

Microcapteurs gaz et capteurs électrochimiques

Prof. A-C Romain – Leader of SAM
SAM – Sensing of Atmospheres and Monitoring

▶ CAPTEURS GAZ

Capteurs low-cost par rapport aux analyseurs

Avantages

- Bon marché
- Peu encombrant
- Faible consommation
- Simple d'utilisation

Inconvénients

- Limite de détection élevée
- Moins spécifique
- Sujet aux variables d'influence
- Dérive



Maillage plus petit : identification des niches de pollution

CAPTEURS GAZ

UN CAPTEUR

élément qui convertit une quantité **chimique** ou physique non électrique en un signal électrique

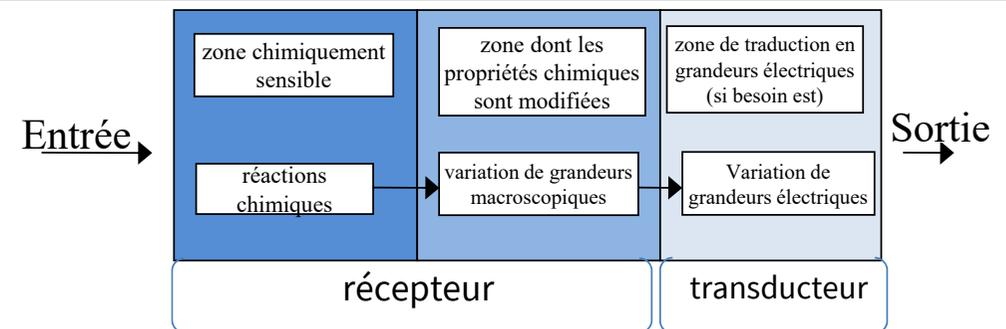
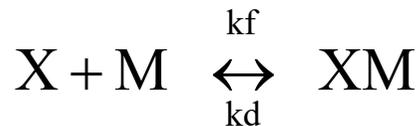
Capteurs chimiques

Principe :

[récepteur] réaction entre l'élément sensible (matériel actif (M)) et une espèce chimique donnée (X),

ce qui induit l'apparition d'un phénomène électrique, thermique, massique (mécanique), magnétique ou de rayonnement

[transducteur] transformation en un signal électrique (non sélectif)



a. **chimiques** : « reaction based sensors »

b. **physiques (optiques)** : pas de réactions chimiques mais par ex absorbance « sorption based sensors »

c. **biochimiques**

CAPTEURS GAZ



Electrochimiques



PID



NDIR

MOX

NanoSense proprietary data, Olivier Martimort

1970, Taguchi

- TGS8 series 835-660mW
- TGS2100 760mW
- TGS2600 210mW
- TGS8100 14.6mW

0.12 mm



Pellistors



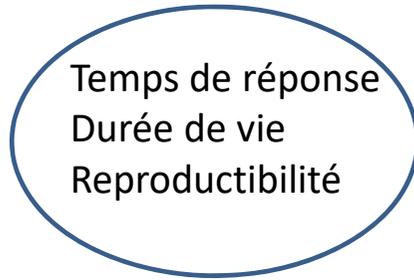
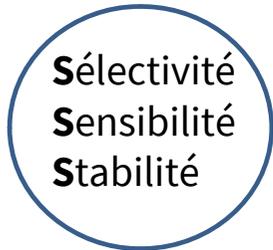
Colorimétriques

SAW, BAW, QMB, MEMS

GasFet

CAPTEURS GAZ

Propriétés



LOD (ppb)
Range

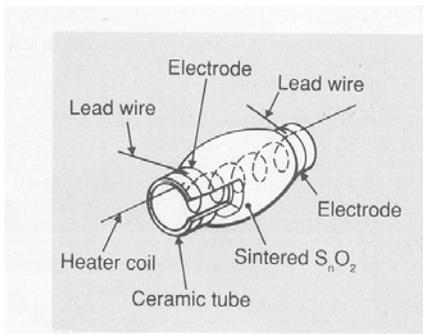
Comparaison de capteurs commerciaux *Selon John Saffel, Alphasense*

Capteur	Composé	Sensitivity	Stability	Selectivity	Power (mW)	Cost (\$)
Metal Oxide	Gases	V Good	Poor	Poor	500	10
Electrochem	Gases	V Good	V Good	Good	2	65
PID	VOCs	V Good	V Good	Poor	150	350
NDIR	CO ₂	Good	Good	V Good	150	70

CAPTEURS → MICROCAPTEURS

- liés aux microcircuits électroniques ; silicium
 - réduction de la taille des capteurs du cm au mm, μm ,nm
 - fonctionnalisation de $\mu\text{crodispositifs}$ (transducteur souvent FET)
- circuits hybrides : électronique externe
monolithiques : « sensing element » et circuit électronique (CMOS*) sur le même chip *CMOS : complementary metal oxide semiconductor
- capteurs intelligents (smart) : microcapteurs + microprocesseurs, peuvent par exemple envoyer une commande

Capteur « classique »



TGS (Figaro)

Capteur miniaturisé « hybride »

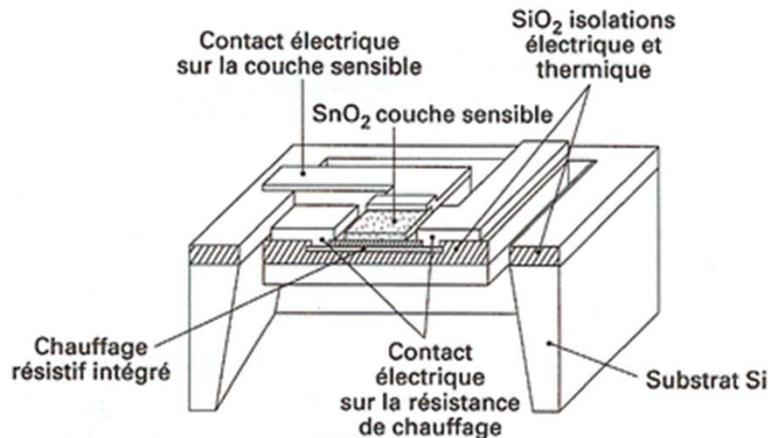
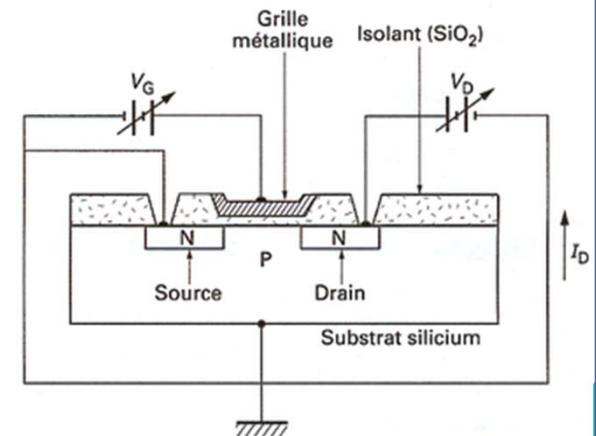


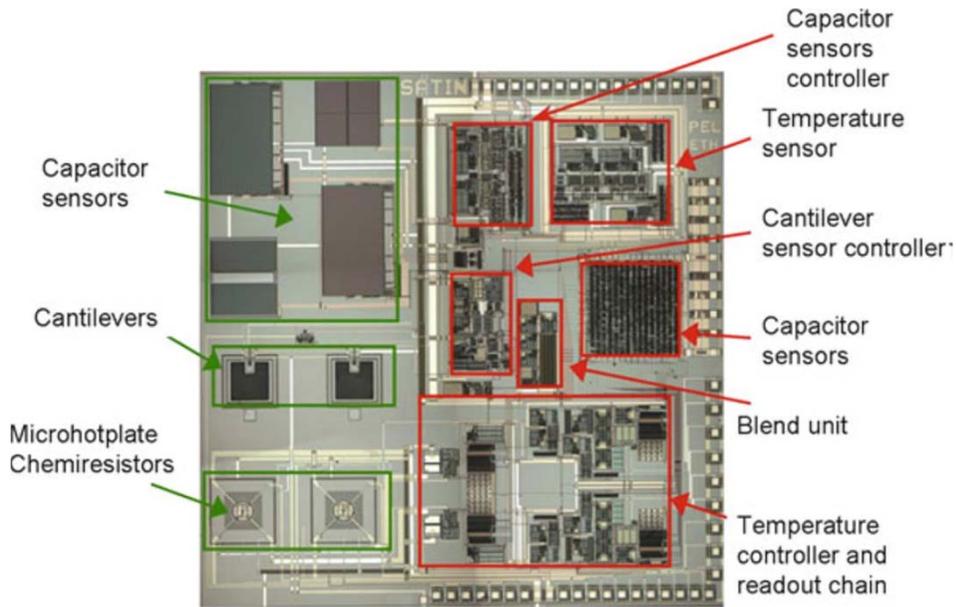
Schéma d'un microcapteur à semiconducteur SnO₂ microusiné sur substrat silicium (doc. Microsens)

Capteur miniaturisé MOSFET

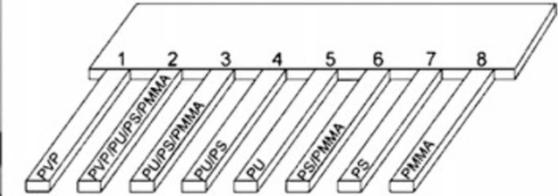
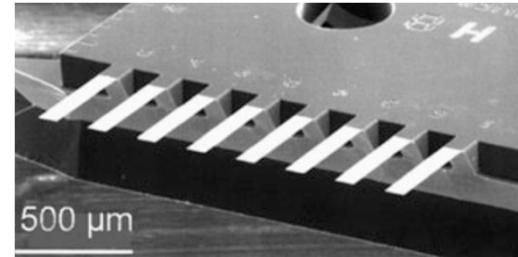


CAPTEURS → MICROCAPTEURS

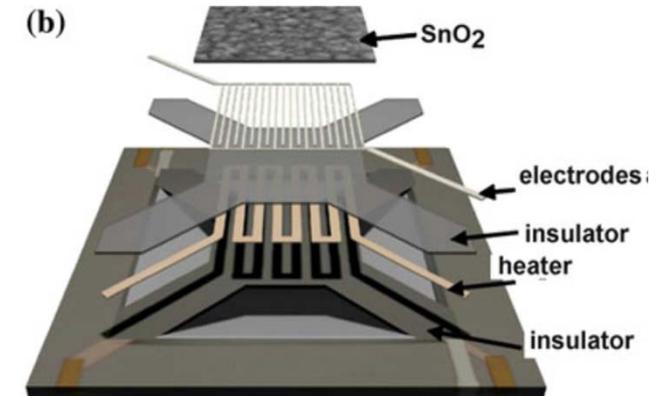
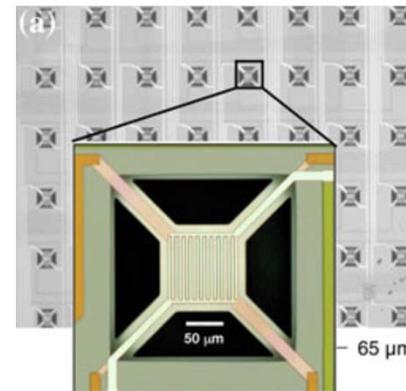
Ref : M. A. Carpenter et al. (eds.), *Metal Oxide Nanomaterials for Chemical Sensors, Integrated Analytical Systems*, DOI: 10.1007/978-1-4614-5395-6_1, Springer Science+Business Media New York 2013



A micrograph of a hybrid multisensor chip (7x7 mm²) consisting of several sensors of different types. Reprinted with permission from [22]



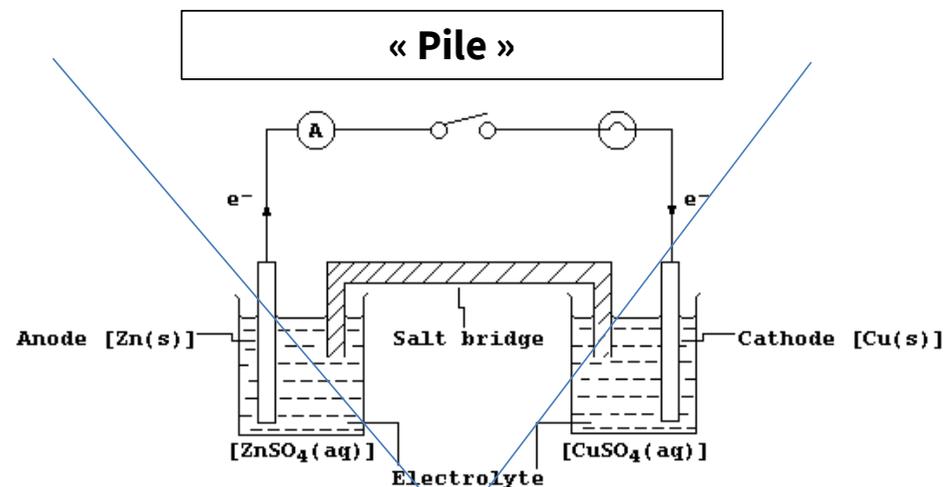
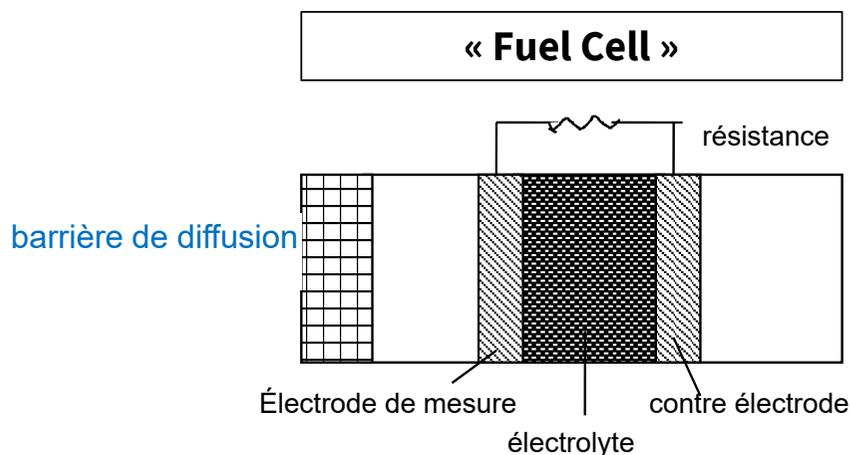
Micro-cantilever array, each sensor is of 500x100x1 μm size; right cantilever tips coated with different materials



Multisensor array assembled of 48 chemiresistive metal oxide thin film elements deposited over microhotplates

CAPTEURS ÉLECTROCHIMIQUES

Principe : mesure du courant (**ampérométrie**) généré par réaction d'un gaz aux électrodes de la cellule (parfois mesure de tension)



**Courant fonction de
la différence de potentiel, concentration**

Loi de Faraday

En pratique mesure du courant limite

$$i_L = kC_1$$

Equation de Nernst pour une couple redox

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} (\log [\text{oxydant}]/[\text{réducteur}])$$

ou

$$E = E^0 + 0.059/n (\log ([\text{oxydant}]/[\text{réducteur}]))$$

Avec

R = 8.32 J/mol K

F = 96500 C

K = température

n = nbre d'électrons

**Nernst
valable
uniquement
à l'équilibre**

CAPTEURS ÉLECTROCHIMIQUES

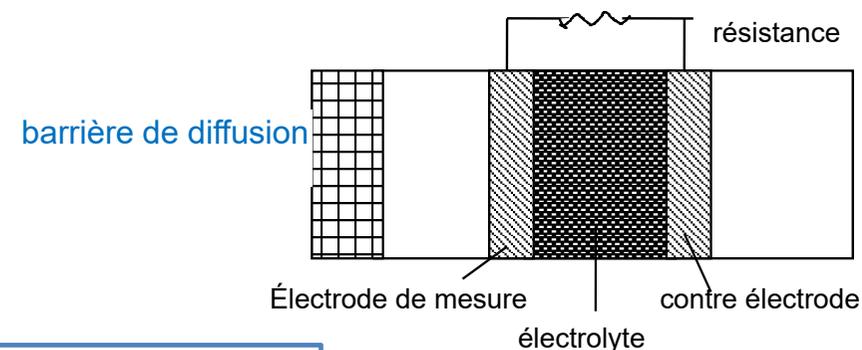
Réaction chimique

➤ dans l'air ambiant (sans gaz)

O₂ diffuse dans la cellule sans engendrer de différence de potentiel

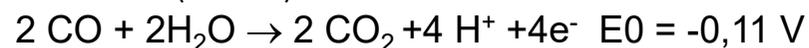
➤ quand polluant

diffusion du gaz vers l'électrode de mesure « working électrode »,
courant dans le circuit externe de mesure

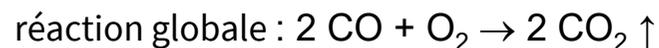
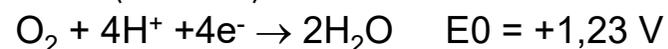


- si présence d'un gaz oxydable :

électrode de mesure (anode) :



contre électrode (cathode) :



avec un électrolyte acide

électrolytes en solution aqueuse

- si présence d'un gaz oxydant :

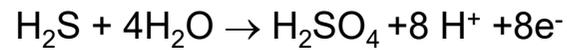
ex : NO₂, O₃, Cl₂, N₂

libération d'électrons à la contre électrode, courant en sens inverse

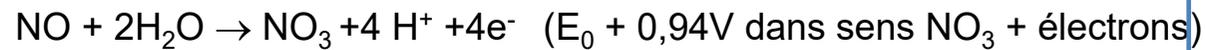
CAPTEURS ÉLECTROCHIMIQUES

Autres réactions chimiques

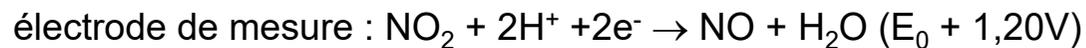
H₂S (oxydation)



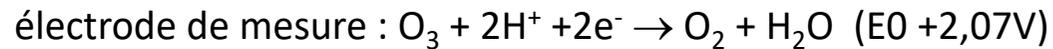
- **NO (oxydation)**



- **NO₂ (réduction)**



- **O₃ (réduction)**



CAPTEURS ÉLECTROCHIMIQUES

La Barrière de diffusion a le rôle le plus important : réduire le flux de gaz dans la cellule

- éviter la migration vers la contre-électrode
- diminuer la [gaz] à l'électrode de mesure

le courant est ainsi limité par la vitesse de diffusion du gaz à travers la barrière :

flux de diffusion du réactif (gaz) $\propto C1-C2$

$C2 \rightarrow 0 \Rightarrow$ flux du réactif $\propto C1$

d'après la 1ère loi de Fick :

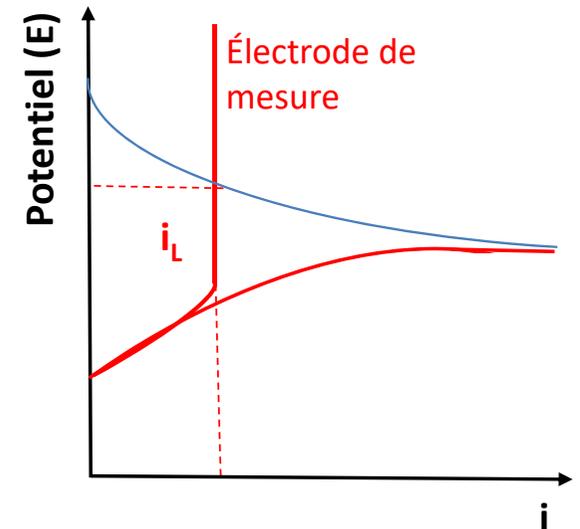
flux du réactif (mol s^{-1}) = iL/nF = constante (C1-C2)

i_L = courant limite de la cellule

F = constante de Faraday

n = nombre d'électrons

$$\Rightarrow i_L = k C1$$



CAPTEURS ÉLECTROCHIMIQUES

Plusieurs types de barrière de diffusion

- diffusion dans la solution (film d'électrolyte (l) ou polymère (s)) : réponse exponentielle en fonction de la T, pompe nécessaire)
- le gaz reste dans la phase gazeuse et diffuse à travers une **barrière poreuse** (macro ou µmicro) : moins sensible à la T
céramique, plastique, métal ou simple capillaire

Exemple de relation pour macropore capillaire :
$$i = \frac{2.05 \times 10^5 D_0 T^{1/2} n d^2 p_1}{LP}$$

Ref: *Techniques and mechanisms in gas sensing, Moseley, 1991*

D_0 = coef diffusion

n = nombre électrons

d = diamètre

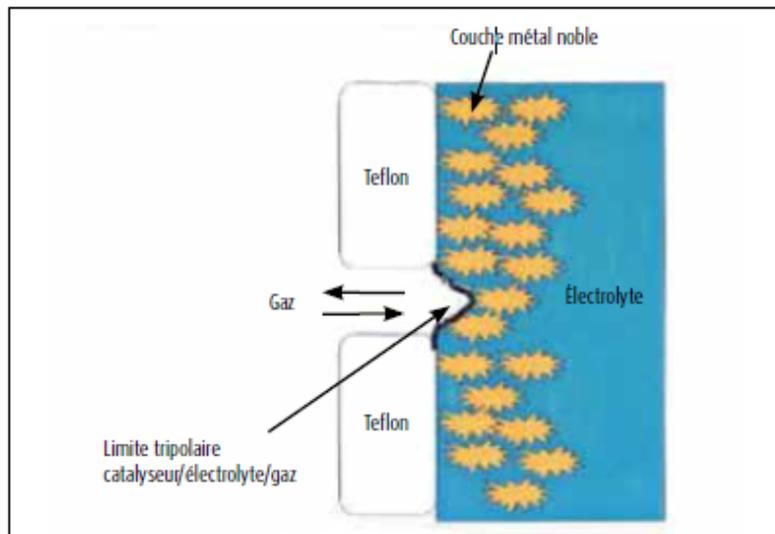
capillaire

p_1 pression partielle du gaz

L = longueur capillaire

P = pression totale (atmosp)

Schéma d'une membrane de mesure

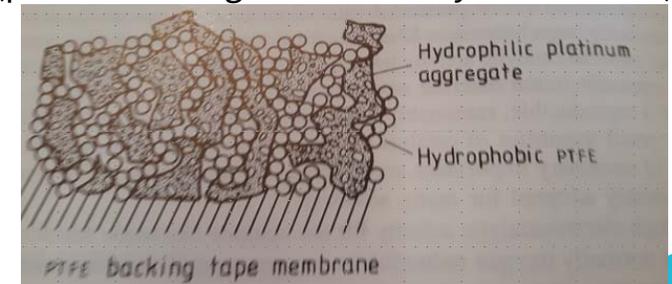


3 couches (limite tripolaire)

- Membrane de diffusion (côté extérieur; ex en PTFE)
- « couche » de métal noble (poudre mélange intime catalyseur et PTFE)
- Electrolyte

Propriétés de la membrane

- Porosité
- Hydrophobe
- Revêtement : catalyseur



Ref: *Techniques and mechanisms in gas sensing, Moseley, 1991* 12

▶ CAPTEURS ÉLECTROCHIMIQUES

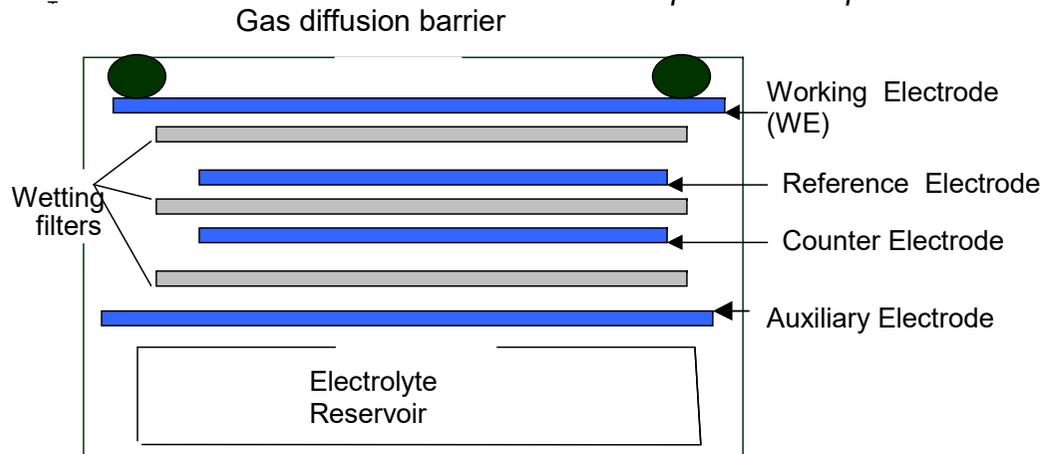
2, 3, 4 électrodes?

- Pour fonctionner, 2 électrodes suffisent
- 3 électrodes : **Électrode de référence**
 - suite à la polarisation de la contre électrode et changement de potentiel l'électrode de mesure suite à la réaction électrochimique : autres réactions (oxygène-eau)
 - ER maintient **potentiel stable**
 - Le changement de potentiel de l'électrode de mesure n'est plus dépendant de la polarisation de la contre électrode mais que du courant généré à l'électrode de mesure par le gaz et est utilisé comme signal
 - pas de courant entre électrode de mesure et de référence, Potentiostat
 - assure la **spécificité**
- 4 électrodes : **Électrode auxiliaire**
 - « zéro baseline » change avec la T (surtout au dessus de 25°C)
 - **mise à zéro du capteur**

CAPTEURS ÉLECTROCHIMIQUES

4 électrodes

Reproduction présentation de John Saffel



Working electrode analyte reaction: oxidation or reduction

Counter electrode balances the Working electrode reaction

Reference electrode sets the WE potential for **selectivity**

Auxiliary electrode corrects the zero current of the WE

3 électrodes

Ref: Electronic noses: principles and application

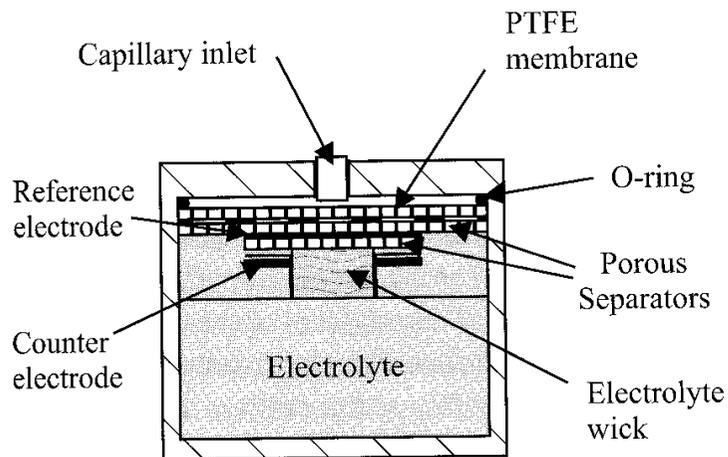


Fig. 5.39 The basic construction of an electrochemical gas sensor.

CAPTEURS ÉLECTROCHIMIQUES

- Bonne sélectivité (catalyseur électrode; contrôle du potentiel électrode de mesure, filtre chimique, électrolyte,...)
- Sensibilité (LOD) élevée
- Pour augmenter la sensibilité (LOD), ouverture plus large mais diminue durée de vie + catalyseur + électrolyte organique
- T -50°C à 55°C si compensation
- Peu d'influence de l'humidité
- Faible puissance de consommation
- Fabrication bien établie : reproductibilité
- Low cost pour une cellule classique (500 euro) mais plus chère que catalytiques et oxydes métalliques

- Durée de vie limitée (actuellement 1 à 2 ans)
- Dérive : étalonnage tous les 3 à 6 mois
- Attention aux atmosphères trop sèches
- Attention aux concentrations trop élevées de gaz
- Interférences croisées
- Présence d'oxygène requise

▶ CAPTEURS ÉLECTROCHIMIQUES

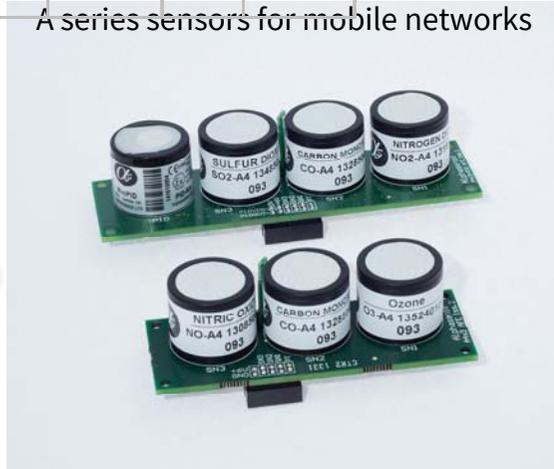
Nombreuses applications
Plusieurs gaz
Plusieurs gammes de concentration

Alphasense

LoD (ppb)	CO	H ₂ S	NO	NO ₂	O ₃	SO ₂
A series	20	5	80	15	5	15
B series	4	1	15	12	4	5

B series sensors for fixed site networks

A series sensors for mobile networks



Citytech

<https://www.citytech.com/>

CairPol

<http://cairpol.com/fr/accueil/>

