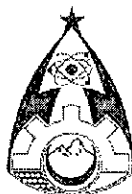


**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE LA DEFENSE NATIONALE**  
**ECOLE MILITAIRE POLYTECHNIQUE**



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

**MEMOIRE DE MAGISTER**

Spécialité  
**GENIE DES PROCÉDES**

Option  
**SYSTEMES ENERGETIQUES**

Présenté par :  
**BENZAMA Zahra**  
(INGENIEUR EN GENIE DES MATERIAUX)

**ELABORATION DE CERAMIQUES POREUSES ET INFLUENCE DE LA  
NITRURATION AU NH<sub>3</sub> SUR LES CARACTERISTIQUES DIELECTRIQUES**

Directeur de Thèse : **BOUCHEFFA Youcef**, U. E. R. de Chimie Appliquée, EMP  
Soutenance prévue le 25 Décembre 2002, devant la commission d'Examen

**Président :** Mr BOUBAKEUR A. Professeur, ENP

**Examineurs :** Mr BOUMCHEDDA K. Chargé de Cours, FSI, Boumerdès  
Mr MAHMOUD R. Chargé de Cours, EMP  
Mr BOUCENNA A. Chargé de Cours, FHC, Boumerdès

**Rapporteur :** Mr BOUCHEFFA Y. Maître de Conférences, EMP

# Dédicaces

*Je dédie ce mémoire de Magister, fruit de mes années d'études supérieures à mes parents, ce don suprême de Dieu, pour m'avoir aimée, aidée et protégée dans l'apprentissage des choses de la vie et que je ne peux remercier, car seulement mon cœur et mes yeux peuvent en parler.*

*A ceux qui m'aiment et que j'aime autant, ma raison éternelle, mes frères et sœurs pour leur compréhension et leur encouragement et avec qui je garde les plus beaux souvenirs de ma vie c'est de vous dont je parle : Khaled, Abdhamid, Mokhtar, Zahreddine, Fatiha et l'adorable Amel.*

*A tous mes amis qui m'ont toujours soutenue et tous les étudiants de Magister 4<sup>ème</sup> et 5<sup>ème</sup> promotion.*

Peu importe l'étendue de nos connaissances, nous ne sommes jamais satisfaits, nous n'en savons jamais assez.

Cela est une bonne chose, car chaque jour, chaque rencontre, chaque expérience nous offrent la chance d'apprendre et de grandir.

L'école n'est jamais finie, et la vie nous presse de demeurer des élèves enthousiastes et des professeurs inspirés.

La sagesse n'a pas d'âge et la vérité ne connaît pas de frontières.

Jackson Brown  
«toute la sagesse du monde»

# REMERCIEMENTS

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été effectués au Laboratoire des Systèmes Pyrotechnique de l'U. E. R. de Chimie Appliquée à l'Ecole Militaire Polytechnique (EMP), sous la direction du C<sup>dt</sup> Y. BOUCHEFFA Enseignant-Chercheur à qui j'exprime ma profonde gratitude pour tous les conseils et encouragements qu'il m'a prodigués pendant toute la durée de ce travail.

Je tiens à remercier vivement le Chef d'UER de Chimie Appliquée le C<sup>dt</sup> S. BEGGAG et le Chef du Laboratoire des Systèmes Pyrotechniques le C<sup>dt</sup> M. A. BENMAHAMED qui ont mis tous les moyens à ma disposition.

Je voudrais témoigner ma reconnaissance au Cl A. YOUSNADJ, Directeur de la Recherche et de la formation Post-graduée et le Lt-Cl D. KERMIJA, Chef du Bureau Post-graduation, pour leurs efforts et l'intérêt qu'ils portent au développement de la recherche scientifique.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur A. BOUBAKEUR, Directeur des Etudes à l'Ecole Nationale Polytechnique d'avoir accepté de présider le jury de ma thèse.

Je remercie très vivement Monsieur K. BOUMCHEDDA, Chef du Département Matériaux à la Faculté des Sciences de l'Ingénieur à l'Université de Boumerdès, de l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger mon travail.

Toute ma reconnaissance va à Monsieur MAHMOUD R. Enseignant chercheur à l'UER de Chimie Appliquée de l'EMP à qui j'exprime mes sincères remerciements pour sa participation au jury de ma thèse.

Je tiens à remercier très vivement Monsieur A. BOUCENNA Enseignant-Chercheur à la Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie de l'Université de Boumerdès, d'avoir accepté de participer dans le jury de ma thèse.

Les travaux présentés ici n'auraient certainement pas été menés à terme sans la collaboration et l'amabilité de l'ensemble du personnel de l'UER de Chimie Appliquée. Je les remercie tous pour leurs encouragements et leurs précieux conseils, en particulier le L<sup>t</sup> F. BENALIOUCHE, le C<sup>dt</sup> B. MELOUANI et le C<sup>nc</sup> K. KHIMECHE, le C<sup>nc</sup> A. Mouloud.

Je n'oublierai pas d'exprimer ma gratitude au C<sup>nc</sup> A. YOUNSI Enseignant Chercheur à l'UER Electronique pour ses précieuses interventions techniques sans lesquelles ce travail ne pourrait pas être réalisé et au personnel du Département Géologie du C.R.D de Boumerdès pour leur aide et collaboration.

Que toutes personnes ayant contribué, de près ou de loin, à l'aboutissement de ce travail trouvent ici le témoignage de ma profonde reconnaissance. Enfin, je ne pourrais terminer ces remerciements sans une pensée à l'ensemble de mes Enseignants qui sont à l'origine de tout mon savoir.

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

## ***Partie bibliographique***

### **Chapitre I**

#### **Généralités et classification des senseurs de gaz**

I Définition générale d'un senseur.....	4
II Classification générale des senseurs.....	4
III Principe général de fonctionnement d'un senseur de gaz.....	5
IV Les senseurs de gaz.....	5
V. Classification des senseurs de gaz.....	6
V. 1. Les senseurs à base d'électrolytes solides.....	7
V. 1. 1 Les senseurs potentiométriques.....	7
V. 1. 2 Les senseurs ampérométriques.....	9
V. 1. 3 Les senseurs coulométriques.....	11
V. 2. Les senseurs semi-conducteurs.....	12
V. 2. 1 Les senseurs conducteurs massiques.....	14
V. 2. 2 Les senseurs à frontière conductrice.....	16
V. 3 Détecteur de gaz catalytiques.....	19
V. 4. Les senseurs à base de jonction de semi-conducteurs.....	20
V. 4. 1 Les diodes de Schottky.....	20
V. 4. 2 Les capacités MOS et les transistors à effet de champ.....	21

### **Chapitre II**

#### **Applications et propriétés des senseurs de gaz**

I Généralités sur les senseurs de gaz en céramiques.....	22
II. Applications des senseurs de gaz.....	23
II. 1. Application des senseurs de gaz pour l'environnement.....	23
II. 1. 1 Détection du dioxyde de carbone (CO <sub>2</sub> ).....	24
II. 1. 2. Détection des oxydes d'azote (NO <sub>x</sub> ).....	24

II. 1. 2. 1 Les senseurs à base d'électrolytes solides pour la détection des NO <sub>x</sub> .....	25
II. 1. 2. 2 Les senseurs semi-conducteurs pour la détection des NO <sub>x</sub> .....	25
II. 1. 3 Détection des oxydes de soufre (SO <sub>x</sub> ) .....	25
II. 1. 4 Détection du monoxyde de carbone (CO) .....	26
II. 1. 5 Détection des hydrocarbures .....	27
II. 2. Détection de l'oxygène .....	28
II. 2. 1 Les senseurs d'oxygène à base d'électrolytes solides .....	28
II. 2. 2 Les senseurs d'oxygène à base de semi-conducteurs .....	29
II. 3. Les senseurs d'humidité .....	30
II. 3. 1 Les senseurs d'humidité de type ionique .....	30
II. 3. 2 Les senseurs d'humidité de type semi-conducteurs .....	32
<b>III. Propriétés des senseurs</b> .....	32
III. 1 La sensibilité .....	33
III. 2. La sélectivité .....	34
III. 2. 1 Contrôle de la température .....	34
III. 2. 2 Utilisation d'une surface additive .....	34
III. 2. 3 Utilisation d'un filtre sélectif .....	34
III. 2. 4 Utilisation d'un catalyseur .....	35
III. 3 Reproductibilité et stabilité .....	35
III. 4 Temps de réponse .....	35
III. 5 Durée de vie .....	36

## Chapitre III

### Elaboration des céramiques techniques à l'état massif et poreux

<b>I Définition et généralités sur les céramiques</b> .....	37
<b>II. Technologie de fabrication des céramiques techniques</b> .....	37
II. 1 Matières premières .....	38
II. 2 Mélange et broyage .....	38
II. 3 Mise en forme .....	38
II. 4 Frittage .....	39
II. 5 Finition .....	39
<b>III. Propriétés des matériaux céramiques techniques</b> .....	40
III. 1 Rigidité diélectrique .....	40
III. 2 Résistivité, conductivité électronique et ionique, semi-conductivité .....	40
III. 3 Propriétés diélectriques .....	41
III. 4 Propriétés ferroélectriques .....	42
<b>IV. Les matériaux à structure pérovskite</b> .....	43
IV. 1. Les pérovskites BaTiO <sub>3</sub> .....	43
IV. 1. 1 Introduction .....	43
IV. 1. 2 Transition de phase de la pérovskite BaTiO <sub>3</sub> .....	44
IV. 2. Applications de la pérovskite BaTiO <sub>3</sub> .....	44
IV. 2. 1 Applications générales .....	44

IV. 2. 2 Application dans le domaine des senseurs de gaz .....	45
<b>V. Elaboration des céramiques poreuses .....</b>	<b>46</b>
V. 1 Mode d'élaboration des céramiques poreuses .....	46
V. 2. Méthodes de mesures de la porosité .....	47
V. 2. 1 Méthode optique et électronique .....	48
V. 2. 2 Méthode par porosimétrie à mercure .....	49
V. 2. 3 Méthode par adsorption et condensation capillaire de gaz en vapeur ...	49
V. 2. 4 Méthode thermoporométrie .....	50
V. 2. 5 Méthode par injection d'hélium .....	51
V. 2. 6 Méthode par rayon X .....	52
V. 2. 7 Autres méthodes de mesure de porosité .....	52

## *Partie Expérimentale*

### Chapitre IV

### Elaboration des céramiques poreuses

<b>Introduction .....</b>	<b>53</b>
<b>I. Synthèse du titanate de baryum (BaTiO<sub>3</sub>) .....</b>	<b>54</b>
I. 1 Préparation de la poudre .....	54
I. 2 Identification du produit de synthèse .....	55
<b>II. Elaboration de la céramique à l'état poreux par ajout l'antracène en phase liquide .....</b>	<b>56</b>
II. 1 Principe .....	57
II. 2 Caractéristiques physico-chimiques de l'antracène .....	58
II. 3 Mise en forme .....	59
II. 4 Traitement thermique .....	59
II. 5 Frittage .....	60
II. 6 Détermination des coefficients de retrait .....	60
<b>III. Etude de la cinétique de dégradation de l'adjuvant au sein du BaTiO<sub>3</sub> .....</b>	<b>61</b>
III. 1 Cinétiques de dégradation obtenues par les deux modes de préparation (solide et liquide) .....	61
III. 2 Comparaison des cinétiques de dégradation obtenues par les deux modes de préparation (solide et liquide) .....	63
<b>IV Conclusion .....</b>	<b>65</b>

## Chapitre V

### Caractérisation de la porosité des céramiques élaborées

<b>Introduction</b> .....	66
<b>I. Mesure de la porosité par la méthode de figeage de CO<sub>2</sub></b> .....	67
I. 1 Description de la méthode.....	67
I. 2. Recherche des meilleures conditions d'application de la méthode.....	68
I. 2. 1 Influence de la masse.....	68
I. 2. 2. Influence de la pression.....	69
I. 3 Résultats et discussion.....	70
<b>II. Mesure de la porosité par thermodésorption programmée d'eau pré-adsorbée</b> .....	73
II. 1 Mode opératoire.....	73
II. 2 Résultats et discussion.....	74
<b>III Mesure de la porosité par la méthode d'injection d'hélium</b> .....	75
<b>IV Conclusion</b> .....	77

## Chapitre VI

### Effet de la nitruration au NH<sub>3</sub> sur les caractéristiques diélectriques

<b>Introduction</b> .....	78
<b>I. Conditions expérimentales</b> .....	79
I. 1 Mode opératoire pour les mesures diélectriques.....	79
I. 2 Mode opératoire pour le traitement à l'ammoniac.....	80
<b>II. Résultats et discussion</b> .....	80
II. 1 Variation thermique de la permittivité relative des céramiques BaTiO <sub>3</sub> sans traitement à l'ammoniac.....	80
II. 2 Variation thermique de la résistivité électrique des céramiques BaTiO <sub>3</sub> sans traitement au NH <sub>3</sub> .....	81
II. 3. Comparaison des caractéristiques diélectriques des céramiques traitées et non traitées au NH <sub>3</sub> .....	84
II. 3. 1 Comparaison des permittivités relatives.....	84
II. 3. 2 Comparaison des résistivités électriques.....	85
II. 3. 3 Vérification du caractère irréversible de la nitruration au NH <sub>3</sub> .....	85
<b>III Conclusion</b> .....	88

**Conclusion générale**

**Références bibliographiques**



# Introduction Générale

## Introduction générale

Ces dernières années, les senseurs de gaz ont fait l'objet d'un intérêt soutenu notamment pour leurs applications environnementales dans le contexte mondial de lutte contre la pollution. La science et la technologie des matériaux destinés à leur fabrication sont de ce fait en pleine expansion.

Les méthodes classiques de mesure et de monitoring telles que l'absorption infra-rouge, la conductivité thermique, l'électrolyse potentiostatique,...etc présentent des inconvénients liés à la lourdeur de l'investissement et la lenteur dans l'exécution de la tâche. Les senseurs de gaz se présentent comme une alternative fort intéressante pour répondre aux besoins de détection de certains gaz polluants [1, 2].

Les céramiques poreuses ont une place de choix dans le domaine des senseurs [3-6]. Diverses études ont montré, en utilisant par exemple des céramiques semi-conductrices (massives ou à frontière conductrice), que la détection de l'humidité, oxygène, hydrocarbures est possible. Des oxydes métalliques comprenant des oxydes ternaires de type pérovskite sont utilisés à cet effet [1, 7, 8].

Les matériaux senseurs de gaz doivent jouir d'une sensibilité, sélectivité et temps de réponse suffisamment élevés pour permettre une prise de décision rapide [1, 6, 9]. Les céramiques se présentent comme des matériaux de choix pour de telles applications. Ce domaine a connu une avancée tellement importante que la recherche actuelle est orientée vers la mise au point de senseurs multitâches se comportant comme de véritable nez électronique capable de déceler des substances chimiques même à l'état de traces ( $< 10^{-8}$  ppm) [10].

Les céramiques à base de pérovskites sont très étudiées. Utilisées sous leur forme massive ou poreuse, elles ont l'avantage d'avoir d'importantes caractéristiques physico-chimiques telles que la stabilité chimique et mécanique en plus de leur caractère ferroélectrique. Elles offrent également l'avantage d'être sujettes à la possibilité de substitution isovalente des cations contenus dans la maille ou de dopage [11]. Ces paramètres sont exploités pour la fabrication des condensateurs, transducteurs, capteurs de température et en tant que senseurs de gaz tels que l'oxygène, les hydrocarbures, l'humidité,...etc.

Par ailleurs, les procédés de nitruration sont connus pour leurs utilisations afin d'obtenir des céramiques azotées ou oxyazotées destinées à des applications électriques, mécaniques,... etc [12-14].

Les travaux antérieurs menés au niveau notre Laboratoire [15] ont mis en évidence qu'un traitement à l'ammoniac à température ambiante conduit à une variation singulière de l'énergie d'activation de la transition ferro/paraélectrique du  $\text{BaTiO}_3$  située autour de  $120^\circ\text{C}$ . Ceci nous laisse présager qu'une modification importante des propriétés diélectriques pourrait être à l'origine de ce phénomène et ce suite à une formation de nitrures à la surface des céramiques poreuses. Les échantillons étudiés dans ce cas ont été élaborés par la méthode d'ajout de substance organique par voie solide.

Le présent travail, s'inscrivant comme continuité de l'étude déjà entamée, a pour objectif principal de :

- maîtriser l'élaboration des céramiques poreuses à base de la pérovskite  $\text{BaTiO}_3$  en faisant varier les modes de préparation,
- vérifier la méthode de mesure de la porosité par la technique de figeage de  $\text{CO}_2$ , mise au point dans notre Laboratoire [15], en procédant à l'utilisation d'autres méthodes de caractérisation (thermodésorption programmée et porosimétrie à hélium),
- étudier l'influence de la nitruration à l'ammoniac sur les caractéristiques diélectriques de nos matériaux.

Ce mémoire comprend deux grandes parties (bibliographique et expérimentale).

La partie bibliographique est composée de trois grands chapitres :

- le premier chapitre est consacré à la classification des senseurs de gaz en donnant les mécanismes en liaison avec chaque classe,
- le deuxième chapitre présente les différents domaines d'applications et les principales caractéristiques des senseurs de gaz,
- le troisième et dernier chapitre de la partie bibliographique décrit le mode de préparation des céramiques techniques, les caractéristiques physico-chimiques du  $\text{BaTiO}_3$  utilisé et les techniques de caractérisation de la porosité et des propriétés diélectriques.

La partie expérimentale comprend trois chapitres :

- un chapitre présente le mode d'élaboration par voie liquide des céramiques poreuses à base de  $\text{BaTiO}_3$  selon le procédé de Shroud [16, 17], l'étude de la cinétique de dégradation de l'adjuvant et la comparaison des résultats avec ceux obtenus avec la méthode d'ajout par voie solide [15].

- un chapitre est consacré à la caractérisation de la porosité par plusieurs méthodes basées sur des principes différents. Pour une bonne maîtrise de la méthode de figéage de CO<sub>2</sub>, l'influence de la masse et de la pression injectée de CO<sub>2</sub> seront étudiées,
- le dernier chapitre comprend un volet relatif à la caractérisation diélectrique. Deux paramètres (la permittivité relative et la résistivité électrique) seront étudiés. Le traitement à l'ammoniac sera effectué sur l'ensemble des céramiques poreuses élaborées et une redétermination des deux paramètres nous permettra d'évaluer l'influence de la nitruration au NH<sub>3</sub> sur les caractéristiques diélectriques.

# Chapitre I

---

## généralités et Classification des Senseurs de Gaz

## I Définition générale d'un senseur

D'une façon générale, on peut définir le senseur comme étant un système qui en réponse à un changement de facteurs externes sélectionnés, se traduit par une variation d'au moins un de ses paramètres [6]. Ces facteurs externes peuvent être :

- la température,
- la pression,
- la tension électrique, *ok.*
- la présence d'une concentration d'un gaz donné dans l'atmosphère.

Les senseurs réagissant à la température, la pression ou à la tension électrique peuvent être des thermistances (PTC ou NTC), capacitances ou varistances. Les senseurs réagissant à la présence d'une concentration d'un gaz s'appellent les senseurs de gaz. Dans ce domaine une large gamme de matériaux céramiques a été développée.

## II Classification générale des senseurs

Il est assez délicat de trouver une classification formelle des senseurs du fait de la diversification de la constitution chimique des matériaux de base. Une classification selon le domaine d'application paraît donc la plus convenable. Ainsi, en se basant sur les mesures des paramètres externes, il apparaît en principe quatre grandes lignes [18] :

- 1- les senseurs de température (NTC, PTC et la température critique de résistance),
- 2- les senseurs de pression qui utilisent les propriétés piézoélectriques des céramiques,
- 3- les senseurs à rayonnement infrarouge qui utilisent les caractéristiques pyroélectriques des céramiques,
- 4- les senseurs de gaz qui détectent l'adsorption et la désorption des gaz avec un changement notamment de la conductivité électrique.

Dans le domaine des senseurs de gaz, l'oxygène ainsi que l'humidité ont pris une telle ampleur qu'ils ont eu à eux seuls leurs propres développements dont la littérature est très abondante [1, 7, 8].

### III Principe général de fonctionnement d'un senseur de gaz

Les principes de fonctionnement des senseurs de gaz diffèrent d'un type à un autre mais le paramètre le plus souvent utilisé est la mesure de la conductivité électrique. Celle-ci représente un paramètre idéal et facile à mettre en œuvre.

Dans le cas des senseurs à base de céramiques, il est connu qu'après obtention d'un fritté faiblement densifié avec une granulométrie inférieure à  $1\mu\text{m}$ , une surface de contact avec le gaz à contrôler est plus importante [6]. Lorsque le senseur est placé sous air pur, l'oxygène s'y trouvant s'adsorbe en augmentant la résistivité électrique du senseur. Quand la concentration des gaz réducteurs ( $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ , hydrocarbures plus lourds,...etc.) contenus dans l'atmosphère augmente, une réaction avec l'oxygène pré-adsorbé a lieu provoquant une décroissance de la résistance de la surface, donc du système entier. En plus du principe résistif, l'effet capacitif, électrochimique,... etc sont également exploités.

En outre, la température de fonctionnement représente un paramètre important car la fiabilité du senseur lui est liée. Les senseurs les plus commercialisés sont ceux opérant à basse température. A température élevée (détection des gaz de combustion dans les fours par exemple), les senseurs rencontrent des problèmes associés à la sensibilité, stabilité, sélectivité ainsi qu'à la reproductibilité.

Sur le plan opérationnel, la recherche dans le domaine des senseurs est orientée vers la combinaison de plusieurs microsenseurs. On s'achemine ainsi d'une part à des produits assurant la détection de plusieurs gaz à la fois (on parle de nez électronique), d'autre part à la miniaturisation de ces systèmes [10].

La compréhension des mécanismes de sensibilité des senseurs et leurs propriétés microstructurales a conduit à de nouvelles recherches ayant guidé les efforts expérimentaux à développer de nouveaux procédés compatibles à ceux de l'industrie de la microélectronique (couche mince). Ces procédés ont pour objectif d'assurer l'obtention de senseurs de gaz de qualité et à un prix réduit.

### IV Les senseurs de gaz

Les senseurs de gaz à base de céramiques utilisent les propriétés structurales et la porosité dont la réalisation est plus ou moins difficile [18].

Pour la plus part des cas, la porosité est moins importante par rapport à d'autres propriétés telles que la conductivité, la stabilité chimique,...etc. Mais dans d'autres cas, la porosité est exigée pour faciliter et accélérer la diffusion et l'adsorption des molécules de gaz à la surface

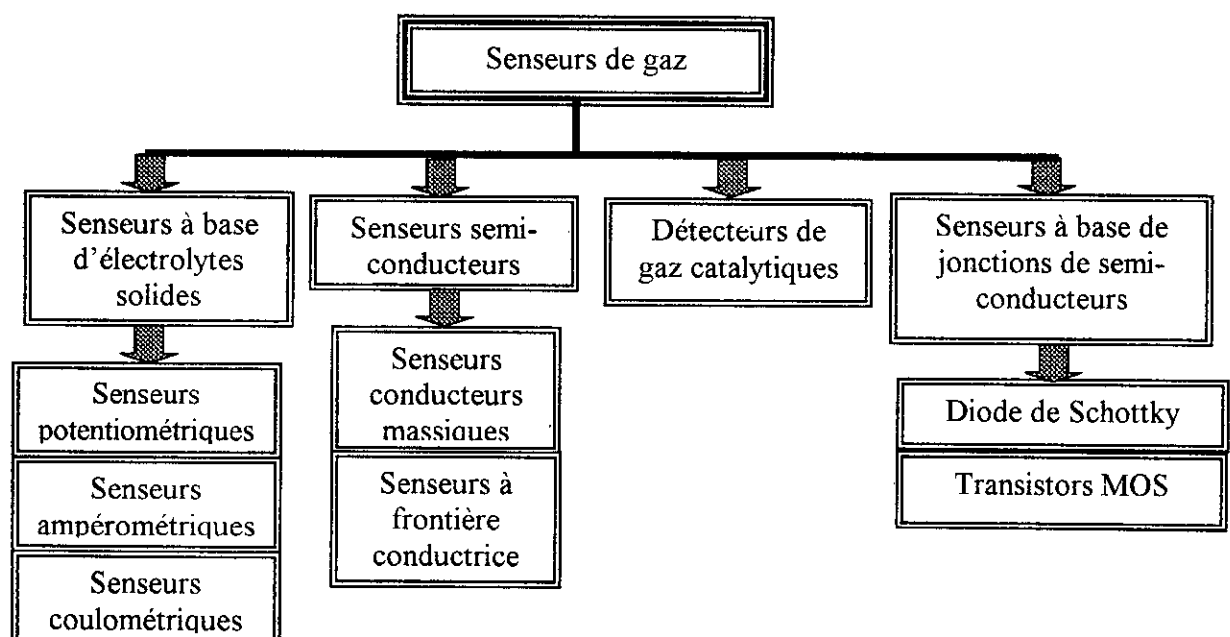
du senseur ou encore pour réduire le module d'élasticité du matériau. Pour optimiser la réponse du senseur, l'étude et le contrôle de la dimension et de la distribution des pores sont très importants [1].

Vu leurs stabilités chimique et thermique, les senseurs de gaz à base de céramiques sont demandés dans plusieurs domaines d'applications tels que [6] :

- la détection des gaz inflammables et contaminants (gaz toxiques dans l'air ou dans d'autres atmosphères),
- les installations d'alarmes dans les grandes industries et mines,
- la détection des gaz nocifs tels que le monoxyde de carbone (CO) et les oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>),
- la mesure du rapport comburant / carburant dans les moteurs,
- les appareils domestiques (senseurs utilisés pour les fours micro-ondes ou les senseurs d'incendies ).

## V. Classification des senseurs de gaz

La présente classification est relative essentiellement aux senseurs à base de céramiques; elle tient compte fondamentalement du principe de mesure et du phénomène physico-chimique mis en jeu. Dans ce sens, la classification des senseurs de gaz peut suivre l'organigramme donné sur la figure 1.



**Figure 1** : Classifications des senseurs de gaz



Bien que les senseurs à base d'électrolytes solides et semi-conducteurs sont largement les plus employés, nous décrirons dans ce qui suit toutes les classes figurant dans l'organigramme.

## V. 1. Les senseurs à base d'électrolytes solides

Dans cette classe de senseurs [19, 20], le système est formé de deux compartiments séparés par une membrane qui n'est autre que l'électrolyte solide. L'un des compartiments jouant le rôle d'électrode de référence (pression de gaz connue), l'autre de contrôle (pression de gaz inconnue). La différence de potentiel établie entre les deux compartiments est due au déplacement des espèces ioniques qui tend à équilibrer la conduction des ions à travers la membrane [21, 22]. La technologie des senseurs d'oxygène est essentiellement basée sur ce principe [1].

Selon les mécanismes liés aux deux phénomènes électrochimique et de transition, les senseurs à base d'électrolytes solides sont subdivisés en plusieurs catégories; on en distingue :

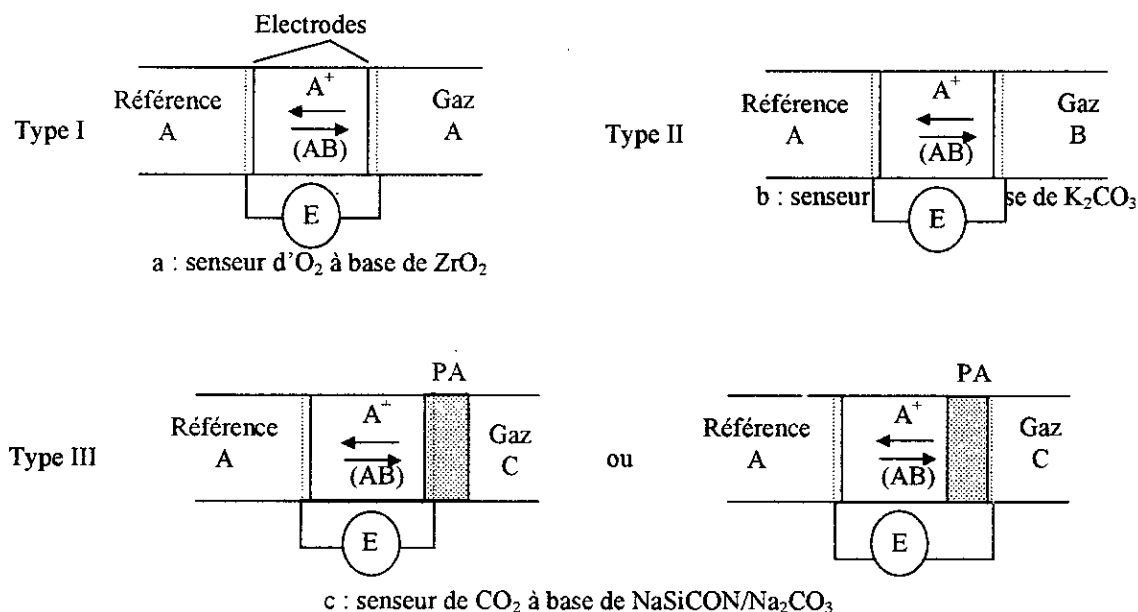
- les senseurs potentiométriques,
- les senseurs ampérométriques,
- les senseurs coulométriques.

### V. 1. 1 Les senseurs potentiométriques

D'après Weppner [2, 23], les senseurs de gaz potentiométriques sont classés en trois types et ce selon la coïncidence des espèces ioniques dérivant du gaz à détecter avec celles de l'électrolyte solide :

- type I : coïncidence avec les ions mobiles de l'électrolyte solide (figure 2-a),
- type II : coïncidence avec les ions immobiles de l'électrolyte solide (figure 2-b),
- type III : aucune coïncidence avec les ions (mobiles ou immobile) de l'électrolyte solide (figure 2-c).

Pour les senseurs de type III, c'est la phase auxiliaire (PA), composée d'une substance contenant les mêmes espèces ioniques dérivant du gaz, qui assure une faible conduction ionique. En se combinant avec l'électrolyte solide (électrode), la phase auxiliaire forme une demi-cellule de type I ou II. De ce fait, le senseur de type III est considéré comme étant un système formé de deux demi-cellules de type I ou II, dont la combinaison conduit à la formation d'une cellule électrochimique. Le type III s'avère d'une immense importance pour la détection des gaz oxygénés ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  et  $\text{SO}_x$ ) [2].



**Figure 2 :** Différents types de senseurs potentiométriques à base d'électrolytes solides (PA : phase auxiliaire) [2, 23]

Par ailleurs, les senseurs de type III sont subdivisés en trois sous-groupes dépendant de la manière avec laquelle sont combinées les deux demicellules [24].

Le principe des senseurs potentiométriques est basé sur le potentiel de Nernst dû à la différence de concentrations (activités) des espèces chimiques présentes. Le senseur est sous forme d'une cellule électrochimique dont la force électromotrice (fem) est mesurée à partir de la concentration des espèces chimiques détectées. Cette fem est exprimée par la relation [1] :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \sum_j (v_j \ln a_j) \quad (I. 1)$$

$E^0$ : potentiel standard à l'équilibre,

R : constante des gaz,

T : température absolue,

n : nombre d'électrons échangés,

F : nombre de Faraday,

$v_j$ : coefficient stœchiométrique de l'espèce j impliquée dans la réaction globale,

$a_j$ : l'activité de l'espèce j.

Pour les senseurs potentiométriques destinés aux automobiles, l'électrolyte solide est exposé d'un côté à l'air atmosphérique considéré comme référence et de l'autre à l'échantillon de gaz (échappement) (figure 2-c). Dans le cas de la détection de l'oxygène, la fem du système  $[P'_{O_2}, M_1 / \text{électrolyte solide} / P''_{O_2}, M_2]$  est donnée par :

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P''_{O_2}}{P'_{O_2}} \quad (I. 2)$$

$M_1$ : électrode dans la zone de détection,

$M_2$ : électrode dans la zone de référence,

$P'_{O_2}$ : pression partielle d'oxygène à mesurer (gaz),

$P''_{O_2}$ : pression partielle d'oxygène de référence (air).

Cette relation peut encore s'écrire :

$$E = k_0 - k_1 \ln(P'_{O_2}) \quad (I. 3)$$

$k_0$ : constante déterminée à partir de l'atmosphère de référence,

$k_1$ : sensibilité du senseur.

Si l'air est utilisé comme référence, la température n'est plus constante et la fem de la cellule est exprimée par :

$$\frac{dE}{dT} = \frac{R}{4F} \ln \left( \frac{P''_{O_2}}{P'_{O_2}} \right) \quad (I. 4)$$

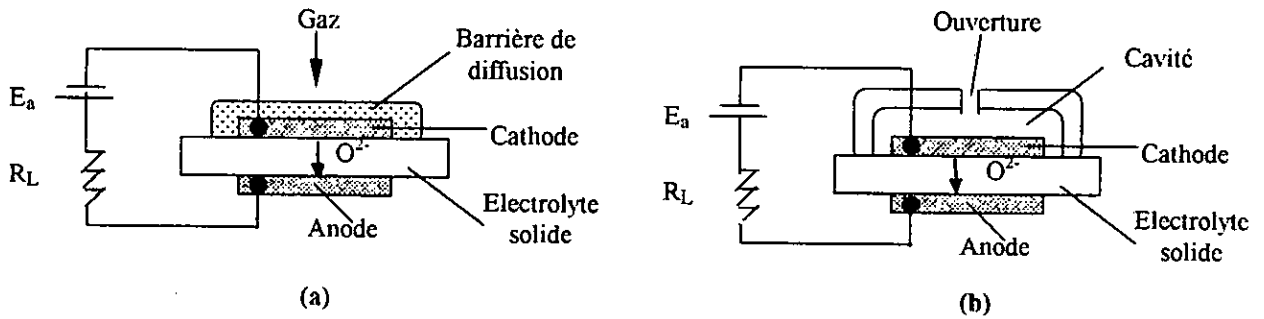
Les senseurs potentiométriques basés sur la stabilisation du  $ZrO_2$  sont les plus utilisés et trouvent de grandes applications et ce grâce à leurs simplicité de conception.

### V. 1. 2 Les senseurs ampérométriques

Les senseurs ampérométriques sont basés sur la relation entre le courant de diffusion limite et la concentration globale des espèces électroactives.

Une cellule électrochimique (électrolytique ou galvanique) forme un senseur ampérométrique si elle est construite de façon à ce que le courant observé soit complètement contrôlé par la diffusion des espèces à détecter à travers la barrière de diffusion. En plus, le

courant observé doit être dû uniquement ou majoritairement à l'électrolyse de ces espèces. La barrière de diffusion peut être formée soit par dépôt d'une couche poreuse sur la cathode ou bien par une cavité ayant une ouverture au niveau du compartiment cathode (figure 3.-a et b) [1].



**Figure 3** : Senseurs ampérométriques avec les deux types de barrières de diffusion  
 a) avec une couche poreuse                      b) avec une ouverture

L'intensité du courant de diffusion limite débité à travers la cellule, dans le cas de la détection de l'oxygène, peut être exprimée par :

$$i = 4FAD_{O_2} \left( \frac{C_{O_2}}{\delta} \right) = \left( \frac{4FAD_{O_2}}{RT\delta} \right) P_{O_2} = k_2 P_{O_2} \quad (I. 5)$$

F : nombre de Faraday,  
 A : surface de la barrière de diffusion,  
 $\delta$  : épaisseur de la couche de diffusion,  
 $C_{O_2}$  : concentration de l'oxygène,  
 $D_{O_2}$  : coefficient de diffusion,

R : constante des gaz,  
 T : température absolue,  
 $P_{O_2}$  : pression partielle de l'oxygène,  
 $k_2$  : constante.

La constante  $k_2$  dépend de la température et de la géométrie de la barrière de diffusion et est déterminée par calibration.

- Si la taille des pores et la dimension des ouvertures de la couche poreuse sont trop petites par rapport aux molécules de gaz à détecter, la diffusivité est de Knudsen. Celle-ci est exprimée par :

*référence ?*

$$D_{O_2} = \frac{1}{3} \left( 8K_B \frac{T}{M\pi} \right)^{1/2} \bar{d} \approx T^{1/2} \quad (I. 6)$$

$D_{O_2}$  : constante de diffusion,

$K_B$  : constante de Boltzmann,

$T$  : température absolue,

$M$  : masse moléculaire de l'oxygène,

$d$  : diamètre moyen des pores dans la barrière de diffusion.

- Si les dimensions des pores de la couche ou des cavités sont plus importantes que les molécules de gaz, c'est la diffusion en volume qui a lieu (bulk diffusion). Dans ce cas on a

$$D_{O_2} \approx \frac{T^\alpha}{P} \quad (I. 7)$$

$P$  : pression absolue du gaz,

$\alpha$  : constante située entre 1,5 et 2.

Etant donné leur sensibilité, les senseurs ampérométriques peuvent être utilisés particulièrement pour des concentrations faibles. Cependant ils présentent une structure, fabrication et mode opératoire plus compliqués que les senseurs potentiométriques.

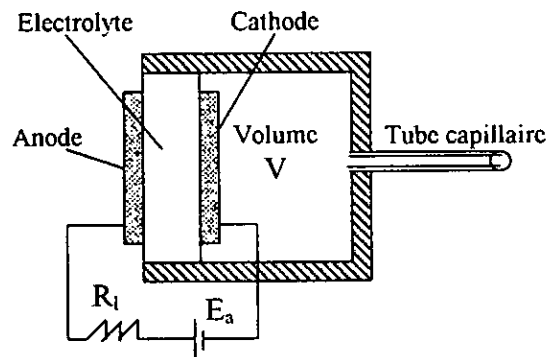
### V. 1. 3 Les senseurs coulométriques

Les senseurs coulométriques sont basés sur la loi d'équivalence électrochimique de Faraday. Pour une cellule renfermant un volume  $V$  (figure 4), la charge totale  $Q$  due à l'électrolyse de l'oxygène dans un échantillon de gaz de volume  $V$  est exprimée par [1]:

$$Q \approx nFN = 4F \left( \frac{V}{RT} P'_{O_2} \right) = k_3 P'_{O_2} \quad (I. 8)$$

$N$  : nombre de mole d'oxygène,

$k_3$  : constante.



**Figure 4** : Schéma de principe des senseurs coulométriques avec volume fermé

Si un courant constant  $I_0$  est appliqué, la concentration d'oxygène dans l'échantillon peut être exprimée par :

$$P'_{O_2} \approx \left( \frac{RT}{4F} \right) \left( \frac{I_0 t}{V} \right) = k'_3 t \quad (1.9)$$

$t$  : temps nécessaire pour l'électrolyse totale,

$k'_3$  : constante dépendant de la température, du courant appliqué et du volume  $V$ .

Enfin dans la classe des senseurs à base d'électrolytes solide, il existe d'autres catégories particulièrement dans le domaine de la détection de l'oxygène. Nous pouvons citer à titre d'exemple, les senseurs par pompage d'oxygène qui consiste à utiliser deux cellules : la première dite de pompage et la seconde de sensibilité. Le fonctionnement de cette catégorie est basé sur le principe coulométrique, ampérométrique ou potentiométrique. Ces senseurs se caractérisent par leur sensibilité, sélectivité et leur précision, mais présentent une complexité importante.

## V. 2. Les senseurs semi-conducteurs

Les senseurs de gaz semi-conducteurs sont très utilisés pour la détection des gaz inflammables et pour certains gaz toxiques présents dans l'air. L'adsorption ou la réaction du gaz à la surface du semi-conducteur conduit à un changement de la résistance électrique du senseur à base d'oxyde polycristallin [25]. Ce type de senseur est développé particulièrement pour la détection des  $NO_x$ ,  $O_3$ ,  $CO_2$  et le fluorocarbone.

Si l'adsorption du gaz induit un grand changement de la capacité de l'oxyde, cette propriété peut aussi être utilisée pour la détection de gaz comme par exemple dans le cas des senseurs d'humidité de type capacitif [2].

Le mécanisme de sensibilité est expliqué par le fait que lors de l'exposition d'un semi-conducteur avec le gaz à détecter, les molécules réagissent avec la surface et peuvent être adsorbées. Au cours d'une adsorption isotherme des molécules à la surface réactionnelle, le modèle de Langmuir peut décrire ce phénomène [1] :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \beta_j C_j^b \quad (\text{I. 10})$$

$\theta$  : surface occupée (couverte),

$\beta_j$  : constante dépendant de la nature de l'espèce adsorbée,

$C_j$  : concentration de l'espèce j dans la phase gazeuse.

En général, en se basant sur les origines physiques de la réponse du senseur, deux types de senseurs de gaz semi-conducteurs peuvent être distingués :

- si les molécules du gaz réagissent à l'intérieur du semi-conducteur en échangeant des électrons, le senseur dans ce cas est appelé senseur conducteur massique (bulk conductivity sensor). Cette variété de senseurs est généralement utilisée à des températures élevées.

- si l'interaction a lieu entre de la molécule gazeuse et la surface du semi-conducteur (interface gaz/solide), le senseur est appelé, senseur à frontière conductrice (boundary conductivity sensor); la diffusion massique dans ce cas n'est pas possible. L'avantage de ce senseur réside dans sa flexibilité et la possibilité de l'utiliser à basse température.

Pour ces deux catégories de senseurs semi-conducteurs, le changement de conductivité est lié à la faible modification de la concentration de l'adsorbat donneur ou accepteur d'électrons à la surface. Pour un semi-conducteur de type n ( $\text{TiO}_2$  ou  $\text{SnO}_2$  par exemple), la conductivité peut être exprimée par [1] :

$$\Delta\sigma = e\mu_e \Delta n \quad (\text{I. 11})$$

$e$  : charge de l'électron,

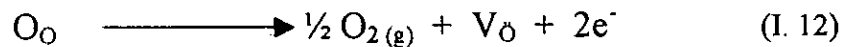
$\mu_e$  : mobilité des électrons,

$\Delta n$  : excès de densité électronique.

En résumé, la conductivité des semi-conducteurs de type n augmente lorsque l'adsorbat est donneur d'électrons ( $H_2$  par exemple) et diminue lorsqu'il en est accepteur ( $O_2$  par exemple). Les matériaux ayant déjà été utilisés dans ce cas sont :  $SnO_2$ ,  $ZnO$ ,  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $WO_3$ ,  $ThO_2$ ,  $CdO_2$ ,...etc. Par analogie, la conductivité des semi-conducteurs de type p diminue lorsque l'adsorbat est accepteur d'électrons et augmente s'il en est donneur. Les matériaux utilisés sont :  $CoO$ ,  $Cu_2O$ ,  $NiO$ ,  $Cr_2O_3$ ,...etc [1, 26].

Pour les senseurs conductimétriques d'oxygène basés sur les oxydes de métaux ou encore les pérovskites, l'interaction des molécules d'oxygène dans le gaz avec le semi-conducteur est décrit par le mécanisme réactionnel dépendant de la pression de l'oxygène [1].

- lorsque la pression est faible, l'oxygène est libéré par la maille

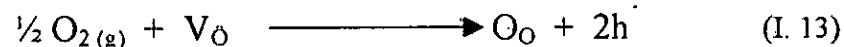


$O_O$  : molécule d'oxygène adsorbée,

$V_O$  : vacance en oxygène avec deux charges positives,

$e^-$  : électron.

- lorsque la pression est élevée, l'oxygène est incorporé dans la maille



$h^+$  : trou électronique

Expérimentalement, on observe une dépendance entre la conductivité électrique du semi-conducteur, la température et la pression en oxygène [27, 28]. Nous aborderons dans ce qui suit les mécanismes de fonctionnement des senseurs à base de semi-conducteurs sous les deux formes connues à savoir les senseurs conducteurs massiques et les senseurs à frontière conductrice.

### V. 2. 1 Les senseurs conducteurs massiques

Le changement de la stœchiométrie des oxydes semi-conducteurs en fonction de la concentration de l'oxygène dans l'environnement en particulier à des températures élevées est maintenant bien établi. Le changement de la conductivité qui en résulte est dû à l'équilibre



entre l'oxygène contenu dans l'oxyde et celui de l'atmosphère environnante. Cette relation est exprimée par [4, 27, 28] :

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) P_{O_2}^{\pm \frac{1}{n}} \quad (I. 14)$$

k: constante,

T : température absolue,

$E_a$  : énergie d'activation de la conduction,

$1/n$  : facteur dont la valeur et le signe dépendent de la nature et des points de défauts du matériau.

Ce type de senseurs a connu un intérêt particulier notamment dans le domaine de l'industrie automobile pour le contrôle de la combustion. La conductivité d'un grand nombre de matériaux a été examinée dans ce sens. L'oxyde de cobalt est, par exemple, l'un des matériaux présentant une importante sensibilité à l'oxygène (variation de la résistance en fonction de  $P_{O_2}$ ). Les défauts présents dans la maille sont attribués aux trous électroniques h (espèces  $Co^{3+}$ ), vacances en cobalt ( $V'_{Co}$ ) et les vacances en oxygène ( $V_O$ ). Le processus d'équilibre est donné par l'équation (I. 13).

Si  $[h] \ll [V'_{Co}]$ , alors la condition d'électroneutralité  $[V_O] = \frac{1}{2} [V'_{Co}] = \text{constante}$  conduit à une dépendance résistivité- $PO_2$  d'où  $\rho \sim 1/[h]$ . Un inconvénient demeure posé, toutefois, pour ce matériau qui a tendance à être réduit à une certaine température quand la pression en oxygène est faible.

Le développement de senseurs à base de  $TiO_2$  a également connu un grand intérêt dans le monde. Cet intérêt est justifié par le fait que ce matériau à l'état pur et stœchiométrique possède une très grande résistivité à température ambiante. Lors du chauffage, une perte d'oxygène (générant des vacances en oxygène) est obtenue par une réduction de certains ions de  $Ti^{4+}$  en  $Ti^{3+}$  qui agit comme un électrodonneur. Ainsi plus la perte en oxygène augmente plus la résistivité chute. La gamme de température de fonctionnement de ce matériau, qui se comporte comme un semi-conducteur de type n est située entre 300 et 1000°C avec  $1/n = 1/4$  [29].

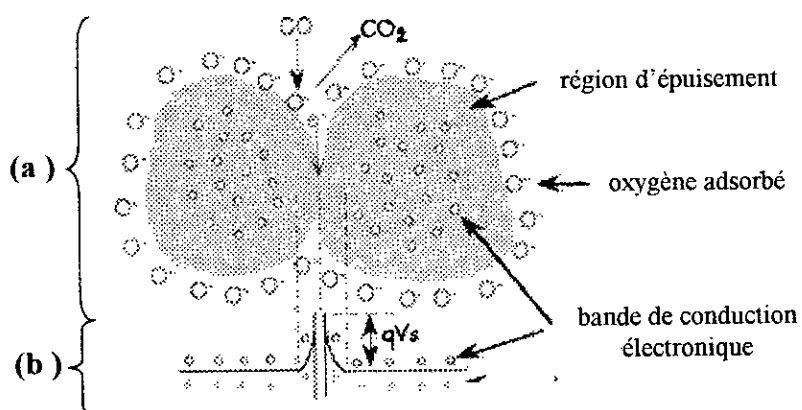
Du fait que la conduction dépend exponentiellement de la température, un thermistor ou un chauffage est nécessaire pour compenser les variations de température. La recherche actuelle est orientée d'ailleurs vers les matériaux dont la résistivité est insensible à la variation de température [1].

### V. 2. 2 Les senseurs à frontière conductrice

Ce type de senseur est basé sur l'utilisation du changement de concentration en électrons à la surface de l'oxyde semi-conducteur et ce comme résultat de réactions chimiques. Ces réactions de chimisorption et/ou catalytiques modifient l'état de surface de l'oxyde sur une couche de quelques micromètres de profondeur. La température de fonctionnement doit être suffisamment basse pour avoir une surface d'adsorption appréciable et réduire le processus d'équilibre en masse. En revanche pour les réactions catalytiques, la température doit être suffisamment élevée pour favoriser le transfert de charge entre la couche superficielle et l'intérieur de la masse. L'utilisation de catalyseurs particuliers (métaux ou oxydes) pour la détection de gaz spécifiques est souvent déterminée par les réactions de chimisorption et/ou catalytiques qui y ont lieu [4].

Bien que ces senseurs se caractérisent par un siège d'interaction représenté par une couche fine où s'effectue l'échange ou le piégeage, deux catégories peuvent néanmoins être distinguées. Cette distinction est liée à l'état de la couche de surface qui peut être soit continue soit discontinue en formant une barrière de potentiel (barrière de Schottky) sur les joints intergranulaires.

Les senseurs de gaz, utilisant la présence de la barrière de Schottky (back-to-back Schottky barrier), sont obtenus par un faible frittage de matériaux poreux sous forme de couches minces ou épaisses, ce qui permet un libre contact au niveau de des surfaces intergranulaires. La figure 5 donne une schématisation d'une microstructure et d'une bande énergétique pour une poudre semi-conductrice [4].



**Figure 5** : Schématisation d'une microstructure et d'une bande de conduction d'un senseur (semi-conducteur) de CO [4]

(a) : modèle physique

(b) modèle de la bande énergétique

Le mécanisme régissant cette catégorie de senseur dans le cas d'un semi-conducteur de type n se déroule comme suit [30]:

- 1- adsorption de l'oxygène ambiant sur la surface exposée des grains,
- 2- extraction d'électron du matériau et ionisation en  $O^-$  ou  $O^{2-}$  ( $O^-$  est dominant),
- 3- formation d'une région d'épuisement,
- 4- conduction électrique déterminée par la hauteur de la barrière ( $qV_s$ ) au contact intergranulaires.

La relation donnant la conductivité est :

$$\rho_s = \rho_0 \exp\left(\frac{-qV_s}{kT}\right) \quad (I. 15)$$

$\rho_0$  : constante pré-exponentielle,  
 $q$  : charge électronique,  
 $V_s$  : potentiel de Schottky.

Lorsque le matériau est exposé à un gaz réducteur comme le CO, celui-ci réagit avec le  $O^-$  adsorbé en effectuant le piégeage d'un électron sur la bande de conduction diminuant ainsi la hauteur de la barrière et par conséquent la résistance. Divers auteurs ont signalé ce mécanisme notamment sur les senseurs à base de  $SnO_2$  et de  $ZnO$  [4, 6, 31].

Les senseurs à frontière conductrice sont souvent utilisés pour la détection d'espèces gazeuses autre que l'oxygène. Cependant il est à noter que ces senseurs nécessitent une atmosphère de pression partielle fixe en oxygène et ce pour un meilleur contrôle de la chimisorption.

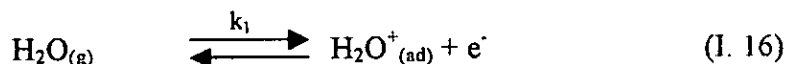
L'un des inconvénients de ce type de senseur est également dû au fait que le frittage du matériau est faible. Comme la réponse électrique est la résultante des différents contacts entre grains de diverses dimensions, la température relativement élevée affecte la microstructure et/ou provoque une accumulation d'impuretés, ce qui conduit à la désactivation du matériau [4].

La détection de l'humidité est parmi les applications industrielles majeures de ce type de senseur [32]. Un grand nombre de senseurs hygromètres basés sur le changement des propriétés électriques en fonction du taux d'humidité ont été utilisés [27]. Pour ces semi-conducteurs, les molécules d'eau réagissent comme un gaz donneur d'électrons où leur

chimisorption sur la surface de l'oxyde fait augmenter ou diminuer la conductivité respectivement selon le type p ou n du semi-conducteur [27, 32, 33].

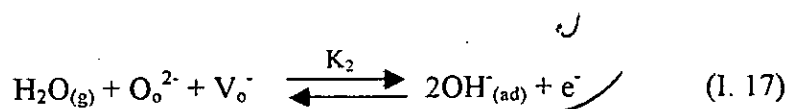
Le mécanisme proposé pour illustrer le transfert d'électrons de l'eau à l'oxyde peut suivre l'un des chemins suivants [33] :

1- adsorption non dissociative avec transfert d'un électron :



$$\sigma \approx P_{\text{H}_2\text{O}}^{\frac{1}{2}}$$

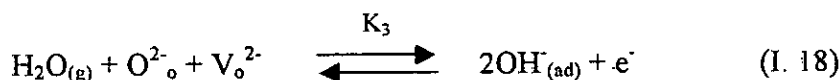
2- adsorption dissociative avec transfert d'un électron :



$$\sigma \approx P_{\text{H}_2\text{O}}^{\frac{1}{3}}$$

$V_o^-$  : vacance en oxygène piégeant un électron

3- adsorption dissociative avec transfert de deux électrons :



$$\sigma \approx P_{\text{H}_2\text{O}}^{\frac{1}{3}}$$

$V_o^{2-}$  : vacance en oxygène piégeant deux électrons

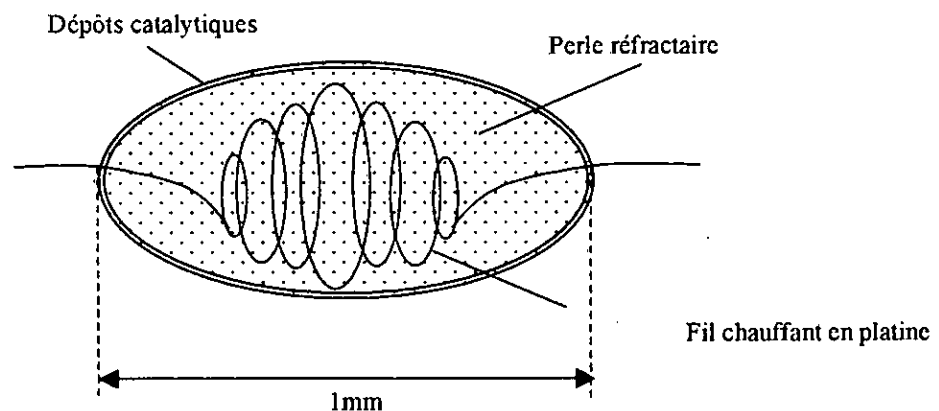
On constate que la conductivité est proportionnelle à la puissance : 1/2, 1/3 et 1/4 de la pression de vapeur d'eau.

Dans le domaine de la détection des gaz réducteurs, divers senseurs à base d'oxyde semi-conducteurs sont commercialisés  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ...etc. Des oxydes de type pérovskite ( $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{SnO}_2$  et  $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{LaNiO}_3$  par exemple) ont également montré leur sensibilité dans ce domaine [33, 34, 35].

### V. 3 Détecteurs de gaz catalytiques

Dans le domaine du contrôle de l'environnement, il existe des senseurs appelés détecteurs de gaz catalytiques. Ce type de détecteur, comme c'est le cas du dénommé «perle de Pellistor» (Pellistor bead) (figure 6) [6, 27] est obtenu en déposant sur un fil très fin en platine sous forme de serpentin, un matériau poreux à base d'oxyde ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  ou la combinaison de ces derniers). Le dépôt se fait en plongeant le fil dans une solution aqueuse dans laquelle le matériau se trouve en suspension. Cette opération est suivie d'un traitement thermique répété et rapide. Durant ou après la formation de l'oxyde poreux, le matériau est activé catalytiquement en déposant à la surface des métaux tels que le platine ou le palladium. Parallèlement, une autre perle identique est préparée mais avec des sites catalytiquement désactivés. Les deux perles ainsi préparées sont chauffées à environ  $600^\circ\text{C}$  en faisant passer à travers le fil en platine un faible courant. Elles feront partie d'un pont de Wheatstone. Lors d'un contact de l'élément activé avec des gaz inflammables, l'oxygène de l'atmosphère provoque une combustion, donc une réaction exothermique. Il en résulte de celle-ci un changement de la résistance du fil métallique à base de platine. Le signal détecté est proportionnel aux teneurs des combustibles présents dans l'environnement.

Ces systèmes connaissent un assez grand succès et trouvent de larges applications dans le domaine de la surveillance des stock de fuel, plate-formes pétrolière, mines de charbon. Les nouvelles techniques de préparation de catalyseurs rendent leur utilisation encore plus prometteuse. Néanmoins, ces senseurs sont sujets à une désactivation (empoisonnement) ce qui nécessite leurs recalibrations périodiques



**Figure 6** : Perle de "Pellistor" pour la détection de gaz catalytiques [27]

#### V. 4. Les senseurs à base de jonction de semi-conducteurs (semiconductor junction devices)

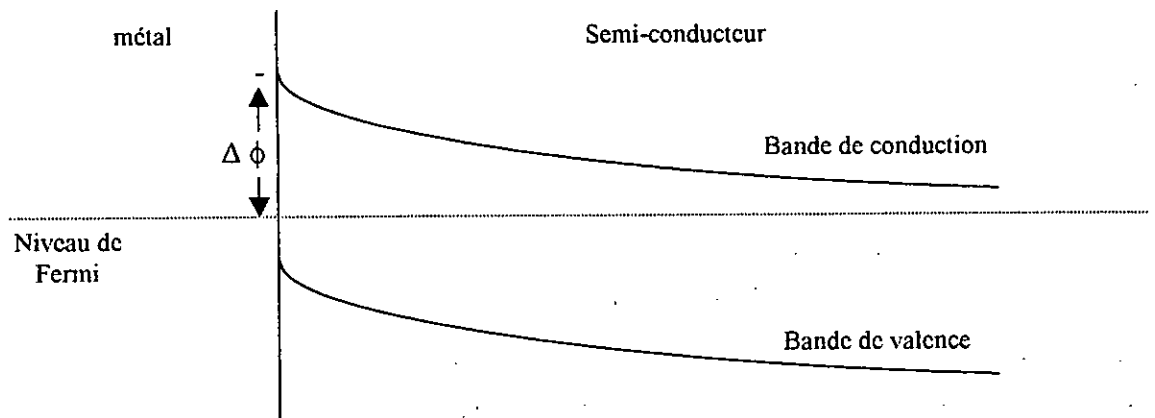
Le principe de ces senseurs est similaire à ceux exploitant les propriétés de conductivité de surface. En d'autres termes, l'adsorption du gaz à détecter modifie la distribution électronique de la région superficielle du semi-conducteur. Cette modification est d'autant plus importante que l'échange électronique avec les molécules de gaz est grand.

Dans les senseurs basés sur la jonction de semi-conducteurs, la modulation de la distribution électronique est obtenue par mesure de la conductivité à travers une interface (diodes de Schottky) ou bien par mesure de la capacité de la couche de charge d'espace superficielle comme c'est le cas de la capacité MOS (metal oxide semiconductor) et des senseurs de gaz à base de transistors à effet de champ [27].

##### V. 4. 1 Les diodes de Schottky

Ce système, représenté par une jonction métal/semi-conducteur, forme une diode dont le courant réversible qui la traverse est une fonction exponentielle de la hauteur de la barrière; c'est ce dernier paramètre qui permet la détection du gaz en conduisant à une obtention d'une variation du courant réversible traversant la diode.

Le schéma donnant le diagramme électronique le long de la jonction métal/semi-conducteur est donné sur la figure 7 [36].



**Figure 7** : Diagramme des niveaux d'énergie électronique le long de la jonction métal/semi-conducteur

La hauteur de la barrière peut être modulée par adsorption et échange d'électrons entre les molécules de gaz et le métal. Dans ce type de senseur la couche métallique doit être

extrêmement fine car l'échange de charge avec l'adsorbat nécessite une fraction significative de population d'électrons.

Ce type de senseurs utilisés pour la détection de l'hydrogène emploie des matériaux tels que : PbS/Si [37], Pd/CdS [38] et Pd/TiO<sub>2</sub> [39]. Leurs inconvénients résident dans le changement de comportement du métal et la formation d'un dipôle à l'interface.

#### V. 4. 2 Les capacités MOS et les transistors à effet de champ

Pour ce procédé, on mesure la modulation de l'épaisseur de la couche des charges d'espace à la surface du semi-conducteur [40, 41]. On peut citer par exemple : Pd/SiO<sub>2</sub>/Si avec une épaisseur de SiO<sub>2</sub> allant de 100 à 1000Å, opérant à une température de 150°C et utilisé avec succès pour la détection de l'hydrogène.

Le principe de mesure laisse croire que les molécules d'hydrogène se dissocient sur la surface catalytique (métal). Une partie de ces molécules adsorbées diffusent à travers la couche mince du métal et s'adsorbent à l'interface métal/isolant puis un équilibre est établi entre les atomes d'hydrogène dans le gaz et aux interfaces de l'isolant.

Les atomes d'hydrogène à l'interface métal/isolant se polarisent et donne lieu à une couche de dipôle. Celle-ci conduira à une chute de tension  $\Delta V$  dépendant de la concentration des atomes d'hydrogène adsorbés à l'interface gaz/film métallique. Cette concentration dépend non seulement de la pression d'hydrogène dans l'atmosphère mais aussi de la présence de gaz oxydants (O<sub>2</sub> qui peut influencer l'adsorption de l'hydrogène sur la surface réactionnelle).

Quand le film au palladium n'est pas poreux, ce système répond uniquement à l'hydrogène ou aux gaz pouvant donner de l'hydrogène par dissociation (H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>) ou aux gaz oxydants (O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>) en présence d'hydrogène. Lorsque le film métallique est poreux, ces systèmes sont valables pour n'importe quel gaz pouvant s'adsorber à l'interface Pd/gaz en créant un dipôle (exemple : le monoxyde de carbone) [36].

# Chapitre II

---

## Applications et Propriétés des Senseurs de Gaz



## I Généralités sur les senseurs de gaz en céramiques

La demande en senseurs de gaz est en pleine expansion; elle touche un large éventail d'applications. Des études très approfondies sont effectuées pour essayer d'améliorer les matériaux céramiques surtout pour les applications comprenant le contrôle de l'atmosphère sur le plan de la qualité de l'air et d'émission de gaz et prévoir les risques potentiels en appliquant des mesures réglementaires [42]. Cependant, l'utilisation des senseurs de gaz n'a pas pour objectif de réaliser une analyse complète en terme de quantification exacte des composants gazeux de l'atmosphère examinée, mais la mission analytique est d'avantage axée sur la détection et la quantification aussi précise que possible d'une certaine catégorie de gaz ou de mélanges gazeux présents dans l'air. Autrement dit, il s'agit de contrôler le respect des conditions normales en détectant tout éloignement des limites acceptables de la qualité de l'air ou de la composition habituelle d'un processus.

Comme il a été déjà vu auparavant, les senseurs à base de céramiques sont utilisés pour diverses applications, que ce soit pour la détection des gaz, d'humidité, de la chaleur (senseurs pyroélectriques),...etc.

Leurs avantages résident dans leurs :

- stabilité chimique,
- stabilité thermique,
- stabilité mécanique,
- temps de réponse relativement court,
- extrême sensibilité même aux faibles concentrations (< 3ppm).

Toutefois, les senseurs à base de céramiques possèdent des inconvénients tels que :

- le manque de fiabilité,
- la difficulté d'élaborer des matériaux exigeant certaines spécifications,
- la susceptibilité d'être affectés ou contaminés par certains gaz agressifs,
- le manque de sélectivité.

Les conditions que doit remplir un senseur afin qu'il soit performant sont relativement liées aux types d'applications envisagées. Les principales conditions sont [1, 4, 6] :

- une sensibilité appropriée
- un degré suffisant de sélectivité,
- une reproductibilité et une stabilité,

- un délai de réponse court,
- une durée de vie maximale.

Dans la suite de cette étude, nous nous intéresserons aux applications de ces matériaux d'une part dans le domaine de l'environnement (détection de CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> et les hydrocarbures), d'autre par pour la détection de l'oxygène puis l'humidité.

## II. Application des senseurs de gaz

### II.1. Application des senseurs de gaz pour l'environnement

Pour protéger l'environnement, il est très important de détecter les polluants. Les problèmes liés à l'environnement peuvent se présenter comme suit [2]:

- les pluies acides (NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, HCl ),
- l'effet de serres (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, fluorocarbone, N<sub>2</sub>O, O<sub>3</sub>,... etc),
- la destruction de la couche d'ozone (fluorocarbone, halocarbone ).

Pour les gaz tels que : CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NO, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, et fluorocarbone (FC), le tableau 1 présente les méthodes utilisées classiquement pour leur détection dans l'air et les gaz d'échappement [2].

**Tableau 1** : Méthodes classiques de détection de quelques polluants atmosphériques [2]

Gaz	Concentrations en ppm		Méthodes de détection
	dans l'air	dans les gaz d'échappement	
CO <sub>2</sub>	300-1000	10 <sup>4</sup> -2x10 <sup>5</sup>	- absorption IR, - électrode à ion sélectif (pH) - conductivité thermique
NO <sub>x</sub>	10 <sup>-3</sup> -10	1-2000	- luminescence chimique - absorption IR - électrolyse potentiostatique
SO <sub>2</sub>	10 <sup>-3</sup> -10	10-2000	- photomètre de flamme, - fluorescence UV, - absorption IR et UV - électrolyse potentiostatique
O <sub>3</sub>	10 <sup>-3</sup> -1		- luminescence chimique, - absorption UV
FC	10 <sup>-6</sup> -10 <sup>-3</sup>	Piégeage 1-1000	détecteur par piégeage

La majorité de ces méthodes nécessite un équipement lourd, des prélèvements et des analyses dans des laboratoires, ce qui présente souvent un temps perdu pour la prise de décision.

Depuis quelques années, un remarquable progrès est constaté dans la détection de certains de ces mêmes gaz en utilisant des senseurs à base de céramiques [2]. Ces derniers sont souvent soit à base d'électrolytes solides, soit d'oxydes semi-conducteurs.

### II. 1. 1 Détection du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>)

Le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) est un gaz qui a une grande influence sur l'environnement. Le premier senseur qui fut utilisé a été mis au point en 1977 par Gauthier et Chamberland [43]. Ce senseur est formé d'électrolyte solide à base de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et sa conception est de type II. D'autres senseurs de type III sont utilisés pour la détection du CO<sub>2</sub>; ils sont sous forme de cellules électrochimiques à base de NaSiCON (Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>PO<sub>12</sub>) ou Na-β-alumine (Na<sup>+</sup> ion conducteur), avec une phase auxiliaire sous forme de carbonate (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Le potentiel de la phase auxiliaire change avec la pression de CO<sub>2</sub> et la force électromotrice est exprimée par :

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln P_{\text{CO}_2} \quad (\text{II. 1})$$

Actuellement, les senseurs de type capacitif fabriqués à partir de composites à base de céramiques (exemple : CuO-BaTiO<sub>3</sub>) montrent une grande sensibilité à faible concentration de CO<sub>2</sub>; les semi-conducteurs à base de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> en sont également très sensibles [44, 45].

### II. 1. 2. Détection des oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>)

La détection des NO<sub>x</sub> est indispensable pour la protection de l'environnement bon le contrôle des gaz de combustion.

Du fait que les propriétés des deux gaz NO et NO<sub>2</sub> sont différentes, il est nécessaire d'utiliser des senseurs sélectifs pour chaque gaz. Pour la détection du NO, un senseur à base de TiO<sub>2</sub> dopé est très commercialisé à l'heure actuelle [46, 47].

Pour la détection des NO<sub>x</sub>, on peut trouver des senseurs soit à base d'électrolytes solides soit d'oxydes semi-conducteurs.

### II. 1. 2. 1 Les senseurs à base d'électrolytes solides pour la détection des NO<sub>x</sub>

Les senseurs à base d'électrolytes solides sont du type III (Na<sup>+</sup> ion conducteur). Ils ont une phase auxiliaire constituée de NaNO<sub>3</sub> et peuvent être utilisés pour des concentrations de NO<sub>2</sub> supérieures à 1ppm et sur une plage de température allant de 150 à 250°C. La fem est exprimée ainsi par [2] :

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln P_{\text{NO}_2} \quad (\text{II. 2})$$

En utilisant le NaNO<sub>2</sub> comme phase auxiliaire, on obtient un senseur capable de détecter les gaz NO.

### II. 1. 2. 2 Les senseurs semi-conducteurs pour la détection des NO<sub>x</sub>

Pour les semi-conducteurs détecteurs de NO<sub>2</sub>, les phthalocyanines ont été étudiés. Ces derniers présentent une très grande sensibilité au NO<sub>2</sub> mais ils rencontrent un problème de stabilité et/ou de réponse [48].

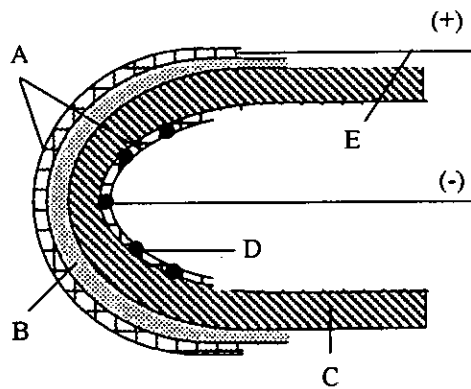
Plusieurs semi-conducteurs à base d'oxydes présentent d'excellentes performances pour la détection du NO ou du NO<sub>2</sub> et ce au dessus de 1ppm et sur un intervalle de température allant de 250 à 350°C. On peut citer, à titre d'exemple, les oxydes tels que : WO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ZnO, ... etc [2].

### II. 1. 3 Détection des oxydes de soufre (SO<sub>x</sub>)

Seuls les senseurs à base d'électrolytes solides sont utilisés pour la détection de SO<sub>2</sub> et de SO<sub>3</sub>. L'électrolyte solide du type II à base de sulfate est très sensible aux gaz SO<sub>x</sub>, mais moins stable que les senseurs du type III qui combinent le NaSiCON et le Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (comme phase auxiliaire) et présentent une sensibilité plus performante [49, 50].

Pour des atmosphères corrosives et afin d'avoir une stabilité à long terme, l'électrolyte solide de type III, utilisant un tube en zircone stabilisée avec une phase auxiliaire pouvant être du Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CaSO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>, est employé comme un excellent senseur de SO<sub>2</sub>. Le schéma de principe est donné sur la figure 8 [2]. La détection peut se faire sur des concentrations allant de 2 à 200ppm et à des températures supérieures ou égales à 650°C. Pour ce cas, les gaz SO<sub>2</sub> sont oxydés en présence d'un catalyseur et se transforment en SO<sub>3</sub>. La fem est exprimée par :

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln P_{\text{SO}_x} \quad (\text{II. 3})$$



**Figure 8** : Senseur de SO<sub>2</sub> avec tube en ZrO<sub>2</sub> [2]  
 A : maille en platine, B : sulfate, C : tube en ZrO<sub>2</sub> stabilisé,  
 D : platine noir, E : fils métallique en platine

### I. 1. 4 Détection du monoxyde de carbone (CO)

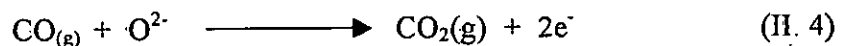
Le monoxyde de carbone (CO) est l'un des plus importants gaz réducteurs à falloir détecter :

- lors de la combustion des hydrocarbures dans les moteurs d'automobiles,
- dans les fours de traitement thermique,
- durant les premiers stades de l'incinération.

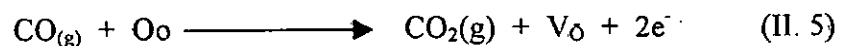
Dans le domaine de la combustion d'hydrocarbures, l'analyse des gaz de combustion indique souvent la présence de CH<sub>x</sub>, CO, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>. Par conséquent, la connaissance de l'apport en oxygène est une condition nécessaire à la réalisation d'une combustion complète (produits finaux : CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O), d'où l'intérêt des senseurs de CO.

Divers auteurs ont testé avec succès la stabilité et la reproductibilité de certains matériaux destinés à être utilisés comme senseurs de CO. Parmi ces matériaux, on peut citer le trioxyde de molybdène (MoO<sub>3</sub>) dopé au palladium (Pd), ou encore le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) sous forme de film épais [3-5].

Dans le cas de l'utilisation du MoO<sub>3</sub> dopé au Pd, le mécanisme proposé pour la détection du monoxyde de carbone à haute température est le suivant :



ou



O<sub>o</sub> : l'atome d'oxygène occupant un site normal dans la maille,  
 O<sup>2-</sup> : atome d'oxygène interstitiel avec deux charges négatives,  
 V<sub>o</sub> : vacance en oxygène avec deux charges positives.

Les caractéristiques de ce senseur sont [3] :

- une plage de température allant de 350-500°C,
- un intervalle de concentration situé entre 100 et 30000ppm,
- un temps de réponse de 3mn. (long à cause du volume de la chambre),
- une bonne reproductibilité,
- une stabilité pour des conditions thermiques sévères avec une longue durée de vie,
- une excellente sélectivité.

De même, le laboratoire de recherche CISM (Center for Industrial Sensor and Measurements) [4], a réussi à mettre en pratique un nouveau matériau basé sur une hétérojonction p-n de semi-conducteurs, anatase (n) et du rutile (p), qui utilise le dioxyde de titane comme élément de base. L'anatase est dopé avec du CuO et du La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en vue de catalyser la combustion de CO et de stabiliser la phase anatase du TiO<sub>2</sub>.

Les caractéristiques de ce senseur sont présentées ainsi :

- une plage de température située entre 400 et 800°C,
- une possibilité de réversibilité et de régénération,
- une stabilité chimique et thermique.

## II. 1. 5 Détection des hydrocarbures

Les céramiques à base de pérovskites sont considérées comme senseurs prometteurs pour la détection des hydrocarbures. Par exemple, le CaZrO<sub>3</sub> est connu pour sa capacité catalytique d'oxydation totale des hydrocarbures. Divers auteurs [51-54]. ont étudiés la sensibilité de cette pérovskite vis à vis de certains hydrocarbures (méthane, éthylène, isopentane, toluène). Cette étude est réalisée sur des céramiques, sous forme de pastilles ou de film épais. Les essais sont réalisés à des températures allant de 200 à 1100°C. Les résultats obtenus mettent en évidence l'intérêt de cette pérovskite pour la détection du méthane.

Par ailleurs, un problème de sélectivité est souvent rencontré lorsqu'il y a présence de monoxyde de carbone. Dans ce cas, ce sont les senseurs électrochimiques conducteurs de proton (H<sup>+</sup>) qui sont employés (voir chapitre I. 3. 1). La littérature montre que les principaux matériaux utilisés à cet effet sont les pérovskites [4]. Les vacances en oxygènes sont responsables de la conduction protonique.

## II. 2. Détection de l'oxygène

Les senseurs d'oxygène sont des éléments clés pour le contrôle de divers processus. Les plus répandus sont à base d'électrolytes liquides utilisés pour la polarographie, la voltamétrie ou la galvanométrie. Cependant, ces senseurs ne peuvent être employés qu'à température ambiante à cause de la volatilité du solvant [1].

Les senseurs d'oxygène à base de céramiques existent sous forme d'électrolyte solide et de semi-conducteur.

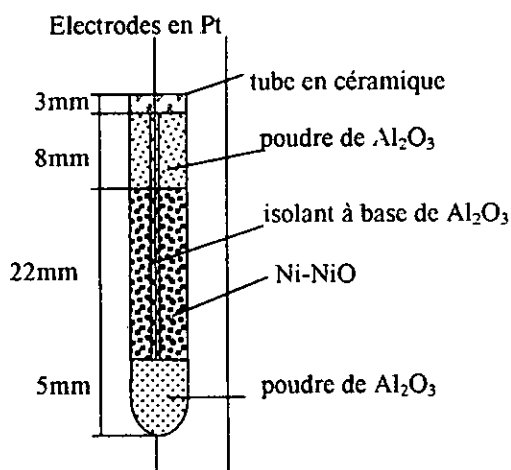
### II. 2. 1 Les senseurs d'oxygène à base d'électrolytes solides

Ces senseurs sont à base de conducteurs ioniques à l'état solide ( $ZrO_2$ ,  $ThO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Ce_2O_3$ ,  $Bi_2O_3$ ,... etc) [1]. Ils trouvent un grand domaine d'application dans la détection de l'oxygène grâce aux avantages suivants :

- stabilité chimique de l'électrode de référence vis à vis du gaz à analyser,
- bonne conductivité ionique,
- temps de réponse court,
- stabilité thermique et mécanique.

Dans le cas du  $ZrO_2$  et afin d'améliorer ses propriétés mécaniques, électriques et thermiques, des oxydants stabilisants sont ajoutés, il s'agit de  $Yb_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $CaO$  et  $MgO$ . La conductivité varie d'une façon décroissante en fonction de ces stabilisants ( $Yb_2O_3 > Y_2O_3 > CaO > MgO$ ) [1].

En 1999 le laboratoire de recherche (CISM) [4] a réussi à développer un senseur d'oxygène associé à une électrode solide de référence. Ce senseur est destiné à fonctionner dans des fours de hautes température. Son principe consiste à remplacer le gaz de référence (généralement l'air) par une électrode solide (métal/mélange d'oxyde métallique). L'électrode de référence utilisée ( $N_i/N_iO$ ), est introduite dans un tube isolant à base de  $Al_2O_3$  pour empêcher la formation de  $N_i-Pt$  à des températures élevées. Ces senseurs présentent une grande sensibilité et une stabilité à long terme. La figure 9 illustre la conception de ce senseur d'oxygène.



**Figure 9** : Senseur d'oxygène mis en point par le laboratoire CIMS [4]

### II. 2. 2 Les senseurs d'oxygène à base de semi-conducteurs

Dans le cas de la détection de l'oxygène, les semi-conducteurs sont devenus plus prometteurs que les électrolytes solides car ils présentent une structure simple, une dimension et un prix faible. On peut les trouver sous forme d'oxydes de métaux [55] ou de céramiques de la famille des pérovskites [56]. Leur principe de fonctionnement est basé sur le changement de leur conductivité en fonction de la pression partielle de l'oxygène (voir chapitre I). Ces senseurs doivent répondre aux critères suivants [1] :

- la stabilité chimique et thermique;
- la facilité d'interaction avec l'oxygène (rapidité d'adsorption/désorption);
- la grande sensibilité (changement de la conductivité même avec un faible changement de la concentration d'oxygène).

Parmi ces senseurs, le plus utilisé est le semi-conducteur  $\text{TiO}_2$  (et plus ou moins le  $\text{Nb}_2\text{O}_3$ ) [57]. Ces senseurs sont fabriqués soit sous forme de pastilles, soit de films épais avec une importante porosité et une surface spécifique de l'ordre de  $220\text{m}^2/\text{g}$ . La porosité est très importante car elle permet d'accélérer et de faciliter l'interaction entre les molécules d'oxygène et le semi-conducteur  $\text{TiO}_2$  (surtout à basse température). Le  $\text{TiO}_2$  est imprégné avec du platine ou un autre catalyseur pour favoriser les phénomènes d'adsorption/désorption à la surface du semi-conducteur [1].

D'autre part, les pérovskites ont connu un intérêt particulier dans le domaine de la détection de l'oxygène. Ainsi le  $\text{SrTiO}_3$  dopé au Mg et se présentant comme semi-conducteur de type p a montré une excellente sensibilité à l'oxygène sur une plage de température allant



de 400 à 1000°C et une pression de  $10^{-5}$  à  $10^{-1}$  atm. Plusieurs compositions de ce produit ont été étudiées. Celle qui a donné de meilleurs résultats et qui a été utilisée pour contrôler les gaz de combustion a pour formule chimique  $\text{Sr}(\text{Mg}_{0,4}\text{Ti}_{0,6})\text{O}_3$  [7]. La sensibilité de ce senseur à température élevée est interprétée comme étant le résultat d'un équilibre thermodynamique établi entre l'oxygène de l'atmosphère et les lacunes d'oxygène présentes dans ce matériau, ce qui conduit à la formation de trous électroniques comme cela a été déjà vu antérieurement (voir équation I. 13).

### II. 3. Les senseurs d'humidité

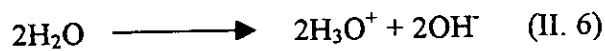
Ces dernières années, la demande en senseurs d'humidité ne cessent de croître notamment pour les besoins d'applications dans les systèmes automatiques de contrôle d'humidité. Diverses études ont montré que des matériaux tels que les électrolytes LiCl, polymères organiques hydrophiliques et les oxydes métalliques (alumine sous forme de couche mince) ont été utilisés [33]. Ces senseurs, généralement utilisés à température ambiante, présentent cependant des inconvénients sur le plan précision et durée de vie. En revanche, certaines céramiques frittées à haute température mettent en exergue des caractéristiques prometteuses comme senseurs d'humidité du fait de leurs stabilités physique, chimique et thermique. Parmi ces matériaux, ceux utilisant le changement de conductivité des oxydes métalliques ont été les plus activement investis. On en distingue deux classes : les senseurs d'humidité de type ionique et les senseurs d'humidité semi-conducteurs.

#### II. 3. 1 Les senseurs d'humidité de type ionique

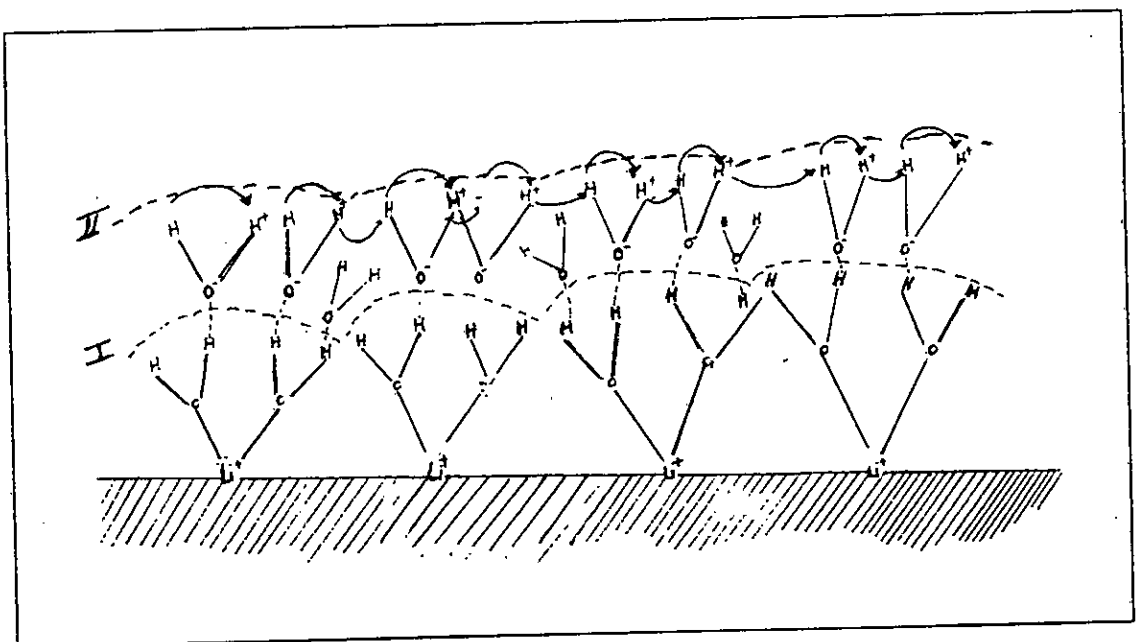
Pour ce type de senseurs (appelés aussi senseurs du type proton), ce sont les céramiques poreuses qui sont utilisées. Le contact avec une atmosphère humide conduit à une élévation de la conductivité ionique ( $\text{H}^+$ ) suite à la physisorption ou à la condensation capillaire de la vapeur d'eau dans les micropores. La sensibilité de ces senseurs dépend de la conductivité intrinsèque du matériau et de sa microstructure [33]. Parmi ces senseurs, on peut trouver des céramiques poreuses à base de :

- $\text{MgCr}_2\text{O}_4$   $\text{TiO}_2$  [58, 59],
- $\text{TiO}_2$ - $\text{V}_2\text{O}_5$  [60],
- $\text{LiZnVO}_4$  [18],
- $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ - $\text{LnZnVO}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  généralement utilisées pour des taux d'humidité moyens [33].

Malgré la diversité des compositions de ces senseurs (dopé ou non avec des sels), leur mécanisme ne diffère pas. Ce mécanisme est basé sur le fait qu'à la surface de ces senseurs des petits cations, tels que le  $\text{Li}^+$  ou le  $\text{Ca}^{2+}$  pour les senseurs dopés ou  $\text{M}^{3+}$  pour les senseurs non dopés ( $\text{Ba}^{3+}$  pour  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Al}^{3+}$  pour  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  pour  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), créent des sites positifs avec l'apparition d'un champ électrostatique [9, 33]. Etant donné la polarité des molécules d'eau, celles-ci sont attirées par les cations et sont chimisorbées en formant une première couche à la surface. Puis, avec l'augmentation de l'humidité, une physisorption des molécules d'eau a lieu et suivie d'une dissociation due à la présence du champ électrostatique, selon la réaction suivante [9] :



Dans le cas de l'eau pure, la fraction de dissociation est approximativement égale à  $10^{-8}$ , mais pour l'eau physisorbée, le taux de dissociation est de 1%. Le transport de charge pour ce mécanisme est assuré par le cation d'hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$  qui s'attache à la molécule d'eau pour régénérer d'autres protons. Ce mécanisme appelé réaction en chaîne de Grotthuss (Grotthuss chain reaction), est illustré par le schéma donné sur la figure 10.



**Figure 10** : Senseur de type protonique et représentation du transport de charge protonique selon la réaction en chaîne de Grotthuss.

Couche I : chimisorption de molécules d'eau sur les cations  $\text{Li}^+$   
 Couche II : physisorption des molécules d'eau sur la couche I

En résumé, le mécanisme de détection des senseurs d'humidité se déroule selon les étapes suivantes [9] :

- adsorption physique des contaminants (la vapeur d'eau) sur les sites cationiques après formation de la première couche par chimisorption,
- dissociation des molécules d'eau dont la formation des ions hydronium ( $H_3O^+$ ),
- conduction électrique selon le modèle de Grotthuss avec la régénération des protons,
- augmentation importante de la conduction électrolytique lors de l'excès d'humidité (à partir de 40%).

L'inconvénient de ces senseurs est leur utilisation uniquement pour des taux moyens d'humidité. En plus, ils ont tendance à vieillir avec le temps surtout s'ils sont utilisés dans une atmosphère contaminée. C'est pour cela que des méthodes de régénération sont employées (traitement thermique, dépôt de catalyseur) afin de prolonger leur durée de vie.

### II. 3. 2 Les senseurs d'humidité de type semi-conducteur

Cette seconde catégorie est basée sur la sensibilité de certains semi-conducteurs à la vapeur d'eau. Dans ce cas, l'eau joue le rôle d'un gaz réducteur (donneur d'électrons) et sa chimisorption fait augmenter ou diminuer la conductivité électrique selon le type n ou p du semi-conducteur (voir chapitre I) [33].

Dans cette catégorie de senseurs, on peut trouver une variété de composés à base de pérovskites ( $CaTiO_3$ ,  $CaSnO_3$ ,  $SrTiO_3$ ,  $SrSnO_3$ ) utilisés à des températures élevées et révélant une sensibilité proportionnelle à la conductivité électrique. En revanche, le  $BaTiO_3$  n'est pas sensible à l'humidité, mais une fois modifié ( $Ba_{0,998}Sb_{0,002}TiO_3$ ) il le devient [33].

### III. Propriétés des senseurs

Les senseurs à base de céramiques techniques ont réalisé un véritable progrès donnant lieu à de nombreuses applications et ce grâce à la recherche axée sur l'amélioration des principaux paramètres qui caractérisent les senseurs et qui sont [6] :

- la sensibilité (même à de faibles concentrations de gaz à détecter),
- la sélectivité,
- la reproductibilité et la stabilité,
- un temps de réponse (< 10s),
- l'encombrement minimal,
- la faible consommation d'énergie (généralement entre 0,5 et 1W),

- la sécurité opérationnelle, surtout si ces senseurs sont utilisés en présence de gaz inflammables ou explosifs,
- le faible coût de revient avec un haut degré de fiabilité.

Généralement le degré d'importance de ces paramètres dépend de l'application envisagée. Par exemple dans le domaine de l'automobile (gaz d'échappement), le temps de réponse est plus important que la sensibilité, alors que pour le contrôle des gaz de combustion la sélectivité et la sensibilité sont plus exigées [1].

### III. 1 La sensibilité

La sensibilité est définie comme étant la variation de la réponse des senseurs avec la concentration des gaz à détecter. Pour les senseurs d'oxygène par exemple, on peut exprimer leur sensibilité comme étant [1] :

- $\frac{\partial E}{\partial (P_{O_2})}$  pour les senseurs potentiométriques,
- $\frac{\partial i}{\partial (P_{O_2})}$  pour les senseurs ampérométriques,
- $\frac{\partial \sigma}{\partial (P_{O_2})}$  pour les senseurs conductimétriques.

Cette sensibilité interprète la susceptibilité du senseur à répondre à un faible changement de la concentration des gaz. La sensibilité est principalement influencée par le processus de fabrication du senseur et des conditions opératoires [1, 5, 61].

Dans le cas de mesure de la sensibilité à l'oxygène de matériaux semi-conducteurs de type p, la sensibilité peut être exprimée par [11] :

$$S = \frac{R_L - R_H}{R_H} \quad (\text{II. 7})$$

$R_L$  : résistance à pression partielle faible en oxygène,

$R_H$  : résistance à pression partielle élevée en oxygène

Si  $R_L$  est très supérieur à  $R_H$ , cette relation s'écrit :

$$S \approx \frac{R_L}{R_H} \quad (\text{II. 8})$$

### III. 2. La sélectivité

La sélectivité est la susceptibilité d'un senseur de détecter sélectivement un ou plusieurs gaz et d'être inactif avec les autres gaz présents. C'est l'un des plus important paramètre et le plus difficile à réaliser. Pour les semi-conducteurs, la sélectivité dépend de l'adsorption spécifique à la surface, alors que pour les électrolytes solides elle dépend non seulement de l'adsorption à l'interface électrode/électrolyte mais aussi des propriétés de transport pour l'électrolyte [1].

Pour avoir des senseurs sélectifs, quatre techniques sont décrites dans la littérature [4, 6], il s'agit :

- du contrôle de la température,
- de l'utilisation d'une surface additive,
- de l'utilisation d'un filtre sélectif,
- de l'utilisation d'un catalyseur approprié.

#### III. 2. 1 Contrôle de la température

Des études ont montré qu'avec l'ajustement de la température, un senseur peut être utilisé pour détecter plusieurs gaz [62].

En 1991, Torvela et al.[63] ont trouvé qu'à des températures basses la présence de NO et de SO<sub>2</sub> peut faire diminuer la performance des oxydes senseurs de CO, mais dès qu'on opère à température élevée (à partir de 500°C), la présence de ces gaz n'a aucune influence.

#### III. 2. 2 Utilisation d'une surface additive

Afin d'améliorer la sélectivité, Morrison a réussi en 1987 à développer cette méthode qui consiste à couvrir la surface du senseur avec une substance qui peut adsorber ou réagir avec le gaz à détecter [6]. Cette substance peut être un sel hygroscopique pour les senseurs d'humidité ou de l'acide sulphanilique pour les senseurs de NO<sub>2</sub>.

#### III. 2. 3 Utilisation d'un filtre sélectif

Cette méthode utilise des filtres qui permettent le passage sélectif des molécules de gaz à détecter ; parmi ces filtres on trouve :

- le SiO<sub>2</sub> pour les senseurs d'hydrogène [63],
- le SnO<sub>2</sub> pour les senseurs de méthane [64],
- la membrane métallisée qui permet le passage sélectif du CO<sub>2</sub> sans faire passer l'Oxygène [65],

- le  $ZrO_2$ , qui, à des températures élevées, permet le passage sélectif de l'oxygène [66],
- les zéolithes, pour le passage sélectif de plusieurs gaz [67],
- le film de platine ou de palladium, pour les senseurs d'hydrogène [5].

### III. 2. 4 Utilisation d'un catalyseur

Cette dernière méthode largement utilisée, est basée sur l'ajout d'un catalyseur dans la composition du senseur. Néanmoins, il reste que le mécanisme de cette méthode n'est pas clairement expliqué. En 1987, Morrison a donné deux procédés qui permettent au catalyseur de modifier les propriétés de surface des grains ou le contact intergranulaire : le premier procédé s'appelle "spillover" et le deuxième "contrôle du niveau de Fermi" (Fermi level control) [6].

### III. 3 Reproductibilité et stabilité

La reproductibilité est la dispersion du signal de réponse du senseur; elle est typiquement caractérisée par la déviation standard. Par contre, la stabilité est le changement de la sensibilité du senseur avec le temps.

Ces deux paramètres sont très critiques et peuvent être influencés par des phénomènes chimiques, physiques et électrochimiques sur lesquels sont basés les modes opératoires des senseurs. D'autre part, l'exposition du senseur à des environnements pollués, influe négativement sur la reproductibilité et la stabilité du senseur [1, 68].

### III. 4 Temps de réponse

Comme il est connu en cinétique, la vitesse dans un mécanisme est liée à son étape la plus lente. C'est ainsi que le temps de réponse du senseur dépend essentiellement du mode de fonctionnement du senseur. Dans le cas des senseurs à base d'oxydes semi-conducteurs, la vitesse de réponse est influencée par trois facteurs [1]:

- la dynamique de transport du gaz à l'intérieur des pores du semi-conducteur,
- la cinétique d'interaction entre la surface adsorbante et les parties défectueuses de la surface,
- la diffusion en volume des transporteurs de charge, tels que les électrons.

# Chapitre III

---

## Elaboration des Céramiques Techniques à l'état Massif et Poreux

## I Définition et généralités sur les céramiques

Une céramique est un matériau inorganique polycristallin, présentant une microstructure complexe de grains et de joints de grains. Elle est élaborée par une technologie particulière appelée technologie céramique. La structure et la microstructure sont définies lors du cycle d'élaboration qui transforme des matières premières le plus souvent pulvérulentes en un matériau dense dont les propriétés tiennent de celles de ces grains mais aussi de son hétérogénéité. La phase technologique clé de l'élaboration d'une céramique est son frittage qui est le cycle température - atmosphère - temps. Au cours de ce cycle, les grains initialement mis au contact les uns avec les autres, par des opérations de mise en forme, se lient selon divers mécanismes de transport pour ensuite acquérir la microstructure recherchée. Selon l'application voulue la céramique idéale doit être exempte de pores. Cependant et pour certaines applications spécifiques (senseurs de gaz, catalyseurs, filtres,...etc), la présence de pores est recherchée.

Mis à part les céramiques appelées traditionnelles, la catégorie dite céramique technique ou avancée possède une importance de plus en plus accrue. La demande mondiale est estimée à 25 milliards de dollar pour l'an 2000. Les secteurs d'utilisation sont : l'électronique, l'informatique, la médecine, l'aérospatial, le nucléaire...etc.

La technologie d'élaboration de ces céramiques tient essentiellement au fait que les propriétés recherchées du matériau dépendent autant de sa nature que de la technologie de mise en forme et de frittage [69].

## II. Technologie de fabrication des céramiques techniques

En plus de la définition classique des céramiques, ce terme est lié à un mode de mise en œuvre particulier qui, partant de poudres, permet :

- soit d'atteindre un matériau massif de géométrie donnée dont les caractéristiques sont inhérentes au matériau lui-même,
- soit de créer, par la maîtrise de l'élaboration du matériau dont les propriétés ne peuvent être celles d'un matériau homogène,
- soit de réaliser des objets composites, formés de plusieurs matériaux distincts.

Lors de l'élaboration des céramiques techniques, en particulier pour l'électronique, il est important de maîtriser des paramètres tels que la microstructure, la nature physico-chimique



des grains et des joints de grains, leurs défauts cristallins, les substitutions cationiques qui y sont faites, les états d'oxydation des cations à valence multiple.

La fabrication des céramiques est en général conduite en cinq étapes successives :

- l'étape préliminaire de préparation et d'activation des poudres (matière première),
- l'étape de broyage,
- l'étape de mise en forme,
- l'étape de frittage,
- l'étape de finition et de contrôle.

## **II. 1 Matières premières**

L'évolution de la technologie et la recherche de caractéristiques de composants de plus en plus pointues ont suscité la mise au point de modes de préparation spécifiques. La chimie à l'état solide consiste à mélanger les réactifs (matières premières) pulvérulents puis les calciner (chamotte) afin de former les phases recherchées. Par ailleurs, la voie chimique humide (liquide) offre un meilleur contrôle de la granulométrie et de la morphologie des poudres ainsi que de la pureté. Pour leurs applications diélectriques, ferroélectriques ou piézoélectriques, les oxydes à structure pérovskite font l'objet d'un développement industriel particulier.

## **II. 2 Mélange et broyage**

Cette étape consiste non seulement à broyer les matières premières ou les chamottes, mais surtout de mélanger les divers constituants : matériaux de base, chamottes, liants organiques, ajouts divers. C'est au cours de cette opération que sont dispersés les agglomérats des grains. Le matériel de broyage dépend de l'action que l'on recherche et de la quantité de matériaux et de polluants qu'il engendre et qui ne doivent pas être gênants.

## **II. 3 Mise en forme**

C'est l'étape de mise en forme de la céramique verte (non cuite) qui consiste en des grains de matériau judicieusement placés les uns à côté des autres et maintenus en place par un liant organique en un agglomérat de microstructure parfaitement définie. Le choix de la méthode de mise en forme dépend essentiellement de la structure géométrique du composant à réaliser.

## II. 4 Frittage

Le frittage est défini comme étant la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact avec ou sans fusion d'un ou de plusieurs de ses constituants. L'agglomérat est formé par une répartition des grains caractérisés par leur forme, leur nature, leur densité de défauts cristallins, ...etc. La consolidation des grains peut se faire selon plusieurs mécanismes de transport de matière, favorisé l'un au détriment de l'autre par le cycle thermique qui définit la température maximale et la durée du palier à cette température.

Des études sur le frittage remettent actuellement en cause toutes les étapes technologiques de la préparation d'une céramique, depuis le choix de la matière première de base jusqu'au stade de la mise en forme. Ces étapes sont considérées comme fondamentales car elles sont à l'origine des propriétés finales de la céramique. Par ailleurs pour l'opération de frittage, le choix du four utilisé dépend essentiellement du cycle thermique tout en assurant à la charge céramique des homogénéités de température et d'atmosphère en respectant le pas de chauffage approprié.

## II. 5 Finition

C'est la dernière étape rentrant dans l'élaboration des céramiques. Très souvent, le produit issu du frittage subit des transformations spécifiques de finition qui consistent :

- en des usinages par :
  - tonnelage pour casser les angles,
  - rectification pour maîtriser des états de surface et des épaisseurs d'entrefers,
  - laser ou jet de sable pour l'ajustement.
- en des poses d'électrodes par :
  - tramage, peinture ou sérigraphie suivie de cuisson,
- en des poses de connexion par :
  - soudure électrique, soudure à la vague.
- en des enrobages par :
  - des résines déposées par trempage et polymérisation, des résines moulées, ... etc.
- en des marquages par :
  - peinture, sérigraphie, laser.

Ces opérations sont, en fait, le plus souvent complexes et difficiles à maîtriser.

### III. Propriétés des matériaux céramiques techniques

Les céramiques techniques sont des matériaux qui ont différentes propriétés que l'on peut exploiter pour diverses utilisations. La technologie céramique se distingue par la possibilité de maîtriser des composants inhomogènes. Cette inhomogénéité dans la structure permet l'exploitation des phénomènes d'interface au niveau des joints de grains. L'inhomogénéité dans la structure du composant qui rassemble dans un même volume des matériaux distincts permet également de réaliser une ou plusieurs fonctions complexes.

Les céramiques utilisent les propriétés intrinsèques du matériau, lesquelles sont directement dépendantes de leur cycle d'élaboration. Nous présenterons dans ce qui suit le principal de ces propriétés.

#### III. 1 Rigidité diélectrique

La rigidité diélectrique représente le gradient de tension électrique que la céramique peut supporter avant claquage. Elle dépend de nombreux facteurs tels que : la porosité, la taille des grains, l'homogénéité de la taille des grains et les défauts microstructureux. La rigidité diélectrique est d'autant plus grande que l'épaisseur du matériau est faible [70].

#### III. 2 Résistivité, conductivité électronique et ionique, semi-conductivité

Les céramiques peuvent être des matériaux isolants (condensateurs dont la résistivité est supérieure à  $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ ), conducteurs (thermistances, varistances, résistances chauffantes, ... etc) ou des semi-conducteurs (capteurs de gaz).

Dans le cas des conducteurs, on distingue :

- les conducteurs ioniques dans lesquels les ions de la céramique se déplacent sous l'effet d'un champ électrique (cas du NaSiCON ou des LiSiCON), la conductivité est de l'ordre de  $30 \Omega \cdot \text{m}$ ,
- les conducteurs électroniques basés sur la présence de sites cristallographiques de même nature (des cations de même nature mais de valences différentes, exemple  $M_n^{3+}$  et  $M_n^{4+}$ ) ayant pour conséquence une conduction par saut d'électrons (mécanisme de conduction dit de Hopping).

La résistivité d'un matériau de forme cylindrique est déterminée en connaissant son sa longueur (l) et sa surface (S). La résistance est liée à la résistivité par :

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S}$$

Les matériaux semi-conducteurs qui trouvent des applications dans divers domaines, peuvent être classés en trois groupes [70] :

1- les semi-conducteurs extrinsèques : les matériaux sont modifiés par une substitution partielle de leurs éléments par des atomes étrangers possédant une valence différente de celle de l'atome substitué, ainsi le matériau devient :

- de type n : conducteur possédant des électrons libres après l'avoir dopé avec des éléments donneurs possédant une électronégativité supérieure (ZnO dopé avec du cobalt Co ou encor BaTiO<sub>3</sub> ou SrTiO<sub>3</sub> où les sites A de ABO<sub>3</sub> sont substitués par des ions trivalents.
- de type p : conducteurs possédant des trous positifs après l'avoir dopé avec des éléments accepteurs d'électrons.

2- les semi-conducteurs intrinsèques : ce sont des matériaux, qui à l'état pur, possèdent une bande de valence pleine et une bande de conduction vide qui en est très proche; par exemple le BaTiO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SiC.

3- les semi-conducteurs non stœchiométriques : ce type de matériaux possède soit un défaut, soit un excès de cations. La non stœchiométrie dépend de la pression partielle de l'oxygène.

### III. 3 Propriétés diélectriques

Les diélectriques peuvent être des :

- diélectriques linéaires, (appelés aussi isolants électriques) qui acquièrent une polarisation proportionnelle au champ électrique appliqué,
- diélectriques non linéaires qui sont des matériaux possédant une polarisation rémanente (ou spontanée)  $\vec{P}_r$  en absence de champ appliqué dont le signe (ou le sens) peut être inversé par un champ électrique de valeur supérieure à un seuil appelé champ coercitif  $E_c$ . Les matériaux diélectriques non linéaires sont aussi appelés les ferroélectriques.

Du fait de la grande polarisabilité des matériaux ferroélectriques qui présentent des constantes diélectriques et des indices de réfraction élevés, leur appartenance à une classe de symétrie polaire entraîne la non-centrosymétrie de leur structure et la non nullité des propriétés tensorielles d'ordre impair. Les ferroélectriques sont donc également des

piézoélectriques, électrooptiques et présentent des coefficients non linéaires optiques non nuls.

### III. 4 Propriétés ferroélectriques

Le terme ferroélectrique provient de l'analogie qui existe entre le comportement électrique des matériaux et le comportement magnétique des matériaux ferromagnétiques. Les matériaux ferroélectriques possèdent une polarisation spontanée, conduisant à l'existence au sein du cristal d'un moment dipolaire électrique permanent.

La ferroélectricité ne se manifeste qu'en dessous d'une certaine température appelée température de Curie ( $T_C$ ). Au dessus de cette température, la polarisation spontanée disparaît et le matériau devient paraélectrique. Cette transition de phase se traduit par une valeur maximale de la constante diélectrique relative réelle qui dépend de la capacité  $C$  du matériau.

Ainsi pour un condensateur se présentant sous forme de disque d'épaisseur  $e$  réalisé en métallisant les deux surfaces opposées, sa capacité est exprimée par :

$$C = \varepsilon \frac{S}{e} \quad (\text{III. 1})$$

$\varepsilon$  : permittivité du matériau (disque)

$e$  : épaisseur du disque

$S$  : surface du disque

La permittivité relative est donnée par :

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (\text{III. 2})$$

où  $\varepsilon_0$  est la permittivité du vide

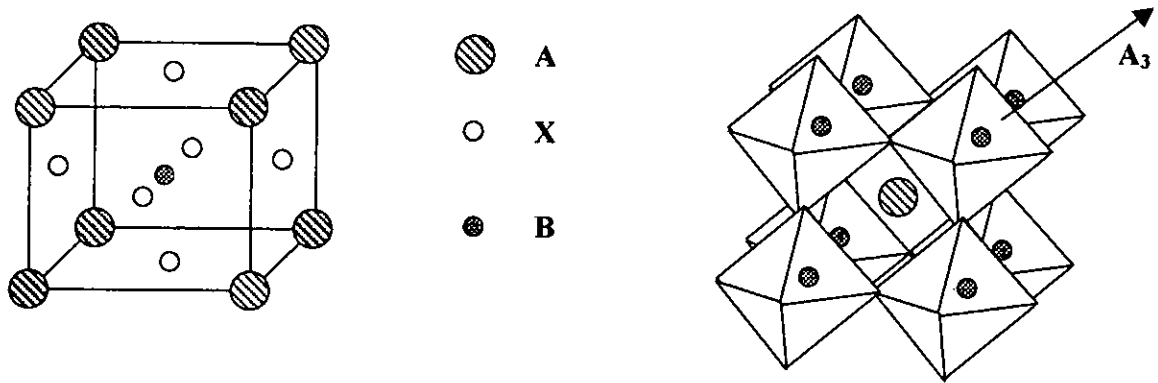
$$\varepsilon_0 = \frac{1}{36\pi 10^9} \left[ \text{F.m}^{-1} \right] \quad (\text{III. 3})$$

La permittivité est liée à la microstructure (taille des grains, porosité) et le frittage du matériau [70].

La transition ferroélectrique/paraélectrique peut être mise en évidence par de nombreuses techniques (mesure diélectrique, DSC, DRX, microscopie optique, ... etc) [15].

## IV. Les matériaux à structure pérovskite

Les pérovskites sont une famille de composés  $AMX_3$  ( $X : O, F$ ) dont la structure est apparentée à celle du titanate naturel  $CaTiO_3$ . Cette structure est caractérisée par un assemblage tridimensionnel d'octaèdres  $MX_6$  liés par leurs sommets. Les cations A occupent les sites dodécaédriques (figure 11).



**Figure 11** : Structure de la pérovskite idéale  $ABX_3$

La pérovskite idéale a une symétrie cubique (groupe spatial  $Pm3m$ ) et le paramètre de la maille élémentaire est voisin de  $4\text{\AA}$  pour un réseau oxygéné.

L'existence de ce type de structure est liée au facteur de tolérance de Goldschmidt ( $t$ ) qui est donné par la relation :

$$t = \frac{(r_A + r_X)}{\sqrt{2}(r_M + r_X)} \quad (\text{III. 4})$$

$r_A$ ,  $r_M$  et  $r_X$  représentent respectivement les rayons de A, M et X.

La structure idéale est conservée pour  $0,95 < t < 1$ . Pour  $0,77 < t < 0,95$ . Plusieurs types de distorsions peuvent survenir (quadratique, orthorhombique, rhomboédrique, ... etc) provoquant un abaissement de la symétrie et induisant des propriétés ferroélectriques [71].

### IV. 1. La pérovskite $BaTiO_3$

#### IV. 1.1 Introduction

Le titanate de baryum est un matériau dont la structure appartient à la famille des pérovskites " $ABO_3$ ". Cette structure a été déterminée à température ambiante par H. D. Megaw et fut confirmée par plusieurs auteurs [15, 72].

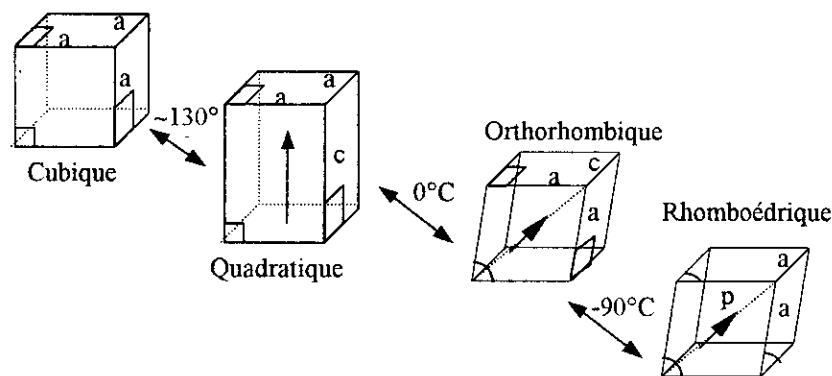
La maille du  $\text{BaTiO}_3$  est quadratique avec des paramètres :

$$a : 3.986+0.001\text{\AA}$$

$$b : 4.026+0.001\text{\AA}$$

#### IV. 1. 2 Transition de phase de la pérovskite $\text{BaTiO}_3$

Le  $\text{BaTiO}_3$  est très utilisé à cause de sa constante diélectrique élevée pouvant atteindre 1000-5000 à  $25^\circ\text{C}$ . On peut détecter, pour ce matériau, trois anomalies diélectriques en suivant la variation thermique de la permittivité (vers  $-90^\circ\text{C}$ ,  $-5^\circ\text{C}$ , et  $120^\circ\text{C}$ ). Ces anomalies correspondent à différentes structures cristallographiques comme le montre la figure 12.



**Figure 12** : Les transitions de phase de la pérovskite  $\text{BaTiO}_3$

Le suivi de la variation thermique de la résistivité du  $\text{BaTiO}_3$  a montré l'existence de deux zones :

- la première où la variation de la résistance est croissante : région de coefficient de température positif,
- la seconde où la variation de la résistance est décroissante : région de coefficient de température négatif.

Ces zones sont exploitées pour des applications dans le domaine des senseurs [1, 73].

### IV. 2. Applications de la pérovskite $\text{BaTiO}_3$

#### IV. 2. 1 Applications générales

Le  $\text{BaTiO}_3$  est rarement utilisé sans modification chimique et ce afin d'améliorer ses propriétés diélectriques et ferroélectriques. Dans le domaine de la fabrication des condensateurs, constituant la plus ancienne application, le cation  $\text{Ba}^{2+}$  est substitué par divers

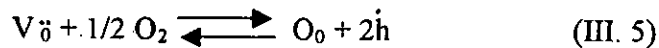
cations (exemple : strontium, calcium, ... etc). Le  $\text{BaTiO}_3$  est employé, par ailleurs, dans la fabrication des thermistors (PTCR et NTCR), varistors, transducteurs piézoélectriques et dans divers systèmes électrooptiques. De même, l'industrie des semi-conducteurs envisage son application dans les mémoires non volatiles [69].

#### IV. 2. 2 Application dans le domaine des senseurs de gaz

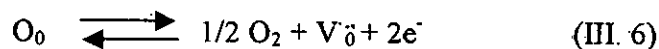
En plus de son utilisation comme senseur de température (exploitation de la transition ferro/paraélectrique autour de  $120^\circ\text{C}$ ), les céramiques à base de  $\text{BaTiO}_3$  sont également étudiées pour leur sensibilité à différents gaz (oxygène et monoxyde de carbone), D. M. Smyth [74] a rapporté la sensibilité à l'oxygène du  $\text{BaTiO}_3$  pur et dopé.

Ainsi à l'état pur, le  $\text{BaTiO}_3$  peut se comporter à la fois comme :

- semi-conducteur de type p : (production de trous électroniques) lorsqu'il est excédentaire en oxygène, en dépassant un certain seuil de  $\text{PO}_2$ . Le mécanisme se déroule selon la réaction :



- semi-conducteur de type n : (production d'électrons) lorsqu'il est déficitaire en oxygène, au dessous d'un certain seuil de  $\text{PO}_2$ . Dans ce cas le mécanisme se fait selon la réaction :



A titre d'exemple, lorsque le  $\text{BaTiO}_3$  est dopé au  $\text{La}^{3+}$  [74], il tend à se comporter comme un semi-conducteur de type n dans la région allant de  $10^{-10}$  à 1atm d'oxygène (sa conductivité électrique décroît d'une façon très rapide).

En 1987, M. Kuwabara a montré que le  $\text{BaTiO}_3$  semi-conducteur à l'état poreux (20 à 25% de porosité), contenant de l'argent ou du nickel comme catalyseurs présente une très bonne sensibilité au monoxyde de carbone (CO). Dans ce cas, c'est la propriété basée sur le coefficient de température négatif de la résistivité à une température supérieure à  $250^\circ\text{C}$  qui est exploitée. Durant la préparation de ce matériau, il est très important de contrôler la taille des grains (2 à  $5\mu\text{m}$ ) ainsi que la dimension et la répartition des pores [73].



## V. Elaboration des céramiques poreuses

Le développement de la céramique poreuse ouvre de nouvelles opportunités pour différentes industries. Ainsi ces matériaux offrent, d'une part une possibilité d'adaptation à des environnements drastiques où règnent des conditions particulières de température, de pression, de corrosion..., d'autre part des caractéristiques de surface intéressantes.

Suite à la demande élevée de cette catégorie de céramiques destinées à diverses applications, d'énormes efforts sont orientés vers des technologies de fabrication permettant de maîtriser leurs élaboration en contrôlant les caractéristiques des pores (dimension, distribution, uniformité,...etc). Le type de porosité dépend du domaine d'application envisagée : biochimique, senseurs de gaz, filtration, ...etc.

Les céramiques senseurs de gaz et d'humidité ont, en général, une structure poreuse. L'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ), par exemple, est parmi les premiers senseurs préparés sous forme de pastille poreuse pour la détection d'hydrocarbures, de monoxyde de carbone,...etc. On peut encore citer à titre d'exemple l'oxyde d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), utilisé comme semi-conducteur poreux pour la détection de l'humidité [1].

Le Titanate zirconate de plomb (PZT) est l'un des matériaux sur lequel des études relatives à son élaboration à l'état poreux sont les plus nombreuses. Ce matériau piézoélectrique est utilisé comme matrice à la fabrication de composites (association de céramique poreuse et de polymère) ayant à la fois la piézoélectricité et la résistance au choc comme propriétés [16].

### V. 1 Mode d'élaboration des céramiques poreuses

Parmi les nombreuses méthodes citées dans la littérature et dont l'application dépend essentiellement de la structure, volume et taille des pores, nous citerons dans ce qui suit les principales méthodes utilisées:

- méthode basée sur des techniques cryogéniques faisant appel à la lyophilisation. Elle a été appliquée pour la fabrication de l'alumine poreuse en mélangeant la poudre d'alumine avec des solvants non organiques [75],
- méthode développée par ShROUT, appelée procédé B. U. R. P. S (burned out plastic spheres) qui consiste à mélanger la poudre céramique à des billes organiques. Un liant organique est introduit pour matricer les échantillons sous différentes formes. Avant le frittage, les échantillons sont déliantés vers  $500^\circ\text{C}$  en effectuant un long palier de température pour éviter les fissurations suite à la combustion brusque du liant et des

billes organiques [76]. K. Boumchedda [16] a utilisé une méthode similaire pour obtenir des céramiques PZT destinées à l'élaboration de composites à base de céramiques et polymères. Des travaux récents montrent que le glucose ou la cellulose d'éthyle sont employés selon ce même principe pour obtenir de l'alumine poreuse destinée aux senseurs d'humidité,

- au mélange de poudre céramiques et de billes organiques est ajouté l'alcool polyvinylique pour former une barbotine. Les échantillons sont préparés par coulage ou par atomisation [77],

- élaboration de granulés de céramiques PZT par atomisation après sédimentation sous la forme désirée ; l'échantillon est ensuite fritté [78],

- une barbotine à base de poudre PZT et d'eau est amenée à réagir avec un agent polymère pour produire une mousse. Un échantillon est formé à partir de cette mousse; il est ensuite séché soigneusement pour être enfin fritté [79],

- méthode qui consiste à utiliser une réplique à base de matière organique ou de carbone qu'on imprègne soigneusement avec une barbotine de céramique. La réplique est séchée et brûlée complètement pour être ensuite frittée [16],

- technique de préparation de céramiques poreuses utilisée pour les biocéramiques (os-implant). Peelen et son équipe [80] ont réussi à produire une poudre de phosphate tricalcique  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  qui présente une excellente compatibilité avec le tissu humain et une bonne stimulation de la repousse osseuse. Dans ce cas la porosité est obtenue soit en utilisant la méthode de Ryskhewith [81] qui consiste à faire une pâte aqueuse dont on mélange la poudre avec une solution de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . La pâte est coulée dans des moules en plâtre, puis laissée gonfler et sécher dans des fours à température de  $80^\circ\text{C}$  en 18h, suivie par un frittage ( $1300\text{-}1400^\circ\text{C}$  pendant 6h sous atmosphère d'oxygène),

- méthode utilisée par M. Kuwabara [73] qui consiste à moduler la pression en appliquant 120 MPa à une poudre verte. La porosité obtenue dans ce cas est de 20 à 25%.

## V. 2. Méthodes de mesure de la porosité

Ces méthodes de caractérisation dépendent de certains paramètres telles que la géométrie du matériau, sa nature (organique ou minérale) et son application.

Généralement on peut distinguer trois sortes de milieux poreux:

- les milieux microporeux (pores ayant un rayon inférieur à 2,5nm),

- les milieux macroporeux (pores ayant un rayon supérieur à 50nm),
- les milieux mésoporeux (intermédiaire entre les microporeux et les macroporeux).

La porosité  $\xi$  peut être exprimée selon la relation suivante :

$$\xi = \frac{V}{V + V_{\text{mat}}} \quad (\text{III. 7})$$

$$V = \frac{\xi}{1 - \xi} V_{\text{mat}} \quad (\text{III. 8})$$

$V$  : volume poreux

$V_{\text{mat}}$  : volume de matière

La porosité peut être ouverte (accessible aux molécules de gaz environnantes) ou fermée (inaccessible).

Plusieurs méthodes basées sur des principes différents ont été mises au point pour appréhender les caractéristiques des milieux poreux et qui sont : la surface spécifique, rayon des pores, distribution de la taille des grains, et ce afin d'optimiser ces procédés et maîtriser leurs technologies d'élaboration.

Toutes les méthodes de détermination de la porosité ne portent que sur la porosité ouverte; la porosité fermée est calculée par différence entre la porosité totale déterminée par la mesure de la densité apparente et la porosité ouverte. Parmi les méthodes les plus utilisées, nous citerons dans ce qui suit les principales.

### V. 2. 1 Méthode optique et électronique

Pour cette méthode, plusieurs instruments sont utilisés et la performance est fonction de la finesse du corps poreux; les plus employés sont :

- microscopie optique : les observations sont faites à des grossissements inférieurs à 500.
- microscopie électronique à balayage : son grossissement pour les céramiques est limité à 10000. Elle est adaptée à des milieux poreux ayant des dimensions de 0,1 à 0,5 $\mu\text{m}$  correspondant à des matériaux dont les surfaces spécifiques sont respectivement de 15 et de 0,1 $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ .

- microscopie électronique à transmission : dont les images interprétables se situent pour une résolution de l'ordre de 10nm correspondant à une surface spécifique d'environ  $200\text{m}^2\text{g}^{-1}$ .

### V. 2. 2 Méthode par porosimétrie à mercure

Le principe de cette méthode est basée sur la pénétration d'un liquide dans les pores sous l'effet d'une pression P sur ce liquide [82, 83]. La pression étant d'autant plus forte que le rayon r du pore est petit ; elle obéie à l'équation de Washburn et Jurin:

$$P.r = -2\gamma \cos \theta \quad (\text{III. 9})$$

$\gamma$  : tension superficielle du liquide

$\theta$  : angle de mouillage du liquide avec le matériau

P.: pression appliquée sur le liquide

Pour cette méthode, il faut être vigilant sur le dégazage dont le protocole opératoire doit être précis et normalisé.

Les principaux avantages de cette méthode sont :

- une mesure rapide (1 à 2h),
- une large gamme de rayon de pores à mesurer, allant de  $1,5 \cdot 10^{-3}$  à  $150\mu\text{m}$  (pour les appareils travaillant au dessus de la pression atmosphérique),
- un volume poreux analysé pouvant être faible ( $\approx 50\text{mm}^3/\text{g}$ ) avec une précision de l'ordre de  $0,1\text{mm}^3$ .

Les inconvénients sont :

- une méthode destructive,
- le risque de mesurer, dans certains cas, l'encrassement de l'échantillon au lieu de l'intrusion du mercure.

### V. 2. 3 Méthode par adsorption et condensation capillaire de gaz ou vapeur

Un pore de rayon  $r_k$  rempli d'un condensat est en équilibre avec sa pression de vapeur P satisfaisant la relation de Kelvin :

$$r_k = \frac{-2\gamma V \cos \theta}{RT \ln \frac{P}{P_0}} \quad (\text{III. 10})$$

$P_0$  : pression de vapeur saturante à la température du système T,

R : constante des gaz,

V : volume molaire du condensat,

$\gamma$  : tension superficielle du condensat,

$\theta$  : angle de mouillage.

Parmi les avantages, on peut citer :

- la récupération possible de l'échantillon après mesure,
- un volume de 10mm<sup>3</sup> peut suffire à une analyse,
- la précision est bonne pour les pores de rayons inférieurs à 10nm mais pouvant être utilisée pour un domaine de rayon inférieur à 100nm.

L'inconvénient réside dans la lenteur des équilibres de condensation capillaire.

Ce type d'analyse peut être mené par des méthodes volumétrique ou gravimétrique.

#### V. 2. 4 Méthode thermoporométrie

La thermoporométrie repose sur l'analyse calorimétrique de la solidification et de la liquéfaction d'un corps retenu au sein du matériau poreux à étudier.

Le principe est lié au fait que lorsqu'un corps est rempli par un liquide, celui-ci subit un retard  $\Delta T_c$  à la température de congélation  $T_0$ .

En général, le rayon du pore r est donné selon l'équation de Kubelka [84] :

$$r = - \frac{T_0}{\Delta T_c} \frac{2\gamma V}{\Delta H_f} \quad (\text{III. 11})$$

$\Delta H_f$  : enthalpie molaire de fusion

V : volume molaire du liquide

$\gamma$  : tension superficielle du liquide par rapport à sa vapeur

Les relations reliant le rayon de pore  $r_p$  [nm], au retard à la congélation  $\Delta T_c$  [°C], sont :

- pour l'eau avec  $-40 < \Delta T_c < 0$  :

$$r_p = \frac{-64.67}{\Delta T_C} + 0.57 \quad (\text{III. 12})$$

- pour le benzène avec  $-60 < \Delta T_C < 6$  :

$$r_p = \frac{-131.6}{\Delta T_C} + 0.54 \quad (\text{III. 13})$$

Cette méthode est utilisée pour une gamme de rayon de pores exploré de 2 à 150nm et présente l'inconvénient d'être lente (une mesure par jour).

### V. 2. 5 Méthode par injection d'hélium

Le principe de cette méthode est basé sur la loi de Boyle-Mariotte [85]. Cette mesure consiste à utiliser une chambre de volume  $V$  et lorsqu'on introduit un échantillon solide de volume  $V_S$ , la chambre ne contient plus que  $(V - V_S)$  de gaz. Si on fait passer ce gaz de manière isotherme de  $P_1$  à  $P_2$  on a :

$$(V - V_S)P_1 = (V - V_S + \Delta V)P_2 \quad (\text{III. 14})$$

ou encore

$$(V - V_S)(P_1 - P_2) = P_2 \Delta V \quad (\text{III. 15})$$

d'où

$$V_S = V - \frac{P_2}{P_1 - P_2} \Delta V \quad (\text{III. 16})$$

La porosité totale  $\xi$  est ainsi obtenue par :

$$\xi = \frac{V - V_S}{V} 100 \quad (\text{III. 17})$$

$V$  : volume apparent du solide.

### V. 2. 6 Méthode par rayon X

Pour cette méthode, Mering et Tchoubar ont réussi à obtenir une courbe de distribution des cordes (distance entre deux points quelconques de la surface d'une particule) [82].

Cette méthode est intéressante pour la caractérisation des matériaux constitués de grains de l'ordre du nanomètre même dans un milieu à porosité fermée, peu poreux ou non poreux.

### V. 2. 7 Autres méthodes de mesure de porosité

Il existe bien d'autres méthodes physico-chimiques signalées dans la littérature et basée sur :

- la thermodésorption d'un échantillon préalablement traité par une substance organique peu volatile ou par l'eau pure,
- le dosage d'une solution de concentration initiale connue après immersion d'un échantillon poreux,
- le figeage de CO<sub>2</sub> à basse température en le piégeant dans la porosité et déterminé la prise de masse [15].

# Chapitre IV

---

## Elaboration des céramiques poreuses



## Introduction

Dans cette partie de notre travail, l'objectif tracé est de faire une tentative de préparation de céramiques poreuses à base de  $\text{BaTiO}_3$  en utilisant la méthode d'ajout de substance organique en phase liquide. Cette méthode vise d'une part à obtenir des céramiques avec une porosité homogène et de dimension la plus faible possible, d'autre part à éviter les inconvénients de la préparation par voie solide (temps de préparation très long et contact direct avec les poudres lors du malaxage et broyage). Les résultats obtenus par cette méthode et celle basée sur l'ajout par voie solide [15] seront comparés.

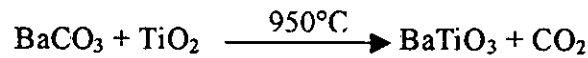
Après préparation et identification du produit de base, nous décrirons la méthode d'élaboration des céramiques poreuses obtenues par un ajout d'adjuvant organique par voie liquide et le mode de traitement thermique des pastilles identique à celui appliqué pour la voie solide. De même, les mesures de retrait au diamètre sont effectuées sur les différentes pastilles et les résultats seront comparés avec ceux obtenus par voie solide.

Pour une meilleure compréhension du traitement thermique qui précède le frittage, l'étude de la cinétique de dégradation de l'adjuvant nous a paru intéressante. Les vitesses et les températures limites de dégradation sont déterminées et comparées également avec la méthode basée sur la voie solide.

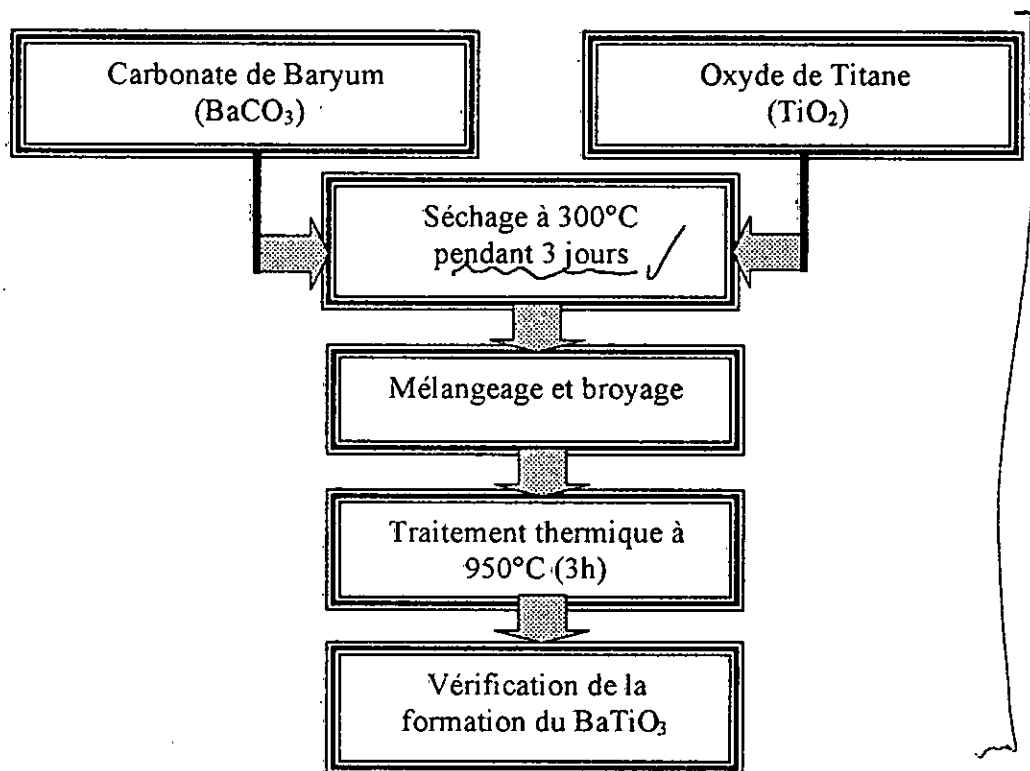
## I. Synthèse du titanate de baryum ( $\text{BaTiO}_3$ )

### I. 1 Préparation de la poudre et mode de synthèse

Le titanate de baryum  $\text{BaTiO}_3$  stœchiométrique est préparé par voie sèche par action du carbonate de baryum ( $\text{BaCO}_3$ ) sur l'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) selon la réaction :

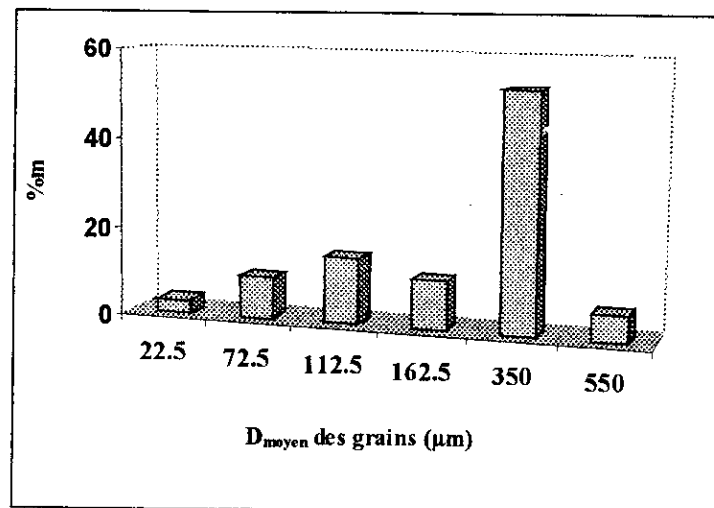


Les produits de départ utilisés ( $\text{BaCO}_3$  et  $\text{TiO}_2$ ) sont fournis par Merck et leur pureté est de 99%. Ces deux produits sont préalablement desséchés à  $300^\circ\text{C}$  pendant 3 jours puis conservés dans un désiccateur. Pour la préparation, on procède à leur mélangeage et broyage dans un mortier en agate. Les échantillons de poudre ( $\approx 10\text{g}$ ) sont placés dans des creusets en platine et traités à  $950^\circ\text{C}$  pendant 3h dans un four de type Heareus chauffé à une vitesse de  $6^\circ\text{C}/\text{mn}$ . Les différentes étapes de synthèse sont présentées par l'organigramme (figure13).



**Figure 13** : Organigramme des différentes étapes d'élaboration de la poudre  $\text{BaTiO}_3$

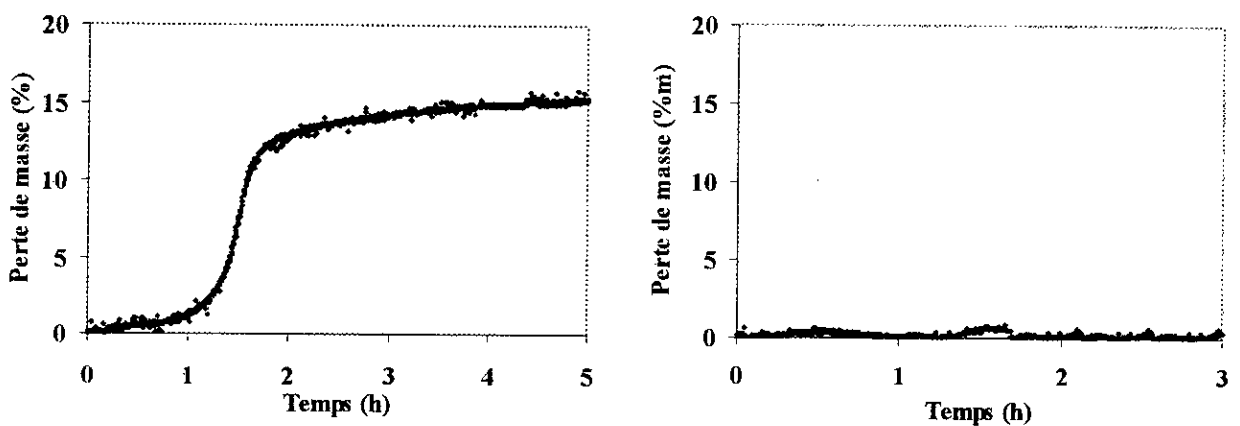
Une analyse granulométrique de la poudre synthétisée a montré que la distribution des particules est hétérogène et la fraction massique dominante ( $>50\%$ ) est celle dont le diamètre est situé autour de  $350\mu\text{m}$  (figure 14).



**Figure 14** : Distribution granulométrique de la poudre BaTiO<sub>3</sub> synthétisée

### I. 2 Identification du produit de synthèse

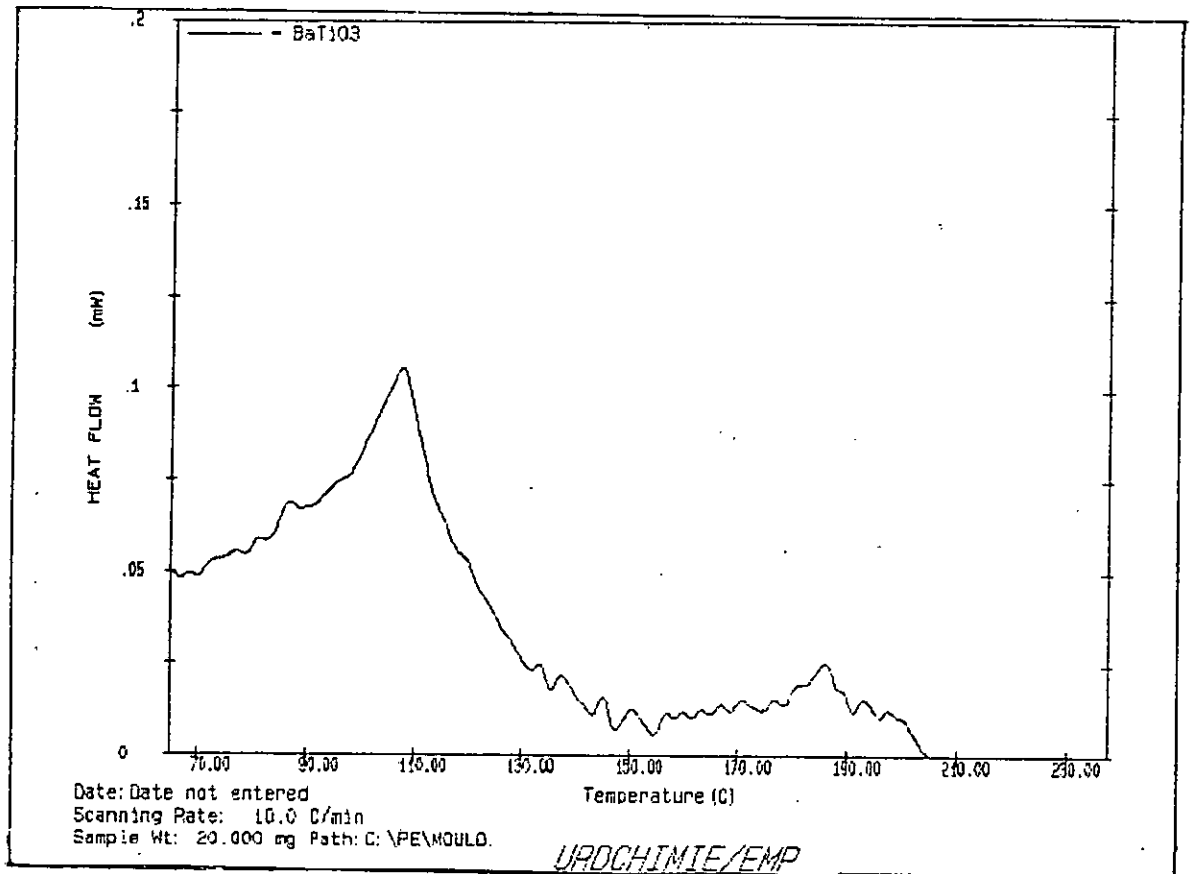
Une analyse thermogravimétrique avant et après traitement thermique au four est effectuée pour vérifier le déroulement complet de la réaction. La figure 15-a et b illustre les thermogrammes de cette analyse. Le chauffage est effectué à une vitesse de 6°C/mn jusqu'à 950°C et stabilisation à cette température. Nous observons que la perte de masse due à la réaction suite au dégagement de CO<sub>2</sub> est d'environ 15,61%. Cette quantité correspond parfaitement à la stœchiométrie de la réaction.



**Figure 15** : Analyse thermogravimétrique de la poudre préparée à 950°C ( $V = 6^\circ\text{C}/\text{min}$ )  
a- avant le traitement thermique au four, b- après traitement thermique au four

Après traitement thermique au four, l'analyse de la poudre montre qu'il n'y a pas de variation de masse, ce qui indique que le dégagement du dioxyde de carbone est total et que le BaTiO<sub>3</sub> est formé.

Le produit de synthèse est ensuite identifié par analyse calorimétrique différentielle (DSC). Le principe de cette méthode est donné en annexe n° xx. Le thermogramme obtenu sur un échantillon d'environ 20mg sous azote avec une vitesse de chauffe de 10°C/min met clairement en évidence un pic correspondant à la transition structurale (passage du système quadratique à cubique) propre au produit BaTiO<sub>3</sub>. Cette température est située dans ce cas située autour de 110°C.



**Figure 16** : Thermogramme obtenu par analyse calorimétrique différentielle (DSC) sur le BaTiO<sub>3</sub> synthétisé

## II. Elaboration de la céramique à l'état poreux par ajout de l'anthracène en phase liquide

Les céramiques poreuses sont généralement produites en utilisant diverses méthodes telles que la modulation de la pression lors de la mise en forme [73], la variation de la température de frittage, l'utilisation d'un adjuvant approprié selon la méthode s'apparentant à celle de Shroud [17]. Dans ce présent travail, c'est cette dernière méthode basée sur l'ajout d'une substance organique qui sera utilisée.

Au cours de travaux récents [15], un protocole opératoire basé sur l'ajout par voie solide de l'anthracène au BaTiO<sub>3</sub> synthétisé a été mis au point. Après pastillage, les céramiques

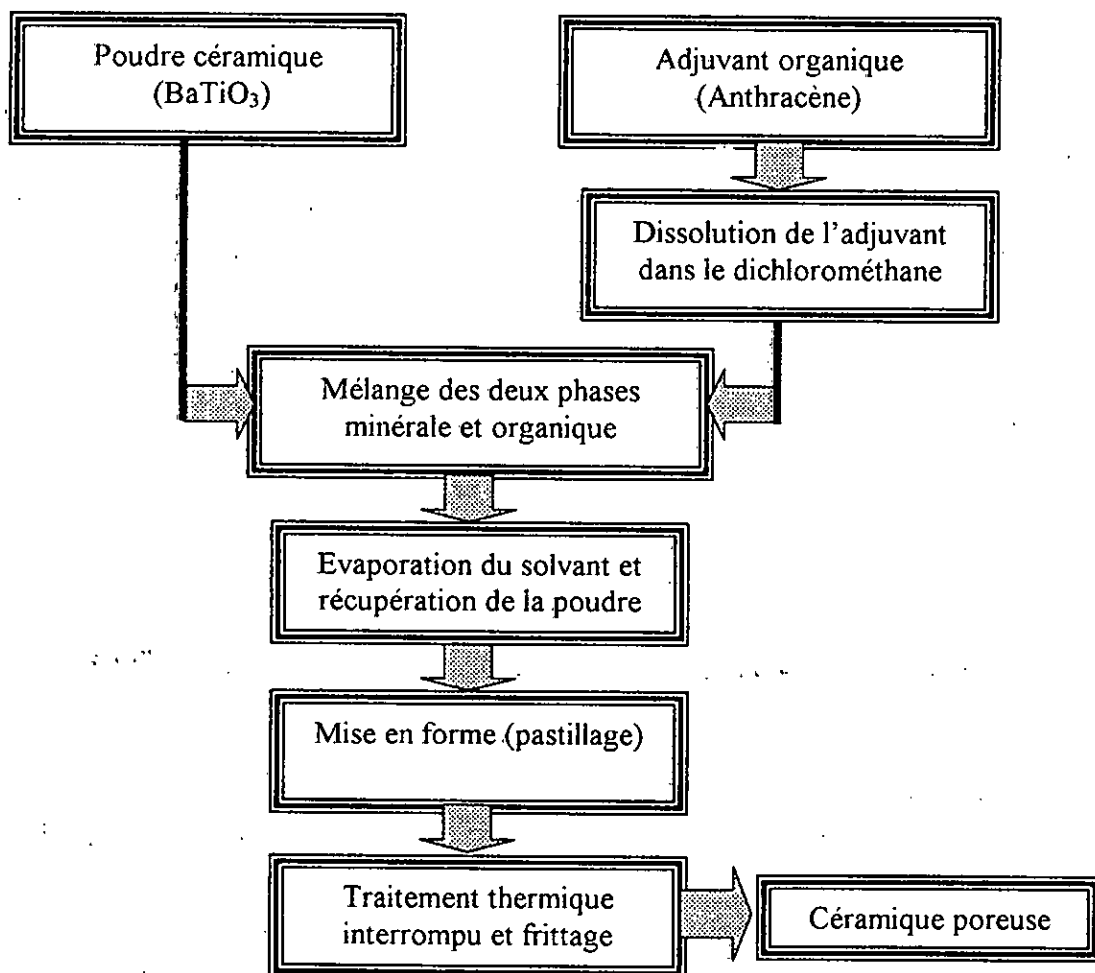
crues obtenues subissent un traitement thermique interrompu permettant d'éliminer la phase organique tout en laissant une porosité ouverte et ce avant frittage à 1200°C.

Le travail expérimental projeté, dans notre cas, consiste à appliquer la même méthode avec cependant une dissolution de la substance organique dans un solvant présélectionné. Le mélange des deux phases se fait donc en phase liquide.

## II. 1 Principe

Le principe de cette méthode déjà expliquée au chapitre III. 4, consiste à introduire une substance organique complètement dégradable (anthracène) dans la poudre céramique en présence du dichlorométhane comme solvant. Celui-ci permettra une bonne dissolution de l'adjuvant assurant ainsi sa répartition homogène au sein de la phase minérale.

Les différentes étapes d'élaboration de la céramique poreuse BaTiO<sub>3</sub> sont présentées dans l'organigramme donné sur la figure 17.



**Figure 17** : Organigramme des différentes étapes d'élaboration de la céramique poreuse BaTiO<sub>3</sub>

Pour préparer la céramique poreuse  $\text{BaTiO}_3$ , on effectue des mélanges  $\text{BaTiO}_3$  avec l'adjuvant en phase liquide. Les quantités exprimées en teneur massique de 5%, 7,5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35% et 40% d'anthracène sont dissoutes dans le solvant puis mélangées à la poudre  $\text{BaTiO}_3$ . Le dichlorométhane, sélectionné comme solvant, présente une pureté de 99,5% et une température d'ébullition de 39°C. Le mélange de la phase minérale ( $\approx 2\text{g}$ ) et de la phase organique se fait sous hotte dans un becher placé sur une plaque chauffante munie d'une agitation magnétique. Un chauffage très doux (30°C) permet l'évaporation lente du solvant pour récupérer en fin d'opération le  $\text{BaTiO}_3$  et l'anthracène finement mélangés.

Dans la suite de notre travail, nous présenterons les échantillons de céramiques poreuses issues de ces mélanges par  $\text{BaTiO}_3$  suivi du **taux d'anthracène** préalablement introduit ( $\text{BaTiO}_3\text{-x}\%$ ). Ce taux ne demeure réellement pas stable après évaporation totale du solvant comme nous allons le voir par la suite.

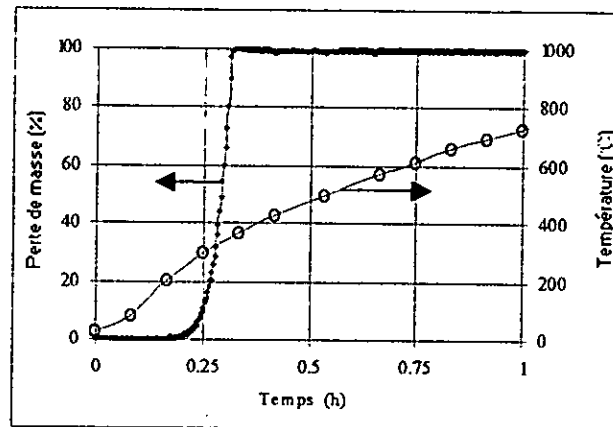
## II. 2 Caractéristiques physico-chimiques de l'anthracène

Un adjuvant est choisi sur la base de sa cinétique de dégradation. En général, la dégradation thermique tardive favorise le maintien de la porosité. Le choix de notre adjuvant est motivé par les résultats obtenus lors de l'étude de sa cinétique de dégradation. Les caractéristiques de l'anthracène pur utilisé sont présentées dans le tableau 2.

**Tableau 2** : Caractéristiques physico-chimiques de l'anthracène utilisé

Origine	Pureté (%)	Masse molaire (g/mole)	Masse volumique ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Résidu de la dégradation (%)	Température de début de dégradation (°C)	Température de fin de dégradation (°C)	Température optimale de dégradation (°C)
Merck	99,9	178,22	1,25	0	216	350	383

Le résidu, les températures du début et fin de dégradation, ...etc sont obtenus à partir d'une analyse thermogravimétrique (figure 18).



**Figure 18** : Dégradation thermique de l'antracène pur suivie par thermogravimétrie

### II. 3 Mise en forme

Après la préparation des différents mélanges BaTiO<sub>3</sub>/antracène, des pastilles de 13mm de diamètre et de 1 à 3mm d'épaisseur sont préparées. Le pastillage a été fait à l'aide d'une presse hydraulique uniaxiale de type Specac, sous une pression de 2 tonnes/cm<sup>2</sup> et sous vide dynamique.

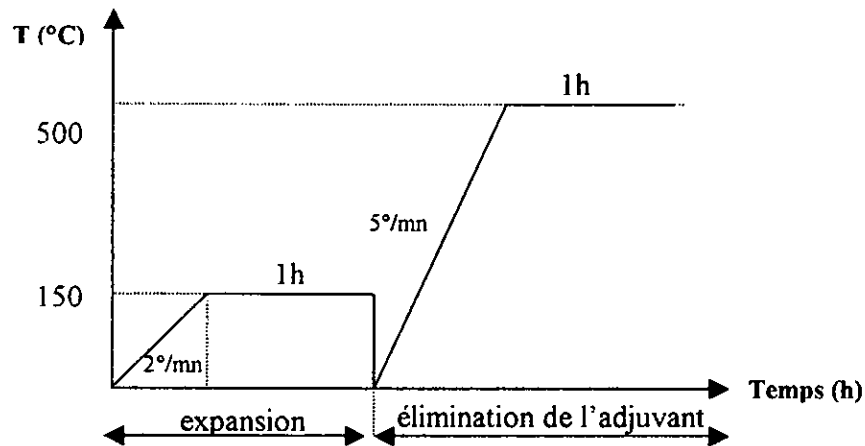
### II. 4 Traitement thermique

Les pastilles ainsi préparées sont amenées à subir un traitement thermique selon un cycle interrompu mis au point dans notre laboratoire [15] et ayant conduit à l'obtention de céramiques poreuses.

Ce cycle consiste à passer préalablement par une étape d'expansion de l'adjuvant afin de permettre le gonflement de l'échantillon. Cette expansion est effectuée sous vide statique (à  $\approx 130^\circ\text{C}$  pendant 1h) dans un système fermé (tube de laboratoire) chauffé par un four régulé puis suivie d'une étape d'oxydation sous une pression constante d'oxygène de 200mbar avec un chauffage allant de l'ambiante à 500°C à raison de 5°C/mn. Ce traitement spécifique permet d'éliminer totalement l'adjuvant sans fermer les pores.

Les étapes du traitement thermique selon le cycle interrompu données sur la figure 19 se présentent ainsi comme suit :

- obtention d'un vide de  $10^{-3}$  mbar dans l'enceinte à température ambiante,
- chauffage jusqu'à la température d'expansion 150°C,
- remise à la température ambiante sans casser le vide,
- introduction d'une pression de 200mbar d'oxygène à 500°C pendant 1h.



**Figure 19** : Différentes étapes du traitement thermique de la pastille avant frittage

## II. 5 Frittage

C'est la dernière et la plus importante étape rentrant dans le protocole d'élaboration des céramiques poreuses. Cette étape consiste à introduire les pastilles préalablement traitées thermiquement selon le cycle interrompu dans le four (type Heraeus) et chauffer à 1200°C à une vitesse de 6°C/min. La durée du frittage est d'environ 4 heures.

## II. 6 Détermination des coefficients de retrait

Le retrait au diamètre des pastilles poreuses élaborées est mesuré à l'aide d'un pied à coulisse. Le coefficient de retrait  $\Delta\phi/\phi_0$  de chaque céramique est ainsi déterminé.  $\phi_0$  étant le diamètre initial de la pastille (avant frittage). Pour notre expérimentation, deux séries de pastilles ont été préparées afin d'effectuer d'une part l'étude cinétique de la dégradation et la caractérisation de la porosité, d'autre part la caractérisation diélectrique. Les valeurs obtenues sont comparées avec celles issues de la préparation par voie solide [15] (tableau 3).

**Tableau 3** : Coefficient de retrait des céramiques poreuses BaTiO<sub>3</sub> élaborées par voie liquide et solide

Adjuvant (%m)	0	5	7,5	10	15	20	25	30	35	40
$\Delta\phi/\phi_0$ (liquide) (%)	16,5	5,30	5,154	6	6,77	12	7,92	12,30	10,1	10
	16,4	6,1	5,301	5,38	6,92	6,154	5,23	7,077	7,46	
$\Delta\phi/\phi_0$ (solide) (%)	16,46	8,77	-	8,07	-	7,07	-	6,46	-	-

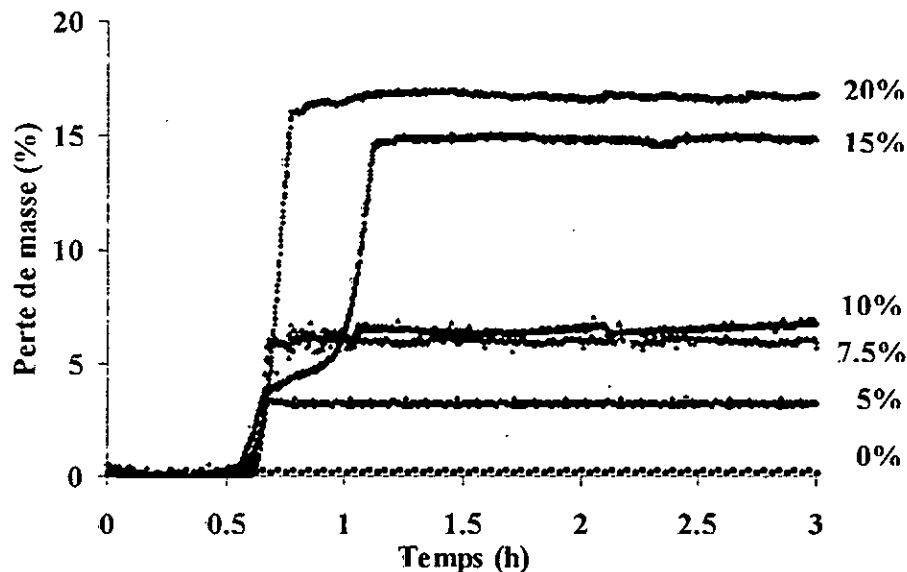


Pour les deux séries préparées, nous remarquons que les coefficients de retrait des céramiques sont différents et parfois incohérents. Pour la première série, les valeurs obtenues pour 20, 30, 35 et 40% sont particulièrement élevées et vont à l'encontre de l'évolution attendue. En effet en comparant avec les céramiques préparées par voie solide, le coefficient de retrait de ces dernières décroît de façon régulière quand le taux d'adjuvant augmente. L'inhomogénéité remarquée entre les deux séries préparées par voie liquide aura probablement une répercussion dans la suite des interprétations qu'on pourrait donner à certains phénomènes en sachant que la première série a été destinée à la caractérisation diélectrique et la seconde à la caractérisation de la porosité. D'autre part, il est important de signaler que les céramiques à taux d'adjuvant élevé présentent des déformations et fragilités importantes ayant entravé la réalisation de certaines mesures (densité, mesures diélectriques).

### III. Etude de la cinétique de dégradation de l'adjuvant au sein du $\text{BaTiO}_3$

#### III. 1 Cinétiques de dégradation obtenues par les deux modes de préparation (solide et liquide)

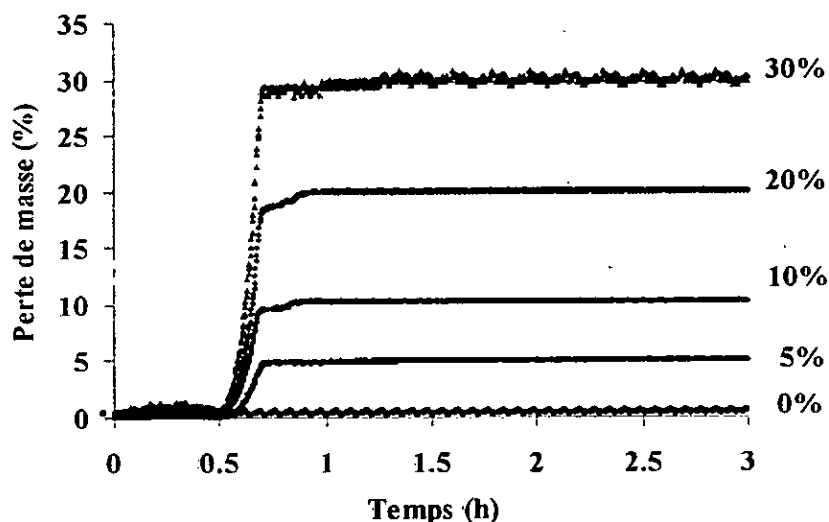
Pour comprendre le mode d'élimination de l'adjuvant lorsqu'on soumet les pastilles à un traitement thermique atmosphérique, un suivi thermogravimétrique a été effectué sur quelques échantillons (0%, 5%, 7,5%, 10%, 15%, 20%). La masse utilisée durant ces expériences est de 50mg. Les résultats obtenus sont donnés sur la figure 20.



**Figure 20 :** Cinétique de dégradation de l'adjuvant lors du traitement thermique des pastilles préparées par voie liquide

A partir de ces thermogrammes et chose inattendue, on remarque que les taux d'anthracène éliminé ne correspondent pas aux taux réellement incorporés lors de la

préparation des échantillons. Dans le cas de la préparation par voie solide [15], cette dégradation conduit à des pertes de masse en conformité avec les taux ajoutés (figure 21).



**Figure 21 :** Cinétique de dégradation de l'adjuvant lors du traitement thermique des pastilles préparées par voie solide [15]

Pour écarter l'hypothèse d'une anomalie analytique de la thermobalance, nous avons procédé au traitement thermique dans un four à moufle chauffé jusqu'à 700°C d'un échantillon de BaTiO<sub>3</sub>/10%. La pesée, avant et après ce traitement, nous a montré que le taux d'adjuvant est effectivement en dessous de la valeur ajoutée par voie liquide. Ceci semble montrer que, malgré les précautions prises, une partie de l'adjuvant aurait été éliminée lors de l'évaporation du solvant.

Par ailleurs, ces thermogrammes nous montrent que la dégradation se produit selon une cinétique identique, c'est à dire une décroissance rapide à une température donnée puis obtention d'un palier correspondant à l'élimination totale de l'antracène. En revanche, l'échantillon BaTiO<sub>3</sub>-15% d'adjuvant présentent anormalement deux paliers différents.

A partir de ces thermogrammes, nous avons défini les principaux paramètres en relation avec la cinétique de dégradation de l'adjuvant. Ces différents paramètres sont donnés dans le tableau 4.

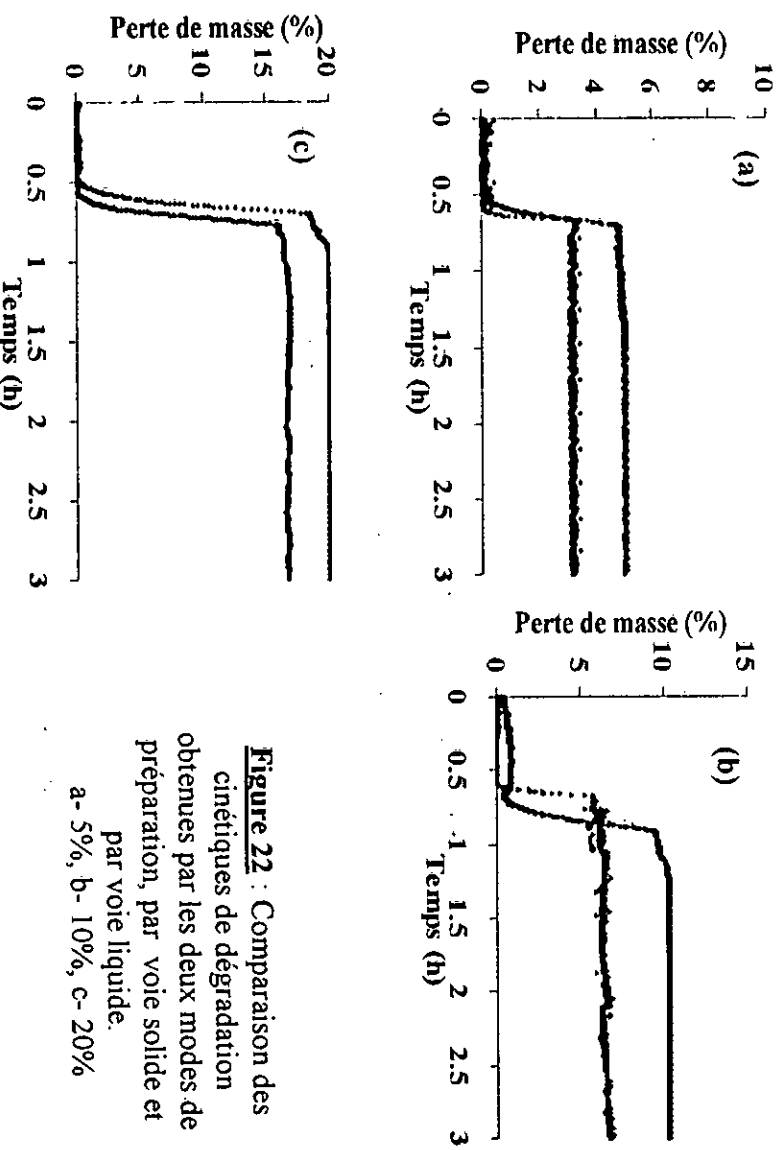
**Tableau 4 :** Les différents paramètres de dégradation de l'adjuvant lors du traitement thermique des pastilles

Echantillon BaTiO <sub>3</sub> /adj	0%	5%	7,5%	10%	15%	20%
Vitesse de dégradation (molc/ g.mn)	0	$7,6 \cdot 10^{-5}$	$11,84 \cdot 10^{-5}$	$15,86 \cdot 10^{-5}$	$4,36 \cdot 10^{-5}$ $7,94 \cdot 10^{-5}$	$54 \cdot 10^{-5}$

Nous remarquons de toute évidence, en excluant l'échantillon BaTiO<sub>3</sub>-15%, que la vitesse de dégradation (exprimée en nombre de mole d'anthracène par gramme d'échantillon et par minute) augmente avec le taux d'ajout. Ce résultat montre que l'élimination de l'adjuvant est d'autant plus facile que lorsque son taux est élevé. En effet, on peut supposer que le fait que la teneur en matière organique soit importante la dégradation au début superficielle créera un nombre de cheminées plus élevé permettant une oxydation plus rapide de l'anthracène situé au cœur de la pastille.

### III. 2 Comparaison des cinétiques de dégradation obtenues par les deux modes de préparation (solide et liquide)

Les résultats obtenus au cours de cette étude expérimentale ont été comparés avec ceux obtenus par M. Boualili [15] qui a utilisé l'ajout de l'anthracène par voie solide. Cette comparaison nous permettra d'évaluer l'influence des deux modes de préparation. La figure 22-a, b et c nous donne une illustration des cinétiques de dégradation de 3 échantillons préparés selon les deux modes (solide et liquide). Il s'agit des mélanges ayant 5, 10 et 20% d'adjuvant. Nous remarquons que, contrairement à la préparation par voie liquide, la préparation par voie solide conduit à une élimination d'une quantité d'adjuvant identique à celle préalablement incorporée.



**Figure 22 :** Comparaison des cinétiques de dégradation obtenues par les deux modes de préparation, par voie solide et par voie liquide.  
a- 5%, b- 10%, c- 20%

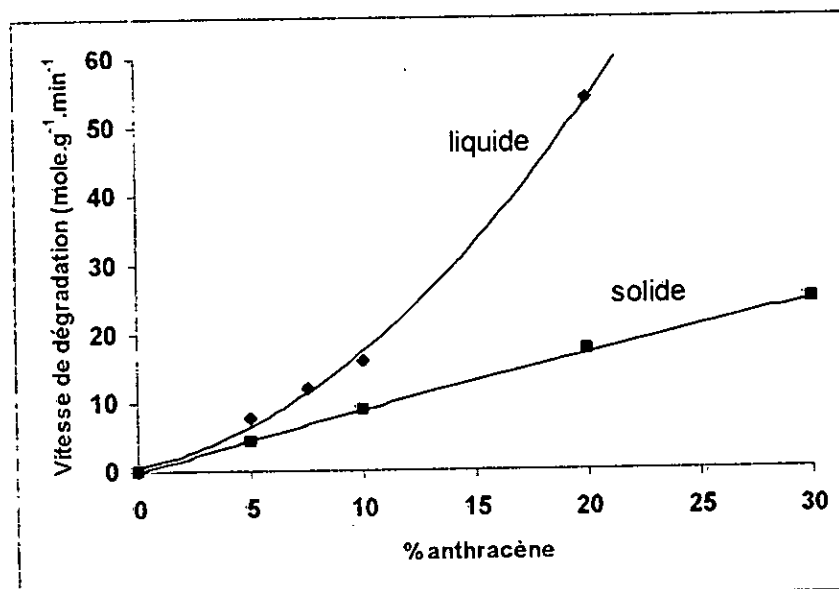
La comparaison des paramètres cinétiques issus du traitement thermique des échantillons préparés selon les deux modes est donnée dans le tableau 5

**Tableau 5** : Paramètres cinétiques de la dégradation de l'adjuvant lors du traitement thermique des pastilles BaTiO<sub>3</sub>/anthracène préparées par voie solide [15] et liquide

Echantillon BaTiO <sub>3</sub> /adj	Vitesse de dégradation (mole/g.mn)		Température de fin de dégradation (°C)		Temps nécessaire à la dégradation totale (h)	
	Solide	Liquide	Solide	Liquide	Solide	Liquide
0%	-	0	-	-	-	-
5%	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$7,6 \cdot 10^{-5}$	281	181	0,71	0,67
7,5%	-	$11,84 \cdot 10^{-5}$	-	190	-	0,07
10%	$8,7 \cdot 10^{-5}$	$15,86 \cdot 10^{-5}$	292	205	0,74	0,75
15%	-	$4,36 \cdot 10^{-5}$ $7,94 \cdot 10^{-5}$	-	326	-	0,116
20%	$17,24 \cdot 10^{-5}$	$54 \cdot 10^{-5}$	357	222	0,92	0,81
30%	$24,4 \cdot 10^{-5}$	-	282	-	0,71	-

Nous constatons que la température (ou le temps) de fin de dégradation est largement plus faible et ce quelle que soit la teneur en anthracène. La température de fin de dégradation inférieure à celle obtenue sur l'anthracène pur nous conduit à dire qu'il est probable qu'une réaction entre le dichlorométhane et l'anthracène ait lieu.

De même les vitesses de dégradation obtenues dans le cas de la voie liquide sont beaucoup plus élevées. La figure 23 nous permet de mieux distinguer cette différence.



**Figure 23** : Comparaison des vitesses de dégradation de l'anthracène mélangé au BaTiO<sub>3</sub> par voie solide et liquide

## IV Conclusion

Il apparaît principalement de ces expériences que l'inconvénient majeur de l'ajout de l'antracène par voie liquide est son élimination lors de l'évaporation du solvant. De même si la vitesse d'élimination est très importante (relativement à la voie solide) ceci peut présenter le risque d'obtenir une céramique de faible volume poreux ou présentant une porosité fermée.

Il est important également de signaler que l'hétérogénéité du retrait de nos céramiques après frittage peut entraîner des difficultés d'interprétation quant à l'évolution des propriétés en fonction de la porosité.

# Chapitre V

---

## Caractérisation de la Porosité des Céramiques Elaborées

## Introduction

Le but de cette partie de notre étude est de quantifier la porosité créée après élimination de l'adjuvant incorporé et frittage. Les échantillons de  $\text{BaTiO}_3$  poreux obtenus devraient en principe posséder une porosité variant de façon graduelle en fonction du taux d'ajout. Les travaux précédents [15] basés sur un ajout par voie solide ont montré qu'effectivement l'augmentation de la porosité est d'autant plus importante que le taux d'adjuvant est élevé.

La caractérisation des céramiques obtenues se fera par trois méthodes différentes :

- la première (figeage de  $\text{CO}_2$ ) mise au point au niveau de notre laboratoire mais nécessitant un certain affinement des paramètres d'application. Nous examinerons l'influence de la masse de l'échantillon et de la pression sur les gains de masse lors du figeage,
- la deuxième est basée sur la technique bien connue qui consiste à saturer l'échantillon par un solvant puis suivre la variation de sa masse en programmant une montée en température jusqu'à désorption totale (thermodésorption programmée),
- la troisième est une méthode basée sur la loi de Boyle-Mariotte [85] qui consiste à injecter à température constante un gaz inerte (Hélium) dans le matériau poreux placé dans une enceinte de volume connu en mesurant la pression dans cette dernière avec et sans l'échantillon. Ces mesures ont été effectuées au Centre de Recherche et Développement (CRD) de la Sonatrach à Boumerdès en utilisant un porosimètre à hélium de type Corelab.

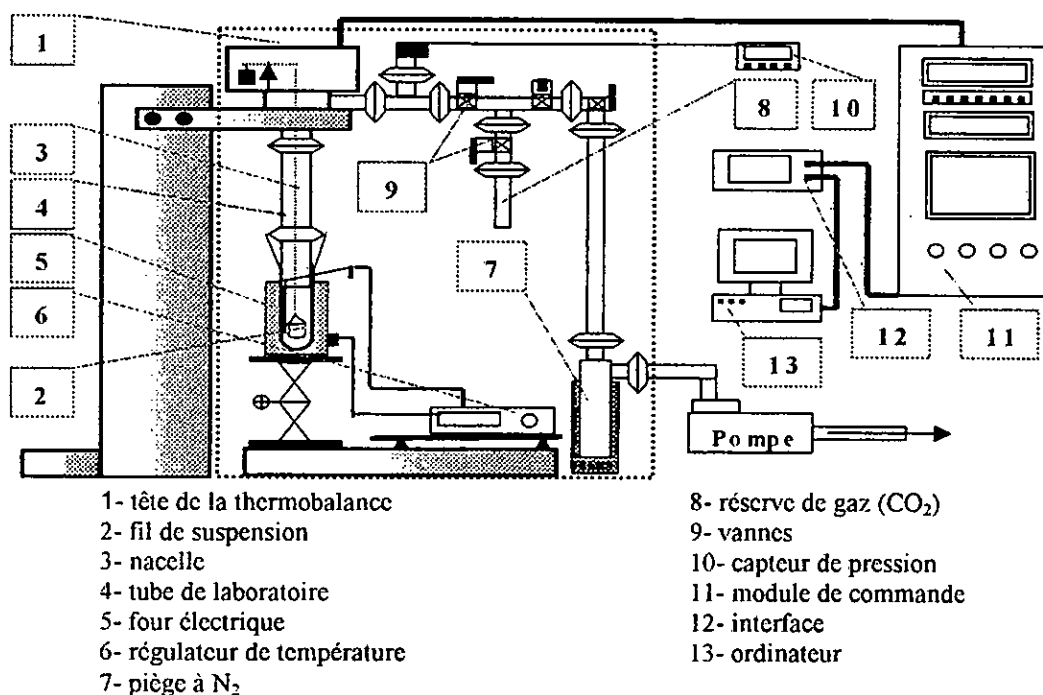
La comparaison des résultats obtenus à partir de ces trois méthodes sera faite de façon à choisir la méthode la plus adéquate pour la caractérisation des céramiques poreuses.

## I. Mesure de la porosité par la méthode de figeage de CO<sub>2</sub>

### I. 1 Description de la méthode

Cette méthode thermogravimétrique mise au point dans notre laboratoire [15] constitue une approche alternative pour la mesure de la porosité lorsque celle-ci n'est pas réalisable par adsorption ou condensation de gaz. Cette impossibilité est souvent liée aux cas où les matériaux étudiés sont macroporeux.

L'échantillon d'une masse égale à 50mg contenu dans une nacelle est suspendue par un fil en platine à l'extrémité d'un fléau et plongé dans un tube de laboratoire étanche (diamètre = 3cm). A l'autre extrémité du fléau, un poids de compensation est utilisé. Le volume total de la chambre contenant l'échantillon est estimé à 3 litres. La mesure consiste préalablement à dégazer sous vide dynamique ( $10^{-3}$ mbar) à une température de 200°C avec une montée de 5°C/mn puis à introduire une pression de CO<sub>2</sub> à cette température. Le four est immédiatement remplacé par un Dewar d'azote. Le CO<sub>2</sub> contenu en excès dans le tube sera piégé sur les parois de ce dernier, alors que le CO<sub>2</sub> contenu dans les pores est piégé sous forme solide (masse volumique = 1,53g.cm<sup>-3</sup>). Ce figeage de CO<sub>2</sub> donne lieu à une augmentation de masse qui sera enregistrée in situ par thermobalance. La prise de masse nous permettra de déduire le volume poreux de l'échantillon. Le schéma du montage est donné sur la figure 24.



**Figure 24** : Montage thermogravimétrique utilisé pour la mesure de la porosité par figeage de CO<sub>2</sub>

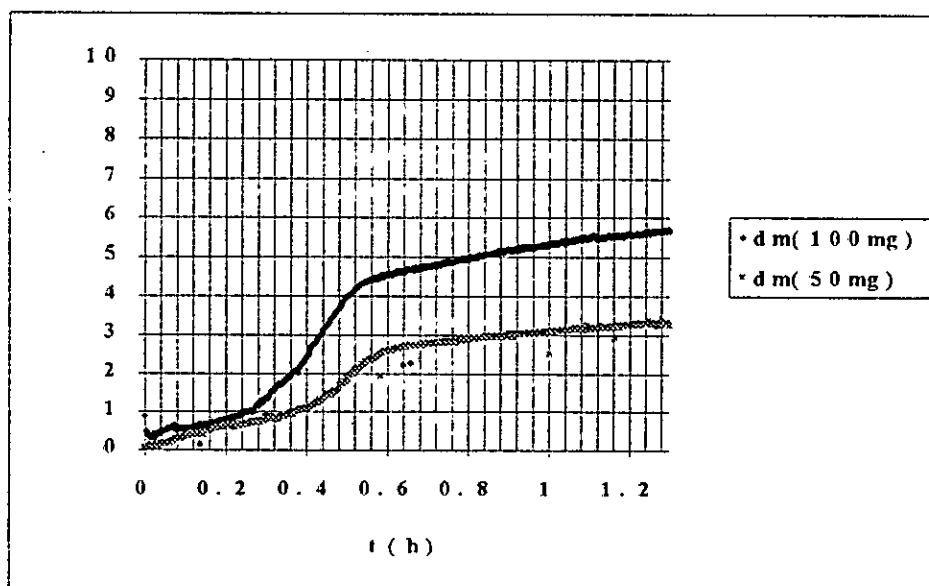


Dans le but d'une meilleure maîtrise de cette méthode thermogravimétrique, nous avons essayé d'évaluer l'influence principalement de la masse initiale de l'échantillon et de la pression de  $\text{CO}_2$  injecté. L'étude de ces deux paramètres nous permettrait d'optimiser les conditions opératoires de cette méthode et de vérifier sa validité.

## I. 2. Recherche des meilleures conditions d'application de la méthode de figeage de $\text{CO}_2$

### I. 2. 1 Influence de la masse

Dans le but d'évaluer l'influence de la masse initiale de l'échantillon sur la prise de masse due au figeage de  $\text{CO}_2$  dans les pores de la céramique, nous avons fait varier la masse de l'échantillon à caractériser en sachant que la masse maximale préconisée par le constructeur de la thermobalance est de 200mg. Deux expériences ont été réalisées sur l'échantillon  $\text{BaTiO}_3$ -5% en prenant deux masses différentes : 50 et 100mg et en injectant une pression constante de 200mbar de  $\text{CO}_2$ . Pour une masse initiale allant du simple au double, les prises de masse en  $\text{CO}_2$  figé obtenues au palier tendent également à doubler (1,75 fois plus grande à  $t = 1,3\text{h}$ ) (figure 25).



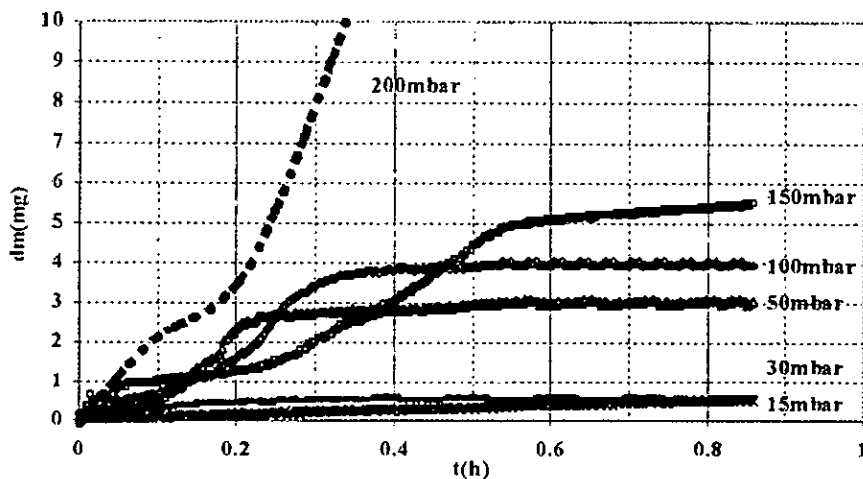
**Figure 25** : Influence de la masse initiale sur la prise de masse en  $\text{CO}_2$  figé dans un échantillon  $\text{BaTiO}_3$ -5%, ( $P = 200\text{mbar}$ )

En considérant que la méthode utilisée répond favorablement à la mesure, nous retenons dans la suite de notre travail la masse de 50mg comme masse initiale pour la caractérisation de la porosité formée.

### I. 2. 2. Influence de la pression

Partant de l'hypothèse que la pression du gaz est un facteur influençant l'isotherme d'adsorption, nous avons évalué la pression optimale à laquelle les pores de la céramique présentent un remplissage total. Ainsi, contrairement aux travaux de M. Boualili [15] où une pression constante de 200mbar a été utilisée, nous avons procédé à une variation de la pression de CO<sub>2</sub> gazeux en partant d'une faible pression jusqu'à une pression limite de façon à mettre en évidence la pression maximale correspondant au remplissage total des pores créés au sein de la céramique.

L'expérimentation se déroule comme cela a été décrit précédemment, c'est à dire un dégazage d'un échantillon de 50mg à 200°C et une introduction de CO<sub>2</sub> suivie d'un refroidissement brusque. Les pressions utilisées sont 15, 30, 50, 100, 150 et 200mbar. Ces expériences sont effectuées sur l'échantillon de BaTiO<sub>3</sub>-20%. La densité apparente calculée à partir de l'épaisseur, du diamètre ainsi que de la masse de la pastille est de 2,57. Les courbes thermogravimétriques obtenues sont présentées sur la figure 26. Les gains de masse enregistrés aux paliers sont récapitulés dans le tableau 6.



**Figure 26** : Variation de la prise de masse en CO<sub>2</sub> figé en fonction de la pression, échantillon de BaTiO<sub>3</sub>-20%, m<sub>0</sub> = 50mg

**Tableau 6** : Récapitulation des gains de masse obtenus aux paliers en fonction de la pression de CO<sub>2</sub> introduite dans la thermobalance, échantillon BaTiO<sub>3</sub>-20%

P CO <sub>2</sub> (mbar)	15	30	50	100	150	200
Gain de masse (mg)	0,49	0,59	2,97	4,04	5,51	∞
Volume poreux (cm <sup>3</sup> /g)	0,0064	0,0077	0,0382	0,0528	0,072	-
Porosité (%)	1,64	1,98	9,82	13,57	18,5	-

### I. 3 Résultats et discussion

A partir de ces résultats, nous pouvons constater que la prise de masse augmente en fonction de la pression de CO<sub>2</sub> introduite. Les courbes obtenues aux faibles pressions (10 et 15mbar) ont conduit à des paliers dont la valeur ne dépasse pas 1,2%. A partir de 50mbar, la prise de masse augmente significativement et atteint environ 11,02%. A P<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 200mbar, une augmentation indéfinie a été obtenue. Cette dérive correspondrait à une formation importante de neige carbonique à la surface de la céramique. La pression de 200mbar semble donc être la valeur limite pour éviter ce problème. Néanmoins, en utilisant cette même pression (200mbar) sur les autres échantillons dont le taux d'adjuvant est inférieur à 20% (5, 7,5, 10, 15), cet inconvénient n'a pas été rencontré. On peut expliquer ce phénomène par le fait qu'à faible taux d'adjuvant la porosité est beaucoup plus fine (surface spécifique importante), le débordement se produit de façon faible (négligeable). L'augmentation du volume poreux avec diminution de la surface spécifique à un taux d'adjuvant élevé a été constaté lors de la préparation de ces mêmes céramiques par voie solide [86]. Nous avons considéré hypothétiquement que la pression de 150mbar pourrait être utilisée pour pouvoir comparer la porosité de nos céramiques.

les résultats obtenus sur les différentes céramiques poreuses sont donnés dans le tableau 7.

**Tableau 7** : Evolution de la densité, volume poreux et porosité des céramiques BaTiO<sub>3</sub> en fonction du taux réel d'adjuvant

Céramiques poreuses	Densité	Gain de masse (mg)	Volume poreux (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Porosité (%)
BaTiO <sub>3</sub> -0%	3,39	0	0	0
BaTiO <sub>3</sub> -5%	3,025	3,30	0,043	13
BaTiO <sub>3</sub> -7,5%	3,171	1,688	0,022	7
BaTiO <sub>3</sub> -10%	3,037	2,968	0,039	11,84
BaTiO <sub>3</sub> -15%	2,5	4,6	0,07	17,5
BaTiO <sub>3</sub> -20%	2,57	5,514	0,072	18,5
BaTiO <sub>3</sub> -25%	2,13	-	-	-
BaTiO <sub>3</sub> -30%	-	1,15	0,015	-

A l'exception de la porosité du BaTiO<sub>3</sub>-5% paraissant anormalement élevée, nous remarquons que toutes les autres sont d'autant plus importantes que le taux en adjuvant est grand. A partir de 25%, les céramiques obtenues ont une apparence irrégulière et présentent une grande fragilité, avec apparition de cratères à la surface. La chute de la porosité à 30% est probablement due à l'absence rétention du CO<sub>2</sub> dans les pores à cause de leurs tailles excessivement grandes.

Tenant compte des teneurs réelles de l'antracène mises en évidence lors de l'étude des cinétiques de dégradation et des porosités théoriques induites par son élimination (tableau 8), nous avons effectué une comparaison des courbes représentant l'évolution des porosités théoriques et expérimentales de quelques échantillons en présentant sur le même graphe l'évolution de la densité apparente (figure 27). La détermination des volumes poreux théoriques est basée sur le calcul du volume de l'antracène correspondant à sa teneur pondérale dans la céramique. La densité de l'antracène est de 1,25.

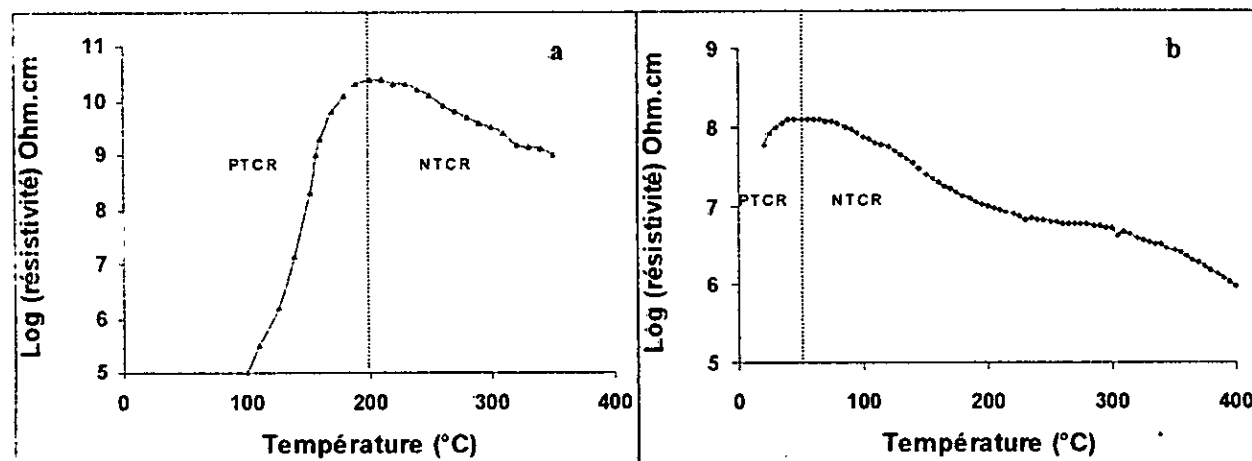
**Tableau 8** : Evolution de la densité, volume poreux et porosité théoriques des céramiques BaTiO<sub>3</sub> en fonction du taux réel d'adjuvant

Céramiques poreuses	% d'adjuvant réel	Densité	Volume poreux théorique calculé sur la base du taux d'adjuvant réel (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Porosité théorique (%)	Porosité théorique/ Porosité expérimentale
BaTiO <sub>3</sub> -0%	0	3,39	0	0	-
BaTiO <sub>3</sub> -5%	3,3	3,025	0,0264	8	0,61
BaTiO <sub>3</sub> -7,5%	6,10	3,17	0,0488	14,8	2,11
BaTiO <sub>3</sub> -10%	6,67	3,037	0,0533	16,18	1,36
BaTiO <sub>3</sub> -15%	14,6	2,5	0,1168	29,2	1,57
BaTiO <sub>3</sub> -20%	16,7	2,57	0,1336	34,8	1,88

**Tableau 11** : Température d'apparition des pics de résistivité sur les différentes céramiques poreuses.

Céramiques poreuses	Taux réel d'adjuvant	Porosité (%)	1 <sup>er</sup> pic Température (°C)	2 <sup>ème</sup> pic ou épaulement Température (°C)
BaTiO <sub>3</sub> -5%	3,3	13	50	130
BaTiO <sub>3</sub> -7,5%	6,1	7	50	120
BaTiO <sub>3</sub> -10%	6,67	11,84	50	120
BaTiO <sub>3</sub> -15%	14,6	17,5	85	170
BaTiO <sub>3</sub> -20%	16,7	18,5	75	155
BaTiO <sub>3</sub> -25%	22	-	25	115

Il est à remarquer que tous les échantillons de céramiques poreuses présentent dans leur globalité deux zones principales dites zone de coefficient de température positif de résistivité (PTCR) et zone de coefficient de température négatif de résistivité (NTCR) [74]. A titre indicatif, une comparaison de notre céramique BaTiO<sub>3</sub>-10% avec un échantillon de BaTiO<sub>3</sub> de porosité égale à 20% étudié par M. Kuwabara [74] (figure 36-a et b), nous montre la similitude de l'évolution de la résistivité électrique ici exprimée en logarithme décimal.



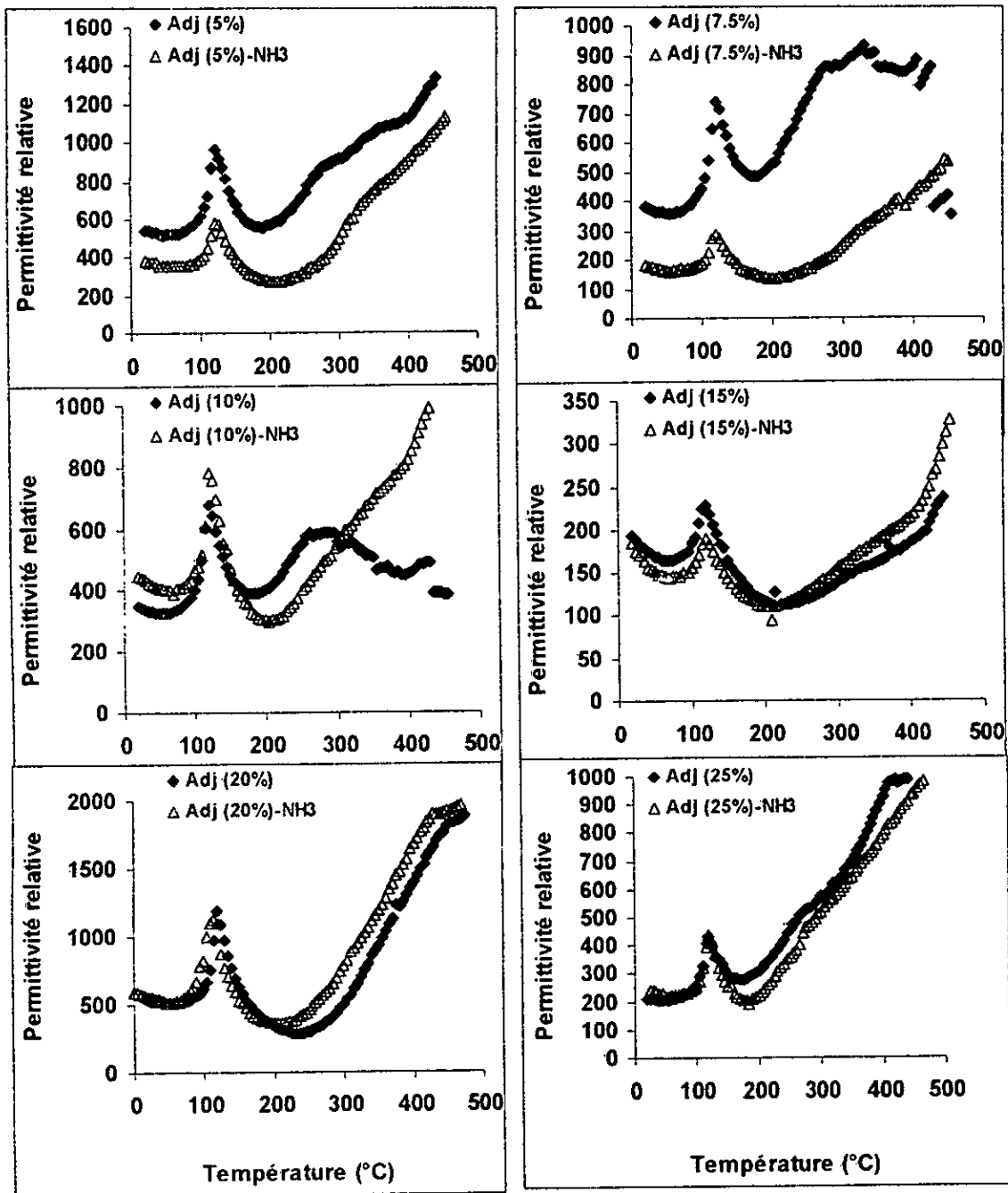
**Figure 36** : Mise en évidence des zones à coefficient de température positif et négatif de résistivité, A : BaTiO<sub>3</sub> de 20% de porosité [74], b : BaTiO<sub>3</sub>-10%

L'importance de l'amplitude de la résistivité (figure 36-a) peut être liée à la très faible granulométrie utilisée. Outre les amplitudes, on peut remarquer que la zone PTCR est très réduite sur notre échantillon (figure 36-b). En revanche la zone NTCR commence à partir de 50°C et s'étale sur deux décades alors que l'autre commence à 200°C.

## II. 3. Comparaison des caractéristiques diélectriques des céramiques traitées et non traitées au $\text{NH}_3$

### II. 3. 1 Comparaison des permittivités relatives

Pour une meilleure appréciation des résultats obtenus suite au traitement à l'ammoniac, les variations thermiques des permittivité relatives seront superposés pour chaque échantillon étudié (figure 37).



**Figure 37 :** Comparaison des variations thermiques de la permittivité relative pour chaque céramique poreuse avant et après traitement au  $\text{NH}_3$

D'après ces résultats, nous constatons que l'effet du traitement au  $\text{NH}_3$  est beaucoup plus prononcé sur les échantillons de faible porosité (échantillons  $\text{BaTiO}_3$ -5% et 7,5%). En effet, après traitement au  $\text{NH}_3$ , un décalage appréciable vers les faibles valeurs de permittivité s'est produit. De même l'amplitude du pic de permittivité décroît significativement.

Ces résultats semblent corroborer ceux obtenus lors de la mesure des énergies d'activation de la transition à  $T_c$  [15] pour lesquels ces dernières croissent cependant de façon singulière à faible porosité lorsque les échantillons sont traités au  $\text{NH}_3$ . La croissance de l'énergie d'activation est évidemment synonyme de la difficulté de la transition à avoir lieu.

Le mode de préparation de nos céramiques poreuses est probablement la cause de cette inversion de tendance à faible porosité. En effet, la taille et la distribution des pores peuvent être différentes selon les deux modes de préparation appliqués (voie solide et liquide).

### II. 3. 2 Comparaison des résistivités électriques

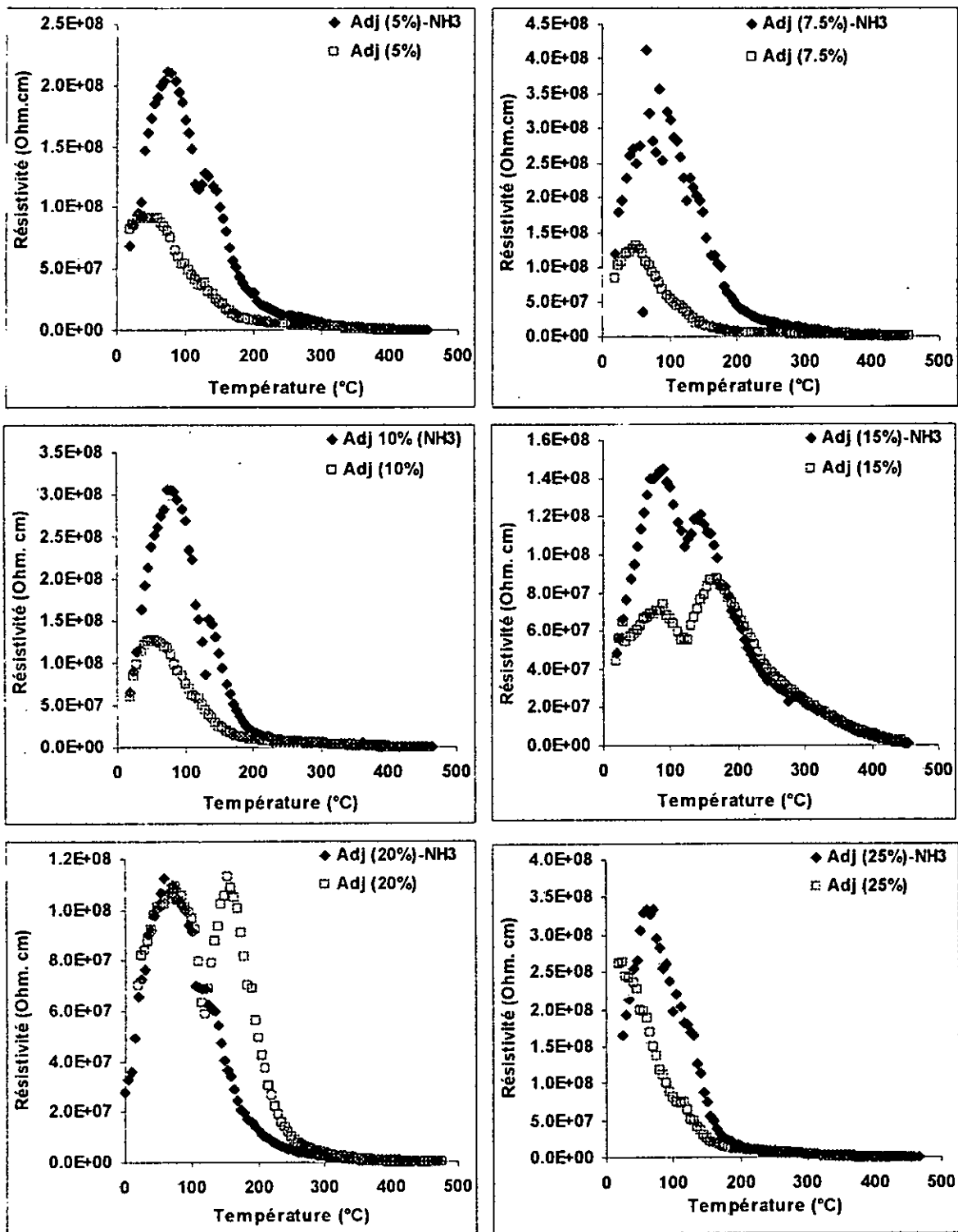
La comparaison des résistivités électriques des différents échantillons traités ou non traités au  $\text{NH}_3$  est présentée sur la figure 38 en donnant les variations thermiques de la résistivité en  $\Omega \cdot \text{cm}$  et ce dans le but de mieux distinguer les différents pics de résistivités.

Nous observons que suite au traitement au  $\text{NH}_3$ , la variation thermique de la résistivité subit un décalage très important vers les valeurs élevées et ce jusqu'à 15% d'adjuvant. L'amplitude de la résistivité dans la zone PTCR subit une augmentation remarquable.

Par ailleurs, l'épaulement apparaissant faible sur les échantillons non traités devient beaucoup plus visible après traitement. L'échantillon  $\text{BaTiO}_3$ -20% fait exception en ayant le second pic réduit à un simple épaulement.

### II. 3. 3 Vérification du caractère irréversible de la nitruration au $\text{NH}_3$

Afin de s'assurer que l'évolution des propriétés diélectriques n'est pas due uniquement à une physisorption de  $\text{NH}_3$  dans les pores de la céramique, nous avons effectué trois balayages successifs sur chaque pastille. Un exemple de résultat (variation thermique de  $\epsilon_r$  et de  $\sigma$ ) obtenu sur l'échantillon  $\text{BaTiO}_3$ -7,5% (figure 39-a et b) montre qu'après le premier balayage une certaine quantité d'adsorbat a dû être éliminée suite au traitement thermique. Les balayages suivants (2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup>) montrent clairement le caractère stable de la nitruration ayant eu lieu.



**Figure 38** : Comparaison des variations thermiques de la résistivité électrique des céramiques poreuses avant et après traitement au  $NH_3$



### III Conclusion

Le traitement à l'ammoniac a bel et bien conduit à un phénomène de nitruration pouvant être considéré comme stable et irréversible sur la plage de température étudiée. En effet, au delà de  $500^\circ\text{C}$  les molécules de  $\text{NH}_3$  physisorbées ne peuvent demeurer sur la surface de la céramique poreuse et ne peuvent rester coincées dans les pores de la céramique du fait de la faible taille de la molécule ( $2,6\text{\AA}$ ). Les deux balayages consécutifs réalisés montrent une bonne reproductibilité de la variation.

Une identification chimique du matériau et du type de substitution et/ou dopage ayant eu lieu à la surface de la céramique  $\text{BaTiO}_3$  poreuse en fonction éventuellement de la surface spécifique nous permettra d'élucider le phénomène de nitruration. En outre, la mesure des pertes diélectriques  $\text{tg}\delta$  représentant le rapport entre la permittivité relative imaginaire ( $\epsilon_r''$ ) et réelle ( $\epsilon_r'$ ) serait utile pour pouvoir interpréter l'évolution de la résistivité électrique selon la variation de la permittivité relative mesurée sachant que la conductivité électrique est dépendante de la permittivité imaginaire ( $\sigma = \omega \epsilon_0 \epsilon_r''$ ).

Par ailleurs, l'apparition sur les céramiques non traitées au  $\text{NH}_3$  d'une zone NTCR située aux basses températures (relativement aux travaux de M. Kuwabara [74]) constituerait un résultat exploitable pour des applications de détection particulièrement de gaz réducteurs ( $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ , hydrocarbures plus lourds,...etc). De même, la zone PTCR présente une augmentation de magnitude pouvant présenter également un intérêt pratique dans la mesure où elle est située à une température proche de l'ambiante.

---

# conclusion Générale

## Conclusion générale

Dans le cadre de cette étude nous avons fait une tentative d'élaboration de céramiques poreuses à base  $\text{BaTiO}_3$  en adoptant la méthode d'ajout de matière organique par voie liquide. L'antracène choisi comme agent porogène est dissout dans le dichlorométhane avant d'effectuer le mélange minéral/organique.

A partir de l'étude de la cinétique de dégradation menée par thermogravimétrie et de la comparaison avec les résultats obtenus à partir de la voie solide, nous avons constaté que les taux d'adjuvant réellement éliminé ne correspondent pas à ceux qui ont été incorporés, ce qui constitue un inconvénient pour la bonne maîtrise de la porosité voulue.

En outre l'élimination rapide de l'antracène incorporé par voie liquide pourrait conduire à la formation de porosité fermée. Une étude plus approfondie de la porosité en utilisant un porosimètre adéquat et une caractérisation microstructurale par microscopie électronique à balayage est nécessaire pour la vérification de ces hypothèses. Ainsi, la connaissance de la taille et de la distribution des pores pourrait expliquer l'évolution de la porosité mesurée par thermodesorption programmée de l'eau pré-adsorbée.

Les céramiques préparées ont été caractérisées par diverses méthodes. Malgré les insuffisances liées à l'utilisation optimale de la pression, la méthode de figeage de  $\text{CO}_2$  a donné des résultats de porosité dont l'évolution corrobore celle de la densité apparente.

La caractérisation diélectrique a mis en évidence des comportements diélectriques variant en fonction de la porosité. Bien que l'évolution des caractéristiques n'obéit pas de façon claire à celle de la teneur en adjuvant ou encore à la porosité, les résultats obtenus présentent un intérêt non négligeable sur le plan exploration de nouveaux matériaux. L'obtention d'une zone NTCR débutant à faible température est probablement liée à l'importance de la granulométrie dont la fraction massique dominante (>50%) est située autour de  $350\mu\text{m}$  de diamètre. L'exploration de cette zone dans la détection des gaz réducteurs est recommandée.

L'étude de la nitruration à l'ammoniac a montré que ce phénomène est stable et irréversible sur la plage de température étudiée.

L'influence de la nitruration sur les propriétés diélectriques a été examinée sur l'évolution de permittivité relative et sur la résistivité électrique. Ce dernier paramètre étant bien entendu le paramètre de base pour les applications des senseurs semi-conducteurs massiques ou à frontière conductrice. Le traitement au  $\text{NH}_3$  a montré une évolution remarquable des propriétés des échantillons de faible porosité. La modification des propriétés

diélectriques de ce type de matériaux mis en évidence dans les travaux précédents [15] par analyse calorimétrique différentielle est confirmée.

Les céramiques ayant subi une nitruration présentent une zone PTCR située à une température proche de l'ambiante avec une magnitude non négligeable. Une étude de la sensibilité aux gaz peut être envisagée.

Enfin, il est clair que cette étude nécessite des analyses chimiques pour identifier les espèces de nitrures formées à la surface des céramiques poreuses à base de  $\text{BaTiO}_3$  et comprendre le mécanisme de substitution et/ou dopage ayant eu lieu.

---

# Références Bibliographiques

**[1] Engineered Materials Handbook,**

Ceramics and Glasses, Ed. ASM International, 1991.

**[2] N. Yamazoe and N. Miura,**

Environmental Gas Sensing, Sensor and Actuators, B, 20 (1994), p. 95-102.

**[3] A. Azad, S. Akbar, and L. Younkman,**

Ceramic Sensors for Carbon Monoxide and Hydrogen, The Electrochemical Society Interface, Winter, 1994.

**[4] S. A. Akbar and P. K. Dutta**

Ceramic sensors fir Industrial Applications, Internal report of Center for Industrial Sensors and Measurements (CIMS), Ohio University, USA, 2000.

**[5] J. Xatson,**

The Tin Oxide Gas Sensors and Its Applications, Sensors and Actuators, 5 (1984), p. 29-42.

**[6] L. Hozer,**

Semicondonductor Ceramics, Grain Baundray Effects, Ed. Ellis Horwood, 1992.

**[7] H. Zheng and O. Toft Sorensen,**

Influence of CO<sub>2</sub> Dry and Wet Atmospheres of The Response of Mg-Doped SrTiO<sub>3</sub> Ceramic Oxygen Sensors, Journal of The European Ceramic Society, 19 (1999), p. 1987-1996.

**[8] X. Zhou, O. Toft. Sorensen and Y. Xu,**

Oxygen Sensing Behavior of Mg-Doped SrTiO<sub>3</sub> Thik Film Sensors, Proc. Of the 17<sup>th</sup> RiSo Int. Symp. on Materials Science : High temperature Electrochemistry, Ceramic and Metal, Ed. F. W. Poulsen, N. Bonanos, S. Linderth, Denmark, 1996.

**[9] J. W. Fleming,**

A Physical Understanding of Solid State Humidity Sensors, Proceedngs of The International Automotive Meeting Detroit Society of Automotive Engineers, 1981, p. 51-62.

**[10] P. Althainz, J. Goschnick,**

Multisensor Microsystem for Contaminants in Air, Sensors and Actuators B, 33 (1996), p. 72-76.

**[11] X. Zhou, O. T. Sorensen and Y. Xu,**

Defect Structure and Oxygen Sensing Properties of Mg-Doped SrTiO<sub>3</sub> Thick Film Sensors, Sensors and Actuators B, 41 (1997) p. 177-182

**[12] N. Bouaouadja,**

Matériaux Métalliques, Tome I, Ed. OPU, 1992.

**[13] M. Billy, J. C. Labbe,**

Rev. Int. Hautes Tempér. Réfract., 21 (1984), p. 19-25.

**[14] R. Assabaa, R. Marchand et Y. Laurent,**

Accès à de nouvelles phases oxyazotées de structure pérovskite, 3<sup>ème</sup> Colloque national sur l'élaboration et la caractérisation des matériaux (ELACAM), 2001, Biskra.

- [15] **M. Boualili**,  
Mémoire de Magister, E. M. P, 2000.
- [16] **K. Boumchedda**,  
Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1994.
- [17] **T. R. Shrout, W. A. Schulze and J. V. Biggers**,  
Simplified Fabrication of PZT/Polymer Composite, *MatRes. Bull*, The Pennsylvania State University, 14 (1979), p. 1553-1559.
- [18] **N. Ichinose**,  
Research Trends in Ceramic Sensors, *Advanced Ceramics*, Ed. Oxford University Press and Ohmsha LTD, 1988.
- [19] **J. Fouletier**,  
*Sensors and Actuators*, 3 (1983), p. 295 .
- [20] **F. J. Gutierrez Moureal and G. Vitter**,  
*J. Phys. E*, 16 (1983), p. 361.
- [21] **W. L. Worrel**,  
*Ceram. Bull.*, 53 (1974), p. 425
- [22] **E. C. Subbarao**,  
*Solid Electrolyte and Theirs Applications*, Ed. Plenum Press, New York, 1980.
- [23] **W. Weppner**,  
*Solid State Electrochemical Gas Sensors*, *Proc. of 2<sup>nd</sup> Int. Meet. Chemical Sensors*, Bordeaux, France, July 7-10, 1986, p. 59-68.
- [24] **N. Yamazoe and N. Miura**,  
*Approaches in the Design of Gas Sensors*, , *Gas Sensors, Principles, Operation and Developments*, Ed. G. Sberveglieri, Kluwer, Dordrecht, 1992, p. 1-42.
- [25] **N. Yamazoe and T. Seiyama**,  
*Sensing Mechanism of Oxide Semiconductor Gas Sensors*, *Tech.Digest, 3<sup>rd</sup> Int. Conf. Solid-State Sensors and Actuators*, Philadelphia, PA, USA, June 11-14, 1985, p. 376-379.
- [26] **J. Fexa**,  
*Electroanalytical Methods in Chemical and Environmental Analysis*, Ed. Plenum, 1987, p. 109.
- [27] **D. E. Williams and P. McGeehin**,  
*Solid State Gas Sensor and Monitors*, *Electrochemistry*, 9 (1984), p. 246-290.
- [28] **E. F. Gobbons**  
Technical paper, 750224, Society of Automotive Engineers, 1979, p. 1
- [29] **E. M. Logothetis and R. E. Hetrick**,  
*Solid State Commun.*, 31 (1979), p. 167.

- [30] **H. Windischmann, P. Mark,**  
J. Electrochem., Soc. 126 (1979), p. 627.
- [31] **Y. Shimizu, Y. Nakamura, M. Egashira,**  
Sensors and Actuators, B, 13 (1993), 128
- [32] **J. W. Fleming,**  
SAE 810 432, Society of Automotive Engineers, USA, 1981.
- [33] **T. Seiyama, N. Yamozoe and H. Arai,**  
Ceramic Humidity Sensors, Sensors and Actuators, 4 (1983), p. 85-96.
- [34] **B. M. Kulwicki**  
Instability in PTC Resistors, Pro. Of the 6<sup>th</sup> Inter. Symp. on Applied Ferroelectrics, Lehingh University, Bethlehem, 8-11 June, 1986, p. 656-664
- [35] **H. Obayashi, Y. Skurai, and T. Gejo,**  
J. Solid State Chem., 17 (1976), p. 299.
- [36] **S. J. Fonaash, H. Huston and S. Ashjok,**  
Sensors and Actuators, 2 (1982), p. 363.
- [37] **J. N. Zemel, J. J. Young, and H. Rahnamai,**  
Crit. Rev. Solid State Sci., 1 (1975), p. 1.
- [38] **M. C. Steel and B. A. MacIver,**  
Appl. Phys. Lett., 28 (1976), p. 687.
- [39] **N. Yamamoto, S. Tonamura, T. Matsuoka and H. Tsubomura,**  
Surf. Sci., 92 (1980), p. 400.
- [40] **I. Lundstrom,**  
Sensors and Actuators, 1 (1981), p. 403.
- [41] **I. Lundstrom, and D. Soderberg,**  
Sensors and Actuators, 2 (1981), p.105.
- [42] **W. Gopel, T. A. Jones, M. Kleitz,**  
Chemical and Biochemical Sensors, Part I, VCH, Weinheim, 1991.
- [43] **M. Gauthier and A. Chamberland,**  
Solide State Detectors for the Potentiometric Determination of gaseous Oxides, J. Electrochem. Soc., 124.(1977), p. 1579-1583.
- [44] **T. Ishihara, K. Kometani, M. Hashida and Y. Takita,**  
Application of Mixed Oxide Capacitor to the Selective Carbon Dioxide Sensor, J. Electrochem. Soc., 138 (1991), p. 173-176.
- [45] **T. Yoshioka, M. Mizuno and M. Iwamoto,**  
La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-loaded SnO<sub>2</sub> Element as a CO<sub>2</sub> Gas Sensor, Chem. Lett., (1991), p. 1249-1252.



- [46] **K. Satake, A. Kobayashi, T. Nakahara and T. Takeuchi,**  
NO<sub>x</sub> Sensor for Exhaust Monitoring Digest, 9<sup>th</sup> Chemical Sensor Symp, Tokyo, Japan, Oct 21-22, 1989, p. 97-100.
- [47] **T. Inoue, K. Satake, A. Kobayashi, H. Ohkoshi,**  
NO<sub>x</sub> Sensor for Exhaust Monitoring Digest 12<sup>th</sup> Chemical Sensor Symp. Tokyo, Japan, april 5-6, 1991, p 129-132
- [48] **Y. Sadaoka, N. Yamazoe and T. Seiyama,**  
A Gas Sensor Using Thin Films of Phthalocyanine, *Denki Kagaku*, 46 (1978), p. 597602.
- [49] **Y. Yan, Y. Shimizur, N. Miura and N. Yamazoe,**  
Solid- State Sensor for Sulfur Oxides Based on Stabilized Zirconia and Metal Sulphate, *Chem. Lett.*, 1992, p. 635-638.
- [50] **Y. Yan, Y. Shimizu, N. Miura and N. Yamazoe,**  
Characteristics and Sensing Mechanism of SO<sub>2</sub> Sensor Using Stabilized Zirconia and Metal Sulphate, *Sensor and Actuators B*, 12 (1993), p. 77-81.
- [51] **Y. Chiang, C. C. Wang, S.A. Akbar,**  
Calcium Zirconate for the Monitoring of Hydrocarbons, *Sensors and Actuators, B*, 46, 1998, p 208-212.
- [52] **H. Arai, T. Yamada, K. Eguchi and T. Seiyama,**  
Catalytic Combustion of Methane over Various Perovskite-Type Oxide, *Appl. Catal.*, 26 (1986), p.265.
- [53] **T. Seiyama,**  
Total Oxidation of Hydrocarbons on Perovskite Oxides, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 34 (1992), p. 281.
- [54] **T. Shimizu,**  
Partial Oxidation of Hydrocarbons and Oxygenated Compounds on Perovskite Oxides, *Materials Science in Catalysis, Science*, 195 (1977), p. 289.
- [55] **A. W. Adamson,**  
*Physical Chemistry of Surfaces*, Ed. Wiley, 1982.
- [56] **Y. Shimizu, et al,**  
*Fundamentals and Applications of Chemical Sensors*, ASC, 1986, p .83.
- [57] **H. Kondo, H. Takahashi, T. Takeuchi, and I. Igarashi,**  
Proceeding of the 3<sup>rd</sup> Symposium on Sensors, Japan, 1983, p. 185.
- [58] **T. Nitta, Z. Terada and S. Hayakawa,**  
Humidity Sensitive Electrical Conduction of MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> Porous Ceramics, *J. Amer. Cer. Soc.*, 63 (1980), p. 259-300.
- [59] **T. Nitta,**  
Ceramic Humidity Sensor, *Ind. Eng. Chem. Prod.*, 20 (1981), p. 669-679.

- [60] **Y. Sudo,**  
Humidity Sensitive Ceramic Element, *DenshiZairyo*, 19 (1980), p. 74-78.
- [61] **S. R. Morrison,**  
Semiconductor Gas Sensors, *Sensors and Actuators*, 2 (1982), p. 329-341.
- [62] **H. Torvela, C. Pijolat and R. Lalauze,**  
Dual Response of Tin Oxide Gas Sensors Characteristic of Gaseous Carbon Tetrachloride, *Sensors and Actuators B-Chemical*, 4 (1991), p. 445.
- [63] **H. Torvela, J. Huusko and V. Lantto,**  
Reduction of The Interference Caused by NO and SO<sub>2</sub> in The CO response of Pd-Catalyzed SnO<sub>2</sub> Combustion Gas Sensors, *Sensors and Actuators B-Chemical*, 1991, 4 (3-4), 479.
- [64] **K. Fukui and K. Komatsu,**  
H<sub>2</sub> Gas Sensor of Sintered SnO<sub>2</sub>, *Chemical Sensors, Anal. Chem. Symposia Series*, 1983, Vol. 17, Elsevier, Amsterdam, 52.
- [65] **N. Komori, S. Sakai and K. Komatsu,**  
Sintered SnO<sub>2</sub> Sensor for Methane, *Chemical Sensor, Anal Chem. Symposia Series*, 1983, Vol. 17, Elsevier, Amsterdam, 47.
- [66] **K. Nagashima and S. Suzuki,**  
Solid State Electrochemical Detector for Carbon Monoxide at sub-ppm Concentrations, *Anal. Chim. Acta*, 162 (1984), 153.
- [67] **H. Okamoto, H. Obayashi and T. Kudo,**  
Carbon Monoxide Gas Sensor Made of Stabilized Zirconia, *Solid State Ionic*, 1 (1980), p. 319.
- [68] **G. J. Advani and G. A. Jordan,**  
Thin Films of SnO<sub>2</sub> as a Solid State Gas Sensors, *J. Electron. Mat.*, 9 (1980), p. 29.
- [69] **Techniques de l'Ingénieur,**  
*Céramiques pour Composants Electroniques*, E1, E 1820, 1999.
- [70] **Technique de L'ingénieur,**  
*Ferroélectricité*, E1, E 1870, 1999.
- [71] **A. Mezroua,**  
Thèse de Magister, E. M. P, 2001.
- [72] **Z. Ladjeroud,**  
Thèse de Doctorat, U. S. T. H. B., 1998.
- [73] **M. Kuwabara and T. Ide,**  
CO Gas Sensitivity in Porous Semi-conducting Barium Titanate Ceramics, *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 66 (1987), p. 1401-1405.

[74] **D. M. Smyth,**

Electrical Conductivity of Ceramic Materials, Advanced Ceramics, Ed. Oxford University Press and Ohmsha LTD, 1988.

[75] **Porous Ceramics,**

Swedish Ceramic Institute, (SCI), June, 1998.

[76] **T. R. Shrout, W. A. Schulze and J. V. Biggers,**

Simplified Fabrication Of PZT/Polymer Composite, Mat. Res. Bull, The Pennsylvania State University , 14 (1979), p. 1553-1559.

[77] **H. Kaarmann, K. Lubitz, J. Mohaupt, and al,**

Offenlegungsschriften DE 34 30 161, DE 34 30 186.

[78] **E. R. Ivers-Tiffée,**

Production of Porous Piezoelectric Ceramic from Chemically Prepared Raw Materials, Ferroelectrics, 68 (1986), p. 1080-1099

[79] **W. Wersing, K. Lubitz, J. Mohaupt,**

Dielectric, Elastic and Piezoelectric of Porous PZT Ceramic, Ferroelectrics, 68 (1986), P. 77-97.

[80] **J. G. S. Peelen,**

Science of Ceramic n° 9 Sintered Tricalcium Phosphate as Bioceramic, 1960.

[81] **E. Ryshkewitch,**

J. Amer. Soc, 36 (1953), 65.

[82] **Technique de l'Ingenieur,**

Caractérisation de la Structure Poreuse des Matériaux, P2, P2080, 1999.

[83] **J. Van Brakel, S. Modry et M. Svata,**

Mercury Porosimétrie, State of Art, Powder Technologie, 29 (1981), p 1-12.

[84] **M. Brun, A. Lallemand, J. F. Quinson,**

Therm. Chem. Acta 21 (1980), p. 59.

[85] **J. E. Shelton,**

Operating Instructions for The Helium Gas Expansion-Boyle's Law Porosimetr, 1973.

[86] **Y. Boucheffa, M. Boualili, B. Melouani et F. Bendi,**

Influence de la Porosité sur les Caractéristiques Diélectriques de Céramiques à base de BaTiO<sub>3</sub>, Journées de mécanique 2000, EMP.

[87] **O. Bidault, P. Goux, M. Kchikech, M. Belkaoumi and M. Maglione,**

Relaxation de charges d'espace dans les pérovskites, Journées d'études sur les Matériaux Piezo-Pyro-Electriques et leurs Applications, Céramiques Massives et Couches Minces, Juin 1993 , Limoges, France.





BENZAMA Zahira, née le 17/10/1972 à Tissemsilt, Algérie. Elle a obtenu son Baccalauréat série Mathématiques Technique en 1989, Ingénieur d'Etat en Chimie Industrielle, option : Génie des Matériaux depuis 1997 à l'Université Mohamed Boudiaf d'Oran (USTO). Elle s'est inscrite en Post-graduation, spécialité Génie des Procédés à l'Ecole Militaire Polytechnique, Bordj-El-Bahri (Alger) depuis 1999. Le mémoire de magister est intitulé : Elaboration de céramiques poreuses et influence de la nitruration au  $NH_3$  sur les caractéristiques diélectriques.

### ملخص

كواشف الغازات المستعملة في متابعة التلوث الجوي والمتمثلة خاصة في  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $NO_x$ ... الخ تعتمد على السيراميك المتشكلة من أكاسيد المعادن من بينها البيروفسكيت التي تحتل مكانة مهمة في البحوث الحالية. المرحلة الأولى من مشروعنا تتلخص في تصنيف كواشف الغازات خاصة للكشف عن الغازات الملوثة للجو مع شرح تقنية تصنيع السيراميك المتقدمة. المرحلة الثانية اشتملت ولا على تحضير مجموعة من السيراميك المسامية على أساس طريقة شروت لكن باستعمال الطريقة السائلة لمزج  $BaTiO_3$  و المادة المضافة. تدبائتي مقارنة نتائج حركية نزع المادة المضافة بالطريقتين الجافة والسائلة. تمت دراسة المسامية بطرق عدة من بينها "طريقة تثبيت  $CO_2$ " التي تم تطويرها في مختبرنا مع مقارنتها بالطرق الأخرى. أخيراً تم مطابقة نتائج المتابعة الحرارية للنفاد النسبية والمقاومة الكهربائية للسيراميك المعالجة وغير المعالجة ب  $NH_3$  و التي اثبتت وجود تغيرات معتبرة لهاذين العاملين مما يسمح لنا بالإدلاء عن إمكانية استعمال هذه المواد للكشف عن الغازات.

مفاتيح : كواشف الغازات، المسامية، الامونياك،  $BaTiO_3$ ، الخصائص الكهربائية، السيراميك، البيروفسكيت.

### Résumé

Les senseurs de gaz se présentent comme une alternative aux méthodes classiques communément utilisées pour le contrôle et le suivi de l'environnement. Leurs applications touchent des domaines telle que la détection de l'humidité, de l'oxygène, des polluants atmosphériques ( $NO_x$ ,  $SO_x$ ,  $CO_2$ ,...etc). Les matériaux souvent utilisés sont des céramiques à base d'oxydes métalliques. Les céramiques poreuses de type pérovskite suscitent un grand intérêt dans ce domaine.

Ce travail est subdivisé en deux parties (bibliographique et expérimentale). La partie théorique est portée sur la classification des senseurs de gaz et leurs applications notamment dans le domaine de la lutte contre la pollution. La partie expérimentale a trait à la préparation d'une série de céramiques poreuses en appliquant la technique s'apparentant à celle de Shrou, à une étude comparative des cinétiques de dégradation de l'adjuvant des mélanges  $BaTiO_3$ /adjuvant préparés par les deux voies (liquide et solide) puis à une caractérisation de la porosité par différentes méthodes y compris la technique de figeage de  $CO_2$  mise au point dans notre Laboratoire. Le suivi thermique de la permittivité relative et de la résistivité électrique des céramiques poreuses élaborées soumises ou non à un traitement à l'ammoniac est réalisé dans le but de mettre en évidence l'influence de la nitruration sur les caractéristiques diélectriques de ce type de céramiques.

Mots-clé : Senseurs, Porosité, Pérovskite,  $BaTiO_3$ , Diélectrique, Nitruration.

### ABSTRACT

Gas sensors will be presented as alternative for classic methods commonly used in control and environmental monitoring. Their applications touch domains as detection of the humidity, oxygen and air pollutants ( $NO_x$ ,  $SO_x$ ,  $CO_2$ ,...etc). The metallic oxydes based ceramics materials are more often used. Perovskite type porous ceramics take an important place in materials research.

The theoretical part of our survey is carried on the classification of gas sensors especially for detecting air pollutants and elaboration technics of advanced ceramics. In experimental parts, we prepared a sery of porous ceramics using one method similar to Shrou process. However, the mixing of  $BaTiO_3$ -additif (anthracen) has been realised by humid process. The kinetic degradation of additif has been compared with dry way results. The characterization of the porosity was achieved by different methods including the « fixed  $CO_2$  methods » developed in our Laboratory. The thermic monitoring of relative permittivity and electric resistivity of porous ceramics witch and without ammonia treatment has shown a significant changes in this parameters. This evolution could be explored in sensor gas materials applications.

Key words : Gas Sensors, Ceramics, Porosity, Perovskite,  $BaTiO_3$ , Dielectric, Nitruration