrapolée sur la gamme de fonctionnement. Le régulateur de débit massique n°2 permet de fixer le débit total dans la chambre de mesure, le ratio entre les consignes des régulateurs de débit massique définissant le rapport de dilution. En sortie du système bullage, une électrovanne joue le rôle de purge dans le circuit fluide. Elle permet de s'affranchir des surconcentrations en début des périodes d'exposition, surconcentrations dues au passage d'un système confiné (chambre maintenue sous air zéro, débit RDM1=0) à un système balayé par flux (chambre exposé aux BTEX, débit RDM1≠0). Ainsi, afin de stabiliser la concentration en BTEX dans le circuit durant la période sous air zéro précédent chaque période d'exposition aux polluants, le RDM n°2 impose le débit d'air zéro dans la chambre d'exposition, le débit du RDM n°1 est fixé à la consigne correspondant à l'exposition à venir et l'électrovanne évacue les polluants vers l'extérieur du circuit fluide (Event). Lors de l'exposition, l'électrovanne commute pour orienter le débit d'air artificiellement pollué vers la chambre d'exposition.

La partie exposition comprend une chambre en POM (PolyOxyMéthylène) utilisée en raison de sa bonne inertie chimique et spécifiquement pour sa bonne stabilité vis-à-vis des hydrocarbures aromatiques. Dans cette chambre sont positionnés des capteurs acoustiques, des microcapteurs résistifs ainsi qu'une sonde de température et éventuellement un hygromètre. Outre la chambre d'exposition, cette partie comprend les périphériques d'alimentation des microcapteurs :

- un oscillateur à verrouillage de phase type Maxtek PLO-10i Phase Lock Oscillator ;
- des cartes d'alimentation et de conversion courant-tension conçues au laboratoire pour les microcapteurs résistifs ;
- des régulateurs de température conçus au laboratoire, spécifiquement pour réguler le chauffage des capteurs résistifs.

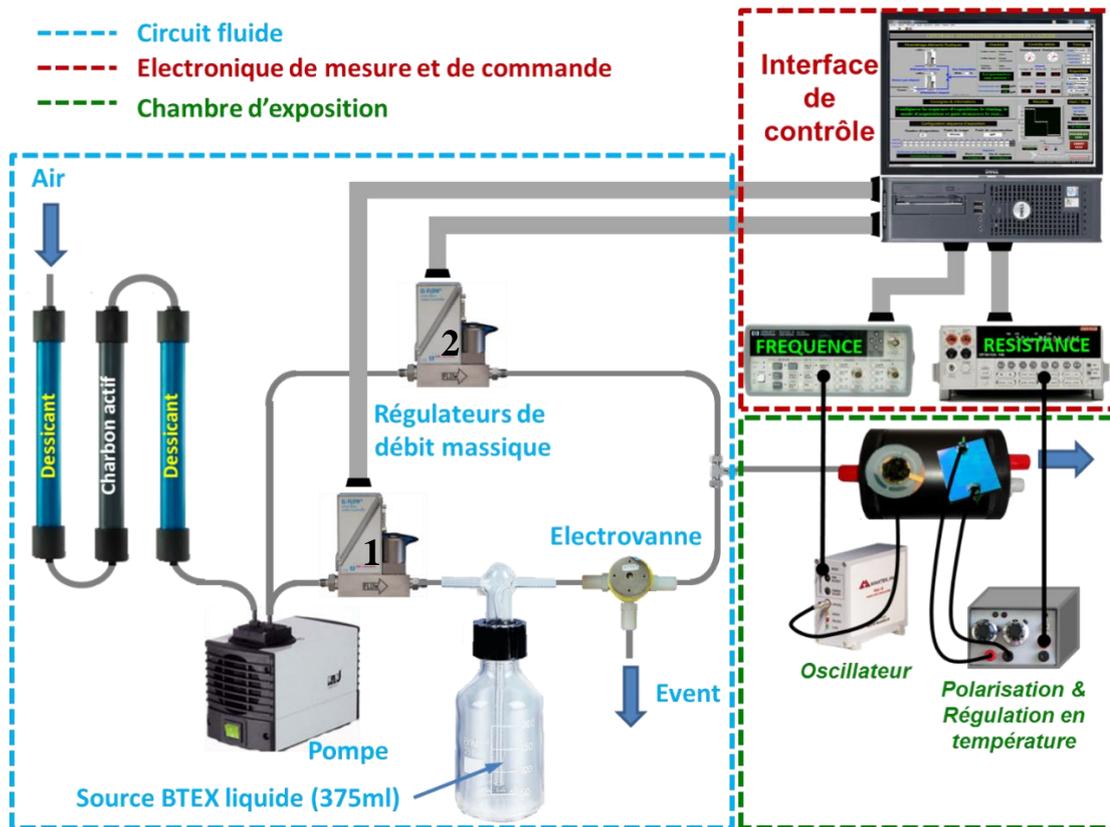


Figure III.4 : Synoptique du banc de mesure développé pour la caractérisation des capteurs vis-à-vis des BTEX.

Afin de synchroniser les commandes des différents actionneurs (RDMs, électrovanne, chauffage) et les acquisitions des signaux électriques issues des capteurs (variations de tension et/ou de fréquence), une interface de contrôle programmée sous l'environnement LabVIEW a été développée. L'interface utilisateur de ce module de contrôle est représentée par la figure III.5. Les mesures de variations de fréquence des capteurs acoustiques sont réalisées grâce à un fréquencemètre universel Agilent 53220A – 350MHz. Les mesures des tensions images des variations de conductivité électrique des microcapteurs résistifs sont effectuées grâce à un système d'acquisition KEITHLEY Modèle 2700 équipé d'une carte de multiplexage 20 voies KEITHLEY Modèle 7700. L'interface de contrôle communique avec les différents actionneurs grâce à une carte d'acquisition de données multifonction (DAQ) NI PCI-6229. Les données de mesures sont transmises à l'interface de contrôle via des contrôleurs NI GPIB-USB-HS.

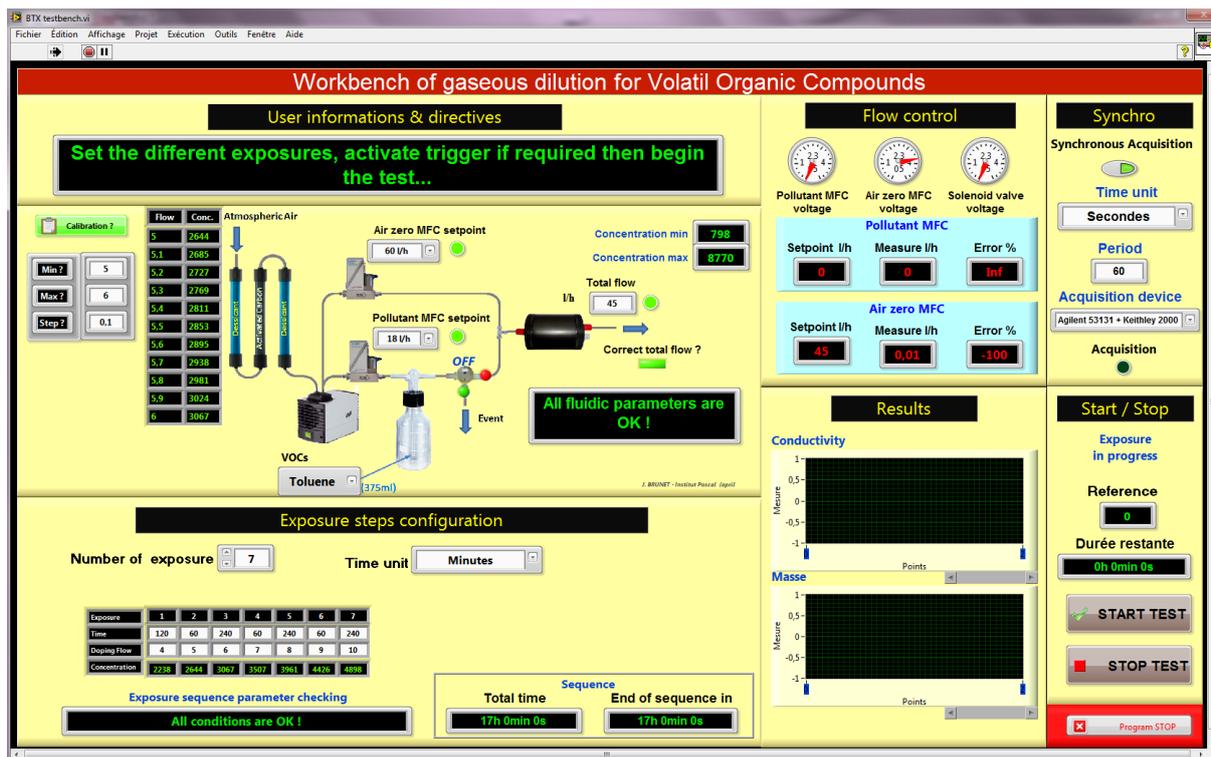


Figure III.5 : Interface utilisateur de l'instrument virtuel de contrôle, de commande et d'acquisition des données dédié à la calibration des capteurs vis-à-vis des BTEX.

2.3. Réponse standard

L'évolution de la fréquence fondamentale de résonance d'un quartz comportant une couche sensible, chroniquement exposé à des polluants gazeux pouvant s'adsorber sur cette couche peut être décrite par la figure III.6. Plus précisément, cette figure représente les variations de fréquence en fonction du temps d'un quartz revêtu d'une couche de 400 nm de phtalocyanine métallique non-substituée, exposée durant des périodes de 30 minutes à diverses concentrations de toluène puis maintenue 60 minutes sous air zéro (air dénué de tout polluant). Les mesures sont réalisées à température ambiante (pas de régulation de température) avec un point de mesure toutes les 10 secondes. On constate tout d'abord une diminution de la fréquence lors des phases d'exposition au toluène. En effet, l'adsorption des molécules de toluène sur les macrocycles phtalocyanine engendre une augmentation de la masse de la couche sensible et implicitement une diminution de la fréquence de résonance du quartz, en cohérence avec l'équation de Sauerbrey. Un équilibre entre adsorption et désorption est atteint après quelques minutes d'exposition comme le confirme la stabilité de la fréquence. Nous pouvons également constater d'après les mesures pour deux concentrations distinctes que la variation de fréquence est corrélée avec la concentration en toluène.

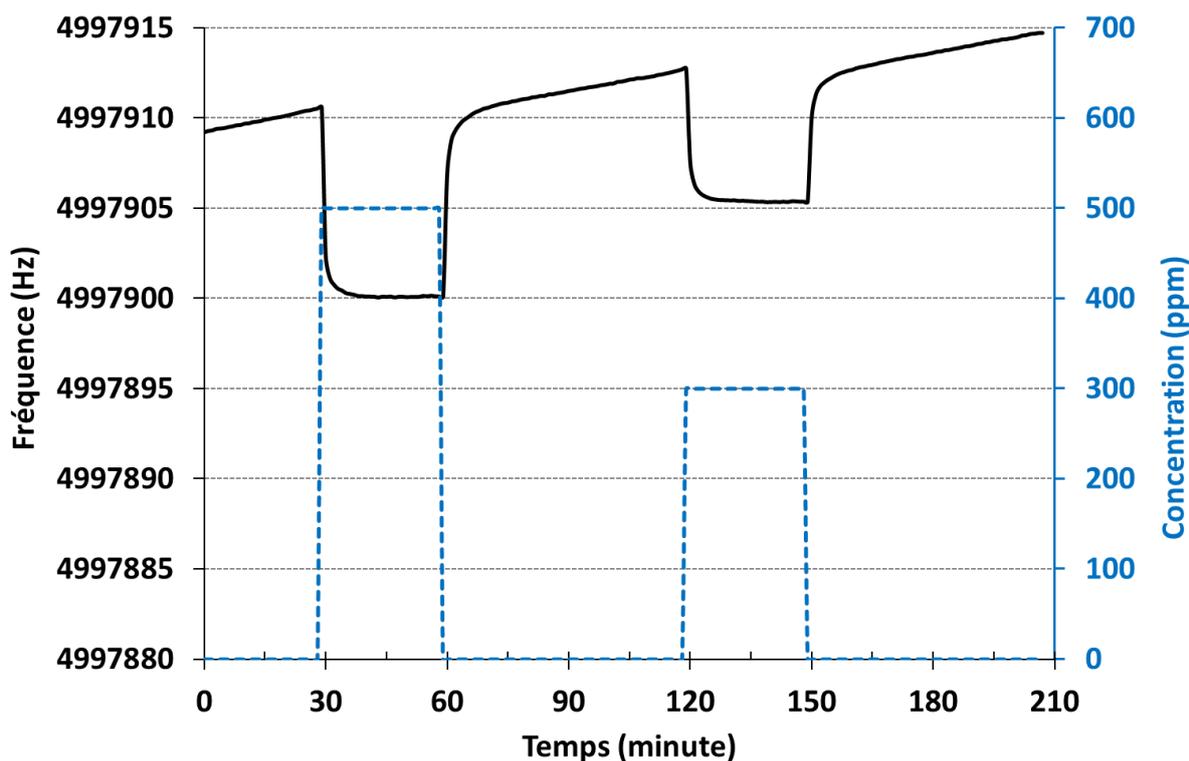


Figure III.6 : Réponse à température ambiante d'une microbalance à quartz revêtue d'une couche de 400nm de phtalocyanine métallique non-substituée, exposée durant 30 minutes à 500 ppm, puis à 300 ppm de toluène. Entre chaque exposition, la microbalance est maintenue une heure sous flux d'air zéro.

On remarque également que les cinétiques de réponse et de désorption sont relativement rapides. Vis-à-vis du toluène, les temps de réponse et de désorption à 90% sont égaux à 3 minutes. La grande réversibilité de la réponse à température ambiante témoigne que les forces d'interaction entre gaz et matériau sont faibles, la désorption étant aisée même sans apport d'énergie calorifique. Des résultats identiques sont obtenus avec le benzène, l'éthylbenzène et les xylènes. Il est vraisemblable que des liaisons faibles soient mises en jeu entre adsorbant et adsorbé, impliquant une physisorption des molécules de BTEX sur les couches de phtalocyanines.

En dépit d'une réponse rapide et facilement réversible sous air zéro, on note que la fréquence mesurée durant les phases de désorption sous air zéro ne reste pas stable. Dans le cas présent, la fréquence continue d'augmenter linéairement avec le temps. Cette dérive de la fréquence sous air zéro peut être due à plusieurs facteurs : variations du coefficient de viscoélasticité du matériau ou dégradation irréversible du matériau pendant les phases d'exposition, vieillissement du quartz, etc... Cependant, nous avons mis en évidence d'autres dérives non-monotones de la fréquence pour des quartz exempts ou revêtus d'une couche sensible et maintenus sous air zéro, à température ambiante. D'éventuelles modifications des

caractéristiques du matériau (coefficient de viscoélasticité, adsorption irréversible, altération de la composition chimique) dues aux expositions consécutives vis-à-vis des BTEX ont donc été exclues. En revanche, des mesures de fréquences sur des quartz non-revêtus pendant plusieurs jours sous air zéro ont montré des évolutions corrélés avec les cycles jour/nuit. Nos investigations se sont donc orientées vers des effets thermiques.

2.4. Correction en température

Bien que le design et l'angle de coupe des quartz soient optimisés pour limiter les variations de fréquence dues à la température, de telles dérives sont observables spécialement lorsque les variations de masse sont faibles et que la mesure s'effectue sur une grande durée. Nous avons alors sélectionnés des quartz de coupe AT (AT-cut quartz crystals), spécialement préparés pour présenter une grande stabilité autour de 25°C comme le stipule les données constructeur illustrées par la figure III.7. Afin de s'affranchir totalement des dérives dues à la température, le constructeur recommande soit de réguler la température du milieu dans lequel se font les mesures, soit de mesurer la température pour compenser ses effets sur la fréquence du quartz. Pour des raisons de simplicité, de cout et de portabilité, nous avons choisi de mesurer simultanément la température et la fréquence puis procéder à une correction systématique des données.

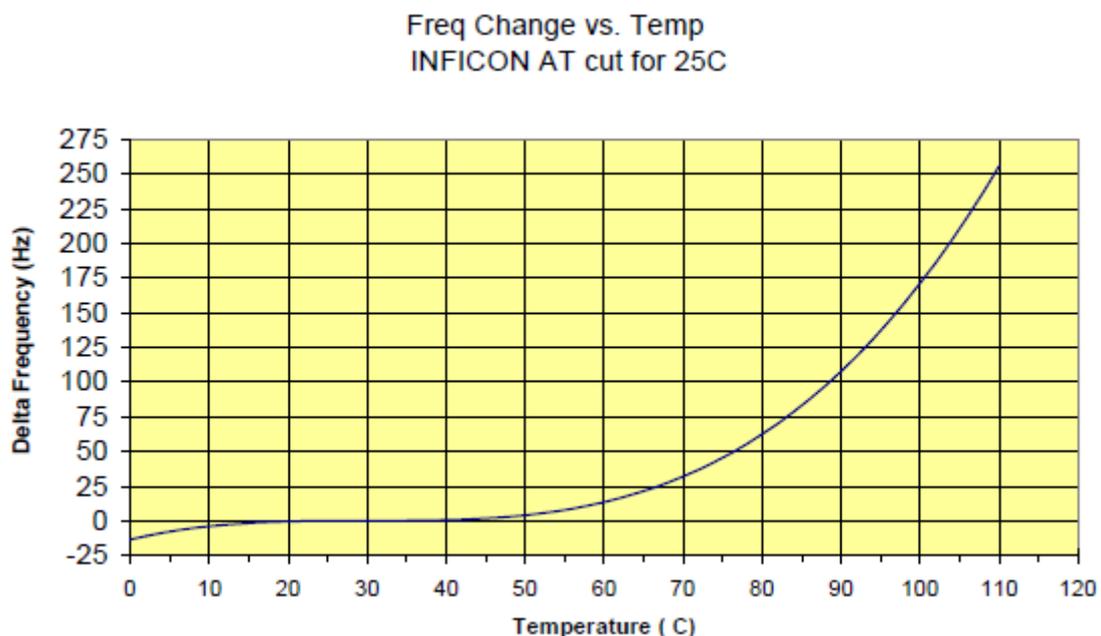


Figure III.7 : Evolution de la fréquence des quartz de coupe AT en fonction de la température.
(Source : INFICON 2013)

Afin de définir le facteur de correction à appliquer, nous avons procédé à la calibration préalable d'un microcapteur acoustique constitué d'un quartz revêtu d'une couche de 400 nm de phtalocyanine en fonction des variations de température mesurées dans la chambre d'exposition. Pour se placer dans les conditions opératoires, un débit d'air zéro égal à 0.75 l/h fut imposé dans la chambre d'exposition. La courbe de calibration à l'issue de plusieurs heures de mesure est donnée par la figure III.8. En premier lieu, on constate que les variations de température sont faibles à l'intérieur de la chambre d'exposition ($\Delta T_{\max} < 2^{\circ}\text{C}$) malgré des variations plus importantes à l'extérieur (variations supérieures à 10°C durant la période de mesure). Les parois de la chambre d'exposition assurent donc une isolation thermique vis-à-vis du milieu extérieur. La figure III.8 révèle que la fréquence est en réalité très affectée même par de faibles variations de température (30 Hz de dispersion pour moins de 2°C de variations) et suit une loi de variation linéaire. Dans nos conditions expérimentales, la sensibilité en température des quartz employés est égale à $-19,56\text{Hz}/^{\circ}\text{C}$. Compte tenu que le constructeur indique un écart nul entre la fréquence réelle et la fréquence mesurable à une température de 30°C (voir figure III.7), la valeur corrigée de la fréquence est calculée à partir de l'équation III.1 :

$$F_{\text{corr}} = F_{\text{mes}} - K * (T - T_0) \quad \text{Equation III.1}$$

avec **F_{corr}** : valeur corrigée de la fréquence en Hz;
F_{mes} : fréquence mesurée en Hz;
K : sensibilité en température = - 19.56 Hz/°C ;
T₀ : température de référence = 30°C
T : température de mesure en °C

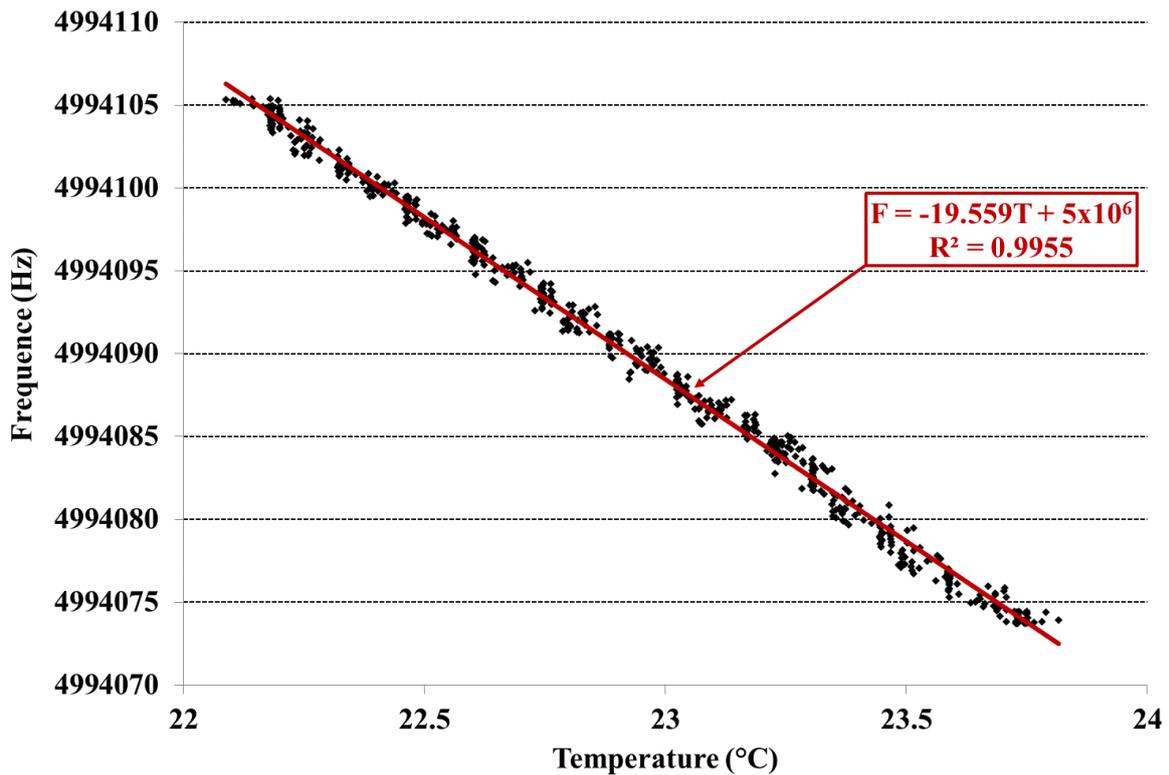


Figure III.8 : Fréquence d'un quartz revêtu d'une couche de phtalocyanine de 400nm d'épaisseur en fonction de la température. Les mesures ont été réalisées dans la chambre d'exposition avec un balayage constant d'air zéro.

Nous avons montré expérimentalement que ce facteur de correction préalablement déterminé reste valable quelle que soit l'épaisseur de phtalocyanine déposée (entre 100 et 400 nm) et est intrinsèque au quartz. L'influence du facteur de correction en température sur la réponse capteur est perceptible sur la figure III.9. Celle-ci représente la comparaison entre les données brutes et les données corrigées d'un microcapteur constitué d'une couche de 250 nm de phtalocyanine déposée sur le quartz et cycliquement exposé à 500 ppm de toluène. On constate que la correction en température améliore la stabilité du signal. Cela se traduit par une fréquence quasi-constante durant les phases d'exposition mais également durant les phases de désorption. A l'issue des périodes de désorption, les fréquences corrigées retrouvent leurs valeurs initiales. De plus, la répétabilité des mesures est également améliorée.

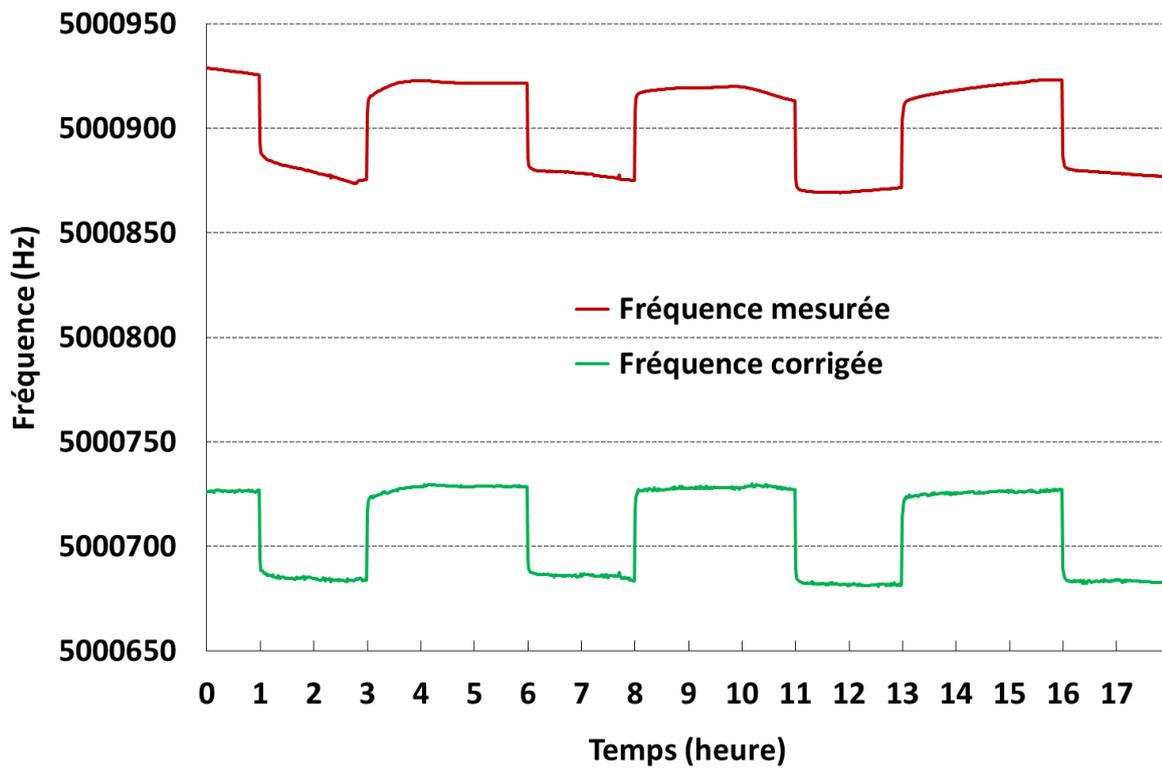


Figure III.9 : Signaux bruts et compensés en température issus d'une microbalance revêtue d'une couche de 250 nm de phtalocyanine cycliquement exposées à 500 ppm de toluène à température ambiante.

La nécessité de compenser les dérives en température des quartz par une correction systématique du signal issu des microcapteurs acoustiques type microbalances est établie. **Aussi, tous les résultats décrits et illustrés dans la suite de ce chapitre incluront systématiquement cette correction.**

3. Pertinence des phtalocyanines pour la mesure des BTEX

Les phtalocyanines ont suscitées notre intérêt comme matériau sensible pour la métrologie des BTEX en raison de leur caractère aromatique et de leur forte délocalisation d'électrons π , propriétés qui favorisent la création d'interactions de type π -stacking avec les hydrocarbures aromatiques. Sachant que de nombreux métaux peuvent complexer le macrocycle phtalocyanine et que de nombreux éléments ou groupes fonctionnels peuvent être greffés en substitution des atomes d'hydrogènes périphériques, cette famille de macromolécules est très étendue. La présence et la nature de l'atome métallique central mais également les propriétés des groupes de substitution sont susceptibles de modifier l'organisation des macrocycles au sein des couches minces et de moduler les forces d'interactions mises en jeu avec les espèces gazeuses. Les réponses des microcapteurs à phtalocyanine s'en trouveront alors impactées. Afin de caractériser l'influence de ces éléments sur la réponse capteur vis-à-vis des gaz ciblés et de sélectionner les molécules sondes les plus pertinentes pour cette application, un panel de 9 phtalocyanines a été sélectionné :

- une phtalocyanine libre non-substituée, de formule $C_{32}H_{18}N_8$ et désignée par H_2Pc ,
- des phtalocyanines métalliques non-substituées, de formule $MC_{32}H_{16}N_8$ incluant au centre du macrocycle un atome de cuivre, de zinc, de fer ou de cobalt, ces phtalocyanines étant respectivement désignées par $CuPc$, $ZnPc$, $FePc$ et $CoPc$,
- des phtalocyanines métalliques de zinc et de cuivre substituées par des atomes de fluor ou des groupes tert-butyl respectivement désignées par $F_{16}ZnPc$, $F_{16}CuPc$, $ttb-ZnPc$ et $ttb-CuPc$.

3.1. Rôle de l'atome métallique central

La première investigation a été de quantifier l'influence de l'atome métallique central sur la réponse des microcapteurs acoustiques à phtalocyanine vis-à-vis des BTEX. Les réponses issues de différentes microbalances revêtues de couches minces de 400nm de phtalocyanines non-substituées (H_2Pc , $CuPc$, $ZnPc$, $FePc$ et $CoPc$), exposées à température ambiante au benzène, au toluène et au xylène ont été comparées entre elles. La figure III.10 représentent les réponses obtenues pour des expositions à 500 ppm avec désorption post-exposition sous air zéro.

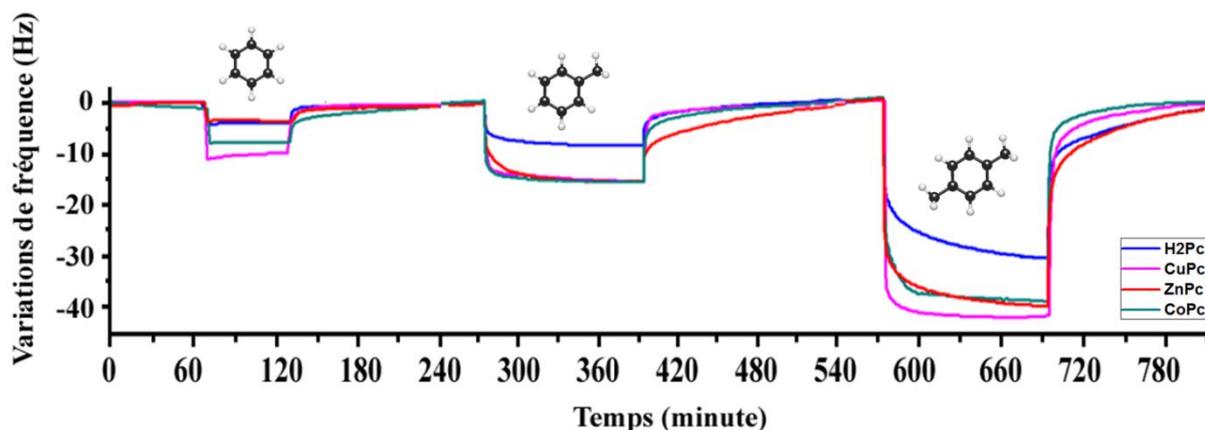


Figure III.10 : Variations de fréquence de diverses couches minces (épaisseur = 400nm) de phtalocyanines métalliques exposée successivement à 500 ppm de benzène, de toluène et de xylène. Les résultats sont obtenus à température ambiante avec un retour sous air zéro entre chaque exposition aux polluants.

Tout d'abord, les résultats mettent en évidence que chaque hydrocarbure aromatique provoque une diminution de la fréquence de résonance, ce qui signifie que tous s'adsorbent sur la couche sensible. Néanmoins, bien que les concentrations en BTX soient similaires, on note une variation de fréquence de faible amplitude pour le benzène, d'amplitude modérée pour le toluène et d'amplitude plus importante pour le xylène. La réponse des microcapteurs croît donc comme la température d'ébullition des espèces : 80°C pour le benzène, 110°C pour le toluène et de 138 to 144°C pour les xylènes. Plus le composé est volatil, plus la réponse des microcapteurs est faible. Dans un second temps, on constate une complète réversibilité de la réponse pour tous les gaz à l'issue de la phase de désorption sous air zéro, ce qui confirme la faiblesse des interactions gaz/matériau mises en jeu. En comparant les différents microcapteurs, on note que, quel que soit le gaz considéré, la phtalocyanine libre présente les réponses les plus faibles et que les phtalocyanines métalliques induisent des réponses similaires. Si la présence d'un atome métallique au cœur du macrocycle provoque une hausse de l'amplitude de la réponse, la nature de cet atome métallique n'influe pas de manière significative la réponse. Les temps de réponse et de recouvrement sont supérieurs à 10 minutes, les cinétiques d'adsorption et de désorption sont du même ordre de grandeur.

Même si les microcapteurs impliquant les phtalocyanines métalliques non-substituées montrent des réponses légèrement supérieures à la phtalocyanine libre, leurs sensibilités restent faibles (quelques Hz pour plusieurs centaines de ppm). Une bonne sensibilité étant nécessaire pour parvenir à assurer la métrologie de ces polluants à l'échelle

des ppm, les résultats précédemment décrits montrent que le remplacement de l'atome métallique central n'apparaît pas comme une voie d'optimisation pertinente. En seconde approche, l'influence de la présence d'atomes ou de groupes fonctionnels en substitution des atomes d'hydrogène du macrocycle sur les réponses capteur a été évaluée. Complète ou partielle, une telle substitution peut être réalisée par ingénierie moléculaire et différents groupes ayant des propriétés stériques, chimiques et électroniques spécifiques peuvent être greffés. Cette méthode est une stratégie pour conformer le matériau sensible au gaz que l'on veut détecter mais également pour minimiser la réponse vis-à-vis d'espèces interférentes.

3.2. Rôle des groupes périphériques au macrocycle

Les interactions aromatiques mises en jeu entre les phtalocyanines et les BTEX peuvent être renforcées ou affaiblies selon la nature des groupes fonctionnels périphériques au macrocycle. Nous avons donc comparé les propriétés métrologiques de microcapteurs mettant en œuvre des phtalocyanines métalliques substituées par deux types de groupements électro-actifs :

- des atomes de fluor en substitution des 16 atomes d'hydrogène périphériques du macrocycle (substitution complète), le fluor étant un élément très électro-attracteur ;
- des groupes tert-butyl en substitution de 4 atomes d'hydrogène, les groupements tert-butyls étant très électro-donneurs.

Les couches minces étant réalisées par évaporation thermique, un risque de déstructuration moléculaire durant la sublimation existe pour des matériaux moléculaires comportant de grandes chaînes ou des groupements périphériques volumineux. Si la mise en couche mince de phtalocyanines métalliques hexafluorées a déjà été caractérisée et validée par le passé, le dépôt en couches minces de phtalocyanine tert-butylée est une première dans notre équipe. Aussi, le risque de désolidariser les groupes tert-butyl du macrocycle durant le processus d'évaporation doit être estimé. Afin de caractériser la robustesse thermique de ces macromolécules, des couches minces de phtalocyanine tert-butylée de cuivre et de zinc ont été déposées sur des substrats de silicium transparent, caractérisées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et comparées aux spectres infrarouges des matériaux originels sous forme pulvérulente. Les spectres sont donnés par la figure III.11.

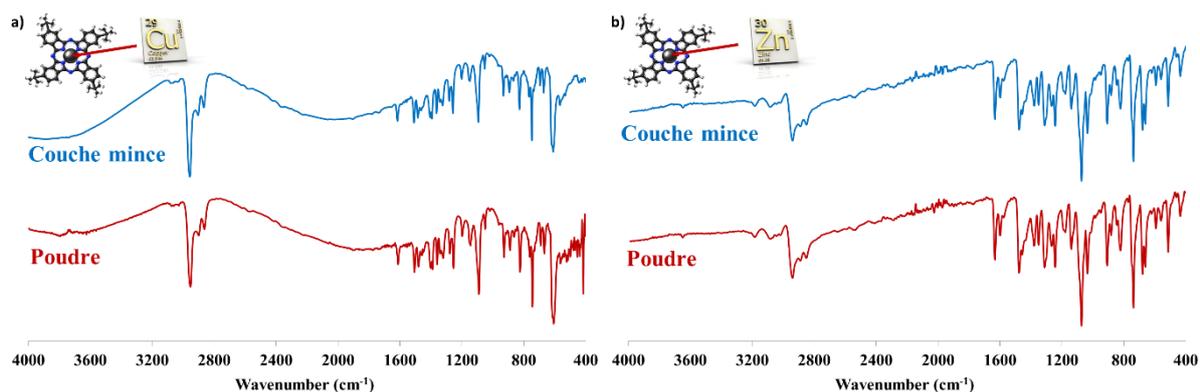


Figure III.11 : Comparaison des spectres FT-IR obtenus sur la poudre et les couches minces (250nm) de phtalocyanines tétra-tert-butylées de cuivre *ttb-CuPc* (a) et de zinc *ttb-ZnPc* (b).

Quelle que soit la nature du métal en position centrale du macrocycle, le spectre relatif à la couche mince est en tout point similaire à celui du matériau pulvérulent. Aucun pic de diffraction supplémentaire n'est observable, aucun décalage en fréquence n'est mesurable. La composition moléculaire du matériau est conservée et les groupes tert-butyl restent liés au macrocycle, même portés à la température de sublimation du matériau. Ces résultats confirment que l'évaporation thermique est un procédé facile à mettre en œuvre, qui permet l'obtention de couches minces homogènes de phtalocyanine sans dégradation moléculaire, très bien contrôlées en épaisseur et en vitesse de dépôt.

Les réponses vis-à-vis du toluène de microcapteurs conçus avec ces différentes phtalocyanines métalliques substituées comme élément sensible ont été comparées à celles de leurs analogues non-substituées. Les résultats sont illustrés par la figure III.12. La figure de gauche (figure III.12_a) donne les évolutions temporelles des fréquences issues de microbalances revêtues par 400 nm de phtalocyanine de cuivre non substituée, tert-butylée et hexafluorée, exposées à 500 ppm de toluène à température ambiante. L'influence forte des groupements sur les forces d'interactions mises en jeu et implicitement, sur les réponses des microcapteurs, est manifeste. En premier lieu, la présence d'atomes de fluor en périphérie du macrocycle induit une diminution de la réponse pour une concentration donnée : $\Delta f = 14\text{Hz}$ enregistrée pour *CuPc* et $\Delta f = 7\text{ Hz}$ pour *F₁₆CuPc* exposée à 500 ppm de toluène. Un effet similaire est observable vis-à-vis du xylène. La présence d'éléments électro-attracteurs comme le fluor a pour conséquence d'altérer l'adsorption des hydrocarbures sur les phtalocyanines et de faciliter la réversibilité des processus réactionnels. Dans un second temps, la présence des groupes tert-butyl sur les macrocycles provoque une très nette augmentation de la réponse : $\Delta f = 60\text{ Hz}$ enregistrée pour *ttb-CuPc* et $\Delta f = 14\text{ Hz}$ pour *CuPc*

exposée à 500 ppm de toluène. La présence de groupes électro-donneurs tels que les groupes tert-butyl provoque donc une adsorption exacerbée des hydrocarbures aromatiques, les forces d'adsorption mises en jeu restant suffisamment faibles pour que la désorption soit aisée et complète sous air zéro et à température ambiante.

La figure de droite (figure III.12_b) compare les amplitudes des variations de fréquences engendrées par cette exposition à 500 ppm de toluène en fonction de la nature du métal et des groupes périphériques des différentes phtalocyanines employées comme molécules sensibles. Les conclusions énoncées pour les phtalocyanines de cuivre sont les mêmes pour les phtalocyanines de zinc. Les résultats confirment d'une part l'accroissement significatif de la réponse imputable aux groupes tert-butyl et d'autre part, la contribution négligeable de l'atome métallique central. L'altération de la réponse due à la présence de groupes électro-attracteurs est également confirmée sur la phtalocyanine de zinc. Moduler la nature et le nombre de substituants sur le macrocycle phtalocyanine apparaît donc comme une stratégie pertinente pour bénéficier de performances métrologiques optimisées.

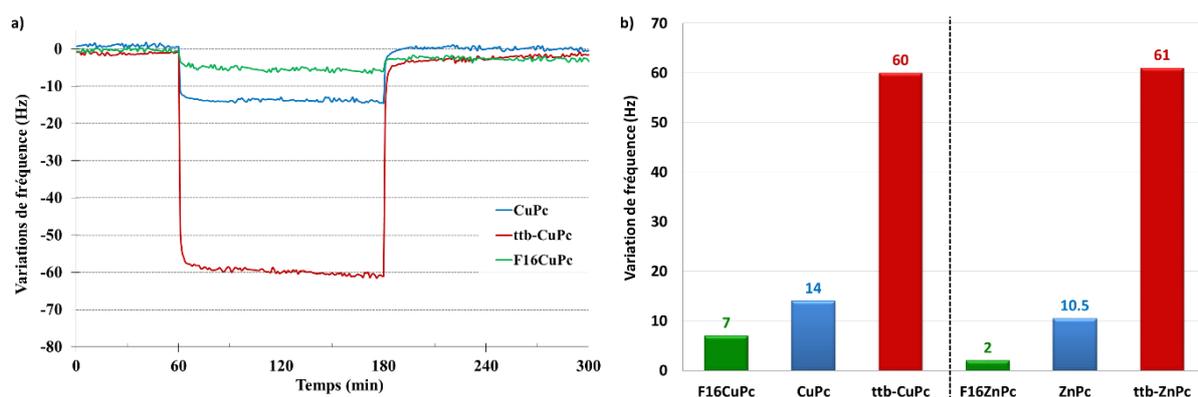


Figure III.12 : Influence de la nature des groupes périphériques au macrocycle phtalocyanine sur les réponses capteurs mesurées pour une exposition à 500 ppm de toluène et à température ambiante.

a) Variation de fréquence en fonction du temps de microbalances revêtues par des couches minces de 400 nm d'épaisseur de diverses phtalocyanines de cuivre substituées.

b) Intercomparaison des réponses pour différentes phtalocyanines substituées de cuivre et de zinc.

3.3. Influence de l'épaisseur des couches sensibles

Nous avons précédemment mis en évidence que le caractère électro-actif des substituants périphériques perturbe les forces d'interactions impliquées entre les phtalocyanines et les BTEX. Les propriétés électroniques et l'encombrement stérique de ces mêmes substituants sont également susceptibles d'impacter l'organisation des unités moléculaires au sein de la couche mince et de modifier la densité de sites d'adsorption. Aussi, afin de mettre en évidence d'éventuels effets de volume de la couche dus à la présence des groupes tert-butyl, des mesures de réponse en fonction de l'épaisseur des couches sensibles ont été réalisées. La figure III.13 représentent les variations de fréquence mesurées sur des microbalances revêtues par des couches minces de phtalocyanine de cuivre non-substituées (CuPc) et tert-butylées (ttb-CuPc), d'épaisseurs comprises entre 100 et 400 nm et exposées à 500 ppm de toluène ou de xylène. Pour la phtalocyanine de cuivre non-substituée, au-delà de 200 nm, les réponses au toluène et au xylène sont indépendantes de l'épaisseur déposée. Des valeurs inférieures sont mesurables pour les couches nanométriques (< 100nm). En revanche, pour la phtalocyanine de cuivre tert-butylée, les réponses au toluène et au xylène augmentent linéairement avec l'épaisseur déposée sur toute la gamme étudiée et selon le même rapport : aux incertitudes près, une épaisseur 4 fois plus grande induit une variation de fréquence 4 fois plus importante.

Ces résultats s'interprètent :

- par un phénomène typique d'adsorption limitée à la surface de la couche sensible dans le cas de la phtalocyanine non-substituée, les sites de volume semblant ne pas être actif ou indisponibles;
- par une diffusion des molécules gazeuses dans le volume du matériau pour la phtalocyanine tert-butylée pour atteindre les sites actifs à l'adsorption distribués de manière homogène dans toute l'épaisseur de la couche.

Ainsi, pour optimiser les performances métrologiques de ces microcapteurs (réponses de grande amplitude, faible seuil de détection, mesure à température ambiante), il conviendra de mettre en œuvre des couches épaisses de phtalocyanines métalliques tert-butylées déposées par évaporation thermique sur des quartz de coupe AT.

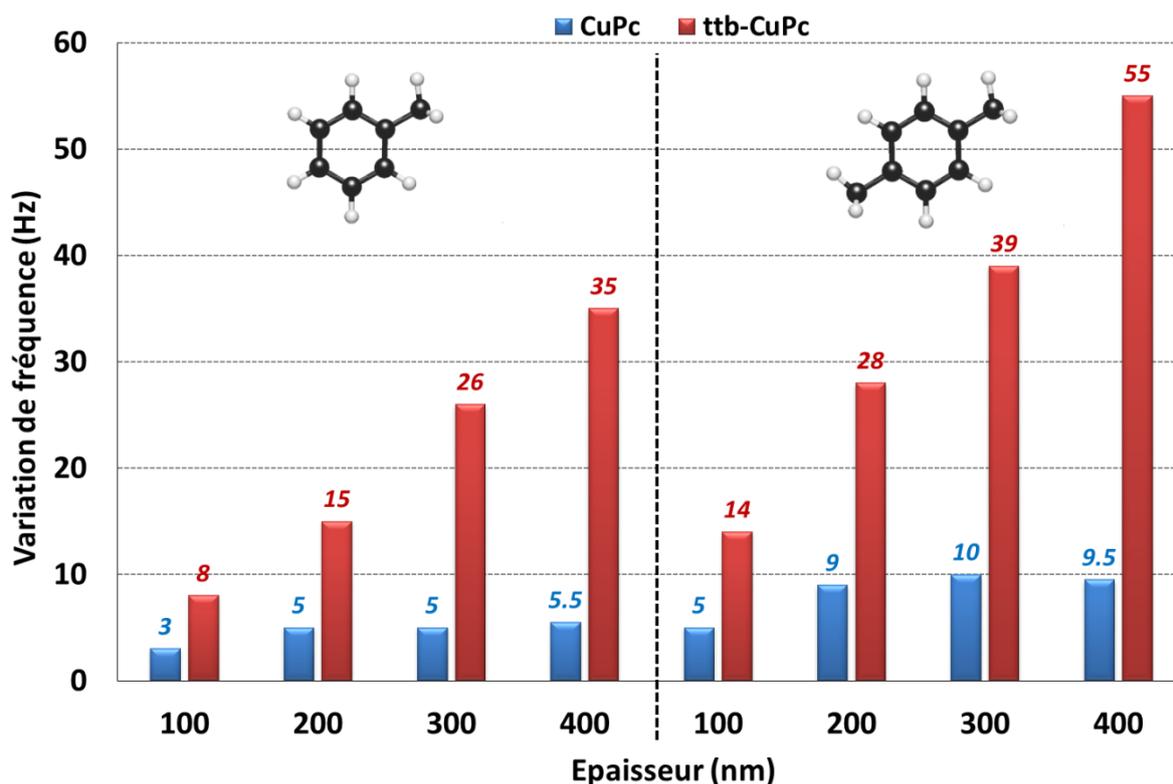


Figure III.13 : Effet de l'épaisseur sur la réponse des microbalances à quartz revêtues de couches de CuPc et ttb-CuPc, exposées à 500 ppm de toluène (valeurs de gauche) et de xylènes (valeurs de droite).

3.4. Interprétations

Nous avons expérimentalement mis en évidence, par des mesures sous gaz, la contribution favorable des groupes électro-donneurs sur les propriétés d'adsorption des phtalocyanines vis-à-vis des hydrocarbures aromatiques et implicitement sur l'amplitude des réponses capteur. Dans un second temps, les mesures sur des couches de différentes épaisseurs ont montré que ces groupes périphériques peuvent accroître l'adsorption des espèces gazeuses sur des sites actifs distribués dans tout le volume de la couche. Une différence d'organisation des unités moléculaires de phtalocyanines au sein de la couche est par conséquent envisageable. Enfin, pour des phtalocyanines substituées ou non, la présence et la nature de l'atome métallique central ne sont pas des facteurs d'influence. Tentons d'interpréter et de formaliser les mécanismes réactionnels responsables de ces comportements.

Les molécules cibles (BTEX) et les molécules sondes (MPc) étant aromatiques, les interactions intermoléculaires présumées sont de type non-covalentes et communément regroupées sous le terme d'interactions aromatiques ou interactions π [12-14]. Les forces mises en jeu sont faibles, des forces de Van Der Waals, ce qui justifie la désorption aisée et

complète des espèces, même à température ambiante et donc la réversibilité rapide de la réponse dès que cesse l'exposition au BTEX. Ces interactions aromatiques incluent :

- des interactions entre noyaux aromatiques dénommée **interactions π - π** ou **π -stacking**,
- des interactions entre un noyau aromatique et un group CH dénommée **interactions CH- π** ,
- des interactions entre un noyau aromatique et un atome métallique dénommée **interactions M- π** ,
- des **forces de dispersions**.

Puisque le remplacement du métal par un autre métal ne provoque pas de modification significative de la réponse vis-à-vis des BTEX, les interactions M- π ne semblent pas prédominantes parmi toutes celles impliquées. En revanche, les interactions π - π et CH- π semblent être renforcées par la présence des groupes tert-butyl. En raison de leur caractère électro-donneur, les groupes tert-butyl augmentent la densité d'électrons délocalisés sur le macrocycle et ainsi, accroît la contribution des interactions π - π entre gaz et matériau aromatiques. D'autre part, la contribution des interactions CH- π dans les mécanismes d'adsorption est accrue également par la présence des groupes tert-butyl qui peuvent interagir avec les noyaux aromatiques des molécules cibles. Par un raisonnement analogue, on peut supposer que les groupes méthyl sur les molécules cibles peuvent créer des interactions CH- π avec les macrocycles phtalocyanines. Le nombre de groupes méthyl étant de 0, 1 et 2 respectivement pour le benzène, le toluène et le xylène, la contribution de ces interactions CH_(méthyl) - π _(MPC) serait nulle pour le benzène, et plus importante pour les autres hydrocarbures. Cette hypothèse requiert néanmoins des études et des caractérisations supplémentaires.

Si l'interprétation donnée ci-dessus est acceptable pour des molécules isolées, nous ne devons pas faire abstraction que nos études expérimentales sont réalisées sur des couches minces, c'est-à-dire sur un agglomérat de macrocycles en interaction mutuelle au sein d'une couche plus ou moins organisée. Les mesures en fonction de l'épaisseur de la couche sensible révèle des comportements bien différents pour les phtalocyanines non-substituées et tert-butylées. Afin de déterminer l'impact des groupes tert-butyls sur l'organisation des macrocycles au sein de la couche, nous avons caractérisé nos dépôts par microscopie électronique à balayage et par diffraction des rayons X.

La figure III.14 représente les images de couches minces de CuPc (a), ttb-CuPc (b), de ZnPc (c) et ttb-ZnPc (d) de 250 nm d'épaisseur obtenues par microscopie électronique à balayage. Tous les clichés ont été obtenus dans les mêmes conditions, avec le même grossissement. De très nettes différences apparaissent. Si les couches de phtalocyanines non-substituées CuPc et ZnPc sont organisées à l'échelle nanométrique de manière colonnaire, les phtalocyanines tert-butylées se présentent sous forme d'un pavage de paillettes nanométriques. Ces paillettes s'agglomèrent en agrégats de dimensions hétérogènes et sans organisation. La présence des groupes tert-butyls semblent introduire un désordre structurel dans la couche mince.

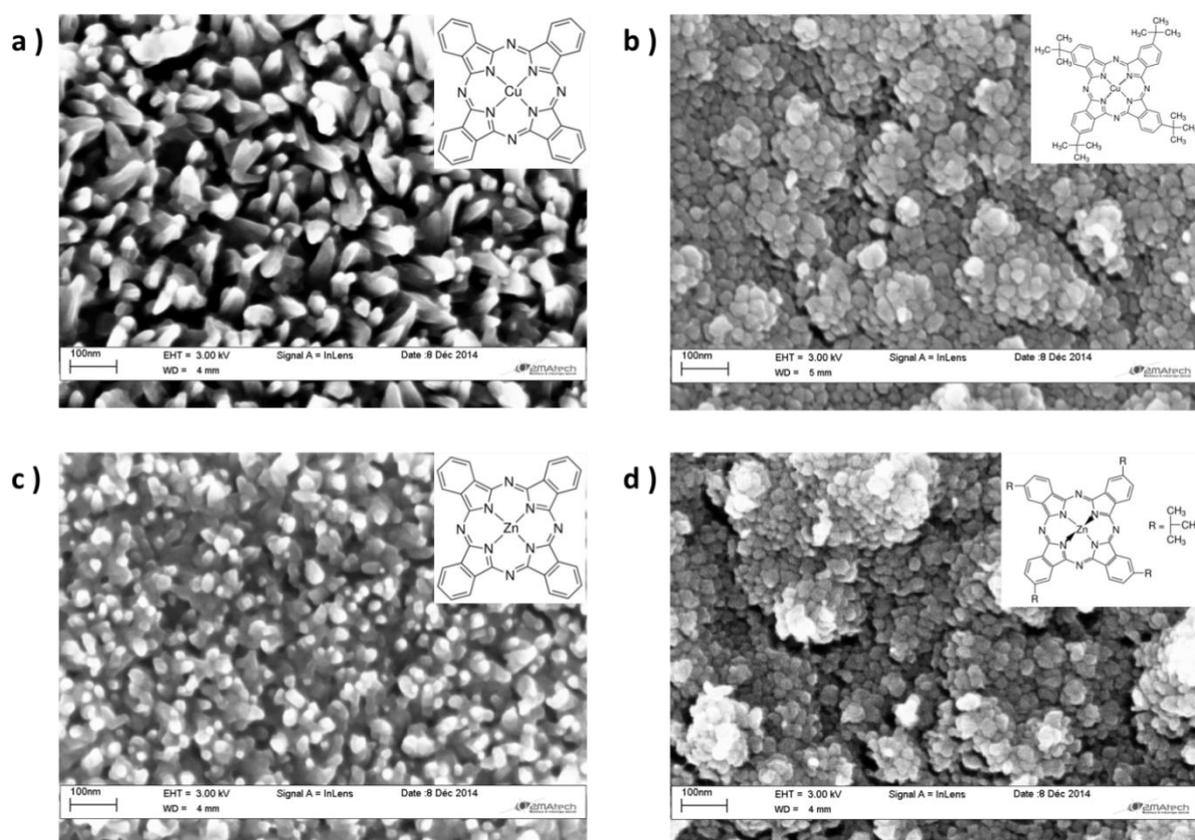


Figure III.14 : Images par microscopie électronique à balayage de couches minces (épaisseur = 250 nm) de phtalocyanines métalliques non-substituées de cuivre CuPc (a) et de zinc ZnPc (b) et leur homologues tert-butylées ttb-CuPc (b) et ttb-ZnPc (d) sur substrats de cuivre.

Cette désorganisation a été confortée par des analyses de diffraction des rayons X sur des couches de même épaisseur déposées sur substrat de verre, sans traitement post-dépôt. La figure III.15 représente les spectres de diffraction des couches minces de phtalocyanines non-substituée et tert-butylée de cuivre (a) et de zinc (b). On constate que le pic à $2\theta = 6,92^\circ$ présents sur les couches de CuPc et ZnPc n'est plus observable sur les couches de ttb-CuPc et ttb-ZnPc. L'absence de pic fin sur les spectres révèle donc un caractère très amorphe pour les

couches de phtalocyanines tert-butylée. Les dissimilarités morphologiques et structurales des couches minces dues à la présence des groupes tert-butyl expliquent également les réponses différentes obtenues et les comportements dissemblables en fonction de l'épaisseur. Les macrocycles phtalocyanine non-substituée tels que CuPc et ZnPc étant en interaction mutuelle au sein des empilements colonnaires, les sites disponibles à l'adsorption des BTEX sont localisés en tête des colonnes, donc en surface des couches et peu dans le volume. Ceci explique qu'une augmentation de l'épaisseur ne crée pas une augmentation de la réponse pour une même espèce, à une même concentration. A contrario, les couches de phtalocyanine tert-butylées ttb-MPc étant très désorganisées (amorphes), les sites disponibles à l'adsorption sont répartis de manière très homogène et accessibles dans tout le volume de la couche. Ceci justifie la proportionnalité entre la réponse au BTEX et l'épaisseur de la couche. Les faibles forces d'adsorption impliquées et la porosité de la couche expliquent quant à elles la grande réversibilité de la réponse de tels microcapteurs.

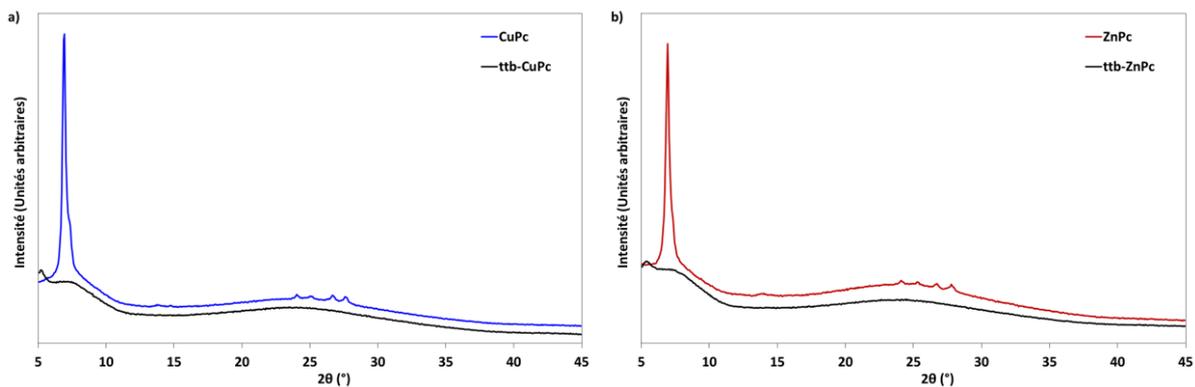


Figure III.15 : Comparaison des spectres de diffraction des rayons X obtenus pour des couches minces (épaisseur =250 nm) de phtalocyanines non-substituées et tétra-tert-butylées de cuivre (a) et de zinc (b) déposées sur substrat de verre.

4. Performances métrologiques

Compte tenu des résultats décrits précédemment et du gain en réponse obtenu, les performances métrologiques des microbalances revêtues par des couches minces de phtalocyanines métalliques tert-butylées ont été expérimentalement déterminées.

4.1. Cinétiques de réponses

Afin d'apprécier la rapidité de la mesure mais aussi la faculté du microcapteur à revenir dans son état initial dès que cesse le stimulus chimique (variation de concentration), les temps de réponse et de recouvrement ont été déterminés. Le tableau III.3 résume les temps de réponse et de recouvrement de microbalances revêtues de 400 nm de phtalocyanines tert-butylée, déterminés pour des expositions à température ambiante, à 500 ppm de benzène, de toluène et de xylène. En raison d'une surconcentration systématique en début de chaque phase d'exposition au benzène, les temps de réponse n'ont pas pu être calculés pour ce polluant. Les données figurant dans le tableau montrent des cinétiques d'adsorption et de désorption sont identiques quelle que soit la nature de l'atome métallique central. D'autre part, pour un même gaz, les temps de réponse sont identiques aux temps de recouvrement, ce qui peut conforter l'hypothèse d'une diffusion peu contrainte des espèces gazeuses dans le volume de la couche sensible. Quantitativement, les temps de réponse sont inférieurs à 10 minutes vis-à-vis du toluène et du xylène et de l'ordre de 30 minutes vis-à-vis du benzène.

	Gaz	Temps de réponse (min)	Temps de recouvrement (min)
ttb-CuPc		/	35
		3	3
		10	10
ttb-ZnPc		/	35
		3	3
		10	10

Tableau III.3 : Temps de réponse et de recouvrement de microbalances revêtues par 400 nm de ttb-CuPc et ttb-ZnPc, déterminés pour une exposition à 500 ppm de BTX à température ambiante.

4.2. Gamme de mesure et seuil de détection

Les résultats précédents ont été obtenus pour des expositions à des concentrations bien supérieures aux niveaux de recommandations en environnements professionnels et domestiques. Afin de définir expérimentalement la gamme de concentration mesurable et le seuil de détection, des essais complémentaires ont été réalisés pour des concentrations de quelques ppm à quelques centaines de ppm. La figure III.16 représente donc les courbes de calibration d'une microbalance revêtue de 400 nm de *ttb*-CuPc, exposée à température ambiante au toluène pour des concentrations de 1 à 500 ppm (figure III.16 _a) et de 1 à 35 ppm avec une plus grande résolution (figure III.16 _b). La première courbe de calibration ne montre pas une linéarité sur toute la gamme de concentration mais des linéarités par partie. Plus particulièrement, les variations de fréquence sont quasi linéaires avec la concentration sur la gamme 100-500 ppm. La seconde figure montre que pour les faibles concentrations (1-35 ppm), la courbe de calibration est également quasi linéaire. Nous avons montré que dans la gamme des basses concentrations, le comportement est modélisable par une isotherme de Langmuir, traduisant une occupation incomplète des sites d'adsorption considérés de même énergie (pas d'effet de saturation) [15]. A partir de la seconde courbe de calibration, on note que le seuil de détection est inférieur à la concentration minimale de cette étude, à savoir 1 ppm. Des mesures complémentaires montrent que pour 1 ppm, le rapport signal sur bruit reste suffisamment grand (supérieur à 5). De tels microcapteurs sont donc parfaitement adaptés pour une surveillance des BTEX dans les milieux professionnels (seuil en-deçà des valeurs limites recommandées). Réaliser des mesures dans une gamme de concentration sub-ppm (surveillance urbaine et rural) reste donc envisageable mais à optimiser par l'implémentation de couches suffisamment épaisses pour bénéficier d'une grande sensibilité.

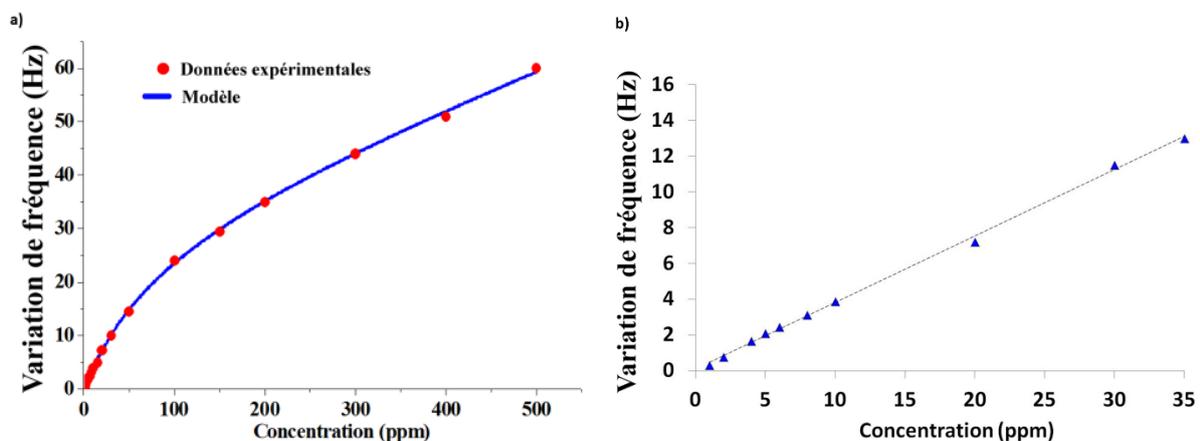


Figure III.16 : Courbes de calibration au toluène et à température ambiante d'une microbalance revêtue de 400 nm de *ttb*-CuPc
a) Valeurs dans la gamme 1-500 ppm ; b) Valeurs dans la gamme 1-35 ppm.

4.3. Répétabilité et reproductibilité

Le défaut majeur reproché aux capteurs chimiques à semi-conducteurs est leur manque de stabilité. Ce point critique se traduit par une répétabilité insuffisante des mesures au fur et à mesure des expositions aux gaz et une dérive des autres caractéristiques métrologiques sur le long terme.

La figure III.17 représente l'évolution de la fréquence de résonance d'une microbalance revêtue d'une couche de 400 nm de ttb-CuPc, exposée cycliquement à diverses concentrations de benzène, de toluène et de xylène. Compte tenu des temps de réponse et de recouvrement précédemment calculés, les durées d'exposition ont été fixées à 20 minutes pour le benzène et le xylène et 5 minutes pour le toluène tandis que les durées de désorption ont été fixées à 30 minutes pour le benzène et le xylène et 10 minutes pour le toluène. On constate tout d'abord que les 5 cycles d'exposition consécutifs à une même concentration engendrent des variations de fréquence strictement identiques et ce, sur toute la gamme de concentration étudiée et quel que soit le gaz ciblé. De plus, à l'issue de chaque période de repos sous air zéro pendant laquelle la désorption des espèces se produit, la fréquence retrouve systématiquement sa valeur initiale.

Des mesures continues pendant 5 semaines ont également été réalisées pour apprécier la stabilité du microcapteur sur un plus long terme. Un microcapteur a ainsi été exposé à 500 ppm de toluène durant plus de 800 heures par cycle de deux heures d'exposition suivies de deux heures de repos sous air zéro. La valeur moyenne des variations de fréquence enregistrées est égale à 53Hz avec un écart-type égal à 5Hz, soit une dispersion de l'ordre de 10%. Cette dispersion est bien inférieure à la précision préconisée pour les techniques de mesures indicative ($\leq 30\%$ pour les mesures des hydrocarbures aromatiques). Nos microcapteurs sont donc parfaitement envisageables pour de telles mesures.

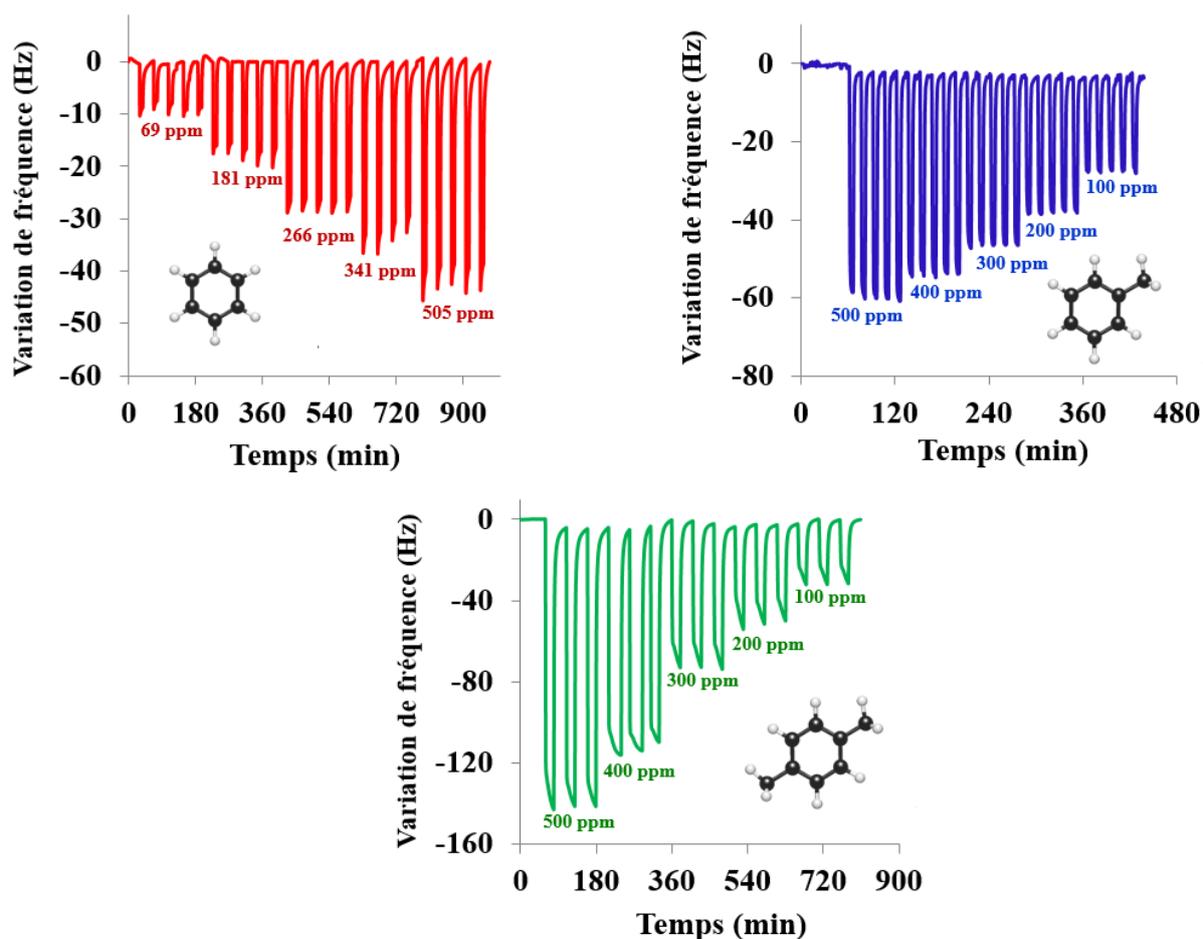


Figure III.17 : Variations de fréquence en fonction du temps d'une microbalance à quartz revêtue d'une couche de 400 nm de ttb-CuPc, maintenue à température ambiante et exposée à diverses concentrations de benzène, toluène et xylène. Entre chaque exposition, le capteur est maintenu sous flux d'air zéro.

Outre la répétabilité des mesures, la reproductibilité est également un critère de première importance car elle évalue la qualité de la chaîne de mesure dans sa globalité (instrument utilisé, impact négligeable de l'opérateur, stabilité de l'environnement de mesure) pour une même procédure de mesure. Pour évaluer la reproductibilité des microcapteurs, nous avons comparé les réponses de 8 microbalances revêtues de 400nm de ttb-CuPc durant différentes séquences de dépôt, vis-à-vis de 500 ppm de toluène et de xylène. Les mesures ont été réalisées sur la même plateforme expérimentale, par le même opérateur. Le but est donc de caractériser le degré de reproductibilité d'un capteur à l'autre. Les résultats sont donnés par la figure III.18. On constate que la dispersion des réponses issues des 8 capteurs est faible aussi bien vis-à-vis du toluène que du xylène. Ceci témoigne que les couches sensibles sont déposées de manière très reproductible par évaporation thermique puisque durant le dépôt, la vitesse ainsi que l'épaisseur sont régulées. Cette grande

reproductibilité peut également être imputée à la qualité des quartz mis en œuvre. En effet, ces quartz présentent des géométries parfaitement reproductibles (diamètre = 1 pouce, épaisseur = 333 μm) et sont munies d'électrodes d'or très bien définies (diamètre de l'électrode sensible = $\frac{1}{2}$ pouce, bicouche chrome/or d'épaisseur contrôlées, rugosité de surface moyenne inférieure à 5 nm). La grande similarité des quartz entre eux est en partie responsable de la grande reproductibilité des mesures entre les microcapteurs.

Cette reproductibilité est un grand avantage car elle permet de s'affranchir d'une calibration individuelle de chaque microcapteur vis-à-vis de la température et des gaz ciblés.

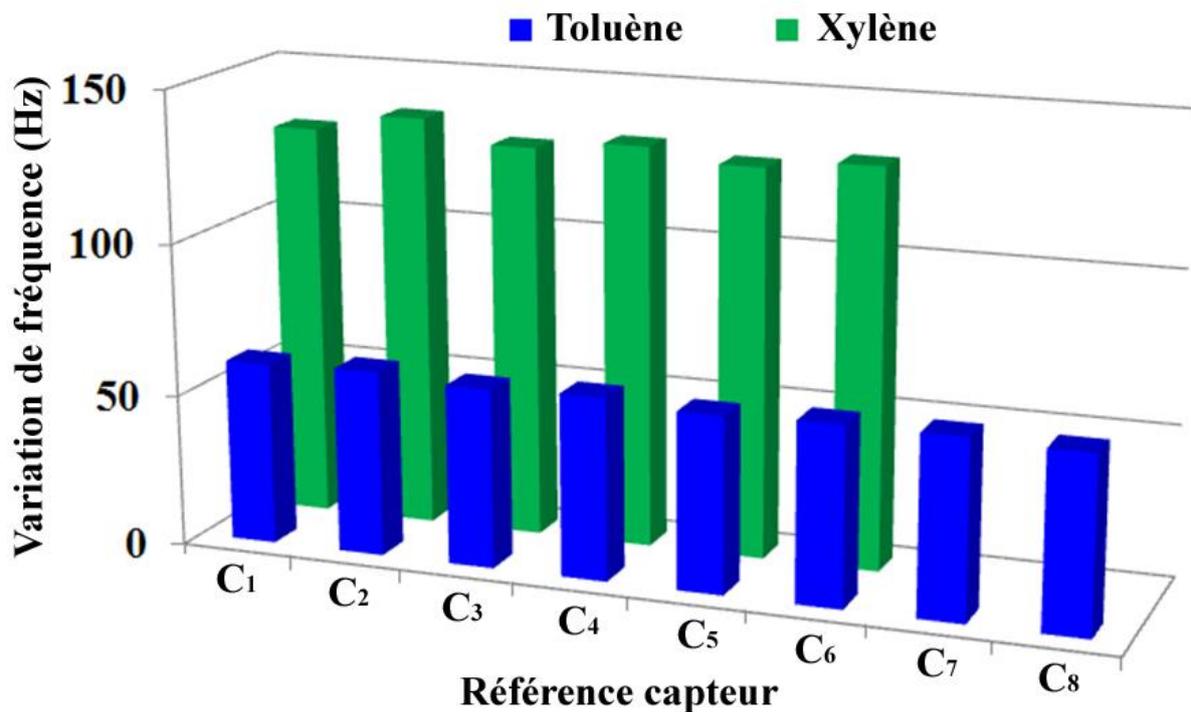


Figure III.18 : Intercomparaison des réponses, mesurées à température ambiante vis-à-vis de 500 ppm de toluène et de xylène, de 8 microbalances revêtues de couches de 400 nm de ttb-CuPc. Les capteurs ne sont pas issus de la même séquence d'évaporation.

4.4. Hystérésis et résolution de mesure

La répétabilité des capteurs a été évaluée précédemment d'après des tests réalisés dans des conditions d'exposition correspondantes à des variations monotones de concentration. Cependant, une dispersion des mesures peut apparaître entre les valeurs obtenues pour une séquence d'exposition par concentration croissante et celles obtenues par concentration décroissante. Cette dispersion s'illustre très souvent par une réponse, pour une concentration donnée, plus grande lorsque le capteur a été précédemment exposé à une

concentration plus importante (se référer au chapitre précédent). La courbe de calibration définie pour des concentrations croissantes est alors au-dessus de celle obtenue pour des concentrations décroissantes. Cette hystérésis peut s'interpréter par des taux de couverture différents de la couche sensible exposée à une même concentration due à une désorption incomplète des espèces durant les phases de repos sous air zéro. La fraction de molécules adsorbées restant sur la couche sensible étant dépendante des conditions d'exposition précédentes, on parle alors d'effet d'historique d'exposition [16].

Afin d'évaluer l'influence des conditions antérieures d'exposition sur les réponses, des mesures complémentaires ont été effectuées pour des variations non-monotones de concentration. La figure III.19 représente les courbes de calibration d'une microbalance revêtue d'une couche de 400 nm de phtalocyanine de cuivre tert-butylée, exposée à des concentrations de toluène de 35 à 200 ppm par pas de 10 ppm. Les mesures reportées sur la figure III.19_a ont été réalisées par concentrations croissantes puis décroissantes (voir encadré) et celle reportées sur la figure III.19_b, par concentrations décroissantes puis croissantes. Pour chaque concentration, 5 cycles d'exposition (3 minutes d'exposition au gaz suivi de 10 minutes sous air zéro) consécutifs sont réalisés. On peut tout d'abord constater que la répétabilité est très satisfaisante puisque les 5 mesures consécutives pour une même concentration en toluène montrent des réponses parfaitement similaires et ce, sur toute la gamme de concentration étudiée. D'autre part, pour les deux modes opératoires, les courbes de calibration ne présentent pas d'hystérésis significative: les réponses sont donc semblables, quelles que soit les conditions antérieures d'exposition. La grande répétabilité est également confirmée pour des calibrations réalisées selon des 2 modes opératoires différents. En effet, le tableau III.4 compare les réponses du microcapteur exposé à des concentrations de toluène égales à 50, 100, 150 et 200 ppm obtenues selon les deux modes opératoires. Dans la gamme 50-150 ppm, on constate que la dispersion de la réponse, établie sur 20 points de mesures, n'excède pas 0.6 Hz (± 0.3 Hz). Cette dispersion de réponse est équivalente à une incertitude sur la concentration égale à 6 ppm, soit une précision meilleure que les 30% requis pour des mesures indicatives.

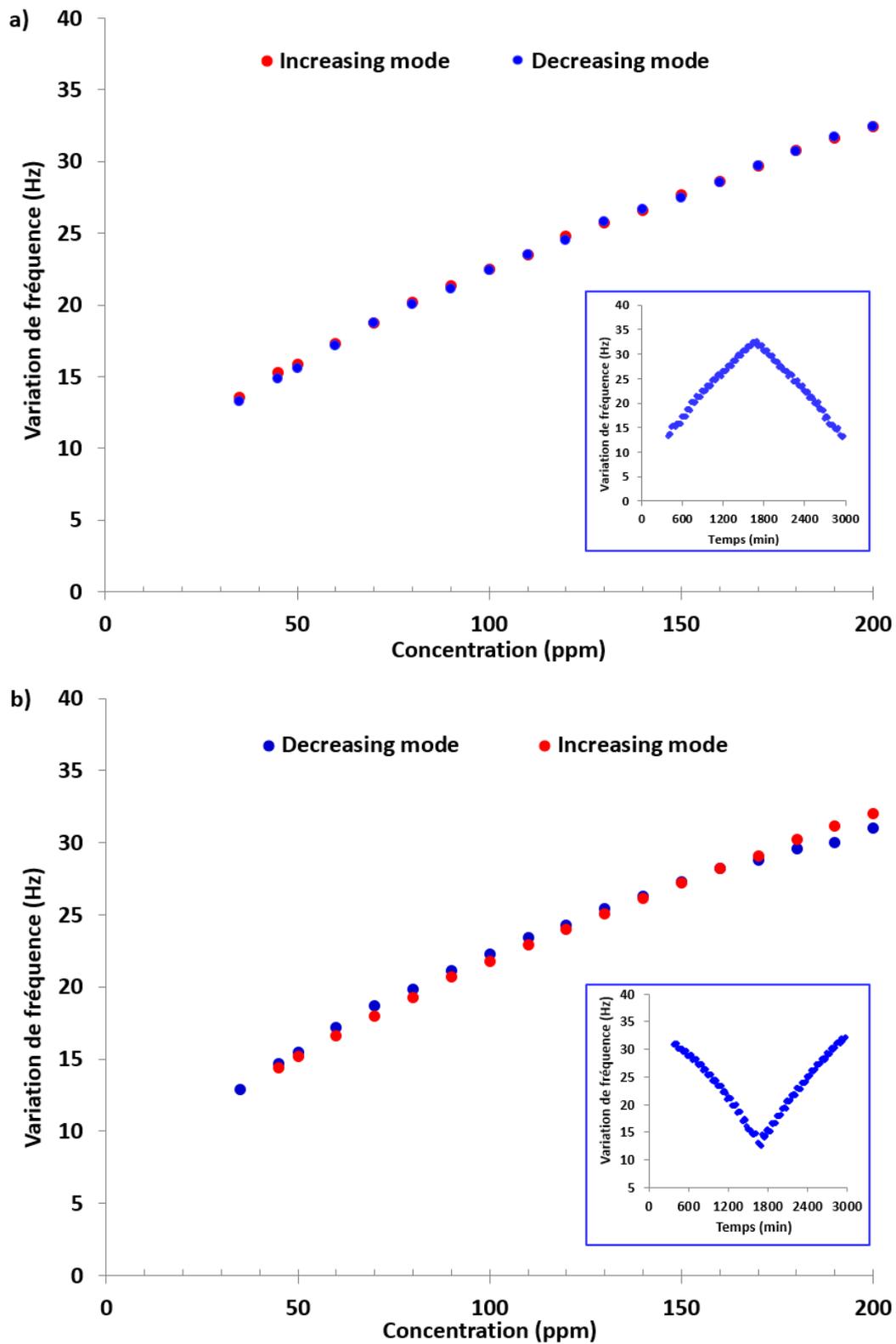


Figure III.19 : Courbes de calibration au toluène et à température ambiante d'une microbalance revêtue de 400 nm de ttb-CuPc dans la gamme 35-200 ppm.
 a) Calibration par variations croissante puis décroissante de la concentration
 b) Calibration par variations décroissante puis croissante de la concentration

<i>Concentration (ppb)</i>	<i>Test a (Fig III.19_a)</i>		<i>Test b (Fig III.19_b)</i>		<i>Réponse (Hz)</i>
	Δf (Hz) mode ↗	Δf (Hz) mode ↘	Δf (Hz) mode ↘	Δf (Hz) mode ↗	
50	15.8	15.6	15.5	15.2	(15.5 ± 0.3) Hz
100	22.4	22.4	22.3	21.8	(21.1 ± 0.3) Hz
150	27.7	27.5	27.3	27.1	(27.4 ± 0.3) Hz
200	32.4	32.4	32.0	31.0	(31.7 ± 0.7) Hz

Tableau III.4 : Comparaison des réponses d'une microbalance revêtue de 400 nm de ttb-CuPc pour différentes concentrations de toluène selon différentes conditions d'exposition antérieures. Ces données sont extraites de la figure III.19.

Ces résultats confirment que les interactions BTEX/phtalocyanines sont faibles et que l'adsorption est facilement réversible par une période de repos du microcapteur sous air zéro, même à température ambiante. Cette désorption complète entre deux expositions successives est également perceptible sur les courbes de réponse en fonction du temps puisque la fréquence du quartz revient à une valeur identique après chaque période de repos sous air zéro (observable également sur la figure III.17), quelle que soit la concentration en toluène durant la phase d'exposition antérieure. La faible dispersion des réponses du microcapteur se traduit par une résolution de mesure meilleure que 10 ppm dans nos conditions opératoires.

4.5. Sélectivité

Avec un même matériau sensible mais en impliquant des transducteurs différents, les microcapteurs ne seront pas nécessairement sensibles aux mêmes polluants. Par exemple, si l'on considère les phtalocyanines métalliques comme matériaux sensibles, nous avons montré que les capteurs résistifs sont très sensibles au dioxyde d'azote. Associés avec une transduction type QCM, la sensibilité vis-à-vis de ce polluant est très faible. Inversement, nous avons précédemment montré que les phtalocyanines métallique tert-butylées associées à une transduction type QCM sont sensibles au toluène alors que dans sa version résistive, la réponse au toluène est inexistante puisqu'il n'y a pas échange de charge entre gaz et matériau. La transduction oriente donc la détection vers une classe de gaz et contribue à la sélectivité.

La sélectivité des microcapteurs acoustiques à phtalocyanines métalliques tert-butylée a été évaluée vis-à-vis des gaz ciblés, à savoir les BTEX. La figure III.20 représente les courbes de calibration à température ambiante d'une microbalance revêtue par 400 nm de

ttb-CuPc vis-à-vis du benzène, de l'éthylbenzène, du toluène et du xylène. La gamme de concentration s'étend de 100 à 500 ppm. Pour chaque courbe, la sensibilité définie par la variation de réponse rapportée à la variation de concentration, a été calculée par régression linéaire. On constate que les plus grandes réponses et la plus grande sensibilité sont obtenues vis-à-vis de l'espèce gazeuse la moins volatile. En effet, les sensibilités sont égales à 0.083, 0.086, 0.123 et 0.252 Hz/ppm pour le benzène, l'éthylbenzène, le toluène et le xylène. Pour une même concentration, plus l'espèce est volatile, moins le taux de couverture sur le matériau sensible est important et moins la variation de fréquence engendrée par l'exposition est grande. En revanche, malgré des sensibilités différentes, les courbes de calibration vis-à-vis des 4 hydrocarbures aromatiques considérés présentent des bandes communes, ce qui ne permet pas de déduire de la mesure la nature du gaz engendrant cette réponse. Par exemple, une réponse correspondant à une variation de fréquence de 40 Hz peut être attribuée à une exposition du microcapteur à 450 ppm de benzène, 275 ppm de toluène, 160 ppm d'éthylbenzène ou 140 ppm de xylènes. Dans cette version, le microcapteur ne présente donc pas de sélectivité vis-à-vis de l'un de ces hydrocarbures mais permet une quantification globale. Des solutions doivent alors être envisagées pour parvenir à une quantification discriminée de ces espèces. C'est l'objectif principal du projet exploratoire ASTHMAA : Analyse Sélective des Teneurs en Hydrocarbures MonoAromatique de l'Air, retenue par la mission interdisciplinarité du CNRS en 2015. La stratégie envisagée ainsi que les premiers résultats obtenus seront présentés dans le chapitre suivant.

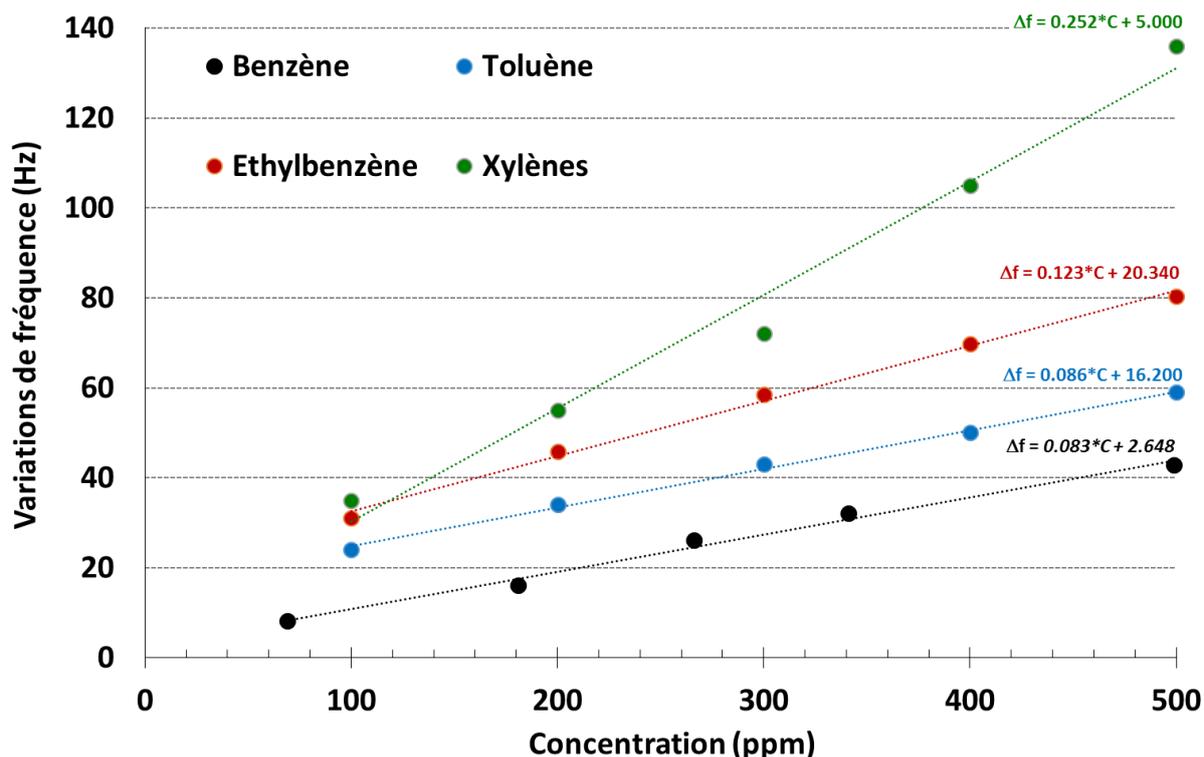


Figure III.20 : Intercomparaison des variations de fréquence mesurées à température ambiante d'une microbalance à quartz revêtue d'une couche de 400 nm de phtalocyanine de cuivre tétra-tert-butylée (ttb-CuPc), exposée à des concentrations de BTEX comprise entre 60 et 500 ppm.

Outre les gaz ciblés, la sélectivité a également été étudiée vis-à-vis d'interférants potentiels dans l'application visée comme le monoxyde de carbone CO, le dioxyde d'azote NO₂, le sulfure d'hydrogène H₂S et l'ozone O₃. Les résultats présentés ci-dessous ont été en partie obtenus dans le cadre d'une mission scientifique court-terme au laboratoire de l'ENEA (Agence nationale italienne pour les nouvelles technologies, l'énergie et le développement durable) à Brindisi en septembre 2013, financée par l'action COST TD1105 - EuNetAir.

En ce qui concerne le monoxyde de carbone CO, aucune réponse n'a été enregistrée pour des expositions comprises entre 1 et 100 ppm, le signal restant noyé dans le bruit de fond. De même, aucune réponse au sulfure d'hydrogène H₂S n'a été enregistrée pour des expositions entre 1 et 5 ppm. La réponse au dioxyde d'azote NO₂ est quand à elle très faible. Comme le montre la figure III.21_a, la variation de fréquence produite par une exposition d'une heure à 1 ppm de NO₂ (concentration très grande par rapport à la celles mesurables dans l'air ambiant) est de 2Hz. Si l'on calcule la variation de fréquence durant 3 minutes d'exposition (temps de réponse vis-à-vis du toluène), elle est égale à 0.1Hz, soit une réponse 4 fois inférieure à celle relative à la même concentration de toluène. En revanche, la figure III.21_b montre qu'une forte concentration d'ozone O₃, typiquement 1 ppm, provoque une

décroissance irréversible de la fréquence du quartz après chaque exposition. Durant les phases d'exposition à O_3 , la fréquence décroît continuellement sans jamais tendre vers une valeur stable. Après chaque exposition et dès retour sous air zéro, la fréquence augmente d'abord légèrement pour enfin se stabiliser à une valeur systématiquement inférieure à celle mesurable avant exposition. Ce phénomène est identique pour tous les cycles suivants. La décroissance irréversible de la fréquence du quartz peut s'interpréter par une réaction d'ozonolyse sur les macrocycles phtalocyanines. Une forte concentration d'ozone provoque la rupture des doubles liaisons carbone-carbone des macrocycles et la chimisorption d'espèces oxygénées. Ces groupes additionnels engendrent une prise de masse de la couche sensible, se traduisant alors par une diminution de la fréquence de résonance du quartz revêtu. L'ozonolyse n'étant pas une réaction réversible dans nos conditions expérimentales, la fréquence est systématiquement inférieure après une exposition à O_3 . La faible augmentation de fréquence au début de la phase de retour sous air zéro peut s'interpréter par une désorption de molécules d'ozone adsorbés sur la couche sensible mais n'ayant pas encore participé à la réaction d'ozonolyse.

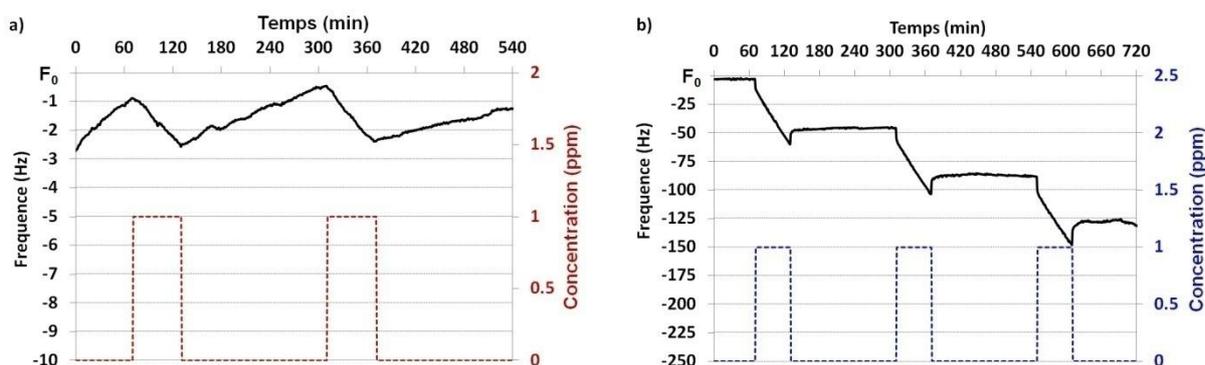


Figure III.21 : Variations de fréquences en fonction du temps et à température ambiante d'une microbalance à quartz revêtue d'une couche de 400 nm de phtalocyanine de cuivre tétra-tert-butylée (ttb-CuPc) enregistrées pour des expositions d'1 heure à 1ppm a) de NO_2 et b) d' O_3 . Entre chaque exposition, le microcapteur est maintenue durant 3 heures sous air zéro.

Compte tenu des résultats présentés précédemment, on peut alors conclure qu'une microbalance à quartz revêtue d'une couche mince de phtalocyanine tert-butylée présente une sélectivité partielle vis-à-vis des hydrocarbures aromatiques. Néanmoins, en présence d'ozone, il serait alors nécessaire de placer un filtre sélectif vis-à-vis de ce polluant afin de s'affranchir d'une dégradation irréversible du matériau sensible. Des filtres chimiques à base d'indigo sont parfaitement envisageables pour lever cette problématique.

5. Potentialités de nanocarbones fonctionnalisés par des macrocycles phtalocyanine comme élément sensible

D'après les résultats obtenus pour des couches minces de phtalocyanine tert-butylée, nous avons précédemment établi que les réponses aux BTEX sont d'autant plus grandes que l'épaisseur de la couche sensible est importante. Cette grande sensibilité est attribuée au nombre important de sites d'adsorption, la diffusion des espèces gazeuses au sein du volume de la couche sensible étant favorisée par la désorganisation structurale des unités moléculaires. Afin d'améliorer la distribution des sites disponibles à l'adsorption et ainsi bénéficier d'un gain de sensibilité, il apparaît judicieux d'augmenter le rapport surface/volume de l'élément sensible.

5.1.Stratégie scientifique

Dans cet objectif, nous nous sommes donc orienté vers le développement de matériaux hybrides obtenus par fonctionnalisation de matrices nano-carbonées à grande surface spécifique par des macrocycles phtalocyanine. En raison de la présence de noyaux aromatiques au sein des macrocycles phtalocyanine, des interactions de type π -stacking peuvent se créer entre ces molécules et la matrice nano-carbonées, induisant une fonctionnalisation de type non-covalente. Il est alors possible de décorer les nanotubes par des nanoparticules de ttb-CuPc. D'autre part, même si la décoration n'est pas intégrale (surface partiellement fonctionnalisée), les BTEX pourront également s'adsorber sur la matrice carbonée via des interactions π - π et contribuer à la réponse capteur.

Dans cette étude, la matrice carbonée est constituée par des nanotubes de carbone mono-paroi commercialisés par la société Helix Material Solutions. Ils sont produits par dépôt chimique en phase vapeur, avec un taux de pureté > 90% et une surface spécifique de l'ordre de 300 m².g⁻¹. Les groupes fonctionnels sont des macrocycles de phtalocyanine de cuivre tert-butylée (ttb-CuPc) choisis en raison de leur affinité particulière avec les gaz ciblés. Ils sont commercialisés par la société Sigma-Aldrich avec une pureté > 97%. La fonctionnalisation a été effectuée par voie humide. Une solution de ttb-CuPc dissout dans le chloroforme sous assistance ultra-sonique à une concentration de 0.005mM a été préalablement préparée. Ensuite, 1 mg de nanotubes mono-paroi a été incorporé dans 10 ml de cette solution et placé durant 15 minutes sous ultra-sons. La puissance modérée et la courte durée d'exposition aux ultra-sons ne modifient pas la température du milieu (température ambiante). Les couches

sensibles de ttb-CuPc/SWCNT furent réalisées par dépôt par goutte (drop-casting) sur des quartz maintenus à 80°C. Cette température a été choisie pour faciliter le départ du solvant de la couche tout en veillant à ne pas modifier la nature du matériau par traitement thermique. La différence de fréquence ante et post dépôts permet de quantifier la masse de matériau présent sur les quartz. La technique de drop-casting ne permettant pas d'assurer une grande reproductibilité entre échantillon, nous pourrions comparer les réponses des capteurs en rapportant les variations de fréquence à la quantité de ttb-CuPc/SWCNT déposée.

5.2. Caractérisation des matériaux hybrides

La fonctionnalisation des nanotubes de carbone mono-paroi par les macrocycles ttb-CuPc a été suivie par divers techniques de caractérisation des matériaux. Dans un premier temps, la décoration des nanotubes a été confirmée par microscopie électronique en transmission comme l'illustre la figure III.22_a. Sur cette image, on observe des nanotubes de carbone de quelques nanomètres de diamètre sur lesquels sont immobilisées à leur surface, des nanoparticules que l'on peut supposer être des macrocycles phtalocyanine. Bien que cette image TEM montre des nanotubes avec un taux de décoration important, d'autres clichés révèlent que la fonctionnalisation n'est pas intégrale sur toute la quantité de matériau, certaines parties de nanotubes ne comportant pas de nanoparticules superficielles. Des défauts matriciels et/ou la présence de groupements de surface localisés peuvent être responsables de cette fonctionnalisation partielle. La nature de ces nanoparticules présentes sur les nanotubes a été confirmée par spectroscopie Raman. La figure III.22_b représente les spectres Raman des nanotubes seuls, de la phtalocyanine de cuivre tert-butylée seule et du matériau hybride obtenus pour une excitation à 514.8 nm. Les nanotubes mono-paroi se caractérisent par deux bandes, l'une vers 1350 cm^{-1} (bande D, activée par un désordre structurel) et une autre vers 1590 cm^{-1} (bande G, activée par graphitisation) avec un rapport d'intensité I_D/I_G égale à 0.22 alors que les macrocycles se caractérisent par un nombre important de pics. On remarque que le spectre du matériau hybride comprend tous les pics Raman de la phtalocyanine tert-butylée auxquels viennent s'ajouter les pics caractéristiques de la matrice carbonée : pic supplémentaire à 1590 cm^{-1} (signature de la bande G des SWCNTs), épaulement du pic à 1325 cm^{-1} (signature de la bande D des SWCNTs). Le matériau hybride présente donc un spectre Raman qui est l'association de la signature Raman des SWCNTs et de celle de ttb-CuPc, ce qui confirme que les nanoparticules observables sur les images TEM sont bien constituées de ttb-CuPc.

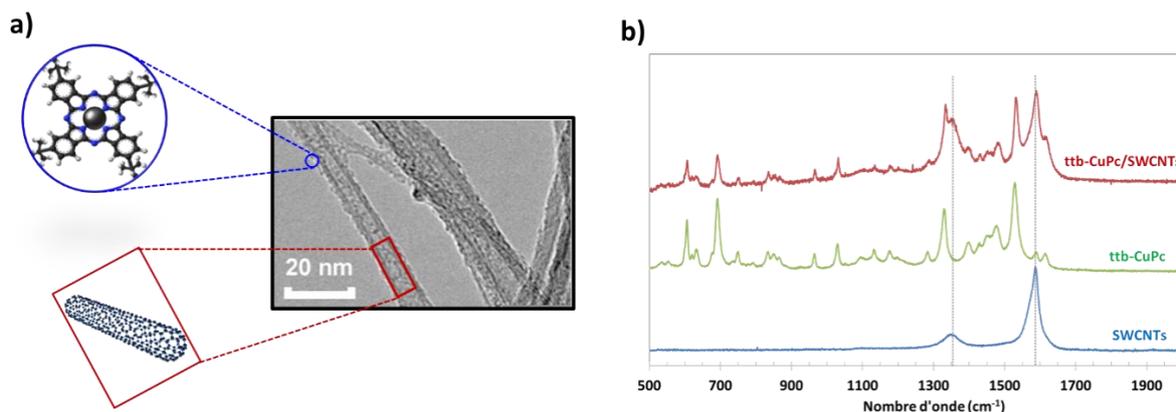


Figure III.22 : Caractérisation de nanotubes de carbone mono-paroi fonctionnalisés par des molécules de phtalocyanine tert-butylée. a) image par microscopie électronique en transmission ; b) spectres Raman des matériaux isolés et du matériau hybride.

La fonctionnalisation des nanotubes a également été mise en évidence par des analyses thermogravimétriques sous atmosphère d'azote. Les variations de masse en % mesurées en fonction de la température des nanotubes, de la phtalocyanine de cuivre tert-butylée et du matériau hybride sont représentées par la figure III.23. La courbe dérivée de ces mesures permet quant à elle d'identifier la température à laquelle la cinétique de perte de masse est maximale. Une perte de masse continue qui atteint 2.8% à 600°C est enregistrée pour les nanotubes seuls sur la gamme de température considérée. Les nanotubes de carbone mono-paroi restent généralement stables jusqu'à 600°C [17], cette variation de masse peut être attribuée à la décomposition des carbones amorphes contenus dans l'échantillon. Pour la phtalocyanine tert-butylée, on observe tout d'abord une perte de masse linéaire en fonction de la température jusqu'à 260°C puis une variation plus importante entre 260 et 300°C qui peut s'expliquer par le départ d'impuretés contenues dans le matériau pulvérulent. A partir de 450°C et jusqu'à 520°C, on note une perte beaucoup plus importante de masse avec une cinétique maximale à 490°C, ces températures correspondant aux températures de sublimation des phtalocyanines [18]. A 600°C, la perte de masse est estimée à 22.2%. Pour le matériau hybride, jusqu'à 400°C, on observe une perte de masse linéaire et de même valeur que celle mesurée pour les nanotubes seuls. Elle peut donc être attribuée au départ des carbones amorphes contenus dans l'échantillon. Une perte plus importante apparaît entre 400 et 470°C avec une cinétique maximale à 450°C. A 600°C, la perte de masse est de 8.2% : 2.8% dû à la détérioration des carbones amorphes et 5.4% dû à la sublimation des groupes fonctionnels. Compte tenu des températures correspondantes aux pics de la courbe dérivée, la perte de masse majoritaire observable pour le matériau hybride peut vraisemblablement être attribuée au départ des molécules de phtalocyanine tert-butylée de la matrice carbonée. La

décomposition des macrocycles se produit à des températures légèrement plus faibles sur le matériau hybride par rapport à sa forme pulvérulente. Les forces d'interaction impliquées entre la matrice carbonée et les phtalocyanines sont alors plus faibles que les interactions entre macrocycles. Ces résultats vont dans le sens d'une fonctionnalisation de type non-covalente, impliquant des interactions faibles de type π -stacking entre des molécules aromatiques.

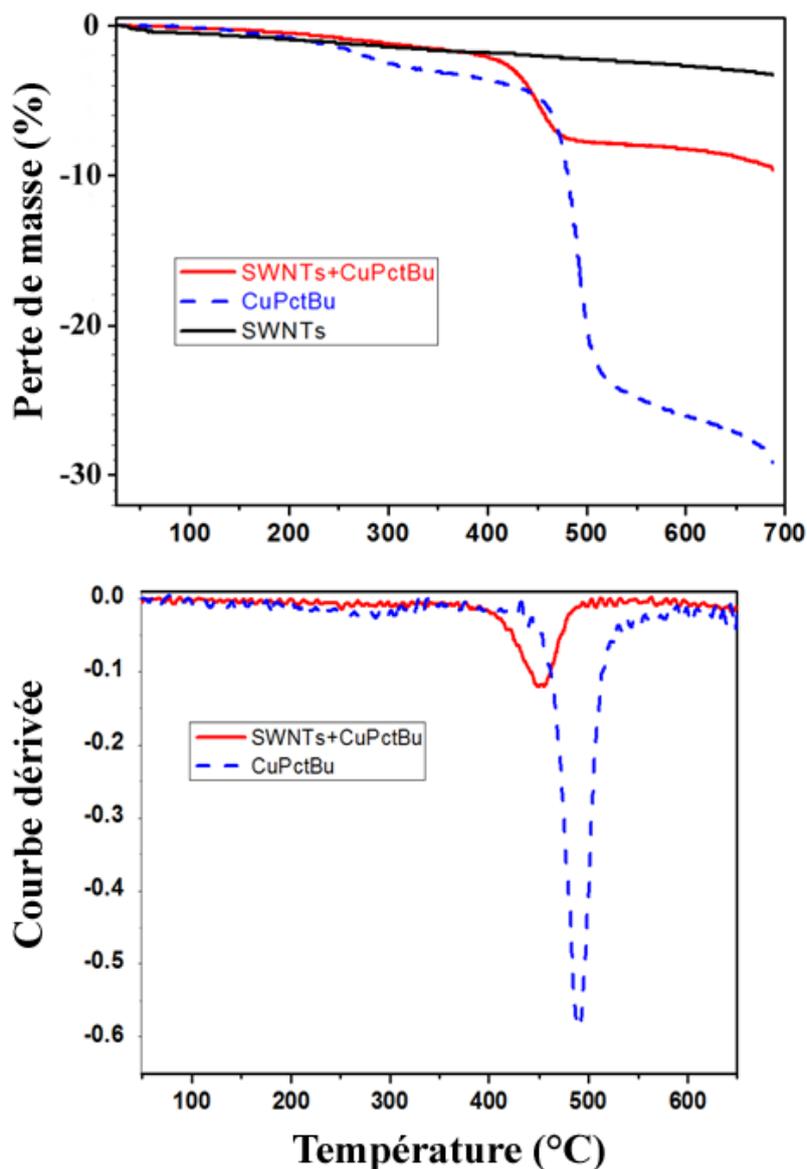


Figure III.23 : Spectres d'analyse thermogravimétrique des poudres de nanocarbones mono-paroi (—), de phtalocyanine de cuivre tert-butylée (- -) et de nanocarbones fonctionnalisés (—).

Après avoir été caractérisés, ces matériaux hybrides organique/inorganique ont été testés comme élément sensible sur des microbalances à quartz vis-à-vis des gaz ciblés dans

cette étude. Les performances de détection ont alors été comparées à celles obtenues avec les matériaux individuels, SWCNTs et ttb-CuPc.

5.3. Intercomparaison des réponses

La figure III.24 représente les réponses en Hz/ μg de différentes microbalances revêtues par les matériaux d'étude, à savoir les nanotubes commerciaux (●), les macrocycles de phtalocyanine de cuivre tetra tert-butylée (●) et les nanotubes fonctionnalisés (●). Les mesures sont réalisées à température ambiante, pour des expositions au toluène de 20 minutes à des concentrations comprises dans la gamme 25-1000 ppm. Sur toute la gamme de concentration, les réponses les plus faibles sont celles enregistrées par la microbalance revêtue de nanocarbones commerciaux. Ces faibles variations de fréquence peuvent s'expliquer par la faible dispersion des nanotubes dans le solvant utilisé et leur organisation sous forme de fagots. Cet agglomérat de nanotubes limite alors le nombre de sites disponibles à l'adsorption, réduit la surface d'échange gaz/matériau et engendre des taux de couverture faible. Quelle que soit la concentration considérée, on remarque ensuite que les phtalocyanines donnent des réponses deux à trois fois plus importantes que les nanotubes seuls pour une même masse de matériau. Une dispersion plus efficace des sites d'adsorption dans le volume de la couche sensible et une meilleure disponibilité à l'adsorption peuvent justifier cette sensibilité plus importante. Enfin, on note surtout que les réponses enregistrées pour les microbalances revêtues de nanocarbones fonctionnalisés par des molécules de ttb-CuPc sont bien supérieures à celles obtenues avec les nanotubes et les macrocycles seuls. Pour une concentration de toluène de 250 ppm, la réponse du microcapteur à matériau hybride est 5 fois supérieure à celle du microcapteur à nanotubes de carbones et 3 fois supérieure à celle du microcapteur à phtalocyanine. La fonctionnalisation procure donc un véritable gain de sensibilité que l'on peut attribuer à une répartition des sites d'interaction sur une plus grande surface, une diffusion aisée des espèces dans la couche sensible due à une organisation chaotique des unités moléculaires engendrée par le départ du solvant et une grande disponibilité des sites de surface et de volume. Cette surface d'interaction avec les espèces gazeuses plus étendue a été confirmée par des mesures de surface spécifique réalisées par adsorption d'azote à 77K. En effet, la surface spécifique du matériau hybride ttb-CuPc/SWCNTs a été évalué à 260 m^2/g contre 70 m^2/g pour les phtalocyanines [19, 20].

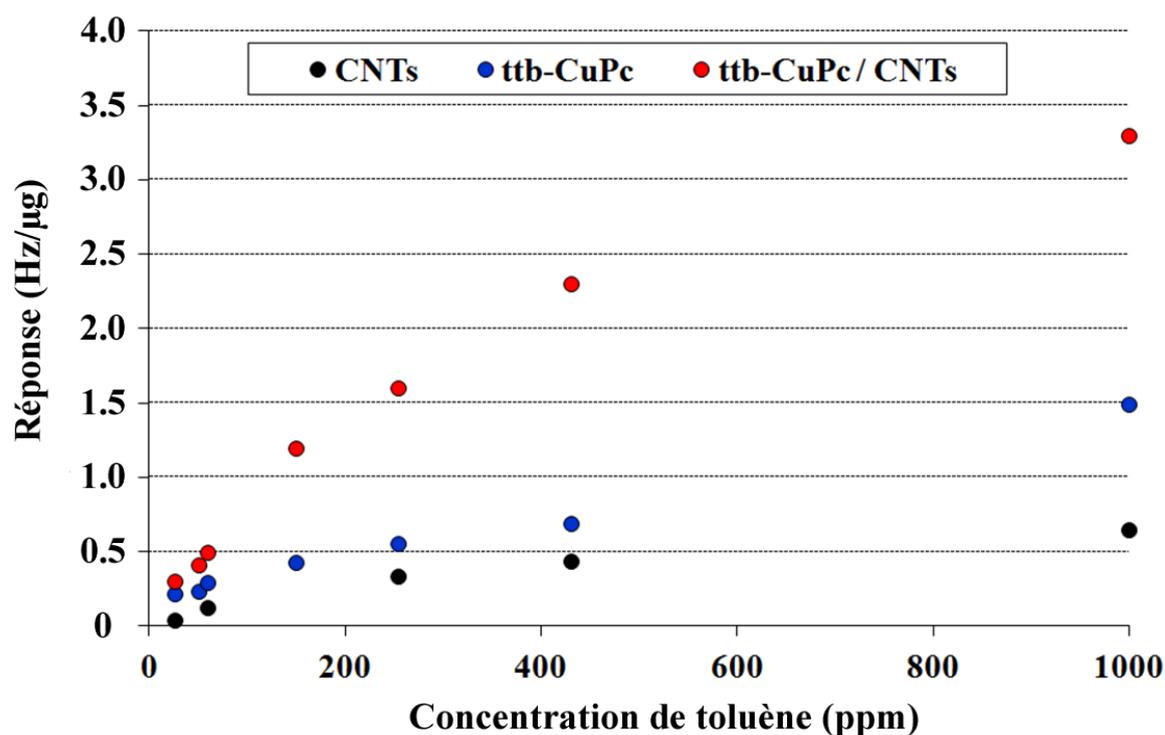


Figure III.24 : Intercomparaison des réponses mesurées à température ambiante de microbalances à quartz revêtues de nanocarbone mono-paroi (●), de phtalocyanine de cuivre tétra-tert-butylée (●) et de matériau hybride ttb-CuPc/SWCNTs (●) exposées à des concentrations de toluène comprises entre 25 et 1000 ppm. La réponse a été rapportée à la masse de matériau et s'exprime en Hz/μg.

Après avoir pointé le gain de sensibilité procuré par le matériau hybride par rapport aux matériaux individuels, les réponses vis-à-vis de différents hydrocarbures mono-aromatiques chimiquement très semblables ont été comparés. Ainsi, les réponses au benzène et au toluène, molécules ne diffèrent que par un groupe méthyl greffé en périphérie du noyau aromatique, d'un même capteur à matériau hybride ttb-CuPc/SWCNTs ont été comparés. Les résultats sont illustrés sur la figure III.25. Sur toute la gamme de concentration étudiée, on remarque que les réponses au toluène sont bien supérieures à celles relatives au benzène. Pour une concentration de 1200 ppm, la variation de fréquence par microgramme de matériau déposé est 10 fois supérieure dans le cas de l'exposition au toluène. De plus, la réponse à 1200 ppm de benzène, concentration maximale dans le cadre de notre étude, est deux fois inférieure à celle mesurable pour une exposition à 25 ppm de toluène. L'absence de bande commune entre les réponses relatives à ces deux hydrocarbures permet une mesure discriminée de ces deux gaz.

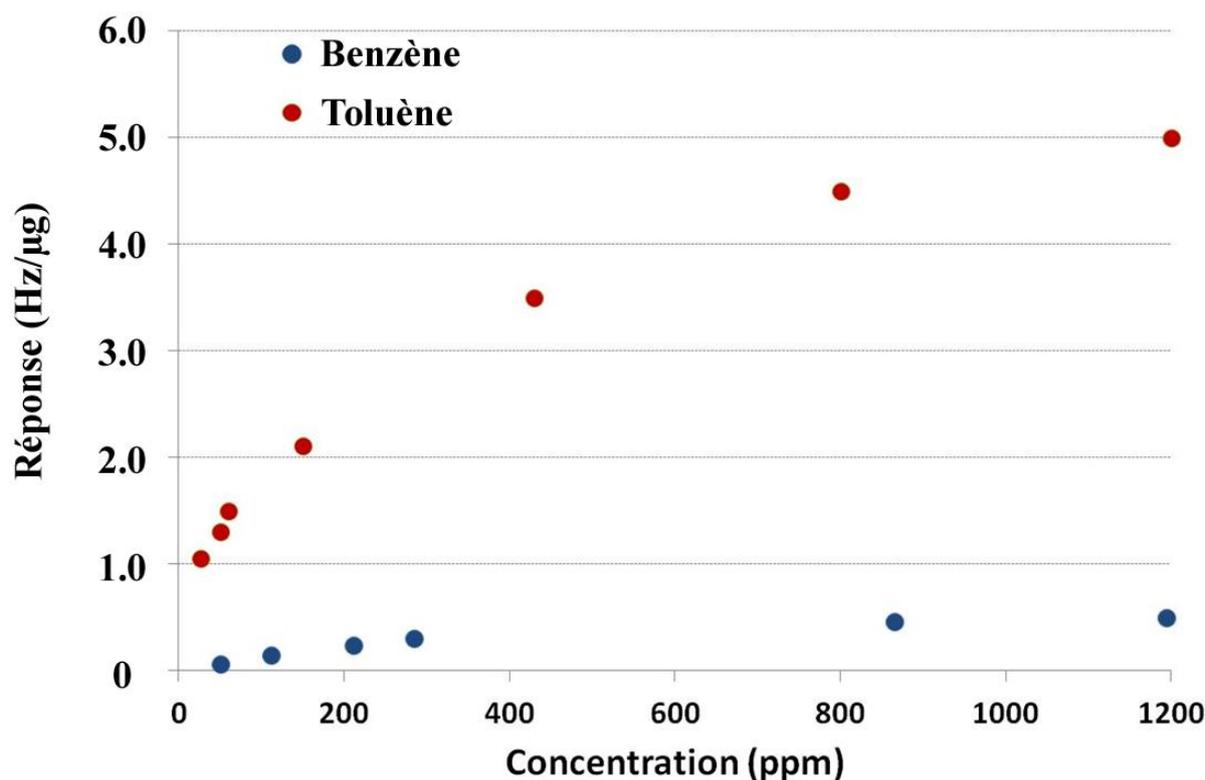


Figure III.25 : Intercomparaison des réponses au toluène (●) et au benzène (●) d'une microbalance à quartz revêtue de matériau hybride *ttb-CuPc/SWCNTs*. La gamme de concentration est 25-1200 ppm et les mesures sont réalisées à température ambiante.

Si l'on compare les réponses au toluène de deux capteurs distincts (données extraites des figures III.24 et III.25), on note une reproductibilité à parfaite puisque les réponses sont du même ordre de grandeur mais pas rigoureusement identiques. Les difficultés pour contrôler la morphologie et conformer l'organisation des unités moléculaires au sein de la couche sensible, inhérentes à la méthode de dépôt employée, sont principalement responsables de ce manque de reproductibilité entre échantillons. La méthode de réalisation de couche mince à partir de ce matériau hybride doit être optimisée pour parvenir à des dépôts homogènes et maîtrisés. Ceci constitue le verrou technologique à lever.

En dépit des résultats encourageants précédemment décrits, on ne peut cependant pas prétendre avoir une mesure parfaitement sélective de ces polluants mais une sélectivité partielle. Ceci constitue le principal verrou métrologique à lever. Afin de parfaire cette caractéristique, nous proposons la conception d'un système-capteur incluant en tête de ligne fluide, une matrice de prétraitement gazeux. Des mesures discriminées ainsi qu'une amélioration du seuil de détection sont les principaux objectifs que nous souhaitons atteindre. La stratégie détaillée, le choix du *modus operandi* et les résultats préliminaires seront décrits dans le chapitre « travaux en cours ».

6. Soutien et valorisation scientifiques

Les travaux sur la détection sélective des BTX ont été initiés dans le cadre du projet CAP-BTX, coordonné par notre équipe de recherche, retenu et financé par l'ANR en 2010, au titre du Programme ANR : *Sciences de l'information, de la matière et de l'ingénierie : Sciences de l'ingénierie, matériaux, procédés, énergie (Blanc SIMI 9) 2010*. Les résultats obtenus sur les phtalocyanines comme matériaux sensibles aux BTEX ont été obtenus dans le cadre de la thèse de doctorat d'Abhishek KUMAR, soutenue publiquement à l'Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand, le 7 décembre 2015. Le lecteur avide de plus amples informations et résultats, pourra se référer au manuscrit de thèse dont la référence est : 2015CLF22635 et intitulé : *Development, characterization and experimental validation of metallophthalocyanines based microsensors devoted to monocyclic aromatic hydrocarbon monitoring in air*.

Les travaux scientifiques décrits précédemment répondent pleinement aux objectifs et aux avancées scientifiques visés par l'action COST transdisciplinaire TD1105 – EuNetAir dans laquelle nous sommes impliqués. Aussi, les résultats obtenus ont fait l'objet de plusieurs communications orales lors de meeting scientifiques et de réunion du comité de management de cette action.

Les résultats ont été également été valorisés par :

- 5 publications dans des journaux internationaux à comité de lecture
Sens. Actuators B : Chem ; Procedia Engineering; J. Phys. Chem. C
- 6 communications invitées dans des conférences internationales ;
Semiconductor Gas Sensors 2012 & 2015 ; Transducer's 2013; Joint Indo-French Seminar on Organic Semiconductor Gas Sensors 2015; E-MRS Spring Meeting 2016;
- 6 communications orales dans des conférences internationales ;
IC-MAST 2013; EuNetAir COST Action meeting 2013 & 2015; E-MRS Spring Meeting 2014 & 2016; Semiconductor Gas Sensors 2015;
- 5 communications affiche dans des conférences internationales ;
Chemontubes 2012; Euromat 2013; E-MRS Spring Meeting 2014; Eurosensors 2015 ;
- 2 rapports scientifiques pour le COST Office
Scientific reports n° COST-STSM-TD1105-230913-035563
n° COST-STSM-TD1105-230913-035210

Références

- [1] Directive n° 1999/13/CE du 11/03/99 relative à la *réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installations*
Journal Officiel de l'Union Européenne, L. 85 du 29 mars 1999.
- [2] H. Skov, A. B. Hansen, G. Lorenzen, H. Vibeke Andersen, P. Løfstrøm, C. S. Christensen,
Benzene exposure and the effect of traffic pollution in Copenhagen, Denmark,
Atmospheric Environment 35 (2001), 2463–2471
- [3] Y. Bruinen de Bruin, K. Koistinen, S. Kephelopoulos, O. Geiss, S. Tirendi, D. Kotzias
Characterisation of urban inhalation exposures to benzene, formaldehyde and acetaldehyde in the European Union,
Environmental Science and Pollution Research 15 (2008), 417-430.
- [4] K.H. Jung, F. Artigas, J.Y. Shin,
Personal, indoor, and outdoor exposure to VOCs in the immediate vicinity of a local airport,
Environmental Monitoring and Assessment 173 (2011), 555-567.
- [5] E. Gallego, F.X. Roca, X. Guardino, M.G. Rosell,
Indoor and outdoor BTX levels in Barcelona city metropolitan area and catalan rural area,
Journal of Environmental Science 20 (2008), 1063-1069.
- [6] L. Massolo, M. Rehwagen, A. Porta, A. Ronco, O. Herbarth, A. Mueller,
Indoor-outdoor distribution and risk assessment of volatile organic compounds in the atmosphere of industrial and urban areas,
Environmental Toxicology 25 (2010), 339-349.
- [7] V. Svecova, J. Topinka, I. Solansky, R.J. Sram
Personal exposure to volatile organic compounds in the Czech Republic,
Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology 22 (2012), 455-460
- [8] J. E, S. Kim, E. Lim, K. Lee , D. Cha, B. Friedman
Effects of substrate temperature on copper(II) phthalocyanine thin films,
Applied Surface Science 205 (2003), 274–279
- [9] K. Xiao, Y. Liu, G. Yu, D. Zhu
Influence of the substrate temperature during deposition on film characteristics of copper phthalocyanine and field-effect transistor properties,
Applied Physics A 77 (2003), 367–370
- [10] L. Deng, K. Wang, C. X. Zhao, H. Yan, J. F. Britten, G. Xu,
Phase and Texture of Solution-Processed Copper Phthalocyanine Thin Films Investigated by Two-Dimensional Grazing Incidence X-Ray Diffraction,
Crystals 1 (2011), 112-119

- [11] H. K. Yoo, C-S Kee, C. Kang, I-W. Hwang, J. W. Lee
Characteristics of carrier injection on polarization-dependent photoexcitation in copper phthalocyanine thin films,
Journal of Nanophotonics 7 (2013), 073795
- [12] C.A. Hunter et al,
The nature of pi-pi interactions,
Journal of the American Chemical Society 112 (1990), 5525-5534.
- [13] C.A. Hunter et al,
Aromatic interactions,
Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2 (2001), 651-669.
- [14] C.R. Martinez et al,
Rethinking the term "pi-stacking",
Chemical Science 3, (2012), 2191-2201.
- [15] A. Kumar
Development, characterization and experimental validation of metallophthalocyanines based microsensors devoted to monocyclic aromatic hydrocarbon monitoring in air,
Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal – Clermont-Ferrand
Soutenue publiquement le 7 décembre 2015.
- [16] P.B.M. Archer, A.V. Chadwick, J.J. Miasik, M. Tamizi, J.D. Wright
Kinetic factors in the response of organometallic semiconductor gas sensors,
Sensor and Actuators B: chemical 16 (1989), 379-392.
- [17] J. M. Moon, K. H. An, Y. H. Lee, Y. S. Park, D. J. Bae, G-S. Park,
High-Yield Purification Process of Singlewalled Carbon Nanotubes,
Journal of Physical Chemistry B 105 (2001), 5677-5681
- [18] H. J. Wagner, R. Loufty, C.K. Hsiao
Purification and characterization of phthalocyanines,
Journal of Materials Science 17 (1982), 2781-2791.
- [19] R.R. Mather, K. S. W. Sing,
Surface Properties of Organic Pigments: I. Adsorption of Argon and Nitrogen on Copper Phthalocyanines,
Journal of Colloid Interface Science 60 (1977), 60-66.
- [20] D. Wohrle, B. Schulte,
Polymeric Phthalocyanines and Their Precursors, 15. Syntheses of Alkylenedioxy Bridged Polymeric Phthalocyanines and Their Absorption Capacities for Organic Solvents in Comparison to Other Phthalocyanines,
Macromolecular Chemistry and Physics 189 (1988), 1229-1238.

Conclusions

Si le rôle fondamental assuré par le matériau sensible est bien mis en valeur dans tous les travaux de recherche sur les capteurs de gaz, le choix du mode de transduction est quant à lui bien souvent relégué au second plan, voire non justifié. L'ensemble des résultats décrits dans ce manuscrit tente de convaincre le lecteur que si le matériau sensible reste un élément essentiel puisqu'il conditionne les mécanismes réactionnels et ainsi oriente la détection vers différentes classes de gaz, le choix du transducteur est tout aussi important. Il permet de sonder une propriété du matériau modulée par les gaz cibles et, si possible, non impactée par la présence d'espèces interférentes. Dans notre cas, les résultats présentés tout au long de ce manuscrit démontrent qu'avec un même matériau, en l'occurrence les phtalocyanines métalliques, une transduction de type conductimétrique permet de développer des capteurs partiellement sélectifs aux gaz oxydants alors qu'une transduction type QCM est pertinente pour la conception de structures sensibles partiellement sélectives aux hydrocarbures mono-aromatiques type BTEX.

Les capteurs résistifs à couches sensibles de phtalocyanines métalliques exploitent les variations de conductivité électronique de ces semi-conducteurs suite au transfert de charge avec les gaz redox. En particulier, de nombreuses études montrent que la phtalocyanine de cuivre présente une grande sensibilité aux gaz oxydants alors que celle-ci reste faible vis-à-vis des gaz réducteurs. D'autre part, aucune réponse due à l'adsorption de composés organiques volatiles type BTEX n'a été mesurée, ces espèces n'impliquant aucun transfert de charge avec les molécules sensibles. Une sélectivité partielle est alors atteinte. Afin de s'affranchir des temps de réponses longs imputables à la diffusion des molécules dans le volume de la couche sensible, une méthodologie de mesure basée sur l'exploitation de la cinétique de réponse du microcapteur pendant de courtes expositions au gaz a été développé. Les résultats révèlent des performances très satisfaisantes pour la mesure du dioxyde d'azote dans l'air : faible seuil de détection, grande résolution, bonne répétabilité, faible hystérésis, mesures ¼ horaire. Des mesures embarquées dans des habitacles de bus évoluant en milieu urbain (polluant prédominant : NO_2) ont confirmé l'adéquation entre le niveau de performance de nos capteurs et les exigences métrologiques de l'application visée. La pertinence de tels microcapteurs pour assurer des mesures d'expositions individuelles

systématiquement sous-estimées par les moyens de mesure conventionnels est également établie.

Les capteurs acoustiques associant les phtalocyanines métalliques à des microbalances à quartz (QCM) exploitent la variation de masse de la couche sensible suite à l'adsorption des molécules gazeuses sur celle-ci. En modulant la nature des groupes périphériques aux macrocycles phtalocyanine, nous avons montré que des substituants électro-donneurs accroissent les taux d'adsorption de molécules aromatiques comme les BTEX. Nous avons également établi que l'atome métallique central n'a qu'une influence mineure sur la réponse de tels microcapteurs. Même à température ambiante, la mesure de BTEX est réalisable avec une résolution et un seuil de détection de quelques ppm avec une réversibilité, une répétabilité et une reproductibilité quasi-parfaites. Des mesures complémentaires montrent une sélectivité partielle à ces composés aromatiques puisqu'aucune réponse significative n'a été mesurée vis-à-vis de CO, H₂S ou NH₃ dans les mêmes conditions d'exposition. Le dioxyde d'azote, bien qu'impliquant un transfert de charges électroniques de grande amplitude, ne devient un gaz interférent qu'à hautes concentrations (par rapport aux teneurs classiquement mesurables dans l'atmosphère).

En raison de son pouvoir d'oxydation important et sa grande réactivité avec les doubles liaisons carbone-carbone, l'ozone est le principal gaz perturbateur pour nos applications. Présents dans l'atmosphère durant les périodes de fort ensoleillement, son adsorption sur les macrocycles phtalocyanine provoquent des variations de conductivité électronique de grande amplitude, y compris pour des expositions de courtes durées, (réponses importantes sur les capteurs résistifs) ainsi qu'une déstructuration du matériau selon un mécanisme d'ozonolyse (augmentation irréversible de masse sur les capteurs acoustiques). Afin de s'affranchir de ses effets, des filtres chimiques destinés à l'élimination sélective de l'ozone en amont des microcapteurs ont été développés et intégrés avec succès. Ces filtres exploitent la chimisorption sélective de l'ozone sur des matériaux comportant des liaisons C=C. L'indigo, les nanodisques de carbone ainsi que le matériau hybride indigo/nanotubes de carbone se démarquent tout particulièrement, avec une mention spéciale pour l'indigo qui peut être intégrée directement sous forme de couche mince, sur des couches sensibles mêmes très résistives. Plusieurs systèmes-capteur dédiés à la mesure sélective de NO₂ dans l'air, incluant ces filtres sélectifs, ont été développés et validés avec succès.

Si nous sommes en mesure de proposer des solutions microcapteurs pour des mesures faibles seuils du NO₂ dans l'air avec une grande sélectivité, des efforts doivent être entrepris pour réaliser une quantification discriminée du Benzène, du Toluène, de l'Ethylbenzène et du Xylène par des systèmes-capteur ad-hoc. Des travaux sont en cours sur ce sujet, travaux initiés au sein du projet ASTHMAA, dont je suis coordinateur, sélectionné et financé par la Mission pour l'Interdisciplinarité du CNRS dans le cadre de l'appel à projets exploratoires PEPS FaiDoRA 2015: Faibles Doses, Risques & Alertes.

Travaux en cours: Projet ASTHMAA

1. Objectifs et organisation du projet

Le développement d'un système-capteur dédié à la métrologie sélective des faibles concentrations d'hydrocarbures mono-aromatiques constitue le principal objectif du projet **ASTHMAA** : Analyse Sélective des Teneurs en Hydrocarbures MonoAromatique de l'Air. Alors que beaucoup de travaux se limitent à la conception de chromatographes miniaturisés associant une colonne chromatographique à des détecteurs classiques (détecteur à ionisation FID ou PID) ou à des capteurs non-spécifiques, notre stratégie est fondamentalement différente. Elle repose sur le développement d'un système-capteur comprenant deux éléments clés :

- un microcapteur chimique à matériau moléculaire de grande sensibilité, partiellement sélectif aux gaz cibles et fonctionnant à température ambiante, qui assurera la quantification des polluants. Pour cela, nous venons démontré la pertinence des capteurs acoustiques à phtalocyanines tert-butylées et à matériau hybride ttb-CuPc/SWCNTs ;

- un module de prétraitement gazeux qui permettra une discrimination entre les différents BTEX pour parvenir à une mesure sélective de chacune des espèces cibles par le microcapteur placé en aval. Pour cela, nous mettrons en œuvre des matériaux carbonés poreux qui assureront une rétention des espèces gazeuses, rétention réversible par thermo-désorption.

Ce projet fortement interdisciplinaire requière des compétences en chimie des matériaux, en fonctionnalisation, en caractérisations physiques et chimiques fines, en physico-chimie, en capteur et en instrumentation, indispensables compte tenu de l'approche décrite. Le consortium inclus des spécialistes des capteurs chimiques et de la métrologie environnementale, des spécialistes en synthèse et caractérisation de matériaux carbonés et des spécialistes en caractérisation des propriétés d'adsorption gazeuse sur les matériaux. Il est constitué par des chercheurs et enseignants-chercheurs de l'équipe Système Capteurs Chimiques de l'Institut Pascal (IP-UMR 6602), l'équipe Matériaux Inorganiques de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF-UMR 6296) et de l'équipe Carbones et Matériaux Hybrides de l'Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse (IS2M-UMR 7361). La stratégie scientifique mise en œuvre dans ce projet est schématisée par la figure IV.1.

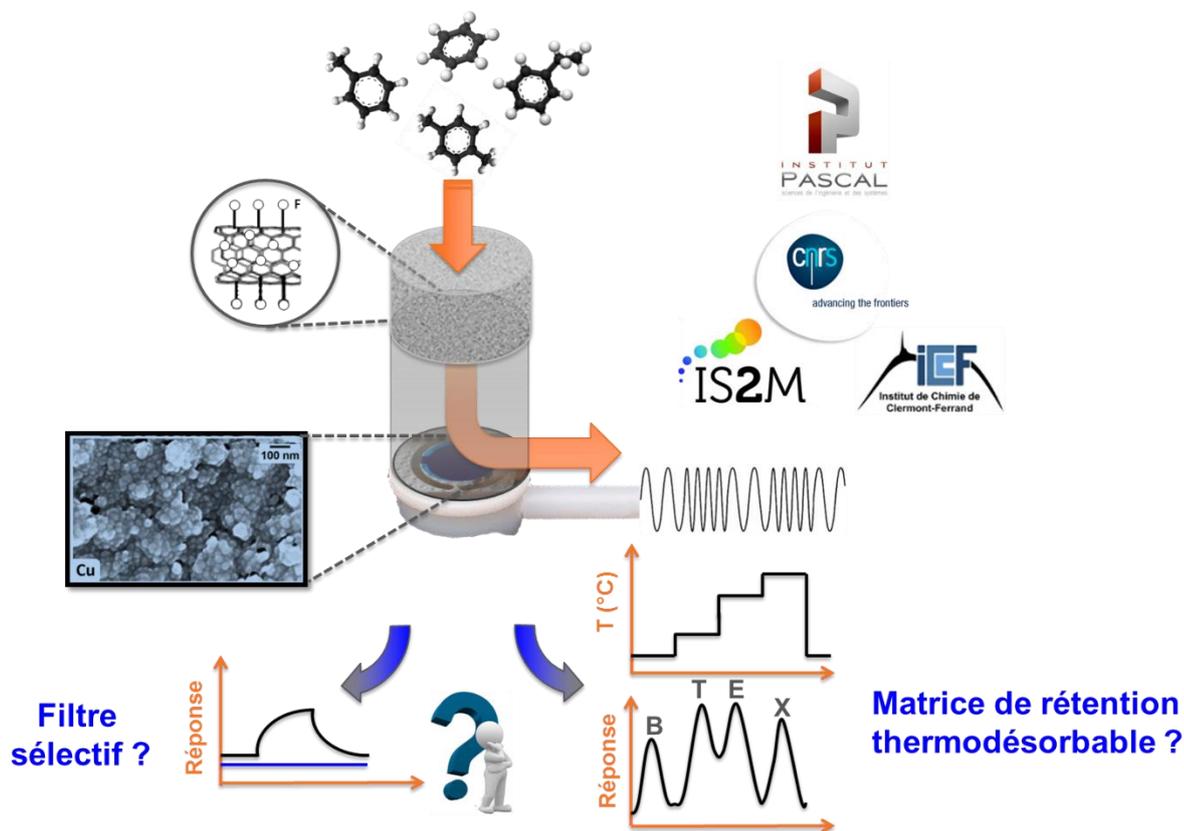


Figure IV.1: Stratégie de recherche menée dans le cadre du projet ASTHMAA (Lauréat PEPS interdisciplinaire FaiDoRA 2015 - CNRS)

2. Descriptif du projet

L'innovation technologique de ce projet repose sur le développement d'un système capteur sensible aux BTEX, économe en énergie et miniaturisable. Il résulte de l'association de deux briques technologiques: le microcapteur à phtalocyanine tert-butylée détaillé précédemment et un module de prétraitement gazeux assurant une discrimination de chacun des polluants par filtration sélective ou adsorption réversible. Le choix et les performances du microcapteur pour cette application ayant été justifiés dans le chapitre précédent, seule la brique prétraitement gazeux sera détaillée ici.

Destinée à être placée en amont du microcapteur, cette brique technologique est constituée par une matrice carbonée dont les propriétés physiques (porosité, surface spécifique) et chimiques sont modulées pour interagir plus ou moins spécifiquement avec les hydrocarbures mono-aromatiques visés. Les carbones mis en œuvre ont été sélectionnés pour leurs tailles de pores variées et leur potentialités d'assurer une filtration physique totale ou partielle. Les matériaux carbonés impliqués dans ce projet sont :

- des carbones super-microporeux type Carbones Dérivés de Carbures CDC synthétisés par l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF) par fluoration de carbure de silicium ou de titane ;
- un carbone soft-template mésoporeux dont les pores sont habituellement soit de 3-4nm, soit 7-8nm pour un volume poreux total égal à celui d'un carbone microporeux commercial. Ces derniers sont synthétisés par l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), expert de cette méthode de synthèse originale ;
- un carbone microporeux commercial type CNR115 présentant très peu des mésopores et un volume de pore d'environ 1,1 cm³/g.

Afin de moduler les propriétés de filtration, des traitements par fluoration des carbones précités sont également envisagés. En effet, il a été établi que le greffage covalent d'atomes de fluor sur toute la surface des pores engendre une baisse du volume poreux mais aussi de la surface spécifique, ce qui peut moduler leurs propriétés de filtration ou d'adsorption. Les matériaux d'études ainsi que leurs porosités caractéristiques sont résumés dans le tableau V.1 ci-dessous.

Matériau	Référence	Origine	SSA (m ² /g)	Vol. total (cm ³ /g)	Vol. micro (cm ³ /g)	Vol. méso (cm ³ /g)
<i>Carbon- template</i>	CGL-10		720	1.00	0.30	0.70
<i>Carbones dérivés de carbure</i>	CDC		2190	0.89	0.66	0.23
<i>Charbon actif</i>	CNR-115	Commercial	1880	0.94	0.64	0.30

Tableau V.1 : matériaux carbonés étudiés comme matrice de rétention gazeuse pour les hydrocarbures monoaromatiques.

Pour parvenir à une discrimination des polluants, deux modes d'utilisation sont explorés : filtration sélective en tête de ligne ou thermo-désorption séquentielle de la matrice carbonée. En première option, il s'agit de quantifier le pouvoir de filtration des matrices carbonées, fonctionnalisées ou non, vis-à-vis des BTEX. La calibration sous gaz de l'association filtre/microcapteur, comparée aux réponses du microcapteur seul permet de mettre en évidence l'efficacité du filtre mais aussi la réponse à d'éventuels produits de réaction ou de décomposition. En deuxième option, nous étudions les capacités d'adsorption et de désorption des matériaux carbonés vis-à-vis des gaz ciblés. Pour cela, après exposition aux polluants, les températures de désorption relatives à chaque hydrocarbure mono-aromatique sont déterminées grâce à des caractérisations par thermo-désorption associée à une spectroscopie de masse. En complément, l'étude de la chimisorption des vapeurs de BTEX est réalisée à travers des isothermes d'adsorption/désorption et par microcalorimétrie qui permettront, de déterminer les quantités de gaz adsorbées, d'obtenir les enthalpies d'adsorption/désorption et in fine, de caractériser les interactions entre le carbone et les molécules cibles. Dans l'hypothèse où les hydrocarbures présenteraient des températures de désorption parfaitement discriminées, l'idée finale est réaliser une thermo-désorption séquentielle de ces espèces, par élévation incrémentale de température de la matrice de rétention, pour libérer un à un les hydrocarbures piégés et les orienter vers le microcapteur placé en aval. L'intérêt d'employer des nanocarbones fluorés est de réduire les forces d'interaction entre la matrice carbonée et les hydrocarbures aromatiques, ce qui devrait induire des températures de désorption plus faibles que celles mesurables sur des carbones non traités (plusieurs centaines de degré). Ainsi, les différents gaz pourront être séquentiellement quantifiés par le microcapteur sans recours à une colonne chromatographique. La stratégie proposée reste aisément intégrable en prévision du développement ultérieur d'une unité portable. La brique 2 présente un caractère très exploratoire puisque qu'aucune étude pertinente ne porte sur l'absorption sélective et/ou la thermo-désorption discriminée des BTEX sur des carbones fonctionnalisés par greffage covalent de fluor.

3. Premiers résultats et travaux en cours

Les propriétés de rétention/désorption des carbones poreux vis-à-vis du benzène ont été étudiées grâce à des analyses par TPD-MS. Des cartouches en téflon contenant 100mg de chacun des matériaux carbonés furent exposées durant 6 heures à 500 ppm de benzène, scellées puis analysées. La figure V.2 représente le profil de la vitesse de désorption en fonction de la température des trois matériaux sélectionnés pour cette étude. Les quantités de benzène désorbées par chaque matériau, déterminées par TPD-MS, en fonction de la quantité de groupes oxygénés de chaque matériau sont reportées sur la figure V.3

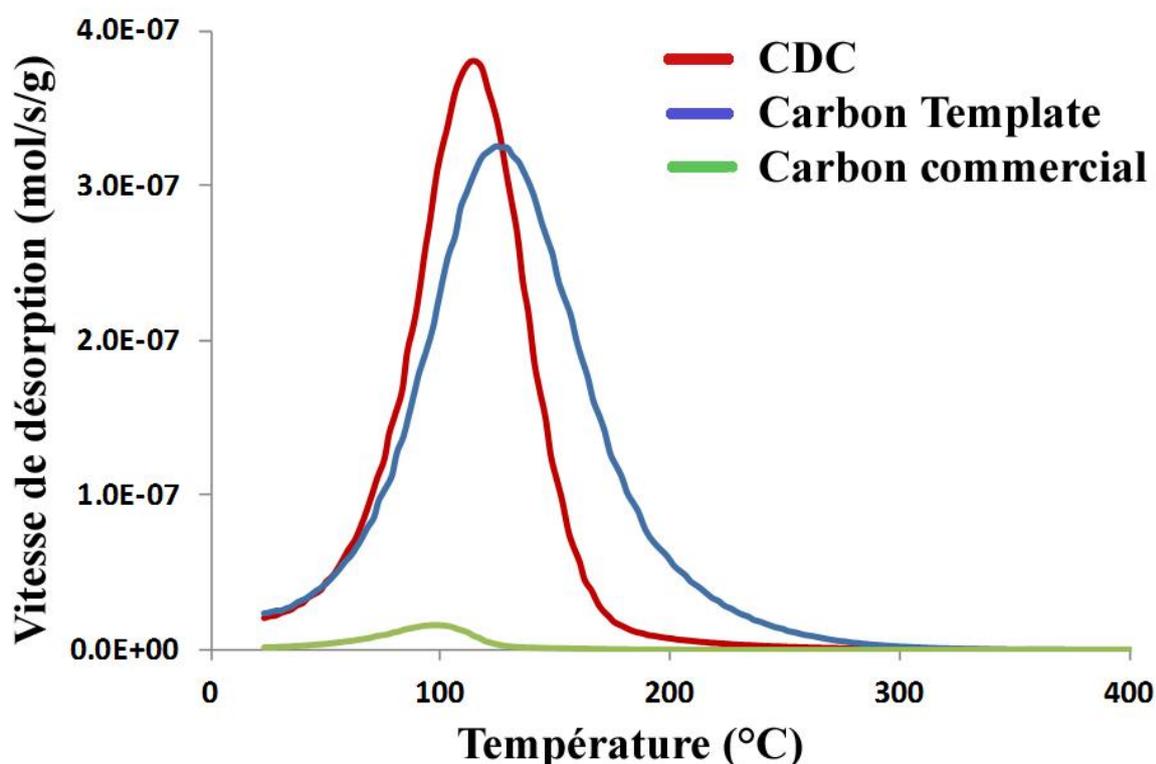


Figure V.2: Vitesse de désorption mesurée par TPD-MS en fonction de la température, des matériaux carbonés préalablement exposés à 500 ppm de C₆H₆ durant 6 h.

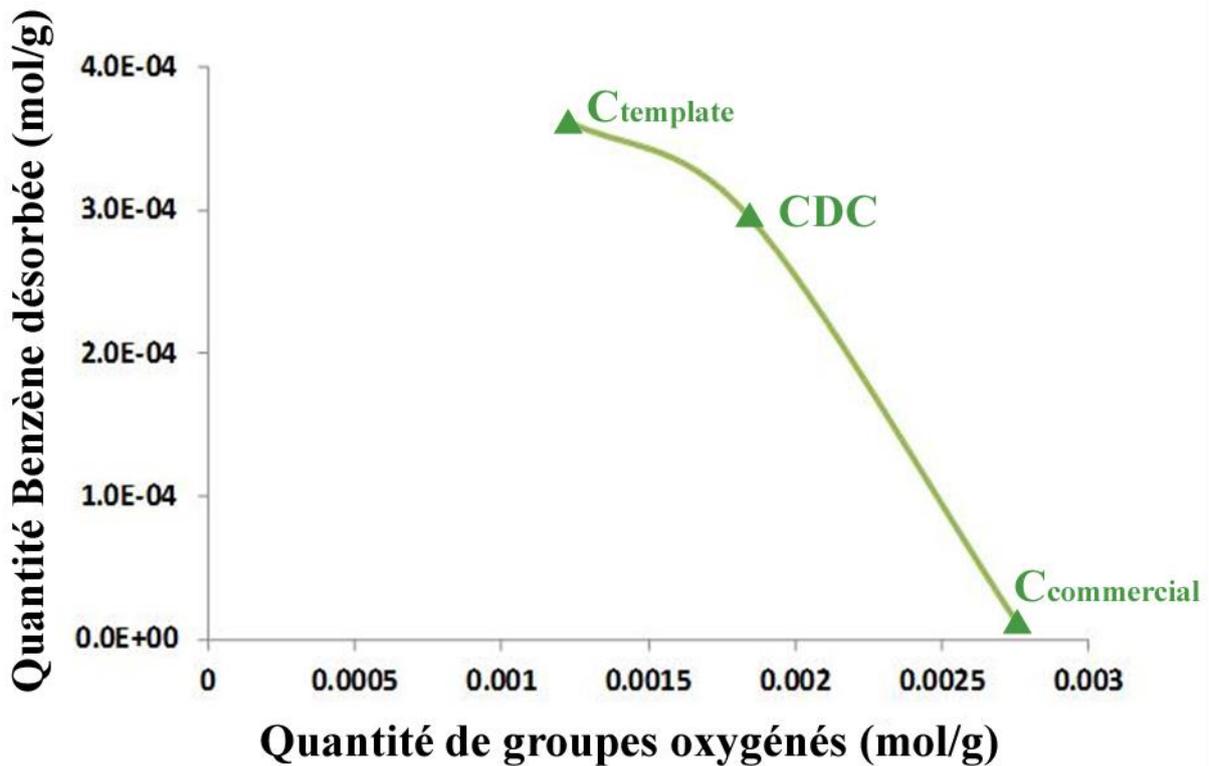


Figure V.3: Quantité de benzène désorbée des carbones étudiés, mesurée par TPD-MS, en fonction du taux de groupes oxygénés des matériaux.

On remarque tout d'abord sur la figure V.2, que la vitesse de désorption du benzène est faible pour le carbone commercial, avec un maximum atteint pour une température de 100°C. D'autre part, la figure V.3 montre que la quantité de benzène désorbée de ce matériau est également très faible malgré une concentration et une période d'exposition au benzène grandes. Compte tenu que les échantillons sont maintenus sous vide avant la caractérisation par TPD-MS, ces faibles valeurs laissent à penser que la rétention de C₆H₆ par le carbone poreux commercial est très réversible et que les interactions gaz/matériau sont donc faibles. On a alors une physisorption faible et implicitement, une désorption aisée, voire trop facile pour notre application.

La figure V.2 révèle des vitesses de désorption bien plus importantes sur les carbones poreux non-commerciaux, avec des maxima de vitesse du même ordre de grandeur, toujours localisés à des températures modérées. La vitesse de désorption la plus grande est obtenue pour les CDC à une température de 115°C alors les carbones template présentent une vitesse de désorption légèrement plus faible dont la valeur maximale est obtenue à 130°C. Les forces d'interactions gaz/matériau sont plus élevées. D'autre part, la figure V.3 montre des quantités désorbées de benzène qui restent du même ordre de grandeur pour ces matériaux ad-

hoc. Si l'on se réfère au tableau V.1, on note que les CDC sont des carbones majoritairement microporeux, tout comme les carbones commerciaux, présentant une surface spécifique estimée à 2190 m²/g alors que les carbones template sont majoritairement mésoporeux avec une surface spécifique de 720 m²/g, soit trois fois inférieure au CDC. Bien que les surfaces spécifiques soient très différentes, on remarque que les quantités désorbées ne sont pas significativement différentes. De plus, le matériau présentant la plus petite surface spécifique se révèle être le matériau pour lequel la quantité de benzène adsorbée est la plus importante. Aussi, la surface spécifique ne semble pas être une caractéristique qui affecte grandement les propriétés de rétention gazeuse. L'influence de la porosité, qui n'engendre pas une grande modulation des propriétés d'adsorption, devra quant à elle être confirmée ou infirmée par des isothermes d'adsorption actuellement en cours. En revanche, le taux de groupes oxygénés présents sur la matrice carbonée semble être une caractéristique qui impacte les quantités de gaz adsorbés. En effet, d'après la figure V.3, plus le taux de groupes oxygénés est grand, plus la quantité de benzène désorbée est faible. La présence de ces groupes oxygénés réduit donc le nombre de sites d'adsorption et limite les capacités de rétention des matériaux.

Compte tenu des informations qualitatives et quantitatives extraites des caractérisations par TPD-MS, les carbones template apparaissent comme une matrice de rétention gazeuse appropriée vis-à-vis des hydrocarbures aromatiques (bonne capacité de rétention gazeuse, température de désorption modérée). Aussi, une cartouche contenant 100 mg de ce matériau carboné a été implémentée en amont d'un capteur acoustique à ttb-CuPc pour constituer le premier prototype de système-capteur pour cette application. Les variations de fréquence en fonction du temps d'un microcapteur, sans (●) et avec (●) la matrice de rétention gazeuse, maintenu pendant 40 minutes sous air zéro, puis exposé durant 1 heure à 500 ppm de benzène et enfin maintenu à nouveau sous air zéro, sont représentées sur la figure V.4. A t = 40 minutes, le benzène est introduit dans la chambre d'exposition du microcapteur et la fréquence chute, phénomène expliqué par l'adsorption des molécules polluantes sur la couche sensible. Dans le cas du système-capteur, la décroissance de la fréquence se produit 18 minutes plus tard. Ce retard de la réponse confirme le phénomène de rétention du benzène dans la matrice carbonée. Au-delà de t = 58 minutes, la fréquence du système-capteur décroît avec une cinétique lente pour tendre vers une valeur asymptotique. A partir de t = 58 minutes, on peut considérer que la matrice de rétention commence à se saturer et que les molécules de benzène passe à travers la matrice et atteint la couche sensible. A t = 100 minutes, l'exposition au benzène cesse et un balayage de la chambre d'exposition par de l'air zéro est effectué. Si la fréquence du microcapteur augmente rapidement dès que cesse l'exposition au

polluant (retour à la valeur initiale en trois minutes), on remarque que la fréquence du système-capteur n'augmente pas immédiatement : on a un temps de latence de l'ordre de trois minutes. Au-delà de ce temps de latence, la fréquence croît lentement, ce qui peut être attribué à une désorption lente et partielle du benzène précédemment piégé dans la matrice de rétention. D'autre part, d'autres tests montrent qu'aucune variation de fréquence n'est délivrée par le système-capteur durant l'heure d'exposition lorsque la concentration de benzène reste inférieure à 100 ppm. La saturation de la matrice de rétention n'est donc pas achevée dans ces conditions d'exposition.

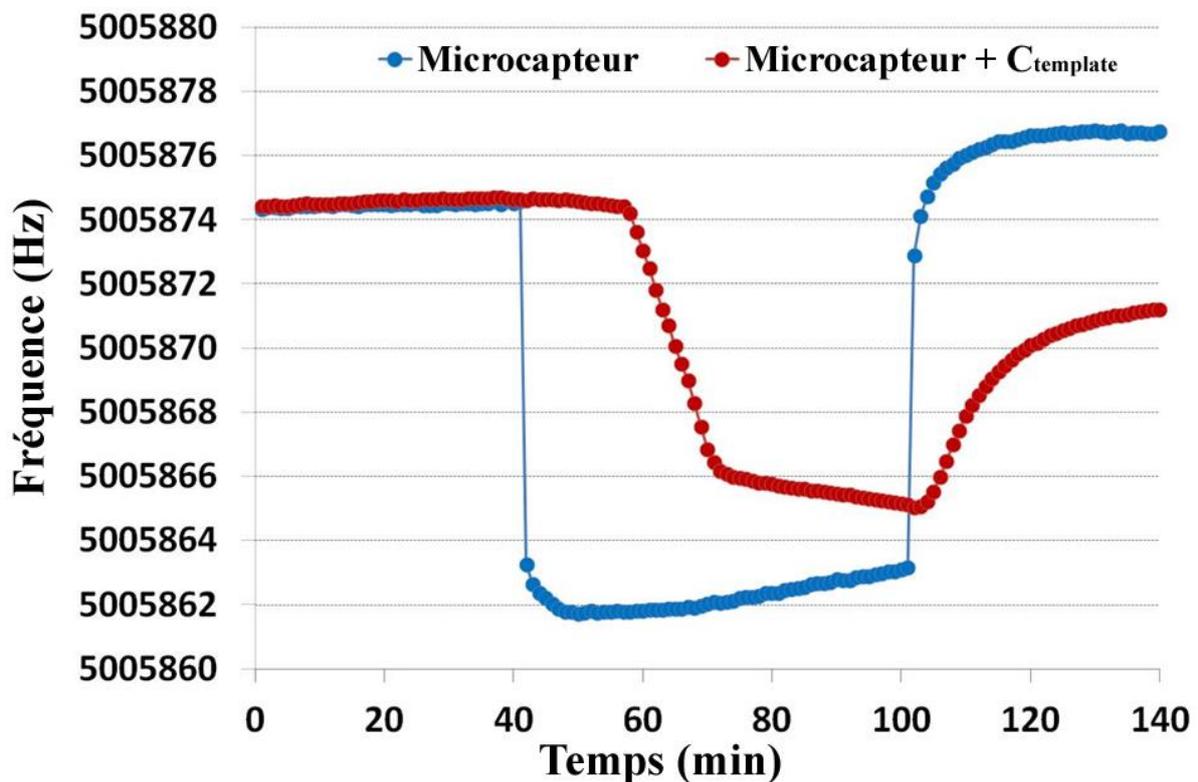


Figure IV.4: Intercomparaison des variations de fréquence du microcapteur à phtalocyanine de cuivre tert-butylée exposé à 500 ppm de benzène durant 1 heure, puis maintenu sous air zéro, sans (●) et avec (●) une matrice de pré-traitement gazeux en carbone template.

L'ensemble des comportements décrits précédemment confirme :

- la rétention du benzène dans la matrice de carbone template mésoporeux ;
- un effet de saturation observable pour des concentrations ou des durées d'exposition élevées ;
- une désorption lente des molécules de benzène piégées, grâce à un balayage sous air zéro, même à température ambiante ;
- des températures de désorption relativement basses pour les matériaux d'étude.

Des résultats similaires ont été observés pour les autres matériaux, CDC et carbone mésoporeux commercial avec des retards de réponse différents. Ainsi, pour 100 mg de carbones exposés à 500 ppm de benzène pour un débit constant égal à 0.5 l/h, le retard de réponse est de 5 minutes pour les CDC et 120 minutes pour le carbone commercial. Le retard important mesuré avec le carbone commercial et la faible quantité de benzène désorbée mesurée par TPD-MS semblent mettre en évidence des interactions gaz/matériau nombreuses mais de très faibles intensités, ce qui atteste d'une physisorption faible.

Des travaux similaires sont entrepris vis-à-vis des autres hydrocarbures monoaromatiques visés dans cette étude. Des caractérisations par microcalorimétrie des interactions carbone/benzène et des mesures de désorption par TPD-MS vis-à-vis de l'éthylbenzène sont actuellement en cours. Les études vis-à-vis du toluène et du xylène suivront. Enfin, une fois le matériau adéquat identifié, un système-capteur basé sur la thermo-désorption séquentielle des espèces de la matrice de rétention sera expérimenté. Le consortium constitué étant pertinent et efficace, les partenaires souhaitent aller au-delà de ces études exploratoires et continuer à travers un projet financé que nous soumettrons très bientôt à l'ANR ou dans le cadre d'autres appels à projets.

Ces travaux s'inscrivent également parmi les objectifs des travaux de la thèse de M. Brahim Khelouani, qui a débuté en octobre 2016 au sein de notre équipe sur cette thématique scientifique. Cette thèse sera également dédiée à la conception de structures sensibles hybrides à transduction multimodale pour la détection sélective de Composés Organiques Volatiles en milieu gazeux. Une approche multi-transducteur est envisagée en associant des capteurs conductimétriques, acoustiques et à transduction micro-onde à base de semi-conducteurs moléculaires comme matériaux sensibles. En exploitant les réponses de chacun des capteurs qui devraient délivrer des signatures différentes, nous espérons pouvoir discriminer chaque gaz cible. L'implémentation de filtres chimiques pour parfaire cette sélectivité est également envisagée.

Partie 3

**Activités pédagogiques
et scientifiques**

1. Situation pré-titularisation

Ma première expérience d'enseignement s'est déroulée au sein du département Génie Electrique et Informatique Industrielle (GEII) de l'IUT de Montluçon en qualité de vacataire. Un service de 51h TP en électronique m'avait alors été attribué.

Deux années de monitorat et deux ½ postes d'Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche (ATER) au sein de l'UFR Sciences et Technologies de l'Université Blaise Pascal ont par la suite complété mon expérience. J'ai également durant la préparation de mon doctorat de troisième cycle enseigné différents travaux pratiques en électronique au sein du CNAM. La diversité des enseignements dispensés et la disparité du public concerné furent très enrichissante pédagogiquement et très formateur. Le tableau V.1 ci-dessous résume mes expériences d'enseignement pré-titularisation.

Année	Situation	Etablissement d'exercice	Service	Discipline
1999/2000	Vacataire	IUT Montluçon	51h TP	EEA
2000/2001	Moniteur	UFR Sciences et Technologies Université Blaise Pascal	103h TP	EEA
2001/2002				CAO Electronique
2002/2003	Vacataire	CNAM	30h TP	Electronique
	ATER	UFR Sciences et Technologies Université Blaise Pascal	151.7h TP	EEA Informatique CAO Electronique
8h TD, 135h TP			EEA CAO Electronique	
2003/2004				

Tableau V. 1 : Services d'enseignement pré-titularisation.

2. Activités pédagogiques détaillées post-titularisation

2.1. Etat de service

Le grade de Maître de Conférences étant associé à la profession d'enseignant/chercheur, j'ai toujours veillé à assurer un équilibre entre enseignement et recherche. Bien qu'ayant une activité de recherche régulière au regard des publications et des communications détaillées précédemment, cela n'a jamais été au détriment de mon service d'enseignement, ni de mes responsabilités pédagogiques, ni de mon implication au sein du

département de physique. Depuis ma titularisation en 2004, mon service d'enseignement est resté au-dessus de 192 heures équivalent TD depuis 2006/2007 comme l'illustre la figure V.1.

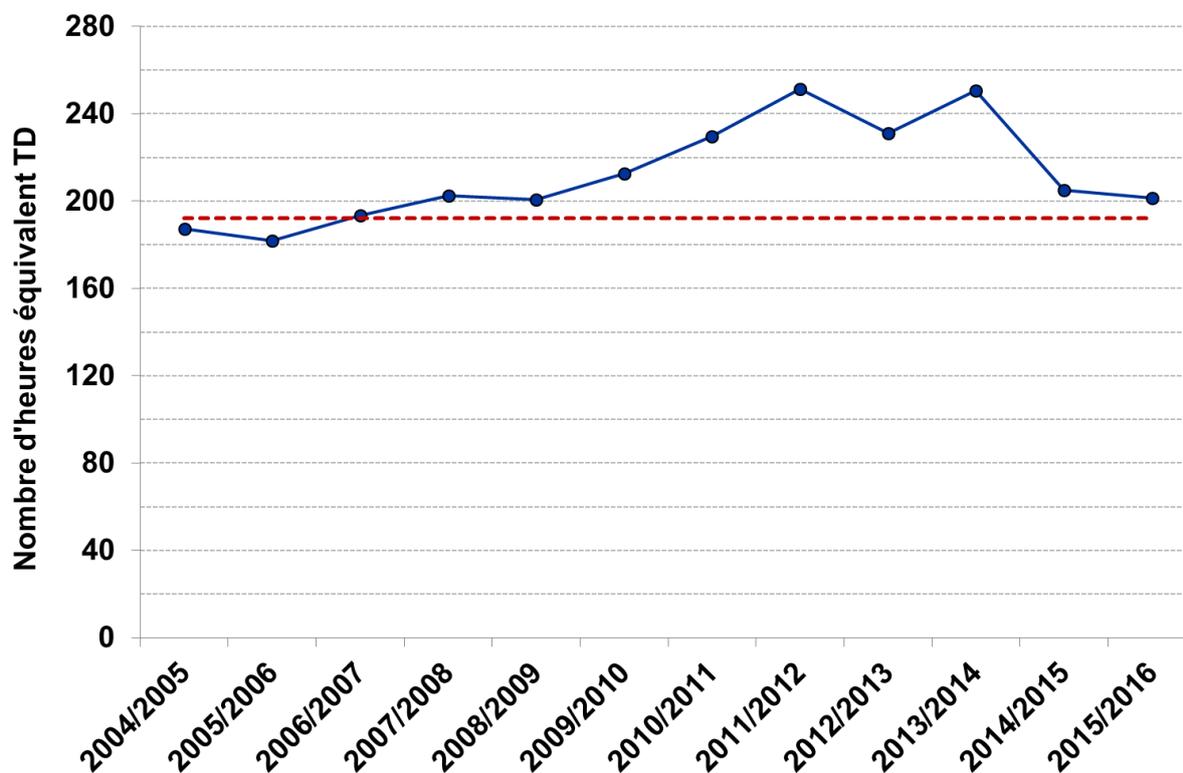


Figure V.1 : Evolution du service d'enseignement depuis nomination.

Je tiens à préciser que toutes les heures d'enseignement inscrites dans mon service sont dispensées uniquement au sein de mon département de rattachement: aucune heure n'est effectuée dans une autre composante de l'UFR Sciences et Technologies ou dans une autre composante de l'Université Blaise Pascal. De plus, l'intégralité de mon service correspond à des enseignements relevant de la section CNU 63. Pour illustrer mes propos, le tableau V.2 représente mon service d'enseignement pour l'année universitaire 2014/2015.

etat-recapitulatif-2015-2016.pdf - Adobe Reader

Fichier Edition Affichage Fenêtre Aide

1 / 1 103%

Outils Commentaire

Université Blaise Pascal
Année Universitaire 2015-2016

**ETAT RECAPITULATIF
DU SERVICE PREVISIONNEL**

Page : 1 / 1
Date d'édition : 14/10/2016

- Personnels Permanents de l'Université Blaise Pascal -

BRUNET JEROME
Composante de Rattachement : UFR S.T.

Grade : MAITRE DE CONFERENCE CL. NORMALE
Département de Rattachement : Dép. Physique

Département	U.E. ou Diplôme		(a)	Discipline	Pér.	Type de cours			
						CM	TD	TP	
CADRE A : SERVICE PREVU DANS LA COMPOSANTE DE RATTACHEMENT									
UFR S.T.	11PM12	S1 Ecotechnologies	1	PHYSIQUE	P1		4.00		
UFR S.T.	11PM12	S1 Ecotechnologies	1	PHYSIQUE	P1			24.00	
UFR S.T.	21PM32	S3 Logiques et composants	1	PHYSIQUE	P1	9.00			
UFR S.T.	21PM32	S3 Logiques et composants	1	PHYSIQUE	P1		11.00		
UFR S.T.	31IM58	S5 Outils info pr acquisi	1	PHYSIQUE	P1	4.00			
UFR S.T.	31IM58	S5 Outils info pr acquisi	1	PHYSIQUE	P1			24.00	
UFR S.T.	31PM57	S5 Electronique analogiqu	1	PHYSIQUE	P1		18.00		
UFR S.T.	41FM14	S1 Module appliqué 1	1	PHYSIQUE	P1			16.00	
UFR S.T.	41PM11	S1 Instrumentation	1	PHYSIQUE	P1	3.00			
UFR S.T.	41PM11	S1 Instrumentation	1	PHYSIQUE	P1		3.00		
					Total	P1	16.00	36.00	64.00
UFR S.T.	21PM414	S4 TCE	1	PHYSIQUE	P2	25.00			
UFR S.T.	21PM414	S4 TCE	1	PHYSIQUE	P2			50.00	
					Total	P2	25.00		50.00
					Total cadre A		41.00	36.00	114.00

Service annuel Prévu	211.67	Service Dû (1)	192.00	H.C. Annuelles Prévues	19.67	H.C. Non payables
----------------------	--------	----------------	--------	------------------------	-------	-------------------

Tableau V.2 : Service d'enseignement pour l'année universitaire 2015/2016.
(source : ENT - Université Blaise Pascal)

Ma situation s'explique par le besoin important en enseignement relevant des disciplines de l'EEA au département de physique, l'effectif insuffisant d'enseignants permanents 63^{ème} section par rapport au nombre d'heures inscrites dans les maquettes d'enseignements, les bons effectifs étudiant dans les formations EEA à l'Université Blaise Pascal et le nombre décroissant d'emplois enseignant contractuels (ATER, contrats doctoraux) pourvus en 63^{ème} section. Ces enseignements d'EEA ont nécessité un fort investissement tout au long de ces années puisque ma formation universitaire est originellement orientée physique-chimie. Ils m'ont néanmoins permis de développer mes compétences en électronique, en électrotechnique et en instrumentation : j'ai autant appris qu'enseigné et me considère toujours en formation continue.

La figure V.2 représente la proportion de cours magistraux (CM), de travaux dirigés (TD) et de travaux pratiques (TP) dispensés depuis ma nomination. Si progressivement la proportion de cours magistraux a augmenté pour atteindre 25% de mon service d'enseignement, j'ai volontairement conservé une proportion importante de travaux pratiques (55%). Mon goût prononcé pour l'expérimentation, l'instrumentation et la mesure explique en

partie ce choix. La démarche pragmatique de l'apprentissage de la physique par l'expérimentation, l'interactivité privilégiée avec les étudiants lors des séances de travaux pratiques et l'émulation collective favorisée par le travail en plus petits groupes sont les piliers de ma motivation. La proportion de travaux dirigés est restée quant à elle de l'ordre de 20%.

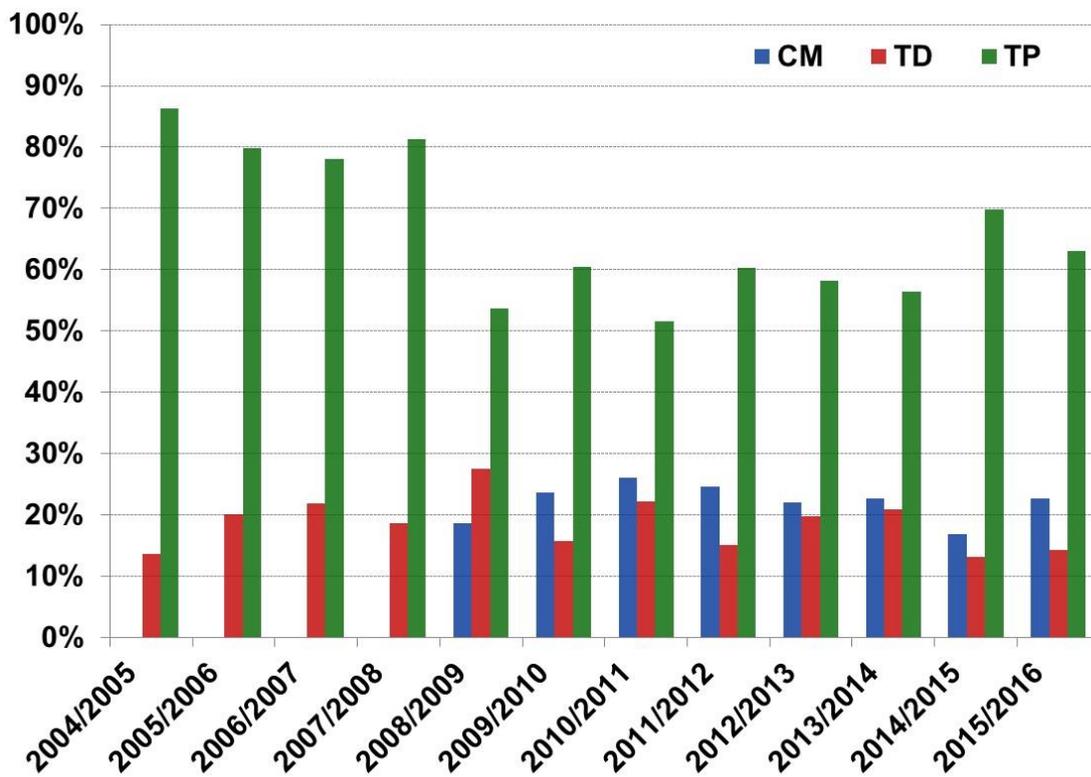


Figure V.2 : Proportions CM/TD/TP du service d'enseignement depuis nomination.

Par choix ou sur sollicitation des responsables pédagogiques de formation, j'ai enseigné devant des publics d'étudiants issus de tous les niveaux du 1^{er} et 2nd cycle universitaire, à savoir les 3 années de Licence et les deux années de Master. Sans vouloir en donner une liste exhaustive, voici résumé dans le tableau V.3 les enseignements chroniques dont j'ai eu la charge, répartis par niveau de formation :

Cycle	Année d'étude	Discipline enseignée	Objectifs pédagogiques
1^{er} cycle	L1	Electricité	<i>Principaux généraux, grandeurs et unités, relations fondamentales, initiation à l'électronique</i>
		Electrocinétique	<i>Théorèmes généraux, régime transitoire, montages simples</i>
		Electrostatique	<i>Etudes et mesures des champs magnétiques, loi de Laplace, expérience de Millikan</i>
		Domotique	<i>Concepts généraux, décryptage d'une installation domotique, applications pratiques</i>
	L2	Logique et Composants	<i>Formalismes de la logique combinatoire, algèbre de Boole, opérateurs logiques, technologies des opérateurs logiques</i>
		Technologie des circuits électroniques	<i>Complément de logique combinatoire et logique séquentielle, circuits RLC-diodes, montages à transistors bipolaires, réalisation de cartes électroniques</i>
	L3	Informatique pour l'acquisition et le traitement de données	<i>Initiation à la programmation sous l'environnement LabVIEW : variables, boucles, structures, développement de programmes simples</i>
		Electronique Analogique	<i>Circuits RLC, montage à diodes, amplificateurs à transistors bipolaires, fonction de transfert et diagramme de bode</i>
		CAO Electronique	<i>Simulation numériques sous OrCAD</i>
		Electrotechnique	<i>Mesures sur machines continues, synchrones et asynchrones, composants de puissance, simulation numérique sous PSIM</i>
2^{ème} cycle	M1	Instrumentation avec LabVIEW	<i>Acquisition de données, génération de signaux de commandes, communication instruments, automatisation</i>
		CAO Electronique & modélisation numérique	<i>Etudes comportementales des composants électroniques par simulation numériques sous OrCAD, modélisations</i>
		Circuits programmables	<i>Programmation de FPGA</i>
	M2	Nanostructures	<i>Interaction gaz/matériaux, Nanomatériaux et nanostructures pour les capteurs chimiques</i>

Tableau V.3 : Principaux enseignements disciplinaires

2.2. Encadrement de projets

Année	Sujet	Formation	Nombre d'étudiants
2004/2005	Conception et réalisation d'une centrale de commande destinée à l'automatisation d'une serre horticole	L3 Génie des Systèmes Industriels	3
	Développement et réalisation d'un module électronique dédié à la commande d'un banc d'essai pour capteur de gaz et à l'acquisition synchrone des mesures		2
2005/2006	Gestion des paramètres climatiques d'une serre horticole. Conception d'un module de commande autonome.	M1 Mécatronique	2
2006/2007	Gestion des paramètres climatiques d'une serre horticole. Finalisation du prototype.	M1 Mécatronique	2
	Détecteur de gaz mettant en œuvre un capteur à semi-conducteur. Conception et réalisation d'un démonstrateur.		2
2007/2008	Finalisation du prototype dédié à la gestion d'une serre horticole.	L3 Mécatronique	2
	Head Tracking ou suivi du regard opérateur.	M1 Mécatronique	2
2008/2009	Développement de micro capteurs chimiques environnementaux	Licence Pro Chimie Analytique et Environnement	3
2010/2011	Réalisation et programmation d'un robot autonome MINDSTORM: convoyeur de pièces	L3 Ingénierie en Electronique et Electrotechnique	3
	Réalisation et programmation d'un robot autonome MINDSTORM: trieur de pièces	L3 Ingénierie en Electronique et Electrotechnique	2
2011/2012	Développement d'un robot MINDSTORM à reconnaissance de trajectoire	L3 Ingénierie en Electronique et Electrotechnique	2
	Développement d'un robot MINDSTORM à franchissement d'obstacles	L3 Ingénierie en Electronique et Electrotechnique	2
	Automatisation d'un banc de caractérisation par ellipsométrie avec traitement de données sous l'environnement LabVIEW	L3 Ingénierie en Electronique et Electrotechnique	2
2013/2014	Développement d'un banc de contrôle non-destructif par courant de Foucault à l'aide d'un capteur magnétorésistif	Licence Professionnel Contrôle Non Destructif	2
2015/2016	CND et la thermographie infrarouge ; une méthode alternative éco-responsable	Licence Professionnel Contrôle Non Destructif	2

Tableau V.4 : Projets tuteurés encadrés depuis 2004

Mon implication pédagogique au sein de différentes formations de l'UFR Sciences et Technologies est également perceptible à travers les **15 sujets de projets tuteurés** que j'ai proposés et **33 étudiants de licence et master encadrés**. Ces projets, mettant en œuvre de l'électronique, de l'instrumentation et de la programmation, sont détaillés dans le tableau V.4 ci-dessus.

2.3.Développement de nouveaux enseignements

Afin de sensibiliser les étudiants de l'Université aux disciplines de l'EEA à travers des thématiques d'actualités et des outils valorisables dans le secteur industriel, j'ai proposé, développé et animé de nouveaux enseignements au département de physique.

➤ **Création d'une unité d'enseignement sur les écotecnologies et l'habitat**

Accessible aux étudiants de L1 Physique Appliquée et Ingénieries puis Sciences Pour l'Ingénieur, cet enseignement représente un volume horaire de 50 heures dont 60% sont consacrés à des mises en applications.

Descriptif : Cette unité d'enseignement a pour but d'initier les étudiants à un domaine spécifique de la physique appliquée : la domotique. Ce domaine fait appel à plusieurs disciplines de la physique comme par exemple : l'électronique, l'informatique, la mécatronique, l'informatique industrielle, les énergies renouvelables et la gestion des énergies.

Objectifs : recenser, comprendre et mettre en œuvre l'ensemble des techniques présentes au sein de l'habitat, destinées à apporter des fonctions de confort, de sécurité, de gestion d'énergie et de communication.

Sensibiliser également les étudiants aux impacts de ces solutions technologiques sur le respect de l'environnement et la maîtrise de la consommation énergétique.

Proposé à partir de la rentrée 2011, cet enseignement a été dispensé à 30 étudiants en 2011/2012 et 60 en 2012/2013. Compte tenu de la part importante de travaux pratiques, le nombre d'inscription a été limité à 40 étudiants à partir de 2013/2104 pour des raisons logistiques. Cette unité d'enseignement a toujours fonctionné à effectif complet.

➤ **Création d'une unité d'enseignement de pré-orientation aux disciplines de la physique appliquée**

Conjointement avec Christelle VARENNE, actuelle responsable de la mention de licence Sciences Pour l'Ingénieur, nous avons créé au deuxième semestre de la première année de cette licence une unité de pré-orientation. Il s'agit de décrire les disciplines de la physique appliquée à travers une présentation succincte, des travaux pratiques et une conférence donnée par un intervenant issu du monde industriel, et d'orienter les étudiants de première année vers l'un des parcours de cette mention de licence. Représentant un volume horaire de 48 heures dont 50% de travaux pratiques, 90 étudiants par an suivent cet enseignement.

➤ **Mise en place et gestion de la plateforme pédagogique LabVIEW**

Ma plus grande implication en enseignement au sein du département de physique a été la mise en place d'une plateforme pédagogique LabVIEW à partir de la rentrée 2008/2009. Dans sa version actuelle, l'Université Blaise Pascal bénéficie d'une licence campus. Depuis sa mise en fonction, je suis le responsable gestionnaire des licences enseignement du département de physique. Outre la partie software, je suis également en charge responsable de la partie hardware. Actuellement, 14 postes équipés de licence LabVIEW 2013, de cartes d'acquisition et d'interfaces instrument (USB, GPIB, RS 232...) sont opérationnels. La formation des étudiants sur cette plateforme de conception d'applications largement implantée dans les unités de R&D de PME, de grandes entreprises et dans de nombreux laboratoires de recherche, est une réelle plus-value pour la recherche de stage et l'emploi des jeunes diplômés.

J'ai ainsi développé de nombreux travaux pratiques pour l'apprentissage de cet environnement de programmation particulier à travers la conception de modules automatisés dédiés à la mesure, au contrôle et à la commande de procédés. Les formations universitaires LabVIEW que j'ai développées sont reportées dans le tableau V.5.

Diplôme	Objectif pédagogique	Applications développées
Licence Phys. App & Ing	Applications domotiques	- Gestion d'un éclairage domestique - Régulation thermique dans l'habitat - Commande des sources d'énergie domestiques
	Initiation à la programmation LabVIEW	- Manipulation de variables, de structures, de fonctions de base sous LabVIEW - Digicode virtuel - Générateur BF virtuel
Licence Pro CNDME	Initiation à la programmation LabVIEW	- Manipulation de variables - Programmation par boucles et structures - Mesures de vitesse sans frottement par détection optique
Master 1 GMCAR	Communication logiciel/instrument Acquisition de données Commande Automatisation par LabVIEW	- Pilotage d'une signalisation routière - Communication logiciel/instrument: acquisition et traitement de données - Traitements de signaux analogiques : accord en fréquence - Contrôle d'un système rotatif de déplacement
Master 1 Physique	Instrumentation Chaine de commande et d'acquisition Automatisation de procédés	<i>Tutoriel : initiation à la commande, à l'acquisition et au traitement de données pour l'automatisation de plateformes expérimentales</i>

Tableau V.5 : Enseignements dédiés LabVIEW et développés au département de physique, UFR Sciences et Technologies, Université Blaise Pascal – Clermont-Ferrand.

3. Responsabilités pédagogiques et fonctions électives

Outre les activités pédagogiques précitées à destination des étudiants, j'ai également contribué à la dynamique du département de physique en assurant d'autres fonctions collectives.

➤ Responsabilités pédagogiques

Sept 2005 → Juillet 2008 **Co-responsable de la 3^{ème} année de licence**
mention Physique & Ingénieries parcours EEA
(EEA : Electronique, Electrotechnique, Automatique)
Co responsabilité assurée avec Mme Christelle VARENNE

Sept 2008 → Juillet 2012 **Responsable de la 3^{ème} année de licence**
mention Physique & Ingénieries parcours I2E
(I2E : Ingénierie en Electronique et Electrotechnique)

Sept 2012 → aujourd'hui Responsable du parcours I2E de la licence
mention Sciences Pour l'Ingénieur
(I2E : Ingénierie en Electronique et Electrotechnique)

Co-responsable du parcours STEPT de la licence
mention Sciences Pour l'Ingénieur
(STEPT : Sciences et Technologie pour l'Enseignement
Professionnel ou Technologique)

➤ *Animations pédagogiques*

Sept 2008 → aujourd'hui Administrateur de la plateforme pédagogique LabVIEW
Gestionnaire de licences et des installations matériels

**Sept 2006 → aujourd'hui Responsable et animateur de salle de projet électronique du
département de physique**
**Responsable de la plateforme de développement de circuits
électroniques**

➤ *Fonctions électives*

Avril 2011 → aujourd'hui Membre élu au conseil du département de physique
UFR Sciences et Technologies - Université Blaise Pascal
Clermont-Ferrand

**Membre de la commission pédagogique du département de
physique**
UFR Sciences et Technologies - Université Blaise Pascal
Clermont-Ferrand

Membre élu à la commission des études de l'UFR ST
UFR Sciences et Technologies - Université Blaise Pascal
Clermont-Ferrand

4. Autres implications pédagogiques

Si les activités décrites précédemment se rapportent aux diplômés et aux étudiants rattachés au département de physique, je me suis également impliqué dans d'autres actions pédagogiques plus ouvertes vers l'extérieur, que ce soit vers les autres composantes de l'Université ou d'autres établissements de formation.

4.1. Encadrement de stagiaires

Tous les sujets de stage proposés se sont déroulés au sein de notre équipe de recherche. Ils ont permis d'initier ces étudiants au monde de la recherche, de les intégrer à nos thématiques scientifiques tout en leur donnant l'opportunité d'apporter une contribution technique à nos plateformes expérimentales. C'est une vraie approche de formation par la recherche.

➤ **Stage de Master 1 Recherche spécialité Chimie Université Blaise Pascal**

Avril 2012 Travaux bibliographiques et expérimentaux sur le développement de matrices nanocarbonées fonctionnalisées comme élément sensible de capteurs chimiques dédiés à la détection des BTX
1 étudiant, encadrement : 100%

➤ **Stages de Licence Professionnelle Chimie Analytique, mention Environnement Université Blaise Pascal**

Janvier 2009 Développement de micro capteurs chimiques environnementaux
3 étudiants, encadrement : 50%

➤ **Stage de Licence Professionnelle Polymères dans l'Environnement Université Blaise Pascal**

Mars 2009 Caractérisation de filtres chimiques à partir de matériaux permettant la séparation du dioxyde d'azote et de l'ozone
1 étudiant, encadrement : 100%

➤ **Stages de BTS Systèmes Electronique Lycée Paul Constans – MONTLUCON**

Mai-juin 2010 Mise en place d'un banc de mesure de masse par microbalance à quartz
1 étudiant, encadrement : 100%

Mai-juin 2012 Conception et réalisation d'un module de dilution gazeuse automatisé – Phase 1
1 étudiant, encadrement : 100%

Mai-juin 2013 Développement technique d'une unité de dilution gazeuse - Phase 2
1 étudiant, encadrement : 100%

Mai-juin 2014 Conception d'un générateur d'humidité contrôlée
1 étudiant, encadrement : 100%

Mai-juin 2015 Réalisation d'un générateur d'humidité contrôlée
1 étudiant, encadrement : 100%

Mai-juin 2016 Conception d'un module électronique destiné à la mesure de paramètres environnementaux
1 étudiant, encadrement : 100%

4.2.Participation aux réformes LMD

En qualité de responsable pédagogique du parcours Ingénierie Electronique et Electrotechnique (I2E) de la licence Sciences Pour l'Ingénieur et en étroite collaboration avec Mme Christelle VARENNE, responsable de la mention de licence, je me suis beaucoup investi sur la rédaction des maquettes d'habilitation dans le cadre de la réforme LMD, d'abord dans sa version 2 (LMD2) puis dans sa version 3 (LMD3) et actuellement dans sa version 4.

Parmi les actions engagées, je peux citer :

- la création d'un parcours IAE (Informatique, Automatismes et Electronique) dans le cadre de la réforme LMD2 en collaboration avec le département d'informatique (parcours fermé au LMD3 en raison du faible nombre d'inscription) ;
- la création d'un parcours STEPT (Sciences et Technologie pour l'Enseignement Professionnel ou Technologique) en collaboration avec l'ESPE Clermont-Auvergne dans le cadre de la réforme LMD3 ; préambule du Master métier de l'enseignement, ce parcours de licence a pour objectif de faire acquérir aux étudiants des connaissances théoriques, pratiques et méthodologiques mais aussi et des compétences relatives au métier d'enseignant en lycées technologiques ou professionnels ;
- le développement d'une Unité d'Enseignement destinés à intégrer favorablement les étudiants issus de BTS et DUT en leur donnant les formalismes et méthodologies pour réussir leur 3^{ème} année et leur licence à l'Université.

4.3.Action de communications

Depuis ma nomination, mon implication en qualité d'enseignant/chercheur s'est également traduite par de nombreuses actions de communications. J'ai alors participé à des diverses manifestations à destination de publics non-initiés. Elles avaient pour objectif de sensibiliser le public à nos formations universitaires, à nos activités pédagogiques mais également à nos activités de recherche et aux défis sociétaux auxquels nous souhaitons répondre. En voici une liste non-exhaustive :

- **Conférencier à la conférence débat sur la qualité de l'air intérieur**
Implication du LASMEA sur la thématique « Qualité de l'air »
11 octobre 2006 - CRDP Clermont-Ferrand
- **Participation à ExpoSciences Auvergne 2012**
Participation en qualité de scientifique à un mini-forum sur les sciences en présence d'élèves de classes élémentaires et de collégiens
2-5 mai 2012 - Clermont-Ferrand
- **Conférencier lors des journées rectorales de formation des enseignants de lycée aux nanotechnologies**
Nanotubes de carbone et capteurs de gaz par Jérôme BRUNET
3 avril 2012 et 20 février 2013 - AUBIERE
<http://videocampus.univ-bpclermont.fr/>
- **Membre du comité d'organisation du 53^{ème} congrès du Club EEA**
Thème : Valoriser l'EEA vers les entreprises
30 et 31 mai 2013 - Clermont-Ferrand
- **Animateur régulier aux journées Portes Ouvertes de l'Université Blaise Pascal**
- **Animateur régulier lors des éditions de la Fête de la Science à l'Université Blaise Pascal**

4.4. Expertises pédagogiques

Depuis juin 2008	Membre de la commission pédagogique chargée de l'expertise des dossiers de candidatures pour une l'admission en 3^{ème} année de licence
2009 - 2011	Membre des jurys de sélection pour l'Institut de Formation en Soins Infirmiers (IFSI) de Clermont-Ferrand
2010 - 2012	Membres des jurys de BTS Systèmes Electronique – Académie de Clermont-Ferrand
Depuis avril 2011	Membre de la commission pédagogique du département de Physique de l'UFR Sciences et technologie - Université Blaise Pascal Membre de la commission des études de l'UFR Sciences et Technologies - Université Blaise Pascal
Depuis 2012	Membre du Club EEA Société savante rassemblant l'ensemble des enseignants/chercheurs de la communauté de l'Électronique, l'Électrotechnique, l'Automatique et du Signal et de l'Image.