

Développement d'un micro-préconcentrateur pour la détection de substances chimiques à l'état de trace en phase gaz.

Thèse présentée à la faculté des sciences

Institut de Microtechnique

Université de Neuchâtel

Pour l'obtention du grade de docteur ès sciences Microtechnique en cotutelle avec l'Ecole
Supérieure des Mines de Saint-Etienne

Par

El Hadji Malick CAMARA

Acceptée sur proposition du jury :

Prof. Nicolaas DE ROOIJ	EPFL-IMT, Neuchâtel (Suisse)	Directeurs de thèse
Prof. Christophe PIJOLAT	ENSM, Saint-Etienne (France)	
Dr. Philippe BREUIL	ENSM, Saint-Etienne (France)	
Dr. Danick BRIAND	EPFL-IMT, Neuchâtel (Suisse)	
DR Claude DE BELLEFON	LGPC, Lyon (France)	Président
Prof. Eduard LLOBET	Université de Tarragone (Espagne)	Rapporteurs
DR Claude LUCAT	IMS, Bordeaux (France)	

Soutenue le 11 décembre 2009

Université de Neuchâtel

2009

IMPRIMATUR POUR LA THESE

Développement d'un micro-préconcentrateur pour la
détection de substances chimiques
à l'état de trace en phase gaz

de **M. El Hadji Malick CAMARA**

REALISEE EN COTUTELLE AVEC

L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE (F)

et

L' UNIVERSITE DE NEUCHATEL (CH)

FACULTE DES SCIENCES

La Faculté des sciences de l'Université de
Neuchâtel, sur le rapport des membres du jury

MM. N. de Rooij (EPFL-IMT Samlab Neuchâtel CH, co-directeur de thèse), C. Pijolat (Centre SPIN,
Saint-Etienne F, co-directeur de thèse), C. de Bellefon (LGPC, Lyon F), D. Briand (EPFL-IMT Samlab
Neuchâtel CH), P. Breuil (Centre SPIN, Saint-Etienne F), C. Lucat (Laboratoire IMS, Bordeaux F)
et E. Llobet (Uni. Rovira i Virgili, Taragone E)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 2 février 2010

Le doyen:

F. Kessler

UNIVERSITE DE NEUCHATEL
FACULTE DES SCIENCES
Secrétariat - décanat de la faculté
Rue Emile-Argand 11 - CP 158
CH-2009 Neuchâtel
Felix Kessler

Université de Neuchâtel

Faculté des Sciences

Institut de Microtechnique

El Hadji Malick CAMARA

DEVELOPPEMENT D'UN MICRO-PRECONCENTRATEUR POUR LA DETECTION DE SUBSTANCES CHIMIQUES A L'ETAT DE TRACE EN PHASE GAZ

Spécialité: Génie des Procédés et Microtechnique

Mots clefs : Micro-préconcentrateur, micro-fabrication, microcomposant, préconcentration, adsorbant, adsorption, désorption, détection de COVs, modélisation, simulation

Résumé :

Dans certains cas, la concentration du gaz à détecter est si faible qu'elle est en dessous de la limite de détection des capteurs usuels et donc la présence d'une unité de préconcentration en amont du capteur devient indispensable. Le principe de cette technique repose sur l'accumulation du gaz à détecter au moyen d'un adsorbant qui ensuite, sous l'effet d'une hausse brusque de la température, est désorbé puis redirigé vers un détecteur, entraînant ainsi une amplification de la concentration du gaz vu par ce détecteur.

Cette thèse présente le développement d'un préconcentrateur pour la détection de substances chimiques à l'état de trace en phase gaz. Ce micro-préconcentrateur sera constitué d'un microcomposant en silicium rempli d'un adsorbant et muni d'une résistance chauffante à son dos et de capillaires métalliques servant de connectiques fluidiques à l'entrée et à la sortie du dispositif. La particularité de ce dispositif est liée à son applicabilité aussi bien dans le domaine de la surveillance de la pollution atmosphérique (Benzène, Toluène, Xylène...) que la détection d'explosifs (composés nitroaromatiques). Différents modèles de micro-dispositifs ont été étudiés et une attention particulière a été consacrée au carbone adsorbant. L'optimisation et le fonctionnement de ce système de préconcentration ont été étudiés suivant son application future. En plus, les avantages de l'utilisation de silicium poreux pour faciliter la fixation de l'adsorbant dans le réacteur et modifier la cinétique de désorption de gaz ont été également étudiés.

Université de Neuchâtel

Faculté des Sciences

Institut de Microtechnique

El Hadji Malick CAMARA

**DEVELOPMENT OF A GAS MICRO-PRECONCENTRATOR FOR THE
DETECTION OF CHEMICAL SUBSTANCES IN GAS PHASE TRACE
LEVEL.**

Speciality : Chemical engineering and Micro-engineering

Keywords : Micro-preconcentrator, micro-fabrication, micro-device, preconcentration,
VOCs detection, adsorbent, adsorption, desorption, modelling, simulation

Abstract :

In the field of gas detection, one major trend is to miniaturize analytical techniques. In such technological developments, the gas pre-conditioning is usually very important. This may involve, firstly, the modification of a gas mixture, for example to improve the selectivity of a detection device, secondly, the effect of preconcentration in order to increase the sensibility of the detector. Indeed, in some applicative environments the concentration of gas is too small and therefore a preconcentration unit at the entrance of the analytical device is needed. When a preconcentrator is used, the gas mixture to be analyzed flows through it and is accumulated during some time, then the mixture is desorbed by a temperature pulse and brought to the detector.

This work presents the development of a gas preconcentrator based on a micro-channel in porous and non-porous silicon filled with an adequate adsorbent material by micro-fluidic process in open micro-device or by impregnation in close one. The particularity of this device is its applicability in the fields of atmospheric pollution monitoring (Volatiles Organic Compounds-VOCs) and explosives detection (nitroaromatic compounds). Various designs of micro-devices have been investigated and a special focus has been dedicated to the carbon adsorbent. The optimization of the device and its operation were driven by its future application in outdoor environments. The benefits of using porous silicon to ease the fixing of the carbon adsorbent in the reactor and to modify the gas desorption kinetic are also investigated.

Remerciement

Les travaux exposés dans cette thèse sont le fruit de la collaboration entre le Centre SPIN de l'école des mines de Saint-Étienne et l'IMT de l'université de Neuchâtel (Suisse) initiée sous le réseau Européen d'excellence GOSPEL avec l'appui financier de la région Rhône-Alpes dans le cadre de la bourse explora doc. De fait, je tiens à remercier l'ensemble des personnes impliquées de près ou de loin à la l'élaboration et à la réussite de ces travaux.

Mes sincères gratitudee à mes directeurs de thèses Christophe PIJOLAT, Nico DE ROOIJ, Philippe BREUIL et Danick BRIAND qui m'ont fait confiance et soutenu tout au long de cette thèse.

Je tiens à remercier Messieurs Edouard LLOBET, professeur à l'Université de Tarragone en Espagne et Claude LUCAT, directeur de recherche à l'IMS-Bordeaux d'avoir accepté d'examiner attentivement ce mémoire en tant que rapporteur. Je remercie Monsieur Claude DE BELLEFON, directeur du LGPC de Lyon, d'avoir accepté de présider ce jury.

Un remerciement particulier à Maryline ROUMANIE, Guy TOURNIER, Jean-Paul VIRICELLE qui ont toujours trouvé du temps de répondre à mes nombreuses questions d'ordre scientifique.

Mes remerciements vont aussi à Paul JOUFFREY pour sa disponibilité durant les séances de microscopie électronique et à Jean-Claude MARCHAND, Albert BOYER pour leur soutien technique.

Je remercie également Laurent GUILLOT, Jérôme COURBAT, Alexandra HOMSY et toute l'équipe de Samlab pour leur assistance et conseils durant mes nombreux séjours à l'IMT Neuchâtel.

Un grand merci à mes collègues de MICC : Sorina, Geoffroy, Jing, Arthur, Maxime, Damien et Zaher sans oublier les secrétaires Nathalie, Stéphanie et Christine pour leur disponibilité et leur aide durant ces trois ans de thèse.

Merci aussi aux amis et collègues côtoyés durant toutes ces années : Assane, Mouhamed, Makhmouth, Djamil, Djiby Sarr, Kalilou, Pierre, Cheikh, Hanane, Narcisse, Hung, Virginie, Fatima, Lydie, Marie, Christophe, Wilfried, Frank, Ahmed, Najih...

Et enfin, mes parents, vous remercier c'est presque vous manquer de respect puisque c'était votre devoir de me donner une bonne éducation ; mais je ne peux m'empêcher de vous dire merci de m'avoir compris et réconforté dans mes choix.

Table des matières

Remerciement.....	5
Table des matières	9
Introduction générale.....	17
Chapitre I.....	21
Etat de l’art de la préconcentration.....	21
Introduction	21
I. Préconcentration.....	21
II. Domaines d’application des micro-préconcentrateurs	23
II.1. Micro chromatographe gaz–solide (μ -GC)	23
II.2. Spectrométrie à mobilité ionique (IMS).....	24
II.3. Nez électronique (Electronic Nose)	25
III. Techniques mises en œuvres	27
III.1. Microcomposants	27
III.2. Matériaux adsorbants	29
III.3. Autres techniques	30
Conclusion.....	32
Références	35
Chapitre II	39
Etude macroscopique des matériaux adsorbants.....	39
Introduction	39
I. Généralité sur l’adsorption	39
I.1. Isothermes d’adsorption	40
I.2. Etude de la texture d’un matériau	41
I.2.1. Porosité.....	41
I.2.2. Surface spécifique	42
I.2.2.1. Définition	42
I.2.2.2. Méthode d’adsorption de gaz ou de vapeur : Méthode BET.....	43
I.3. Etude de l’affinité d’un adsorbant vis-à-vis d’un gaz	43
I.3.1. Thermogravimétrie.....	44
I.3.2. Thermodésorption	44

I.3.3.	Courbes de perçage	45
II.	Matériaux adsorbants	45
II.1.	Carbone	46
II.1.1.	Description des charbons actifs.....	46
II.1.2.	Activation du carbone	46
II.2.	Nanotubes de carbone	48
II.2.1.	Description	48
II.2.2.	Propriétés physico-chimiques	49
II.2.3.	Fonctionnalisation	50
II.2.3.1.	Traitement physique	50
II.2.3.2.	Traitement thermique	51
II.3.	Autres adsorbants	52
II.3.1.	Zéolites	52
II.3.2.	Polymères : Tenax TA.....	53
III.	Silicium poreux	54
IV.	Adéquation de l'adsorbant	55
IV.1.	Mesures de surface spécifique.....	56
IV.2.	Mesure de la capacité d'adsorption.....	57
IV.2.1.	Benzène	58
IV.2.2.	Sous autres COVs (toluène, xylène et nitrobenzène).....	59
V.	Adéquation du support de préconcentration.....	62
	Conclusion.....	64
	Références	65
	Chapitre III.....	69
	Développement technologique.....	69
	Introduction	69
I.	Micro-fabrication	70
I.1.	Gravure à deux profondeurs	71
I.2.	Gravure à une profondeur.....	72
II.	Formation du silicium poreux	73
II.1.	Anodisation électrochimique.....	74
II.1.1.	Mécanisme de dissolution du Si.....	74
II.1.2.	Cellule d'anodisation.....	75

II.1.3.	Régime de porosification	76
II.1.3.1.	Paramètres d'anodisation	77
II.1.3.1.i.	Nature du substrat de silicium	77
II.1.3.1.ii.	Concentration d'électrolyte	77
II.1.3.1.iii.	Densité de courant et temps de gravure	78
II.1.3.2.	Paramètres structuraux fondamentaux	78
II.2.	Silicium macroporeux	79
II.2.1.	Wafers vierges (non structurés).....	79
II.2.2.	Wafers avec masquage	80
II.2.3.	Wafers avec canaux en silicium	82
II.3.	Silicium microporeux	83
III.	Oxydation de surface du silicium.....	85
IV.	Description des différents microcomposants IMT	86
IV.1.	IMT série 1	86
IV.2.	IMT série 2	88
IV.3.	IMT série 3	89
	Conclusion.....	91
	Références	93
	Chapitre IV :	95
	Mise en œuvre du micro-préconcentrateur et du banc de test.....	95
	Introduction	95
I.	Elaboration de l'élément chauffant	95
II.	Dépôt du composé adsorbant	97
II.1.	Etude de l'accrochage du carbone.....	98
II.1.1.	Préparation de la solution de carbone	98
II.1.2.	Méthode de dépôt sur wafers	99
II.1.2.1.	Trempage (dip-coating).....	99
II.1.2.2.	Centrifugation (spin coating)	100
II.1.3.	Effet des traitements de surface sur le dépôt.....	101
II.1.3.1.	Effet de l'oxydation.....	101
II.1.3.2.	Effet de la porosité	103
II.1.3.3.	Angle de mouillage	104
II.2.	Dépôt sur microcomposant.....	106

II.2.1.	Ordre de grandeur des quantités adsorbables	107
II.2.2.	Résultats	110
II.2.2.1.	Dépôt par voie fluïdique.....	110
II.2.2.1.i.	Techniques de dépôt par voie fluïdique.....	110
II.2.2.1.ii.	Dépôt : Résultats sur microcomposant.....	111
II.2.2.1.ii.1.	Microcomposants en silicium non poreux.....	111
II.2.2.1.ii.2.	Microcomposants en silicium poreux.....	113
II.2.2.2.	Dépôt sur microcomposant ouvert	114
III.	Mise en place des micro-capillaires	116
IV.	Mesures de pertes de charge.....	118
IV.1.	Approche théorique	118
IV.1.1.	Régime d'écoulement.....	119
IV.1.2.	Calcul du type de régime.....	121
IV.2.	Approche expérimentale	122
IV.2.1.	Mesures sur micro-capillaire nu	122
IV.2.2.	Mesures sur microcomposant.....	124
IV.2.2.1.	Microcomposant CEA-LETI et IMT série 1	125
IV.2.2.2.	Microcomposant IMT série 2	125
IV.2.2.2.i.	Sans dépôt d'adsorbant	125
IV.2.2.2.ii.	Avec dépôt d'adsorbant	126
IV.2.2.3.	Microcomposant IMT série 3	127
V.	Implémentation du banc de test.....	129
V.1.	Système de génération de très faibles concentrations (ppb)	129
V.2.	Système de génération d'humidité	129
V.3.	Système de chauffage et de refroidissement	130
V.4.	Système de détection	133
V.4.1.	Photon Ionization detector (PID)	134
V.4.2.	Capteur sémi-condensateur FIGARO	135
V.4.3.	Correction de l'influence du débit sur la mesure	135
V.4.3.1.	Photon Ionization Detector (PID)	136
V.4.3.2.	Capteur semiconducteur	137
V.4.3.2.i.	Capteur en cellule sans capillaire	137
V.4.3.2.ii.	Capteur avec capillaire.....	139
V.4.4.	Limite de détection.....	141

V.5.	Programme de pilotage et d'acquisition du banc de test.....	141
	Conclusion.....	142
	Références	145
Chapitre V.....		147
Optimisation de la préconcentration : modélisation et simulation microfluidique		147
	Introduction	147
I.	Modélisation du cycle de préconcentration.....	147
I.1.	Caractérisation des performances.....	147
I.2.	Facteur de préconcentration	148
I.3.	Généralité sur l'adsorption et la désorption	151
I.3.1.	Modèles physico-chimiques d'adsorption-désorption	152
I.3.1.1.	Théorie de Langmuir	152
I.3.1.2.	Théorie de BET	154
I.3.1.3.	Théorie de Dunbinin.....	155
I.4.	Temps de perçage.....	156
I.4.1.	Equation générale	156
I.4.2.	Hypothèse de l'équilibre thermodynamique	158
I.5.	Modélisation numérique de l'adsorption-désorption	159
I.5.1.	Problématique.....	159
I.5.2.	Modélisation numérique en zéro dimension (0D).....	160
I.5.3.	Modélisation numérique en une dimension (1D).....	161
I.5.3.1.	Modèle de transport.....	163
I.5.3.2.	Condition de stabilité : Choix de dt et dx.....	163
I.5.3.3.	Calcul du nouveau taux de recouvrement	164
I.5.3.4.	Phase de désorption	166
I.5.3.4.i.	Rampe de température	166
I.5.3.4.i.1.	Vérification expérimentale.....	166
I.5.3.4.i.2.	Etude théorique : Modélisation de la désorption	168
I.5.3.4.ii.	Débit de désorption.....	170
I.5.3.5.	Détection : Effet du volume de détection sur la mesure.....	171
I.6.	Modèle complet de la préconcentration	174
II.	Simulation microfluidique.....	175
II.1.	Description	175

II.2.	Conception en 3D du microcomposant	176
II.3.	Maillage du microcomposant 3D	177
II.4.	Simulation microfluidique.....	177
II.4.1.	Influence du réseau de canaux aux entrée /sortie.....	178
II.4.2.	Influence du design	180
II.4.3.	Microcomposant optimisé	183
	Conclusion.....	185
	Références	187
	Chapitre VI.....	189
	Résultats de préconcentration.....	189
	Introduction	189
I.	Validation du préconcentrateur « nu »	189
II.	Capacité d'adsorption et temps de perçage	190
II.1.	Carbone non activé.....	192
II.2.	Effet de l'activation du carbone	193
III.	Préconcentration.....	194
III.1.	Avec benzène	194
III.1.1.	Efficiencie des optimisations effectuées	194
III.1.2.	Augmentation taille capillaire	195
III.1.3.	Influence de l'humidité	197
III.1.3.1.	Carbone activé.....	197
III.1.3.2.	Nanotubes de carbone	199
III.2.	Avec autres composés organiques volatiles	200
III.2.1.	Xylène-m.....	201
III.2.2.	Nitrobenzène	202
III.2.3.	Mélange benzène-xylène.....	204
III.3.	Micro-préconcentrateurs en silicium poreux.....	207
III.3.1.	Silicium poreux avec dépôt d'adsorbant	207
III.3.2.	Silicium poreux seul.....	209
	Conclusion.....	210
	Conclusion générale	211

Annexe 1	217
Sérigraphie	217
Annexe 2	219
Surface spécifique et capacité d'adsorption	219
I. Surface spécifique	219
I.1. Méthode BET	220
I.2. Méthode < t >	220
II. Capacité d'adsorption	221
II.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)	221
II.2. Techniques couplées	221
II.2.1. Couplage ATG/spectrométrie de masse	222
II.2.2. Couplage ATG/chromatographie	222
II.2.3. Autres techniques couplées	222
II.3. Résultats expérimentaux	223
Annexe 3	227
Elaboration des designs des dispositifs IMT	227
I. IMT série 1	227
I.1. Dimensionnement	227
I.2. 1 ^{er} niveau de gravure	228
I.3. 2 ^{ème} niveau de gravure	228
I.3.1. Microcomposant "parallèle"	228
I.3.2. Microcomposant "écaille"	229
II. IMT série 2	230
II.1. Dimensionnement	230
II.2. Microcomposant "parallèle"	231
II.3. Microcomposant "chicane"	231
II.4. Microcomposant "neutre"	231
III. IMT série 3	232
III.1. Dimensionnement	232
III.2. Microcomposant "chicane"	233
III.3. Microcomposant "parallèle"	233
III.4. Microcomposant "neutre"	233
Références	239

Publications et conférences.....	241
Revue à comité de lecture.....	241
Conférences avec actes.....	241
Conférences sans acte.....	242

Introduction générale

Les inquiétudes engendrées par la pollution atmosphérique ainsi que l'émergence des mouvements de type écologique provoquent une prise de conscience sur la nécessité d'avoir des normes en matière d'émission de gaz polluants préjudiciables pour l'environnement. L'applicabilité de ces normes résulte essentiellement des moyens mis en œuvre pour quantifier ces émissions de façon exacte tout en sachant que le seuil de tolérance pour certains gaz est de l'ordre de la partie par milliard (parti per billion-ppb) ; d'où le besoin croissant de développer des systèmes de contrôle de pollution alliant à la fois plus sélectivité et plus de sensibilité. Outre le contrôle de la pollution, la détection de composés nocifs et même d'explosifs connaît un grand essor à cause du climat d'insécurité permanent engendré par les menaces terroristes qui suscitent de façon pressante le besoin de détecter et/ou de quantifier des traces de ces composés, que ce soit dans l'eau, dans le sol ou dans l'air.

A cela s'ajoute le challenge de la miniaturisation qui constitue un atout de taille non seulement pour l'attractivité de ces dispositifs en vue des analyses sur site mais aussi pour leur faible consommation en énergie et leur facilité d'intégration dans d'autres systèmes de détection élargissant ainsi leur domaine d'applications. Cette miniaturisation peut aussi favoriser une multiplication des points de mesure grâce aux analyses spatio-temporelles qu'elle peut offrir.

Au cours de ces deux dernières décennies, de nombreux systèmes miniaturisés ont été développés pour la détection de très faibles concentrations de gaz et parmi ces systèmes nous pouvons citer les micro-chromatographes (μ -GC) ou les nez électroniques (E-nose) utilisant un réseau de micro capteurs à gaz.

Cependant, dans de tels dispositifs miniaturisés, le pré-conditionnement des gaz est généralement très important. Cela peut concerner, d'une part, la modification d'un mélange de gaz, par exemple pour améliorer la sélectivité d'un dispositif de détection (cas des micro-capteurs de gaz), et d'autre part, un effet de préconcentration de façon à augmenter la sensibilité du système de détection.

En effet, dans certains cas, la concentration du gaz à détecter est si faible qu'elle est en dessous la limite de détection des capteurs usuels et donc la présence d'une unité de préconcentration en amont du capteur devient indispensable. Le principe de cette technique repose sur un processus en deux étapes, avec une phase d'adsorption où le gaz à l'état de traces est injecté sur une colonne contenant un matériau adsorbant pendant un temps

relativement long (quelques minutes), suivi d'une étape très rapide (quelques secondes) de désorption par élévation brutale de la température, ce qui contribue à générer un pulse de gaz à forte concentration, donc aisément détectable.

Afin de répondre favorablement aux demandes soulevées précédemment, nous nous sommes focalisés sur le développement en technologie silicium d'un système de préconcentration miniaturisé pour la détection de substances chimiques à l'état de trace en phase gaz applicable aussi bien pour le contrôle de pollution que pour la détection de composés toxiques et explosifs. Ces travaux entrent dans le cadre d'une thèse en cotutelle entre l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne et l'Université de Neuchâtel initiée sous le réseau Européen d'excellence dans le domaine de l'odorat artificiel nommé GOSPEL (General Olfaction and Sensing Projects on European Level).

Cette collaboration s'inscrit dans un besoin mutuel d'échange de savoir-faire entre le département MICC (Microsystèmes, Instrumentation et Capteurs Chimiques) travaillant dans l'étude et le développement de capteurs chimiques et L'Institut de Microtechnique de Neuchâtel (IMT) spécialisé dans la fabrication de microsystèmes électromécaniques (Micro Electro Mechanical Systems-MEMS).

En effet, le département MICC du centre SPIN (Sciences des Processus Industriels et Naturels) de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, fort de ses nombreuses années de recherche dans l'étude des propriétés physico-chimiques des matériaux de base pour le développement de capteurs de pollution, s'intéresse au domaine des MEMS qui est actuellement en plein essor surtout avec l'avènement de la miniaturisation des méthodes d'analyse physiques. Quant à l'IMT, il s'implique depuis quelques années au développement de micro-capteurs de gaz physiques ou chimiques en s'appuyant sur sa longue expérience dans le domaine de la micro-fabrication aussi bien en technologie silicium que sur matière flexible.

Cette thèse a aussi bénéficié d'une bourse Explora-doc de la région Rhône-Alpes sous le projet « Cluster chimie » qui a permis de financer une partie des séjours à Neuchâtel.

La combinaison microsystème-capteur chimique a été abordé au MICC pour la première fois dans les travaux de thèse de M. ROUMANIE et portant sur l'élaboration de microréacteur pour la catalyse hétérogène avec comme applications, d'une part, le stockage d'hydrogène dans les hydrocarbures et d'autre part, le filtrage de particules pour les capteurs à gaz. Au cours de cette thèse, un microcomposant en silicium a été développé en collaboration avec le laboratoire du CEA-LETI de Grenoble. Ce micro-dispositif a été ensuite rempli par voie fluïdique d'un catalyseur et doté d'un élément chauffant et de connectiques fluïdiques.

En partant de ce dernier développement, nous allons essayer d'apporter une réponse aux problèmes de sélectivité et de sensibilité des capteurs en développant un système miniaturisé de préconcentrateur qui, placé en amont du détecteur, permettra d'améliorer les performances de ce dernier. A la différence de la précédente thèse, le catalyseur est remplacé par un composé adsorbant qui sera choisi en fonction des conditions expérimentales mais aussi et surtout de la nature du gaz à détecter.

Un autre objectif de la présente thèse sera aussi d'utiliser le silicium poreux de façon à améliorer l'effet de préconcentration de nos dispositifs. En effet, la grande porosité offerte par le silicium poreux doit pouvoir être utilisée comme support pour le matériau adsorbant, par exemple pour augmenter la quantité d'adsorbant déposée dans les microcomposants. En plus, Le silicium poreux peut aussi présenter une capacité directe d'adsorption vis-à-vis de certains gaz.

Les travaux de cette thèse seront structurés de la manière suivante :

- ☑ Un premier chapitre présentera les grandes avancées dans le domaine de la micro-préconcentration au cours de ces dix dernières années.
- ☑ Un deuxième chapitre abordera ensuite la caractérisation macroscopique des matériaux (adsorbants et support de préconcentration) susceptibles d'être utilisés lors du développement de ce micro-préconcentrateur.
- ☑ Un troisième chapitre détaillera le développement technologique des microcomposants avec entre autre la micro-fabrication ainsi que l'obtention des dispositifs en silicium poreux.
- ☑ Un quatrième chapitre sera consacré à l'implémentation du micro-préconcentrateur à partir du microcomposant en silicium incluant la confection de l'élément chauffant, le dépôt de l'adsorbant ainsi que mise en place des micro-capillaires utilisés comme connectique fluide. A cela, s'ajoute la mise en œuvre du banc d'expérimentation englobant le système de génération de faibles concentrations de gaz, le dispositif de chauffage et le système de détection.
- ☑ Un cinquième chapitre sera entièrement dédié à l'optimisation des paramètres expérimentaux et de la distribution de flux dans le micro-préconcentrateur à partir d'un ensemble de modélisations et simulations.
- ☑ Et enfin, un sixième et dernier chapitre énumérera les résultats notoires obtenus avec le micro-préconcentrateur ainsi développé selon la nature du gaz (Benzène, Xylène, Nitrobenzène et mélange Benzène-Xylène) et en fonction des conditions expérimentales (avec et sans humidité, diamètre de capillaire variable et type d'adsorbant). Une mention

spéciale sera consacrée aux micro-préconcentrateurs en silicium poreux avec ou sans adsorbant.

Chapitre I

Etat de l'art de la préconcentration.

Introduction

La détection d'explosifs ou de composés toxiques est un sujet plus que d'actualité ; elle est aussi un enjeu important en termes de recherche et de développement pour les années à venir. Le besoin de plus en plus croissant de mesurer et même quantifier des traces de certaines substances chimique aussi bien dans l'air que dans l'eau pousse un bon nombre de laboratoires et industriels à développer de nouvelles techniques analytiques très sophistiquées essentiellement basées sur le principe de la préconcentration.

Dans ce chapitre nous allons énumérer quelques travaux notoires sur la préconcentration réalisés par d'autres laboratoires à travers le monde.

I. Préconcentration

Dans le domaine de la détection des gaz, la tendance actuelle est à la miniaturisation de méthodes physiques d'analyses telles que la chromatographie, les analyseurs de type optique (IR et UV), ou encore les spectrométries de masse conventionnelles ou à mobilité d'ions (IMS). Ces développements technologiques sont communément appelés « Micro-TAS » pour Micro Total Analysis Systems.

La taille, la performance, le coût et le temps de réponse de tels dispositifs sont des éléments essentiels lors de la mise en œuvre. D'ailleurs, des études récentes ont montré que leur fabrication avec du silicium offre plusieurs avantages mais l'utilisation grandissante des systèmes hybrides utilisant plastique, métal ou silicium/verre suscite un intérêt particulier à cause de son large potentiel d'applications, son approche bénéfique permettant l'optimisation individuelle des composants et leur facile remplacement ^[1]. Ainsi, nous avons choisi de réaliser un micro-préconcentrateur en nous basant sur des études précédentes de notre laboratoire au cours desquelles un microcomposant a été développé comme réacteur catalytique en vue d'une micro-production d'hydrogène ^[2]. Pour cela, le microréacteur est en silicium avec un micro-canal gravé par DRIE (Deep Reactive Ion Etching). Une partie importante de ce précédent travail a consisté à déposer le catalyseur dans le canal par méthode fluïdique liquide (alumine déposée par wash-coat et platine colloïdal par imprégnation). Ce

microréacteur a ensuite été utilisé avec succès pour la production d'hydrogène à partir de méthylcyclohexane, puis comme filtre gazeux pour la détection sélective du méthane en présence de CO ^[3]. Dans la présente étude, la principale différence avec nos précédents développements concerne essentiellement le type de matériau à déposer dans les micro-canaux puisque c'est un adsorbant qu'il convient d'introduire, et ceci de façon analogue à des colonnes de chromatographie ^[4] car dans ce genre de dispositifs miniaturisés, le pré-conditionnement des gaz est généralement très important pour améliorer la sélectivité d'un dispositif de détection par la modification du mélange de gaz et pour augmenter la sensibilité de détection par effet de préconcentration.

Ces techniques basées sur la préconcentration sont applicables tant dans le domaine de la sécurité civile, de l'agroalimentaire que dans le médical. Par exemple dans le domaine de la santé, il y a une demande de pré-concentrateurs pour la détection des odeurs avec les nez électroniques ^[5] mais aussi pour des diagnostics médicaux comme l'ont abordés Seong M. Cho et al ^[6], William A. Groves et al ^[7] en analysant grâce à un système de préconcentration, l'air expiré par un patient tout en sachant que l'apparition de certaines molécules de gaz dans l'air expiré est caractéristique du métabolisme, donc de l'état de santé du patient. La présence de certains de ces VOCs est ainsi attribuée à une maladie bien déterminée ; par exemple, les alcanes, le benzène, les dérivés o-toluidine et l'aniline sont référés au cancer pulmonaire, tandis que l'acétone l'est au diabète....

Dans le domaine environnemental, il faut noter que l'industrialisation croissante autour de certaines grandes agglomérations éveille une vigilance accrue en matière de contrôle de pollution environnementale et de prévention des catastrophes. Ainsi, chaque pays, par le biais d'un organe de contrôle de la qualité environnementale, fixe les limites de tolérance pour certains composés chimiques. Par exemple, aux États-Unis, le seuil de tolérance au benzène est fixé par l'US-EPA (United States Environmental Protection Agency) à 500 ppb dans l'air ambiant et 5 ppb dans l'eau potable ^[8] alors qu'en France ce seuil est fixé par l'IFEN (Institut Français de l'Environnement) à 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ^[9]. Ces valeurs limites de plus en plus faibles nécessitent la mise en œuvre d'appareils de détection très sophistiqués avec une très faible limite de détection et des temps d'échantillonnage très courts.

La détection d'explosifs, sujet particulièrement d'actualité, réclame aussi de la préconcentration pour détecter des substances à l'état de traces ^[10, 11].

Après un bref rappel des enjeux soulevés par cette quête de sensibilité et de sélectivité, nous allons nous étendre sur les différents domaines d'applications et techniques mises en œuvre

afin de répondre favorablement aux exigences du marché mondial en termes d'efficacité de détection.

II. Domaines d'application des micro-préconcentrateurs

Dans le cadre de la miniaturisation des méthodes physiques d'analyses, la préconcentration apparaît comme l'élément incontournable pour améliorer aussi bien la sensibilité que la sélectivité de tels micro-systèmes. Ainsi, les micro-préconcentrateurs trouvent leurs applications dans plusieurs systèmes d'analyse de gaz tels que la micro-chromatographie gaz-solide (μ -GC), la spectrométrie à mobilité ionique (IMS) et le nez électronique (Electronic nose).

II.1. Micro chromatographe gaz-solide (μ -GC)

La chromatographie permet la séparation des constituants d'un mélange en phase homogène liquide ou gazeuse. Elle est basée sur l'équilibre de concentration des composés entre deux phases, l'une stationnaire, dans la colonne et l'autre mobile. Si la phase stationnaire est un solide adsorbant (carbone, zéolites, nanotubes de carbone ou polymères), elle est dite chromatographie gaz-solide et si l'adsorbant est un solide polaire, on parle de chromatographie liquide-solide. Ces deux types de chromatographie forment ainsi la famille des chromatographies d'adsorption qui fait l'objet de notre étude.

Un chromatographe est constitué d'un dispositif d'injection de l'échantillon, d'une ou de deux colonnes de séparation, d'un système à vide, d'un préconcentrateur, un détecteur et enfin d'un système d'acquisition (Figure I-1).

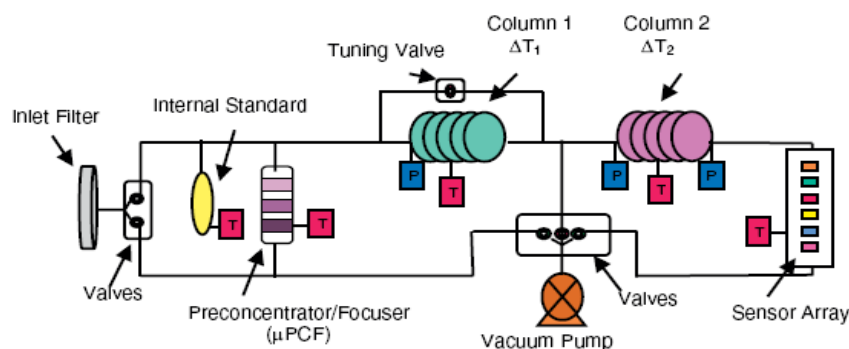


Figure I-1 : Diagramme Schématique d'un micro chromatographe à gaz (μ -GC) [14].

La miniaturisation de ce type dispositif offre plusieurs avantages à savoir un large champ d'applications (détection d'explosifs, contrôle de pollution, diagnostic médical...) grâce à son aspect portatif et une facile intégration à d'autres modules d'analyses [4, 12, 13].

Parmi les récents développements dans ce secteur, nous pouvons citer ce micro-chromatographe à phase gazeuse élaboré par Edward T. Zellers et al ^[14] sur un wafer de 2 cm de côté (Figure I-2) avec un micro-préconcentrateur dont le volume d'échantillonnage est estimé à 0.25 litres, bien suffisant pour pallier les effets néfastes du perçage (saturation de l'adsorbant). En plus, ce microsysteme fonctionne avec une puissance d'alimentation de quelques milliwatts.

Quant à l'efficacité d'un tel μ -GC, elle est sans équivoque car pouvant analyser, en un laps de temps (environ 10 à 20 minutes), un mélange de 30 à 50 composés gazeux avec des concentrations de l'ordre du ppb (part par billion).

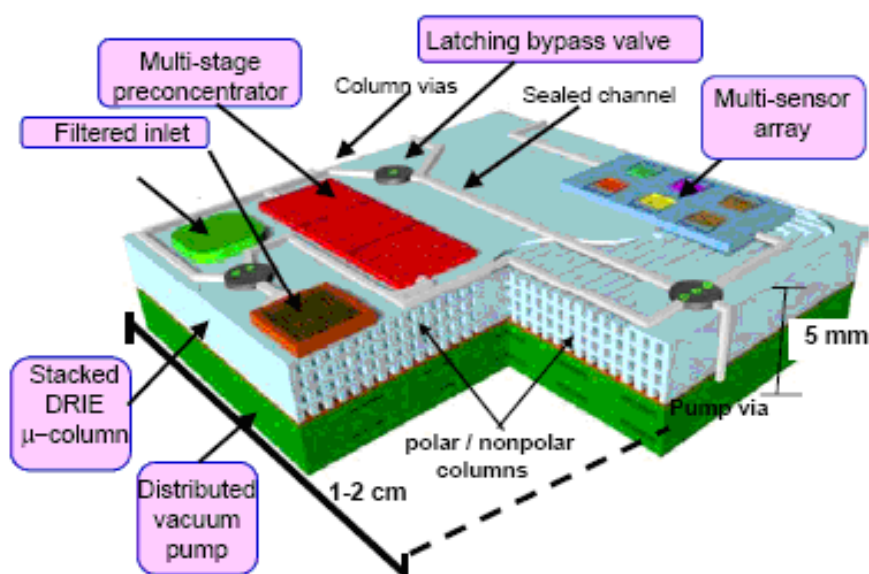


Figure I- 2 : Diagramme schématisique d'un μ GC ^[14].

II.2. Spectrométrie à mobilité ionique (IMS)

A l'instar de la chromatographie, la spectrométrie de mobilité ionique (Ion Mobility Spectrometry, IMS) est une technique d'analyse physique en phase gazeuse. Elle consiste à immerger dans un champ électrique des molécules ionisées à l'intérieur d'un flot de gaz. Les ions se déplacent suivant le champ électrique à une vitesse qui dépendra de leur interaction avec le gaz, c'est-à-dire de leur masse, de leur taille et de leur forme : on parle alors de séparation suivant la mobilité ^[15, 16]. Ainsi, un courant électrique est produit par le choc des ions sur l'une des deux plaques électriques produisant le champ électrique (Figure I-3).

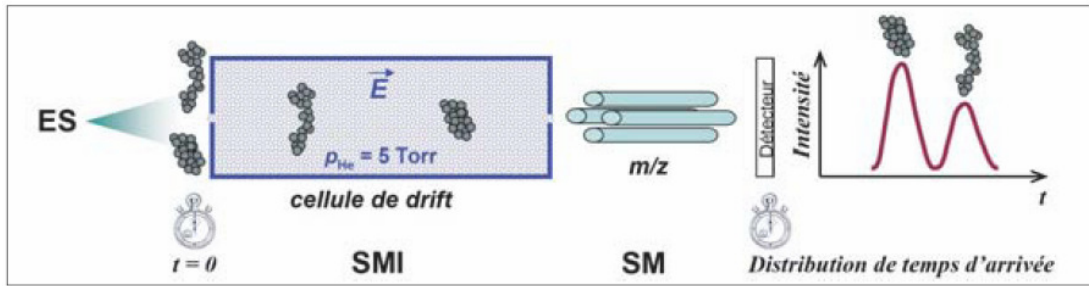


Figure I- 3 : Diagramme schématique d'un IMS ^[15].

L'appareil de spectrométrie de mobilité ionique est souvent assimilé à une boîte remplie de gaz, dans laquelle on applique une différence de potentiel entre les plaques d'entrée et de sortie ^[16]. Outre l'uniformité du champ électrique et la longueur de la cellule de drift, son efficacité dépend cependant du système de pré-conditionnement du gaz cible ; d'où la nécessité d'une unité de préconcentration afin d'apporter une solution aux problèmes de sélectivité et de sensibilité soulevés par leur miniaturisation.

Ainsi, M. Martin et al ^[17] ont abordé les avantages d'une telle approche en développant un μ -IMS portable muni d'un μ -préconcentrateur carré de 6.65 mm de côté avec une résistance en Cr/Pt déposé sur un support en polyamide. Ce μ -IMS est capable de détecter des traces d'explosifs et de composés toxiques tels que le 2, 4, 6-trinitrotoluène (TNT) (Figure I-4).

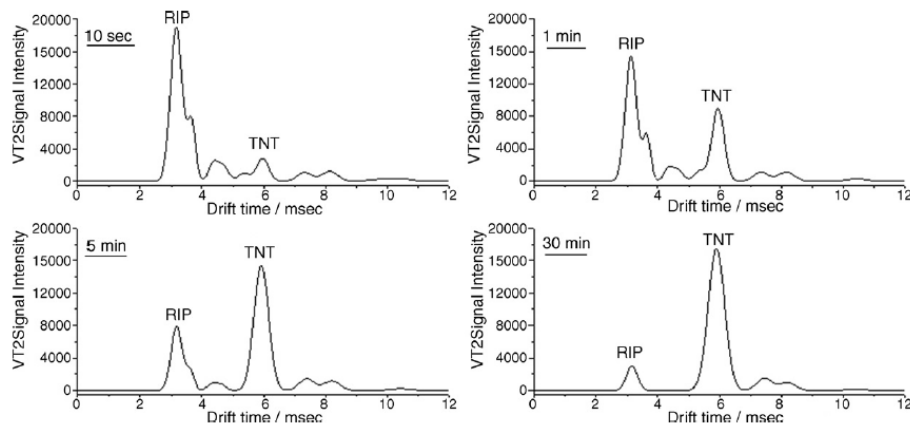


Figure I- 4 : Spectres de détection du TNT pour temps de collecte de 10 secondes, 1, 5 et 30 minutes ^[17].

II.3. Nez électronique (Electronic Nose)

Dans la conception de systèmes capables d'identifier des odeurs, la tendance actuelle est le développement de nez électroniques (ou E-nose) s'inspirant du nez humain qui est dopé d'un grand nombre de récepteurs olfactifs ^[18, 19]. En effet, un nez électronique est un ensemble de capteurs et de systèmes de reconnaissance visant à reproduire les sens olfactifs humains. Il est composé de trois parties :

- un système d'échantillonnage ;
- un système de détection ;

- un système de traitement des données.

L'efficacité d'un tel dispositif est liée non seulement au système de détection mais aussi et surtout au système d'échantillonnage incluant le module de conditionnement des gaz. A cet effet, le recours au système de préconcentration pour de ce type d'appareillage apparaît comme une nécessité pour l'identification de traces d'odeurs ou de composés polluants [5, 6, 20]. Par exemple, S. M. Cho et al [6] ont mis en œuvre un E-nose avec deux étages de préconcentration permettant d'identifier les COVs contenu dans l'air expiré par un patient (Figure I-5).

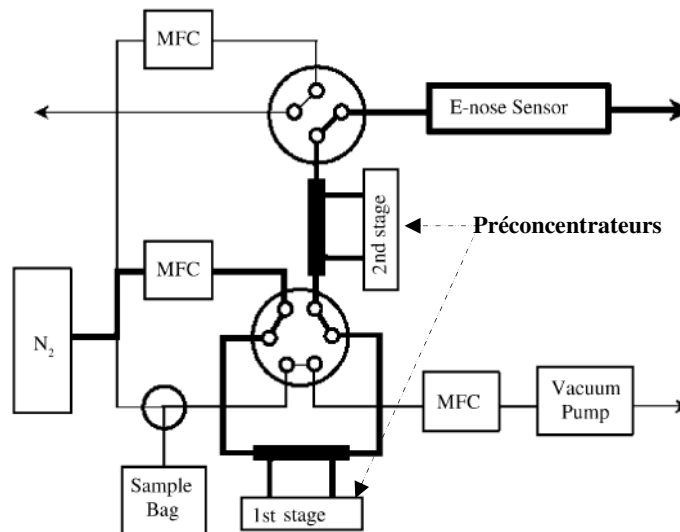


Figure I- 5 : Diagramme schématisé d'un E-nose avec deux étages de préconcentration [6].

Les résultats obtenus avec ce E-nose sont nettement plus intéressants que ceux obtenus avec un détecteur à Ionisation de Flamme (Flame Ionization Detector, FID) dans les mêmes conditions expérimentales (Figure I-6).

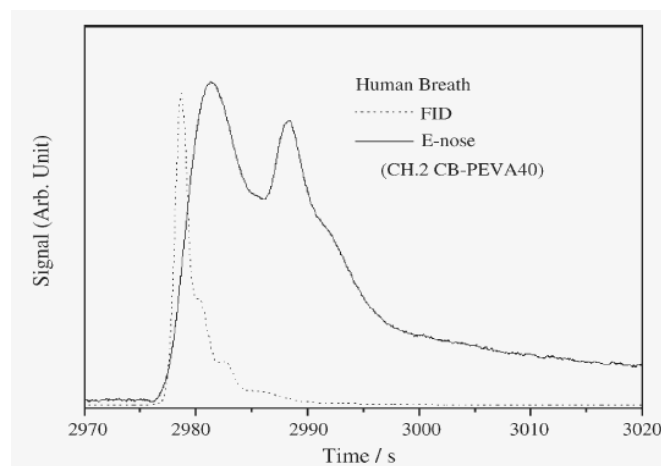


Figure I- 6 : Comparaison entre la réponse d'un FID et celle d'un E-nose lors de l'analyse de l'air expiré par un patient [6].

Le design ainsi que les techniques de mise en œuvre de tous ces dispositifs reposent sur des technologies diverses et variées.

III. Techniques mises en œuvres

III.1. Microcomposants

Les micro-préconcentrateurs proposés dans la bibliographie ont pour la plupart une forme spirale ou planaire. Parmi les types planaires, nous pouvons citer celui développé par B. Alfeeli et al ^[21] muni d'un ensemble de piliers verticaux servant à uniformiser la distribution du fluide (Figure I-7).

L'adsorbant utilisé pour ce micro-préconcentrateur est du Tenax déposé par jet d'encre (inkjet printing) après sa dissolution dans du dichloromethane.

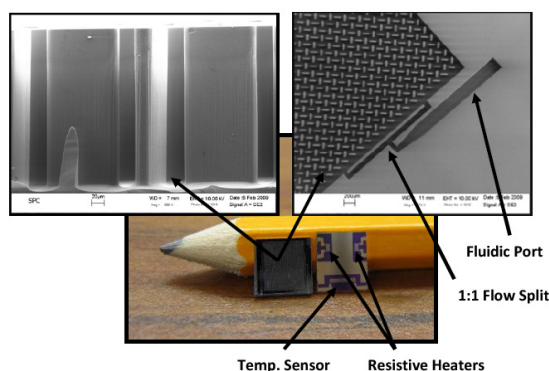


Figure I- 7 : Photos d'un micro-préconcentrateur de type planaire ^[21].

Ce micro-préconcentrateur a été utilisé avec succès pour la détection de traces de COVs en présence de forte concentration d'alcool.

S'agissant des micro-préconcentrateurs en Spiral, il y a celui proposé par I. Gràcia et al ^[22] dont le canal principal large et profond de 300 μm est rempli de carbopack X avant le scellage du capot en pyrex (Figure I-8).



Figure I- 8 : Photos d'un micro-préconcentrateur de type spiral ^[22].

Les tests réalisés avec ce micro-préconcentrateur ont montrés un important facteur de préconcentration intéressant pour l'analyse de traces de gaz (Figure I-9).

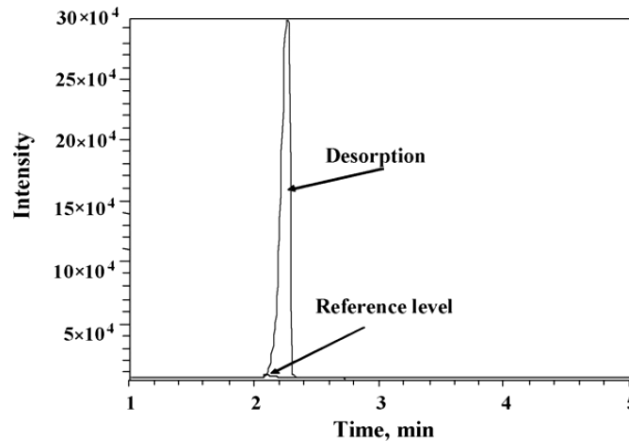


Figure I- 9 : Spectre de désorption obtenue avec GC couplé au micro-préconcentrateur [22].

Cette quête de sensibilité de plus en plus grandissante a aussi engendré d'autres genres de préconcentrateur tels que les microhotplates (microplaques chauffantes) [23, 24]. D'ailleurs, Ronald McGill & al [25] ont mis en œuvre un système de microhotplates basés sur un ensemble de hotplates structurés en forme de multicouches dont :

- l'une est un serpentin de chauffage en robé dans de silicium oxydé ;
- l'autre est un métal permettant la distribution uniforme de la température ;
- et la dernière est la couche adsorbante servant à capturer les molécules du gaz à détecter.

Cette configuration permet une montée rapide et une distribution uniforme de la température, soit un temps de 35 ms pour une montée à 200°C, mais aussi une réduction de la durée de l'adsorption (Figure I-10).

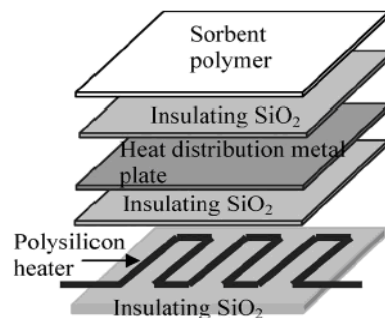


Figure I- 10 : Diagramme schématique des différentes couches d'un microhotplate utilisé comme préconcentrateur [25].

Ce micro-hotplate enrobé d'une mince couche de polymère (polycarbosilane fonctionnalisé avec du hexafluoroisopropanol) a été testée comme μ -préconcentrateur et les résultats obtenus semblent plutôt satisfaisants puisque l'on note une augmentation d'un facteur 100 du signal

comparé à celui obtenu en l'absence du μ -préconcentrateur et ceci pour un temps de collecte de l'ordre de 60 s. Il faudrait aussi noter que ce μ -système est capable de détecter des concentrations équivalentes à $0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Figure I-11).

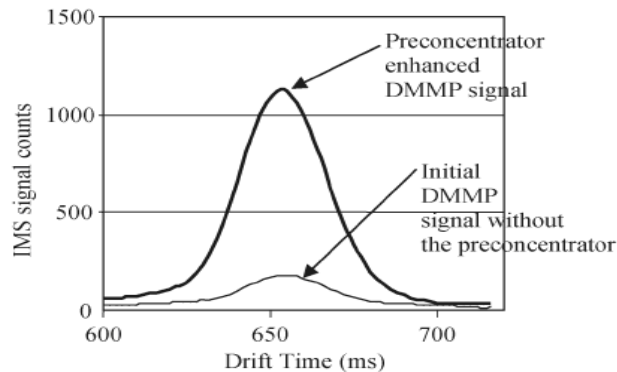


Figure I- 11 : Réponse d'un IMS au DMMP avec ou sans préconcentrateur [25].

III.2. Matériaux adsorbants

Le composé adsorbant constitue un élément essentiel dans le système de préconcentration. Il est choisi en fonction des spécificités du gaz cible. Ainsi, un grand nombre d'adsorbants ont été utilisés pour la préconcentration mais les dérivés carbonés restent de loin les plus utilisés. Par exemple, le μ -préconcentrateur développé par Edward T. Zellers et al [14] est muni d'une colonne d'adsorbants comprenant trois chambres remplies de carbopack B, X et du carboxen (dérivés carbonés) possédant des surfaces spécifiques différentes et une masse totale de 5 mg. Cette combinaison de plusieurs adsorbants permet de couvrir une large gamme COVs ou Explosifs puisque chaque adsorbant est spécifié pour un ou plusieurs gaz donnés (Figure I-12).

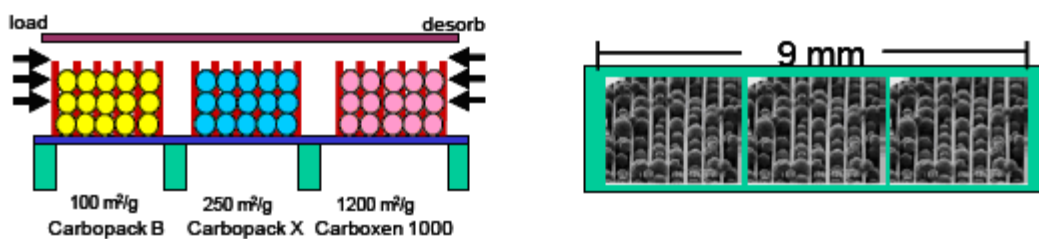


Figure I- 12 : Diagramme schématique (gauche) et image (droite) d'un μ -préconcentrateur avec 3 étages de préconcentration composés d'adsorbants différents [14].

Mais nous savons aussi que l'air ambiant constitue l'un des milieux les plus difficiles à analyser en terme de traçabilité à cause de la présence de vapeur d'eau qui apparaît comme un obstacle majeur pour l'efficacité du détecteur. Cette présence de vapeur d'eau entraîne une saturation prématurée de l'adsorbant provoquant ainsi une baisse de la préconcentration du gaz cible et donc une diminution de l'intensité de la réponse du détecteur. En revanche, l'utilisation d'autres types adsorbants comme les nanotubes de carbone s'avère très

prometteur à cause non seulement de leur spécificité hydrophobe mais aussi de leur grande surface spécifique et de leur faible température de désorption ^[26, 27]. D'ailleurs, F. Zheng et al ^[28] ont développé un système de détection très efficace basé sur un préconcentrateur dont l'adsorbant est constitué par un empilement de feuillets de nanotubes de carbone (Figure I-13).

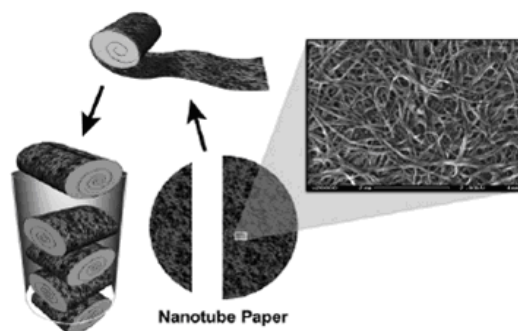


Figure I- 13 : Diagramme schématique du processus de compactage des nanotubes de carbone pour la préconcentration ^[28].

L'utilisation de polymères tels que le Tenax et le carbotrap est de plus en plus courante à cause du fait que ces derniers sont hydrophobes, fonctionnalisés et très bon marché comparés aux nanotubes de carbone ^[7, 21, 29]. En plus, il faut noter que ces polymères sont pour la plupart soluble dans certains solvants et peuvent d'être synthétisés à l'intérieur même du micro-préconcentrateur.

III.3. Autres techniques

Cette nécessité d'améliorer aussi bien la sensibilité que la sélectivité des systèmes de détection basés sur la préconcentration a poussé de nombreux laboratoires à réexaminer l'implémentation de leur système de pré-conditionnement des gaz. Ainsi, des systèmes à multiple étages de préconcentration ont été développés dans le but de réduire aussi bien l'influence de la vapeur d'eau que les autres gaz interférents comme les dérivés alcooliques ^[6, 21]. S. M. Cho et al ^[6] ont mis en place un préconcentrateur à deux étages de préconcentration remplis chacun d'un adsorbant hydrophobique (carbotrap). Ce dispositif permet de réduire l'influence de la vapeur dans l'analyse de l'air expiré par un patient. Il consiste à adsorber lors de la première phase, une quantité importante de COVs avec peu de vapeur d'eau ; ensuite cette quantité est désorbée puis réabsorbée dans le second étage de préconcentration avec une très faible adsorption de la vapeur d'eau désorption. Ainsi, lors de la seconde phase de désorption, le gaz injecté dans le détecteur est très riche en COVs et très pauvre en vapeur d'eau (Figure I-14).

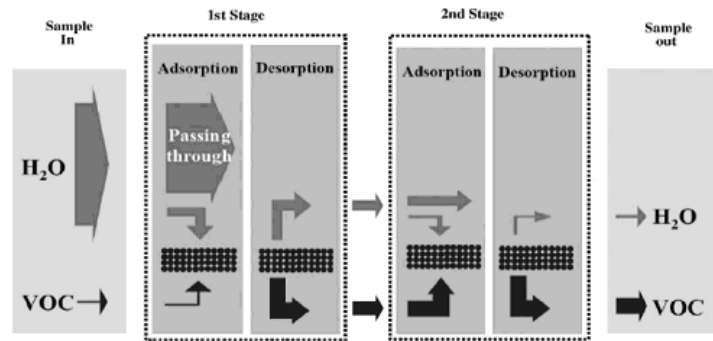


Figure I- 14 : Diagramme schématique d'un système double étape de préconcentration [6].

Il existe aussi d'autres techniques de préconcentration à double étage basés cette-fois sur une différence de température de désorption entre les deux unités de préconcentration pour atténuer l'influence des autres gaz interférents lors de la détection comme l'ont démontrés B. Alfeeli et al [21] dans leur concept de préconcentrateurs en cascade (Figure I-15).

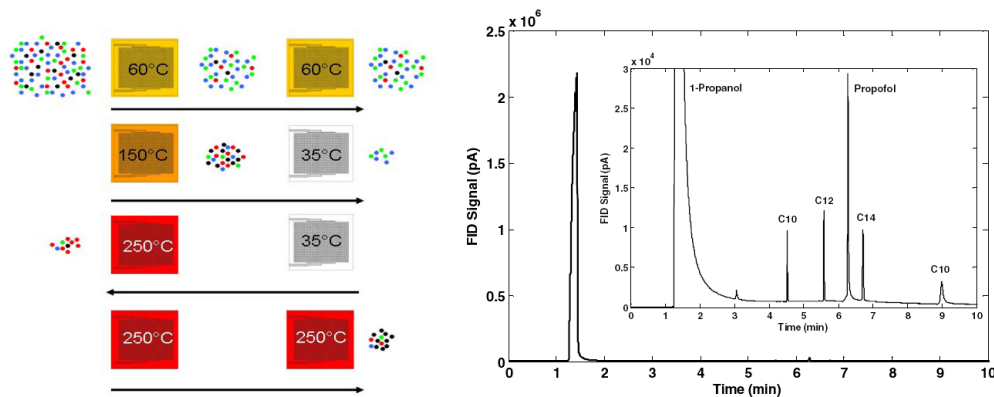


Figure I- 15 : Diagramme schématique d'un système à double étape de préconcentration basé sur une différence de température (gauche) et spectre obtenu avec ce système couplé à une colonne de GC [21].

Un nouveau procédé innovant dans le domaine de la micro-préconcentration est l'utilisation du silicium poreux. En effet, l'emploi du silicium poreux comme surface d'accroche pour le dépôt d'adsorbant apparait comme une approche très attrayante dans le développement de préconcentrateurs miniaturisés [30, 31] car il offre la possibilité de déposer divers types d'adsorbant en grande quantité tout en évitant les problèmes de surpression lors des expérimentations (Figure I-16).

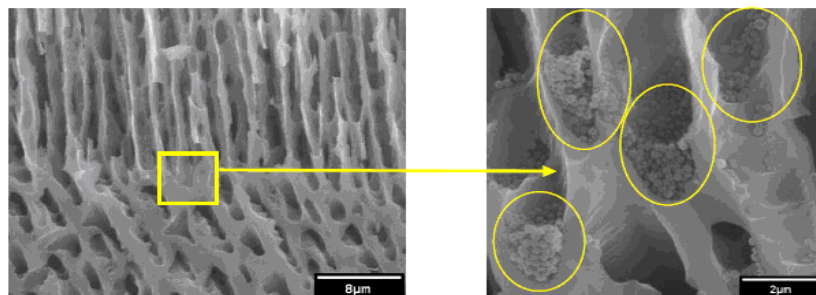


Figure I- 16 : Image MEB des particules incrustées dans les macropores du μ -préconcentrateur en silicium poreux intégré dans un μ -GC [30].

En outre, le silicium poreux, présentant lui-même une capacité d'adsorption élevée, peut être utilisé comme matériau adsorbant pour de nombreuses applications telles que la micro chromatographie (μ GC) [30].

Enfin, il existe d'autres techniques de préconcentration utilisant non pas des composés adsorbants mais des surfaces auto-assemblées basées sur la fonctionnalisation de surface.

En effet, la fonctionnalisation de la surface du μ -préconcentrateur, par formation des monocouches auto assemblées, est parfois utilisée pour favoriser l'adsorption des particules à détecter. Actuellement, les SAMs (Self Assembled Monolayers) constituent la base de nombreuses recherches de modèles biologiques. Le principe de base cette méthode repose sur la liaison entre le groupement thiol de l'alcane-thiol et la surface de l'or par la formation d'une liaison covalente thiolate (S-Au). L'organisation de clusters sur cette surface entraîne l'émergence de nouvelles propriétés telles que l'adsorption de composés organiques [14]. Ainsi, on obtient un cycle d'adsorption et de désorption par simple variation de la résistance de la surface.

En résumé, la commercialisation de tels dispositifs utilisant la préconcentration n'est qu'à ses débuts et le peu d'appareils existant sur le marché sont souvent fabriqués par le laboratoire privé américain SANDIA [32], dans le reste des cas, ils sont toujours en phase de projet. L'appareil nommé MicroHound[®] développé par SANDIA est un détecteur d'explosifs portatif combinant dans un même support un système miniaturisé de préconcentration avec une multiple de micro-capteurs chimiques très sensibles capables de détecter des quantités d'explosifs de l'ordre du nanogramme (Figure I-17). Ce système très léger (environ deux kilos) peut détecter des explosifs en état de vapeur ou de particules.



Figure I- 17 : Photo d'un détecteur d'explosifs basé sur la préconcentration développé par SANDIA National Laboratories (USA) [32].

Conclusion

Cette étude bibliographique montre que la préconcentration est un domaine en pleine expansion vu le nombre important de secteurs de recherche faisant appel à cette technique. Parmi ces domaines de recherche, l'analyse de gaz occupe une place prépondérante.

Cependant, bon nombre de ces dispositifs fonctionnent sous de faibles débits à cause de la couche d'adsorbant déposée qui entraîne d'importantes pertes de charge et sont pour la plupart, spécifiés pour un type gaz cible ; ce qui réduit considérablement leur efficacité pour des analyses sur site.

L'idée maintenant est, d'une part, de développer des micro-préconcentrateurs en silicium poreux pour faciliter l'incrustation des particules adsorbants et réduire ainsi les pertes de charge générées après dépôt et d'autre part, d'élargir le champ d'applications de ces dispositifs en choisissant l'adsorbant en fonction du gaz cible.

Références

- [1] P. R. Lewis, R. P. Manginell, D. R. Adkins, R. J. Kottenstette, D. R. Wheeler, Recent Advancements in the Gas-Phase MicroChemLab. IEEE Sensors journal, Vol. 6, N^o. 3, June 2006.
- [2] M. Roumanie, V. Meille, C. Pijolat, G. Tournier, C. Bellefon, P. Pouteau, C. Delattre, Design and fabrication of a structured catalytic reactor at micrometer scale: Example of methylcyclohexane dehydrogenation. Catalysis Today, 110 (2005) 164–170.
- [3] M. Roumanie, C. Pijolat, V. Meille, C. Bellefon, P. Pouteau, C. Delattre, Deposition of Pt-catalyst in a micro-channel of a silicon reactor: Application to gas micro-TAS working at high temperature. Sensors and Actuators B, 118 (2006) 297-304.
- [4] W.-C. Tian, H. K. L. Chan, C.-J. Lu, S. W. Pang and E. T. Zellers, Multiple-Stage Microfabricated Preconcentrator-Focuser for Micro Gas Chromatography System. Journal of Microelectronic system vol. 14, N^o.3, June 2005.
- [5] F. Bender, N. Barié, G. Romoudis, A. Voigt, M. Rapp, Development of a preconcentration unit for a SAW sensor micro array and its use for indoor air quality monitoring. Sensors and Actuators B 93 (2003) 135–141.
- [6] S. M. Cho, Y. Jun Kim, G. S. Heo, S-M. Shin, Two step preconcentration for analysis of exhaled gas of human breath with electronic nose. Sensors and actuators B 117 (2006) 50-57.
- [7] W. A. Groves, E. T. Zellers, G. C. Frye, Analyzing organic vapors in exhaled breath using a surface acoustic wave sensor array with preconcentration : Selection and characterization of preconcentrator adsorbent. Analytica chimica Acta 371 (1998) 131-143.
- [8] United States Environmental Protection Agency: <http://www.epa.gov/>
- [9] Institut Français de l'Environnement : <http://www.ifen.fr/>
- [10] I. Voiculescu, M. Zaghoul, N. Narasimhan, Microfabricated chemical preconcentrator for gas-phase microanalytical detection systems. Analytical Chemistry, vol. 27, N^o 4 (2008) 327-343.
- [11] G. Serrano, H. Chang, E. T. Zellers, A micro gas chromatograph for high-speed determinations of explosive vapors. Transducers 2009 conference, Denver, CO, USA, June (2009) 1654-1657.
- [12] C. Lu, W. H. Steinecker, W.-C. Tian, M. C. Oborny, J. M. Nichols, M. Agah, J. A. Potkay, H. K. L. Chan, J. Driscoll, R. D. Sacks, K. D. Wise, S. W. Pang, E. T. Zellers,

- First-generation hybrid MEMS gas chromatograph. The Royal Society of Chemistry, lab Chip 5 (2005) 1123-1131.
- [13] S.-I. Ohira, K. Toda, Micro gas analyzers for environmental and medical applications. *Analytica Chimica Acta* 619 (2008) 143–156.
- [14] E. T. Zellers, K. D. Wise, K. Najafi, R. B. Brown, Q. J. Cai, J. Driscoll, Determination of complex vapor mixtures in ambient air with a wireless microanalytical system : vision, progress, and homeland security applications.. Technical Digest of the IEEE Conference on Technologies for Homeland Security, November 13-14, 2002, Waltham MA, IEEE, Boston (2002) 92-95.
- [15] V. Gabelica, Intérêt de la spectrométrie de mobilité ionique pour l'étude de la conformation et des assemblages non-covalents de biomolécules. *Spectra Analyse* N° 251, Septembre - Octobre (2006) 21-27.
- [16] H. Borsdorf, G. A. Eiceman, Ion Mobility Spectrometry: Principles and Applications. *Applied Spectroscopy Reviews*, vol. 41, N° 4 (2006) 323 -375
- [17] M. Martin, M. Crain, K. Walsh, R. E. McGill, E. Houser, J. Stepnowski, S. Stepnowski, H.-D. Wu, S. Ross, Microfabricated vapor preconcentrator for portable ion mobility spectroscopy. *Sensors and actuators B* 126 (2007) 447-454.
- [18] K. Persaud and G. H. Dodd, Analysis of discrimination mechanisms in the mammalian olfactory system using a model nose. *Nature* 299 (1982) 352–355.
- [19] X. Xu, F. Tian, S. X. Yang, Q. Li, J. Yan, J. Ma, A solid trap and thermal desorption system with application to a medical Electronic Nose. *Sensors*, 8 (2008) 6885-6898.
- [20] J W Gardner and P N Bartlett, Electronic Noses. Principles and Applications. *Meas. Sci. Technol.* 11 (2000) 1087-1087.
- [21] B. Alfeeli, M. Agah, Selective preconcentration by temperature manipulation of cascaded Micro preconcentrators. *Transducers 2009 conference*, Denver, CO, USA, June (2009) 1662-1665.
- [22] I. Gràcia, P. Ivanov, F. Blanco, N. Sabaté, X. Vilanova, X. Correig, L. Fonseca, E. Figueras, J. Santander, C. Cané, Sub-ppm gas sensor detection via spiral μ -preconcentrator. *Sensors and actuators B* 132 (2008) 149-154.
- [23] A. Vergara, E. Llobet, J. Brezmes, X. Vilanova, P. Ivanov, I. Gracia, C. Cané, X. Correig, Optimized temperature modulation of microhotplate gas sensors through pseudorandom binary sequences. *IEEE Sensors journal*, Vol. 5, NO. 5, December 2005.

-
- [24] A.M. Ruiz, I. Gracia, N. Sabate, P. Ivanov, A. Sanchez, M. Duch, M. Gerboles, A. Moreno, C. Cane, Membrane-suspended microgrid as a gas preconcentrator for chromatographic applications. *Sensors and Actuators A* 135 (2007) 192–196.
- [25] I. Voiculescu, R. A. McGill, M. E. Zaghoul, Micropreconcentrator for enhanced trace detection of explosives and chemical agents. *IEEE Sensors journal*, Vol. 6, NO. 5, October 2006.
- [26] M. Penza, M. A. Taglientz, P. Aversa, G. Cassano, L. Capodiecici, Single-walled carbon nanotube nanocomposite microacoustic organic vapour sensors. *Anal. Chem.*, 78 (2006) 2442-2446.
- [27] Q.-L. Li, D.-X. Yuan, Q.-M. Lin, Evaluation of multi-walled carbon nanotubes as an adsorbent for trapping volatile organic compounds from environmental samples. *Journal of Chromatography A*, 1026 (2004) 283–288.
- [28] F. Zheng, D. L. Baldwin, L. S. Fifield, N. C. Anheier Jr., C. L. Aardahl, and J. W. Grate, Single-walled carbon nanotube paper as a sorbent for organic vapour preconcentration. *Anal. Chem.* 2006, 78, 2442-2446.
- [29] C.E. Davis, C.K. Ho, R.C. Hughes, M.L. Thomas, Enhanced detection of m-xylene using a preconcentrator with a chemiresistor sensor. *Sensors and Actuators B* 104 (2005) 207–216.
- [30] J. Zheng, M. Christophersen, P. L. Bergstrom, Formation technique for macroporous morphology superlattice. *Phys. Stat. sol. (a)* 202, No. 8 (2005)1662-1667.
- [31] J. Zheng, M. Christophersen, P. L. Bergstrom, thick macroporous membranes made of p-type silicon. *Phys. Stat. sol. (a)* 202, No. 8, 1402-1406 (2005).
- [32] Portable Device for Detecting Explosives : <http://sine.ni.com/cs/app/doc/p/id/cs-700>

Chapitre II

Etude macroscopique des matériaux adsorbants.

Introduction

Comme énoncé précédemment, la préconcentration est composée d'une phase d'adsorption au cours de laquelle les molécules de gaz s'adsorbent à la surface de l'adsorbant et d'une phase de désorption symbolisée par une élévation de la température du dispositif pour libérer les molécules du gaz à détecter. Par ailleurs, l'efficacité d'une telle opération est étroitement liée aux conditions expérimentales mais aussi et surtout à la nature du composé utilisé comme matériau adsorbant. Ce dernier doit être choisi par rapport à certaines exigences de la préconcentration telles qu'une grande capacité d'adsorption, une température de désorption pas très élevée et enfin une bonne sélectivité.

Ainsi dans ce chapitre nous allons effectuer une étude macroscopique des matériaux couramment utilisés afin de définir l'adsorbant idéal pour ce genre d'applications.

I. Généralité sur l'adsorption

Lorsqu'un solide est soumis à une certaine pression partielle constante de gaz, on observe une augmentation de la masse du solide, jusqu'à établissement d'un équilibre. On dit que le solide adsorbe le gaz. Le phénomène d'adsorption est le résultat des forces d'attractions entre les molécules individuelles du gaz et les atomes ou les ions de la surface du solide. On distingue deux types d'adsorption selon l'énergie des forces mises en jeu :

- la physisorption : liaison de type Van Der Waals, de l'ordre de 10 à 20 KJ/mol ;
- la chimisorption : liaison chimique proprement dite, de l'ordre de 100 KJ/mol ou plus.

L'adsorption provient de l'existence, à la surface du solide, de forces non compensées de nature électrostatique. Lors de l'adsorption, on observe un partage d'électrons entre les molécules adsorbées et l'adsorbant; cette action rapide et non sélective n'entraîne pas de modifications des molécules adsorbées : c'est un processus réversible ^[1].

L'adsorption dans sa globalité dépend non seulement de la texture de la matière adsorbante mais aussi de l'affinité de cette dernière par rapport au gaz cible.

I.1. Isothermes d'adsorption

Les mesures de la texture ou même de l'affinité d'un adsorbant vis à vis d'un gaz sont fondées sur des phénomènes d'adsorption physiques de gaz qui consistent à mesurer, à une température donnée, la quantité de gaz adsorbée en fonction de la pression du gaz au-dessus du solide. Cette quantité adsorbée à l'équilibre pour un système adsorbat-adsorbant est généralement caractérisée par les isothermes d'adsorption données par la relation :

$$n_i = f(p_i, p_j, T) \quad \text{ou} \quad n_i = f(c_i, c_j, T)$$

Avec n_i (mol.kg⁻¹) quantité adsorbée du constituant i , p_i (Pa) les pressions partielles, T (K) la température et C (mol.cm⁻³) les concentrations dans la phase fluide.

La majorité de ces isothermes peuvent être classées en cinq types ^[2, 2, 3] (Figure II-1). Les isothermes de type I sont généralement obtenues avec des adsorbants microporeux dont la saturation de leurs sites d'adsorption, sensiblement équivalents, est progressive. Elles sont typiques d'une adsorption en monocouche correspondant au remplissage de micropores. Alors que les isothermes de type II et III sont observées avec des adsorbants ayant une large distribution de tailles de pores avec une transition continue de l'adsorption en monocouche vers l'adsorption en multicouche jusqu'à la condensation capillaire. Quant aux isothermes de type IV, elles résultent de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide lorsque les interactions entre molécules du gaz adsorbé et la surface de l'adsorbant sont plus fortes que les interactions entre molécules de gaz seules. Dans ce type d'isotherme, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à se remplir que quand la première couche est à peu près complète. Elles dérivent de la combinaison d'une isotherme de type I et de type V. Les isothermes de type V décrivent l'existence d'interactions intermoléculaires importantes, l'interaction entre les molécules de gaz et l'adsorbant étant faible. En plus, l'existence d'une hystérèse au cours de la désorption témoigne de la présence de mesopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure. Enfin, les isotherme de type VI présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche à la surface d'un solide non-poreux et très homogène ^[2, 4].

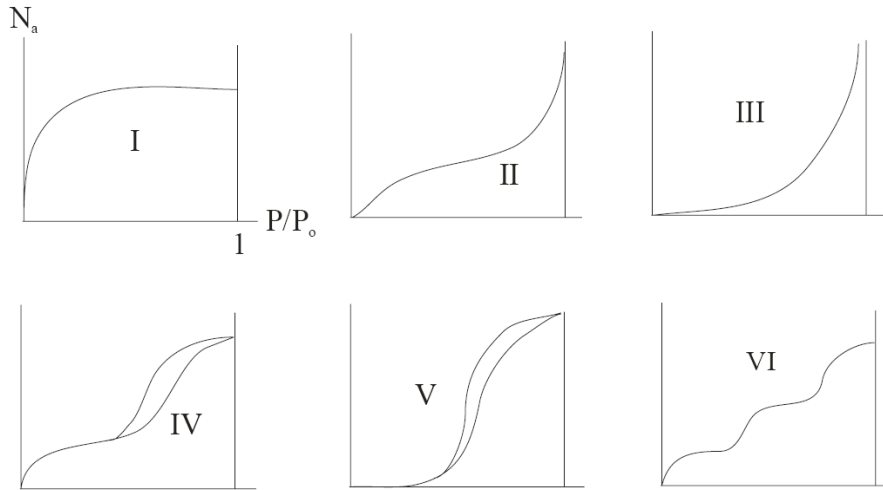


Figure II- 1 : Diagramme de schématisation d'un cycle de préconcentration [2].

Les modèles décrivant ces différents isothermes d'adsorption seront plus amplement décrits dans le chapitre 5 consacré la modélisation et à la simulation micro-fluidique.

Les isothermes d'adsorption sont accessibles expérimentalement par l'utilisation des techniques de caractérisation des matériaux telles que la méthode d'adsorption de gaz ou vapeur (BET), la thermogravimétrie ou les courbes de perçage.

I.2. Etude de la texture d'un matériau

I.2.1. Porosité

En général, les grains d'une poudre fine ont tendance à s'assembler plus ou moins solidement sous l'action des forces de surface, pour former des agglomérats (si les grains sont faiblement liés entre eux) ou des agrégats (à haute température ou sous l'action d'une pression mécanique, les grains sont alors fortement liés).

L'espace entre les grains au sein d'un agrégat ou d'un agglomérat, ainsi que l'espace entre les agrégats et les agglomérats constitue un système poreux dans lequel la forme et la taille des pores dépendent des caractéristiques de ces entités [1, 5].

On distingue trois familles de pores, la classification étant fondée sur le fait qu'à chaque intervalle de taille correspond des phénomènes d'adsorption caractéristiques :

- les micropores de diamètre inférieur à 20 nm (volume adsorbé important pour les faibles pressions relatives) ;
- les mésopores de diamètre compris entre 20 et 50 nm (pour lesquels on observe le phénomène de condensation capillaire) ;
- les macropores de diamètre supérieur à 50 nm (hors du domaine d'application de l'adsorption physique des gaz).

En général, un solide présente une répartition large de tailles de pores, pouvant aller des macropores aux micropores.

Il faut distinguer deux types de porosité :

- la porosité ouverte, c'est à dire celle accessible aux molécules gazeuses et définit la surface spécifique ou l'aire massique d'un solide ;
- la porosité fermée, inaccessible aux gaz.

La porosité totale est la somme de ces deux porosités. La plupart des techniques de porosimétrie permettent d'accéder aux volumes poreux et aux distributions de tailles de pores correspondant à la porosité ouverte. La porosité totale est obtenue en mesurant la vraie densité du solide.

I.2.2. Surface spécifique

I.2.2.1. Définition

La connaissance de l'aire massique d'un échantillon, appelée couramment surface spécifique, présente une grande importance en physico-chimie, notamment dans les domaines de la catalyse, de l'adsorption et de la séparation de phases gazeuses ou liquides.

Cette aire massique S définit, en général, la surface totale par unité de masse du produit, qui est accessible aux atomes et aux molécules. On emploie également l'expression aire volumique S_v , qui représente la surface totale ramenée à l'unité de volume du matériau massif : $S_v = \rho S$ avec ρ masse volumique du matériau massif. La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides finement divisés et des matériaux poreux [1, 6].

Il existe un grand nombre de méthodes permettant d'atteindre directement ou indirectement cette surface spécifique. Une classe importante de méthodes fait appel à l'adsorption et les nombreux appareillages développés à partir des phénomènes d'adsorption sont spécifiquement conçus pour la mesure de la surface spécifique. Dans cette classe, on peut également inclure les appareillages qui exploitent les phénomènes de perméabilité gazeuse.

Dans le cas d'un milieu homogène constitué de grains sphériques de même tailles, la surface spécifique S est relié au diamètre moyen des grains d par la relation suivante : $S = 6 / \rho * d$ avec ρ la masse volumique du solide.

Le choix du mode de mesure de la surface spécifique dépend de certaines caractéristiques de l'échantillon [6] :

- l'aspect (poudre ou corps consolidé) ;

- la géométrie ;
- la valeur de la surface [faible ($<10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ou élevée ($>100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)].

Il est indispensable que la surface spécifique de l'échantillon ne soit modifiée ni par la préparation avant la mesure ni par les moyens mis en œuvre pendant la mesure.

I.2.2.2. Méthode d'adsorption de gaz ou de vapeur : Méthode BET

Les méthodes fondées sur les phénomènes d'adsorption de gaz ou de vapeur consiste à mesurer, à une température donnée et dans un certain domaine de pression relative P/P_0 (avec P_0 la pression de vapeur saturante et P la pression d'équilibre du gaz ou de la vapeur), la quantité de gaz ou de vapeur adsorbée à la surface d'un matériau de masse ou de volume connu : la courbe obtenue étant appelée isotherme d'adsorption ^[6].

A l'instar des autres techniques d'adsorption de gaz, la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET) est essentiellement basée sur le recouvrement de la surface du matériau à étudier, par une couche de molécules adsorbées.

Elle consiste à injecter un volume V_1 de gaz, jusqu'à une pression P_0 , dans une enceinte maintenue à 77K avec de l'azote de liquide (-196 °C) contenant l'échantillon du composé à étudier. Comme la température du milieu est proche de la température de condensation de l'azote, ce dernier va s'adsorber sous forme liquide à la surface du composé. La pression d'azote dans l'enceinte va alors diminuer jusqu'à une pression d'équilibre P_1 . Une fois cet équilibre atteint, on injecte dans l'enceinte un volume V_2 du type de gaz choisi (Azote ou Krypton), jusqu'à obtenir de nouveau la pression P_0 . Lorsque l'équilibre en pression est atteint, après adsorption du gaz sur l'échantillon, on a la pression P_2 ^[6].

On poursuit sur ce principe jusqu'à ce que la pression d'équilibre après adsorption soit égale à la pression P elle-même. La courbe représentant les rapports P_1/P_0 , P_2/P_0 ... en fonction des volumes de gaz injectés V_1 , V_2 ... permet, par son exploitation à l'aide de la théorie BET, de déterminer la surface spécifique et la distribution de pores de l'échantillon.

I.3. Etude de l'affinité d'un adsorbant vis-à-vis d'un gaz

L'adsorption de molécules de gaz sur un solide est gouvernée par l'état de surface du matériau mais aussi et surtout de son affinité vis-à-vis de ce gaz cible. Cette affinité peut être estimée à l'aide de plusieurs techniques parmi lesquelles nous pouvons citer la thermogravimétrie, la thermodésorption ou encore les courbes de perçages à travers un lit d'adsorbant.

I.3.1. Thermogravimétrie

L'analyse thermogravimétrique (thermogravimétrie ou TG) est une technique expérimentale d'étude macroscopique de la matière qui consiste à mesurer une variation de masse d'un composé soumis à un environnement saturé d'un gaz adsorbable. Cette variation de masse est déduite de l'indication de poids de l'échantillon fournie par l'organe de mesure à savoir la balance. La connaissance de la concentration du gaz, de la durée de l'injection et de la masse de l'échantillon permet de remonter à la capacité d'adsorption du solide vis-à-vis du gaz, en d'autre terme son affinité envers ce gaz. La thermogravimétrie n'a pas été développée pour la mesure de masse absolue ; c'est une technique orientée sur la mesure de variations de masse qui permet entre autre les mesures de cinétiques de réaction ^[7].

L'appareil de thermogravimétrie est muni d'un système de chauffage intégrant en général plusieurs fonctionnalités : le chauffage proprement dit et le confinement de l'atmosphère (Voir annexe 2). Mais son utilisation peut souvent induire des erreurs de mesure pouvant provenir de différentes sources :

- les forces parasites exerçant leurs effets directement sur le fléau ;
- les effets liés à l'environnement du système de mesure ;
- les erreurs instrumentales directement liées au système de mesure ;
- et enfin, l'échantillon et son conditionnement.

I.3.2. Thermodésorption

La thermodésorption encore appelée TPD (Thermal Programmed Desorption) consiste à provoquer la désorption des molécules physisorbées sur une surface solide par chauffage de celle-ci à une température augmentant linéairement et d'identifier les produits de la désorption dans un spectromètre de masse ^[8]. Elle permet d'accéder à deux types de résultats :

- la détermination exacte des températures de désorptions, et par suite un accès aux énergies d'activation de désorption (Chapitre 5) ;
- l'identification des espèces qui se désorbent, en particulier lorsque plusieurs espèces se désorbent à la même température.

L'appareillage de TPD est composé d'une cellule d'échantillonnage muni d'un four permettant de chauffer l'échantillon jusqu'à environ 1000 °C et d'une chambre d'analyse constitué par un spectromètre de masse. Chacune de ces deux enceintes possède son propre système de pompage (pompe primaire sèche et pompe turbomoléculaire).

Cet appareil permet le prétraitement des échantillons sous vide ou sous gaz (atmosphère oxydante, neutre ou réductrice) avant la réalisation de la désorption sous vide (cas le plus courant) ou sous pression atmosphérique à l'aide d'un dispositif d'introduction des gaz sur l'enceinte d'analyse par tube capillaire étuvé ^[9].

I.3.3. Courbes de perçage

Lorsqu'un fluide pollué traverse un lit d'adsorbant, le polluant peut être stoppé par adsorption. La portion de solide où se tient le transfert est appelé zone de transfert ou front d'adsorption. Cette zone se déplace dans l'adsorbant pour atteindre la sortie du lit. En fin de cycle, la concentration en sortie est égale à celle de l'entrée, et le lit est complètement saturé ^[10].

Les courbes de perçage sont caractérisées par le temps de perçage qui correspond au temps au bout duquel la concentration du fluide polluant, à la sortie du filtre, n'est plus nulle (voir chapitre 6).

La forme des courbes et le temps de perçage dépendent des propriétés physico-chimiques de l'adsorbant et du gaz adsorbé, de l'étape limitante du mécanisme de fixation du gaz sur le solide, de la masse de l'adsorbant et de la vitesse des gaz dans ce lit. Dans le cas des charbons actifs, l'étape limitante est plus souvent liée aux transferts de masse qu'à la réaction entre les molécules de gaz et le solide.

Trois types de transfert de masse sont susceptibles de limiter la cinétique d'adsorption globale ^[10] :

- le transfert de masse externe : les molécules doivent traverser les couches limites autour des grains adsorbants pour arriver à la surface ;
- le transfert de masse interne : les molécules se propagent de la surfaces des grains vers le centre à travers des macropores formés entre les cristallites ou les microparticules, ces transferts s'effectuent généralement en phase fluide ;
- les transferts de masse internes microporeux, les molécules adsorbées diffusent à travers des réseaux de micropores avec un mécanisme de processus activé.

II. Matériaux adsorbants

Il existe de très nombreux types d'absorbants car les procédés d'adsorption sont utilisés dans de nombreuses applications : adsorption des COVs (en phase gazeuse ou en phase liquide), séparation de l'oxygène et de l'azote de l'air, purification d'hydrogène, désulfuration du gaz

naturel, décoloration des jus sucrés, purification d'effluents, séparation de molécules pour la pharmacie, traitement des eaux usées ^[11, 12]....

Dans le cas de l'adsorption des COV, quatre types d'adsorbants sont majoritairement utilisés :

- les charbons actifs ;
- les nanotubes de carbone ;
- les zéolites ;
- et les adsorbants à base polymère.

Les charbons actifs restent cependant de loin l'adsorbant le plus utilisé pour l'adsorption de composés organiques.

II.1. Carbone

II.1.1. Description des charbons actifs

Les carbones activés sont des matériaux poreux dont la surface spécifique peut atteindre 2500 m².g⁻¹. avec des volumes poreux variant de 0,2 à 1,2 cm³.g⁻¹ et une masse volumique de 0,2 à 0,6 g.cm⁻³. Ils présentent aussi une large distribution de taille de pores allant des micros aux macropores. Cette disparité de taille de pores s'explique par une activation thermique à l'origine du développement microporeux et une présence de défauts dans la matière synonyme de macro et mesoporosité. La théorie des pores en fente s'impose comme la forme la plus probable des pores des charbons actifs étant donné que ces pores ont pour origines les lacunes et les espaces vacants séparant les plans graphitiques ^[10, 13].

Bien que connus pour leur volume poreux et leur grande surface spécifique, les charbons actifs doivent leur qualificatif d'actif à la présence de nombreux sites actifs sur leur surface, issus du traitement d'activation au cours duquel le carbone adsorbe chimiquement des atomes ou molécules provenant de l'agent oxydant. Cette chimisorption, à l'origine de ces sites actifs nécessite un environnement riche en oxygène. En effet, bien que constitués à plus de 80% de carbone, les charbons actifs ont une surface accessible aux gaz constituée en moyenne de 30 à 85% d'oxygène ^[10]. Ce maximum du taux de recouvrement en oxygène est observé pour les charbons activés chimiquement. Les atomes chimisorbés forment des groupements de surface de type acide, basique, oxydant ou réducteur.

II.1.2. Activation du carbone

L'activation du carbone est une attaque oxydante au cours de laquelle l'agent oxydant attaque les carbones isolés et les parties les plus fragiles des plans graphitiques, généralement situées

au niveau des périphéries et des dislocations. Ces carbones d'énergies potentielles élevées sont éliminés sous forme de CO₂ ou CO et participent ainsi à la formation de groupements oxygénés de surface. Cette élimination d'atomes de carbone libère la porosité interne créée lors de la carbonisation, élargit les pores et crée de nouveaux des micropores. Cette phase d'activation doit être contrôlée afin d'éviter la disparition de plans graphiques ou l'élimination totale de la structure carbonée [10, 14]. Le 'burn-off' qui désigne la perte de matière carbonée occasionnée par le procédé d'activation est un paramètre clé pour maîtriser l'activation car il est synonyme de rendement. Les propriétés des charbons actifs sont en grande partie déterminées par le procédé d'activation, la nature de l'agent oxydant, la température et la durée d'activation. Ce procédé doit par conséquent être optimisé pour répondre aux propriétés requises pour l'utilisation du produit final. Ces procédés d'activation sont répartis en deux catégories selon que l'agent oxydant est un gaz : activation physique (en phase gaz), ou un liquide : activation chimique (en phase liquide).

L'activation physique se fait à hautes des températures (850-1100 °C) dans des fours rotatifs, sous atmosphère oxydante. Le dioxygène, la vapeur d'eau ou un mélange de ces gaz sont généralement utilisés comme gaz oxydant [10]. Les charbons activés physiquement ne présentent pas d'impuretés liées à l'agent d'activation utilisé. Leurs propriétés texturales dépendent fortement de la réactivité de l'atmosphère oxydante.

L'activation chimique ou activation en phase liquide est l'imprégnation du matériau précurseur dans l'agent activant suivi d'une pyrolyse sous atmosphère inerte. Cette technique présente de multiples avantages comparés à l'activation physique à savoir :

- un unique traitement thermique à des températures comprises entre 400 et 800 °C, valeurs inférieures aux températures usuelles de l'activation physique ;
- un regroupement en une unique étape de la carbonisation et de l'activation ;
- une facilitation du contrôle de la distribution de taille de pore qui est fonction croissante du taux d'imprégnation (concentration en agent activant de la solution d'imprégnation) ;
- et enfin, une limitation du burn off synonyme de rendements meilleurs.

Mais cependant, l'inconvénient majeur de l'activation chimique résulte sur le fait qu'elle nécessite des traitements de lavage, indispensables pour l'élimination de l'agent activant. D'autant plus que malgré ces lavages, l'agent activant qui a pénétré au cœur du matériau durant l'activation, reste présent au moins sous forme de traces dans le charbon activé. La surface de celui-ci contient de ce fait des impuretés dont sont exempts les charbons activés physiquement.

La nanopoudre de carbone utilisée dans ces travaux est commercialisée par Sigma Aldrich (Référence : CAS number 7440-44-0). Elle a une distribution de tailles de particule entre 30 et 100 nm (Figure II-2).

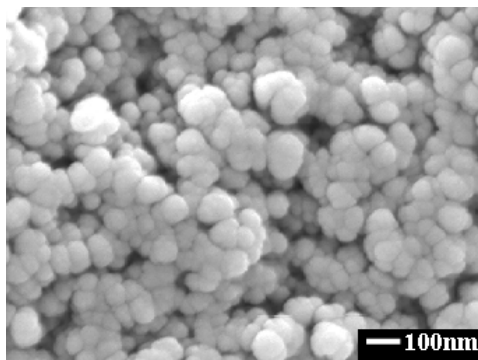


Figure II- 2 : Image MEB de la nanopoudre de carbone

II.2. Nanotubes de carbone

II.2.1. Description

Découverts en 1991 par S. Iijima au Japon (NEC, Tsukuba) qui l'identifia pour la première fois par microscopie électronique dans un sous produit de synthèse des fullerènes, les nanotubes de carbone (carbon nanotubes-CNTs) sont formés d'une ou plusieurs parois concentriques sur lesquelles les atomes de carbone sont organisés en réseaux d'hexagones ^[15]. Les CNTs constituent l'un des quatre états organisés connus du carbone, avec le graphite, le diamant et les fullerènes (molécules en forme de ballons de football). Il existe deux variétés de nanotubes de carbone (Figure II-3) :

- les mono-nanotubes de carbone ou SWCNTs (Single Wall Carbon Nanotubes) constitués d'un seul tube creux ;
- et les multi-nanotubes de carbone ou MWCNTs (Multi Wall Carbon Nanotubes) qui se présentent sous forme de tubes creux concentriques séparés de quelques nanomètres.

Ces CNTs ont un diamètre interne de l'ordre du nanomètre (0.4-3 nm) et une longueur de l'ordre de quelques micromètres et sont le plus souvent fermés à leurs extrémités par des pentagones de carbone caractéristiques des fullerènes.

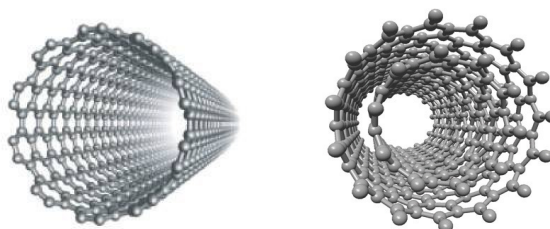


Figure II- 3 : Images de synthèse d'un SWCNT (droite) et d'un MWCNT (gauche) ^[15].

II.2.2. Propriétés physico-chimiques

Depuis leur identification en 1991, différentes méthodes de synthèse des CNTs ont été mises au point (Synthèses hautes températures, méthode CVD) et ces techniques ont permis d'étudier leur structure et leurs propriétés physico-chimiques. Les recherches autour de ces nanotubes ont pris un essor considérable aussi bien sur sa structure que ses propriétés et cela pour différents domaines allant de la mécanique à la nanochimie en passant par la nanoélectronique [15].

Du fait de leur très petite dimension, les CNTs présentent une importance surface spécifique. L'accessibilité de cette surface dépend de la longueur, du diamètre et du degré de compactage de ces CNTs. Théoriquement, les SWCNTs possèdent la plus grande surface spécifique de l'ordre de $1300 \text{ m}^2/\text{g}$ comparés aux MWCNTs qui n'ont généralement que quelques centaines de m^2/g de surface spécifique. En plus, ces valeurs de surface spécifique peuvent être améliorées en évitant un compactage compact des CNTs grâce à une bonne dispersion par ultrasons ou à l'aide d'un dispersant spécifique.

Avec leur grande surface spécifique ($150\text{-}3000 \text{ m}^2/\text{g}$) et leurs mésopores de diamètre uniforme, les nanotubes de carbone apparaissent comme un matériau très intéressant pour l'adsorption de molécules organiques car celle-ci peut se faire suivant trois sites principaux [16] à savoir : l'intérieur des nanotubes, dans les chaînes interstitielles entre les nanotubes, dans des rainures périphériques où deux nanotubes se rencontrent et sur les autres périphériques de la surface des paquets de nanotubes (Figure II-4).

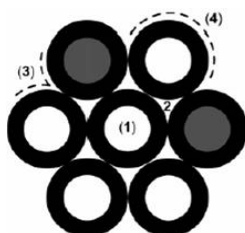


Figure II- 4 : Diagramme schématique des différents sites d'adsorption à travers un agrégat de nanotubes de carbone [16].

Plusieurs études sur l'adsorption de molécules organiques par des CNTs dont celle de D. A. Britz et al [17, 18], ont révélé l'importance des interactions des groupements $\pi-\pi$ lors de l'adsorption. En effet, cette étude réalisée sur une série de molécules structurellement proches à savoir le cyclohexane, le cyclohexène, le cyclohexadiène et le benzène sur lesquels le nombre d'électrons π croît de façon régulière de zéro à six (Figure II-5), montre que la quantité de molécules adsorbées augmente avec le nombre d'électrons π mis en jeu lors de

l'adsorption. Ainsi, le benzène présente la plus grande quantité adsorbée tandis que le cyclohexane, avide d'électrons π , la plus faible adsorption.

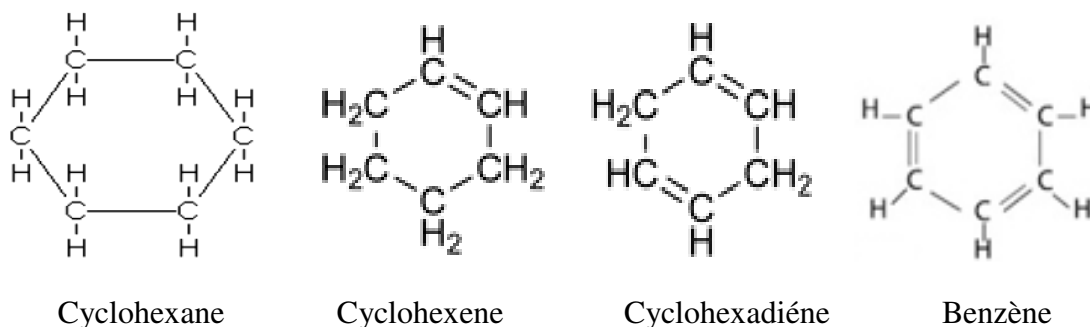


Figure II- 5 : Schéma moléculaire des quatre molécules de forme hexagonale très proche.

Ces résultats démontrent clairement que les interactions molécules organiques et CNTs sont essentiellement contrôlés par le couplage électrons π de la molécule et le système électronique de la CNTs.

D'autres études théoriques ont permis d'élaborer un modèle d'interaction des nanotubes avec le benzène et de représenter les différentes configurations qui en découlent comme le montre la figure II-6 ^[19].

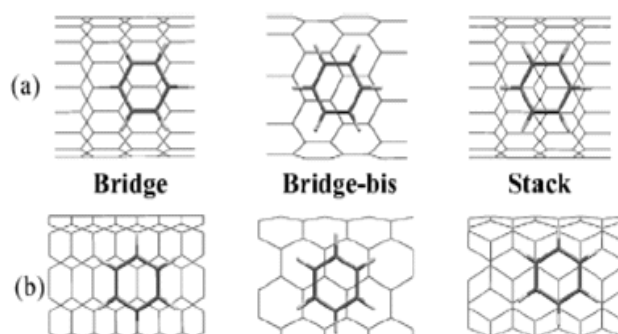


Figure II- 6 : Schéma décrivant les différentes configurations possibles pour l'adsorption du benzène sur des nanotubes de carbone ^[19].

II.2.3. Fonctionnalisation

En plus sa grande surface spécifique et de l'uniformité de ses mésopores, la présence de groupes fonctionnels sur les bords des CNTs constitue un facteur important pour accroître sa capacité d'adsorption. La fonctionnalisation des CNTs ouvre aussi un intérêt supplémentaire pour l'adsorption de molécules organiques.

II.2.3.1. Traitement physique

L'ouverture de l'extrémité des nanotubes par traitement thermique constitue un moyen efficace pour augmenter la capacité d'adsorption de ces derniers car cette fermeture du bout

des nanotubes est un facteur limitant du développement de la microporosité et par conséquent, de la capacité d'adsorption des CNTs [20].

Ce traitement thermique entraîne aussi la perte de groupements oxygénés pouvant bloquer les pores de nanotubes. Cette perte de groupements oxygénés est un avantage de taille afin de rendre hydrophobe ces CNTs. Par exemple, le recuit à 700 °C des SWCNTs favorise l'adsorption d'hydrocarbure plutôt que des alcools (Tableau II- 1). [20, 21]. Ainsi on obtient un degré de sélectivité important.

Tableau II- 1 : Facteur d'adsorption des nanotubes de carbone en fonction du traitement thermique (200 et 700 °C) [20].

CNTs purs recuit à 200 °C			
	masse injectée (mg)	Masse adsorbée (mg)	facteur d'adsorption (%)
Ethanol	0.78	0.37	47
2-propanol	0.78	0.35	45
Cyclohexane	0.78	0.26	33
benzène	0.88	0.33	38
n-Hexane	0.66	0.33	43
Cyclohexene	0.81	0.25	31
CNTs purs recuit à 700 °C			
	masse injectée (mg)	Masse adsorbée (mg)	facteur d'adsorption (%)
Ethanol	0.78	0.14	17
2-propanol	0.78	0.25	32
Cyclohexane	0.78	0.46	59
benzène	0.88	0.62	70
n-Hexane	0.66	0.55	84
Cyclohexene	0.81	0.58	71

II.2.3.2. Traitement thermique

Après sa synthèse, les CNTs sont purifiés par ultrasons dans un bain afin d'éliminer les impuretés présentes telles que le carbone amorphe, les résidus catalytiques et les résidus provenant du matériau utilisé comme support. Ainsi, il est démontré que les propriétés de surface des SWCNTs traités avec de l'acide nitrique sont nettement améliorées avec à la clé une augmentation de la surface spécifique. Probablement, le HNO₃ rend les nanotubes plus ouverts et favorise ainsi l'adsorption de benzène comparé aux CNTs non traités [22, 23].

Il faut aussi noter que certaines impuretés présentes dans les CNTs telles que les autres formes de carbone ont une possible contribution sur l'adsorption qui est malheureusement perdue lors de la purification.

Comme la nanopoudre de carbone, les nanotubes de carbone (SWCNTs, MWCNTs) utilisés dans cette thèse sont commercialisés par la compagnie SIGMA ALDRICH sous les références respectives CAS N° 308068 et N°659258.

II.3. Autres adsorbants

II.3.1. Zéolites

Une zéolite, parfois orthographié zéolithe est un composé minéral voisin des argiles. Les zéolites sont des aluminosilicates hydratés de métaux (calcium, magnésium, potassium, etc.), auxquels la structure cristalline confère des propriétés d'adsorption et de catalyse qui les font utiliser comme tamis moléculaires, comme échangeur d'ions ou comme substitut des phosphates dans les lessives ^[24].

Les zéolites sont classées en groupes structuraux, à l'intérieur desquels certaines propriétés peuvent varier, en particulier le rapport Si/Al. A l'état naturel, environ 40 types sont répertoriés dont la formation est due à des altérations alcalines de matériaux réactifs, en général d'origine volcanique (tuff, verres, argiles) ^[25].

Les caractéristiques qui leur sont communs sont : une faible densité et un volume poreux important, une stabilité cristalline à l'état déshydraté, des propriétés d'échange cationique, des tailles de pore uniforme, des propriétés d'adsorption de gaz et de vapeurs et enfin des propriétés catalytiques.

Une des caractéristiques principales de ces solides réside dans le développement de pores de taille régulière contenant de l'eau adsorbée ainsi que des cations compensateurs. L'eau est facilement perdue par chauffage et réadsorbée par mise en contact avec une atmosphère humide ^[26].

Les zéolites ont une densité intrinsèque variable, entre 1.3 et 1.9 selon le volume poreux. Au cours de ces travaux plusieurs types de zéolites ont été testés comme adsorbant parmi lesquelles nous pouvons citer : 4A (Figure II-7-gauche), 5A (Figure II-7 droite), 13X (Figure II-8), Zéolflair 100, zéolflair 200 et Zeocat PB. Elles nous ont été fournies, dans le cadre du réseau Européen GOSPEL, par le laboratoire allemand IPM (Institut Physikalische Meßtechnik).

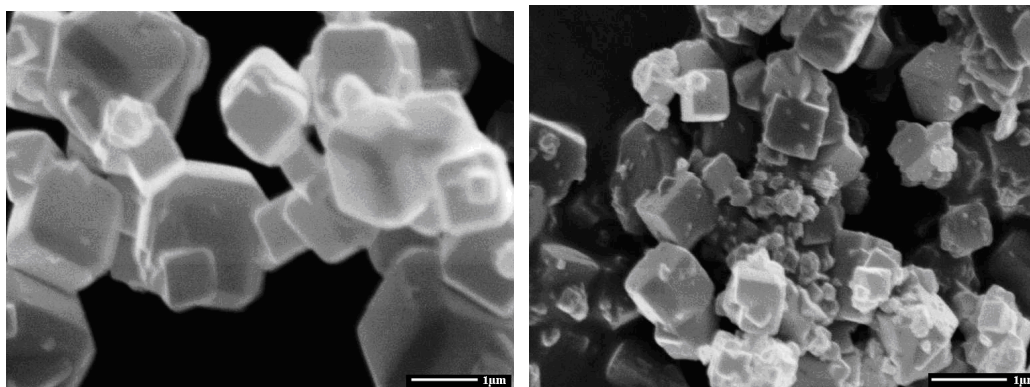


Figure II- 7 : Images MEB-FEG des zéolites 4A (gauche) et 5A (droite).

Les zéolites A présentent une forme cubique plus ou moins parfaite notamment le 5A avec des tailles de particules variables pouvant aller de quelques dizaines de nanomètres à quelques microns. On note aussi l'apparition de croissance cristalline sur les faces de ces particules.

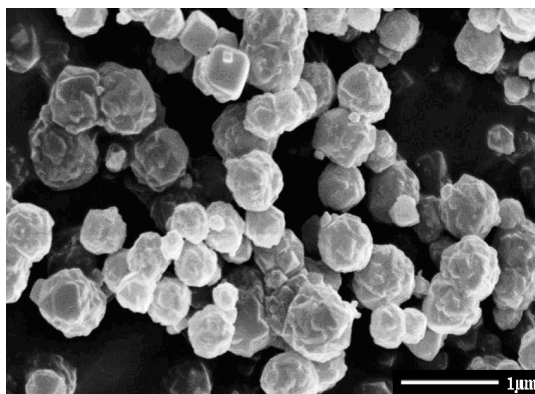


Figure II- 8 : Images MEB des la zéolite 13X.

Par compte, les zéolites X, notamment le 13X, présentent une forme sphérique avec beaucoup de rugosité à la surface et des tailles de particules plus petites que celles des zéolites A.

II.3.2. Polymères : Tenax TA

Les polymères, comme leur nom l'indique, sont des macromolécules, organiques ou inorganiques, constituées par un enchaînement répété d'un même motif, le monomère, reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes. Ils peuvent se présenter sous forme liquide ou solide à température ambiante. Ils font l'objet d'une attention particulière surtout dans le domaine de la préconcentration où la possibilité de les synthétiser ou même de les fonctionnaliser in-situ ouvrent de nombreuses perspectives ^[27, 28].

Parmi ces polymères nous pouvons citer le Tenax TA qui est une résine de polymère poreux à base d'oxyde de 2,6-diphenylene. Il est largement utilisé pour de nombreuses applications dont la préconcentration des COVs dans de l'air ou en milieu humide à cause :

- de sa faible affinité avec la vapeur d'eau ;

- de son faible niveau d'impuretés ;
- de son aspect poreux et granulaire opposant une faible résistance à l'écoulement d'un fluide ;
- et enfin, de sa stabilité thermique pour des températures inférieures à 350 °C.

Cependant, il présente deux inconvénients non négligeables à savoir : sa faible surface spécifique ($< 50 \text{ m}^2/\text{g}$) comparée aux autres adsorbants comme le carbone, les nanotubes ou les zéolites et sa grande taille de grains qui apparaissent comme des freins pour son utilisation en micro-préconcentration.

Le Tenax TA utilisé dans cette étude nous a été fourni par le CEA-Ripault dans le cadre d'une collaboration sur la détection d'explosifs (Figure II-9).

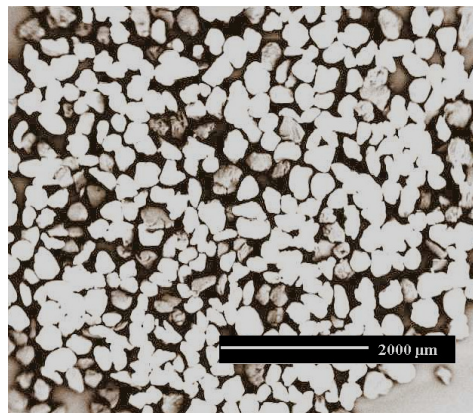


Figure II- 9 : Images MEB des particules de polymère Tenax TA.

III. Silicium poreux

Le choix du dépôt par voie fluïdique d'un certain nombre d'adsorbants nous pousse à améliorer l'accrochage des particules d'adsorbants sur le support de préconcentration en développant par anodisation électrochimique de la porosité à la surface du silicium. De plus, étant donné sa capacité d'adsorption non négligeable, le silicium poreux sera aussi testé comme matériaux adsorbant.

L'électrochimie du silicium affiche une large gamme de phénomènes particuliers souvent mal connus. Une caractéristique intéressante lors de la gravure anodique est la formation du silicium poreux qui, depuis la découverte inattendue de ses propriétés optiques in 1990, a connu un regain d'intérêt pour un large spectre d'applications potentielles ^[29, 30].

Le silicium poreux, comme son nom l'indique, est une "éponge" cristalline, obtenue par attaque électrochimique d'un substrat monocristallin de silicium dans une solution, le plus souvent, à base d'acide fluorhydrique concentré (HF). Le silicium constitue l'anode, tandis qu'un métal inerte (platine) immergé dans l'électrolyte joue le rôle de la cathode ^[31, 32].

Si la dissolution, c'est-à-dire l'élimination de matière, est relativement bien comprise, les mécanismes qui sont responsables de la formation des pores sont toutefois plus controversés. Pourquoi l'attaque s'initie-t-elle à un endroit plutôt qu'un autre ? Comment s'effectue la croissance des pores ?

Aucune de ces questions n'a obtenue de réponse irréfutable. Les modèles proposés sont nombreux et variés, ils s'appuient :

- sur des réactions chimiques, en raison des différences d'activité chimiques en différents endroits sur la surface du substrat, à cause de défauts électriques (effet de pointe) dus à des irrégularités à la surface du silicium ;
- sur une instabilité du front de dissolution.

Tous convergent cependant vers la croissance d'un front de dissolution localisé au fond de la couche poreuse^[31].

Les principaux paramètres entrant en jeu lors de la formation des pores seront amplement détaillés dans le chapitre 3 concernant le développement technologique.

IV. Adéquation de l'adsorbant

Les premières étapes de caractérisation (texture, affinité vis-à-vis des gaz à détecter et propriétés physico-chimiques) des matériaux adsorbants étudiés ont été réalisées par des techniques macroscopiques afin de choisir les plus adéquats par rapport à l'application visée à savoir la détection de COVs incluant les composés toxiques ou explosifs. Nous avons, pour notre part, choisi de centrer cette étude sur quatre types de COVs différents par leurs propriétés physico-chimiques (Tableau II-2) à savoir le benzène, le toluène, le xylène et le nitrobenzène car la détection de trace de ces gaz est représentative des deux types d'applications à fort potentiel actuellement, d'une part pour le contrôle de la pollution atmosphérique en liaison avec les BTEX (benzène, toluène, éthyle-benzène et xylène), et d'autre part pour la détection d'explosifs (dérivés de type nitrobenzène, TNT...).

Tableau II- 2 : Propriétés physico-chimiques des principaux gaz cibles.

Gaz	Masse Molaire (g/mol)	Densité (g/cm³)	Viscosité dynamique (Pa.s)	Pression de vapeur saturante (kPa)
Benzène	78	0.87	0,065	10
Toluène	92	0,86	0,59 10 ⁻³	2.9
Xylène	106	0.88	0,081	0.8
Nitrobenzène	123	1,20	0.020	0.02

Remarque : la pression de vapeur saturante fournit une information précieuse sur les désorptions relatives de ces vapeurs pour un adsorbant donné : plus cette pression de vapeur saturante est faible, plus la désorption a lieu à température élevée.

IV.1. Mesures de surface spécifique

La surface spécifique des adsorbants a été mesurée par la méthode BET décrite précédemment. Ces expériences de BET ont montré une très grande disparité de valeurs de surface spécifique entre les différents matériaux adsorbants (Tableau II-3). Toutefois, malgré des valeurs de surface spécifique variant entre 3 à 500 m²/g, nous pouvons dégager deux grands ensembles d'adsorbant classés selon leur porosité :

- les composés à fort développement poreux, nanopoudre de carbone activé, SWCNTs, Zéolites 5A, 13X et Zeocat PB, avec des surfaces spécifique d'environ 300 m²/g ;
- les composés à faible développement poreux, avec des valeurs de surface spécifique inférieure à 100 m²/g (Tenax, MWCNTs et Zeolite 4A).

Tableau II- 3 : Description physique des différents adsorbants étudiés.

Matériaux adsorbant	Diametre de particules (µm)	Distribution de tailles de grain (µm)	Surface spécifique (m ² /g)
Nanopoudre de carbone	0.1	0.1 — 100	99 +/- 1
Nanopoudre de carbone activé	0.1	0.1 — 100	490 +/- 8
SWCNTs	0.02	0.5 — 2	399 +/- 5
MWCNTs	0.17	5 — 9	21 +/- 1
Polymère Tenax TA	250	100 — 500	35 +/- 2
Zéolite 4A	4	4 — 5	3 +/- 1
Zéolite 5A	4	4 — 5	267 +/- 11
Zéolite 13X	3	3 — 4	334 +/- 9
Zéolite Zeoflair 100	4	4 — 5	386 +/- 11
Zéolite Zeoflair 200	4	4 — 5	584 +/- 21
Zéolite Zeocat PB	2	1 — 2	398 +/- 11

Etant donné que la grandeur de la surface spécifique traduit l'étendue de surface du composé adsorbant accessible aux molécules de gaz cible, on peut affirmer que les composés de grande porosité tels que la nanopoudre de carbone activé, les SWCNTs ainsi que les zéolites 5A, 13X et Zeocat PB constituent des adsorbants intéressants pour l'application visée qui est d'adsorber d'importante quantité de gaz pour un minimum d'adsorbant. Mais cependant, il ne faut surtout pas perdre de vue que cette surface spécifique n'est pas le seul paramètre à

prendre en compte lors du choix de l'adsorbant car elle ne nous renseigne que sur la surface disponible à l'adsorption et non sur l'affinité de cette dernière vis à vis du gaz à adsorber qui est un élément non négligeable lors du choix de l'adsorbant adéquat pour la préconcentration.

En plus de la surface spécifique, on note, sur ce tableau II-3, la taille des particules de chaque adsorbant susceptible d'être déposé dans le micro-préconcentrateur. La distribution de taille de gains est très large, elle varie d'une centaine de nanomètre à environ 500 μm ; ce qui explique notre choix de déposer les adsorbants par le biais de deux techniques sélectionnées selon la taille des particules à déposer :

- dépôt par voie fluïdique pour des particules de diamètre inférieur ou égale 10 μm ;
- dépôt par imprégnation sur microcomposant ouvert pour des particules de diamètre supérieur à 50 μm .

Ces techniques seront plus amplement discutées dans le chapitre 4 (partie IV). Néanmoins, nous pouvons dorénavant signaler que la désagrégation des grains se fait par passage aux ultrasons.

Remarque : Nous avons procédé à l'activation thermique de la nanopoudre de carbone à 500°C pendant 3 heures sous circulation d'air. Après cette étape d'activation, sa surface spécifique est passée de moins de 100 à environ 500 m^2/g ; ce qui confirme l'idée selon laquelle l'activation libère la porosité interne créée lors de la carbonisation, élargit les pores et crée de nouveaux des micropores (Voir partie IV.A.2).

IV.2. Mesure de la capacité d'adsorption

Nous avons d'abord essayé de mesurer la capacité d'adsorption de nos adsorbants par Thermogravimétrie mais nous étions confrontés à deux problèmes majeurs à savoir :

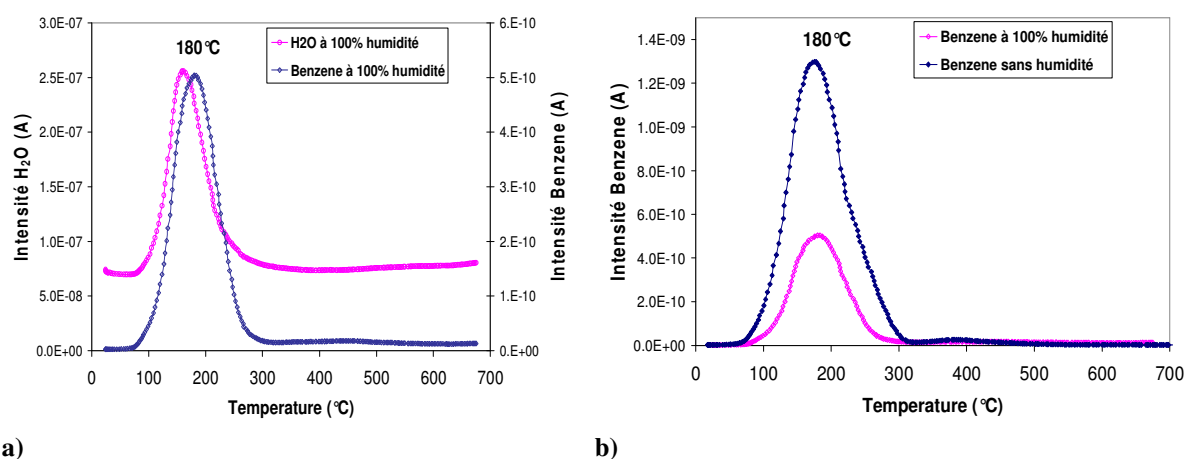
- d'une part, que les zéolites 4A, 5A et 13X présentent une forte affinité avec la vapeur d'eau qui réduit considérablement leur capacité d'adsorption vis-à-vis du benzène utilisé comme polluant ;
- et d'autre part, que la tête du thermogravimètre, contenant les microbalances, est balayé à fort débit avec un gaz inerte qui dilue par diffusion la concentration de gaz polluant injecté et fausse ainsi les mesures.

En conséquence, malgré leur grande surface spécifique, nous avons choisi d'abandonner les zéolites 4A, 5A et 13X pour nous focaliser sur autres zéolites (Zeoflair 100, Zeoflair 200 et zeocat PB) connues pour leur hydrophobicité confirmée. Par la même occasion, la

thermogravimétrie a été abandonnée au profit de la thermodésorption jugée plus appropriée pour des expériences d'adsorption avec des masses d'adsorbant de l'ordre de quelques milligrammes.

IV.2.1. Benzène

Les premières expériences de thermodésorption réalisées avec la nanopoudre de carbone activé ont montré que cette dernière avait une forte affinité avec la vapeur d'eau puisque l'on a noté une importante désorption d'eau lorsque l'adsorption de benzène est effectuée en présence d'humidité (Figure II-10a). En plus, cette adsorption d'eau réduit de manière significative la quantité de benzène adsorbé par la nanopoudre comparé au pic de désorption obtenue en l'absence d'humidité (Figure II-10b) ; ce qui constitue un obstacle de taille en cas d'expérimentation sur site. Par compte, sa température de désorption relativement faible est un atout pour ce type d'application.



a) **Figure II- 10 : a) Spectre de désorption du benzène adsorbé sur la nanopoudre de carbone activé en présence d'humidité - b) comparaison des spectres de désorption du benzène adsorbé sur la nanopoudre de carbone activé avec et sans humidité.**

Ensuite, les tests réalisés avec les nanotubes de carbone ont montré, d'une part, une faible désorption d'eau traduisant leur caractère hydrophobe et d'autre part, un pic désorption du benzène plus élevé montrant une bonne affinité entre ces derniers et le gaz cible à savoir le benzène (Figure II-11). Cependant, l'utilisation des MWCNTs semble fortement compromise à cause de sa température de désorption importante (environ 500 °C, figure II-11 gauche) dans la mesure où l'on est limité technologiquement à 350°C.

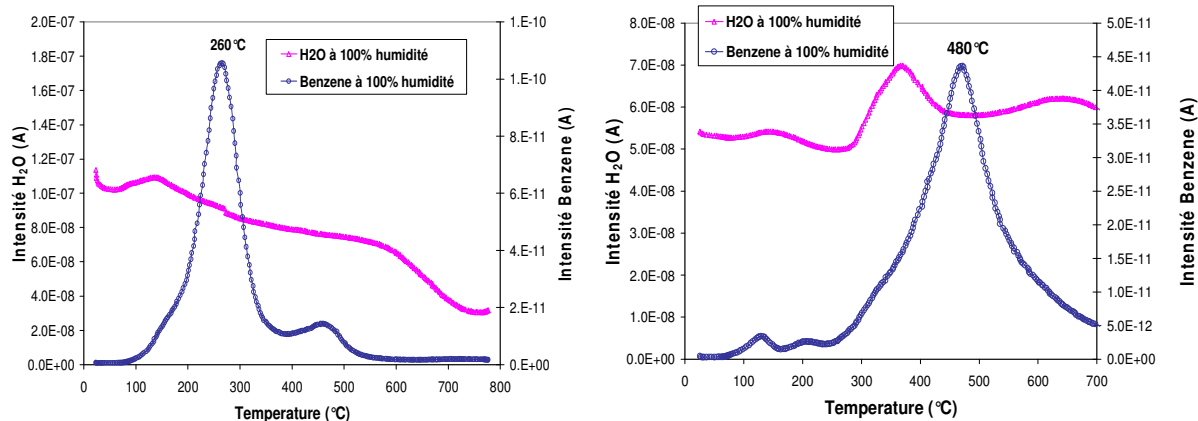


Figure II- 11 : Spectre de désorption du benzène adsorbé sur des SWCNTs (droite) et MWCNTs (gauche) en présence d'humidité.

Une dernière série d'expériences en thermodésorption a été consacrée au polymère Tenax TA. Ces expériences ont montré que le Tenax TA, en dépit de sa faible surface spécifique et de ses tailles de particules considérables, n'en est pas moins intéressant à cause de sa faible affinité avec la vapeur d'eau et sa grande capacité d'adsorption vis-à-vis du benzène (Figure II-12). En plus, sa basse température de désorption (≤ 120 °C pour le benzène) fait de lui un candidat potentiel pour cette application étant donné que cette faible température de désorption présente deux avantages non négligeables à savoir :

- une réduction de la tension de chauffage lors de la phase de désorption ;
- une faible énergie d'activation de la désorption, très favorable pour la préconcentration de gaz qui ont tendance à s'adsorber fortement sur le carbone ou les nanotubes rendant ainsi leur désorption difficile.

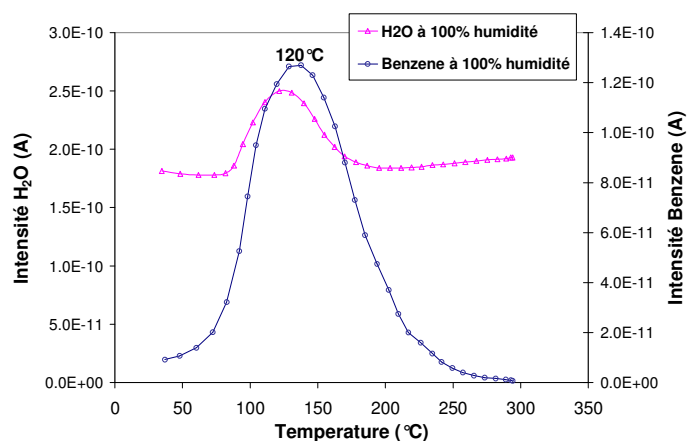


Figure II- 12 : Spectre de désorption du benzène adsorbé sur du polymère Tenax TA en présence d'humidité.

IV.2.2. Sous autres COVs (toluène, xylène et nitrobenzène)

Les expériences de thermodésorption du carbone réalisées avec d'autres gaz de la famille des COVs, ont confirmé que la température de désorption du gaz augmente quand la tension de

vapeur saturante du gaz diminue. Elles ont aussi montré que lorsque cette dernière devient très faible, la désorption est précédée d'une décomposition des molécules du gaz cible en benzène. Effectivement, on constate que la température du maximum de désorption du carbone est passée de 180 à 250 °C lorsqu'on passe du benzène (tension de vapeur saturant 10 kPa) au toluène (2,9 kPa) (Figure II-13).

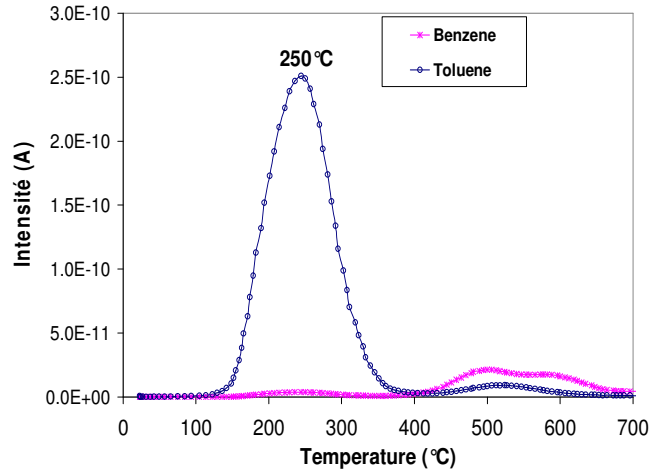


Figure II- 13 : Spectre de désorption du toluène adsorbé sur du carbone.

Par compte, lors que cette tension de vapeur saturante devient trop faible comme dans le cas du nitrobenzène (20 Pa), le gaz a tendance à s'adsorber fortement sur les pores de l'adsorbant rendant sa désorption quasi impossible et, si la température de l'enceinte continue à croître, on voit apparaître une désorption de benzène indiquant une décomposition du nitrobenzène en benzène et un dérivé nitraté (Figure II-14).

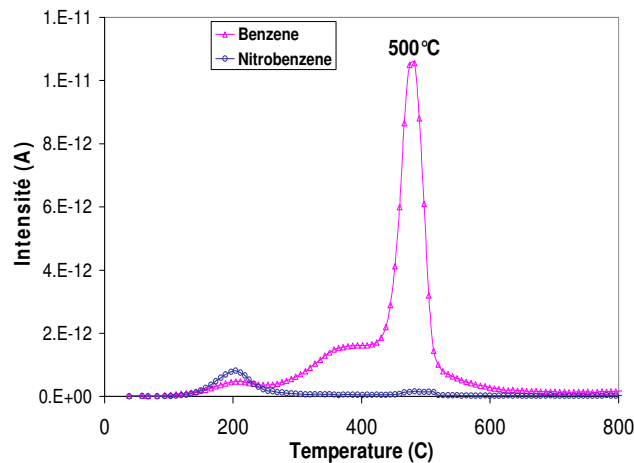


Figure II- 14 : Spectre de désorption du nitrobenzène adsorbé sur du carbone.

Par ailleurs, pour les SWCNTs, de température de désorption plus élevée que celle du carbone, ce phénomène de décomposition est observé même avec le toluène puisque le spectre de désorption obtenu présente une importante désorption de Benzène vers 500 °C (Figure II-15).

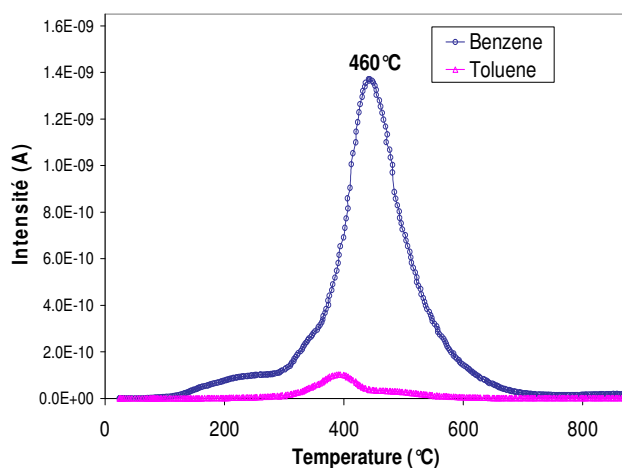


Figure II- 15 : Spectre de désorption du toluène adsorbé sur des SWCNTs.

Cependant, contrairement aux autres adsorbants, aucune décomposition des molécules du gaz cible n'est observée avec le Tenax. Seulement, une désorption normale du nitrobenzène avec une cinétique de désorption presque identique à celle du benzène toujours avec une température de désorption figée à 120 °C (Figure II-16). Nous pouvons donc affirmer que la cinétique de désorption des VOCs sur du Tenax TA reste identique pour une large gamme de valeurs de tensions de vapeur saturante du gaz cible étant donné que le profil de désorption du benzène avec une tension de vapeur saturante de 10 kPa est quasi identique à celui nitrobenzène possédant une tension de vapeur saturante 500 fois inférieure (Tableau II-3).

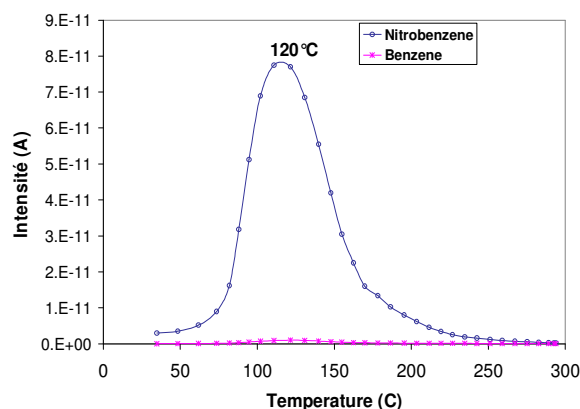


Figure II- 16 : Spectre de désorption du benzène sur du polymère Tenax TA.

En résumé, les SWCNTs apparaissent comme l'adsorbant le plus adéquat pour la préconcentration du benzène à cause, d'une part, de leur grande surface spécifique et capacité d'adsorption et d'autre part, de leur faible température de désorption et affinité avec la vapeur d'eau. La nanopoudre de carbone activé ainsi que les zéolites 4A, 5A et 13X, malgré leur importante surface spécifique et capacité d'adsorption, sont jugées inadaptées pour cette application à cause de leur spécificité hydrophile. Quant aux MWCNTs et autres zéolites

hydrophobes (Zeocat PB, zeoflair 100 et 200), ils ont été abandonnés à cause respectivement de leur température de désorption très élevée et de leur dégradation dans le temps.

Pour la préconcentration d'autres types de COVs de faible tension de vapeur saturante comme le nitrobenzène, le polymère Tenax TA semble le candidat idéal du fait sa faible énergie d'activation de désorption et de son caractère hydrophobe.

Cependant, il est nécessaire de prendre ces conclusions avec un peu de recul car cette étude macroscopique des adsorbants ne tient pas compte de certains paramètres déterminants du point de vue microscopique tels que les pertes de charge ou l'accrochage des particules adsorbantes sur le support de préconcentration. Il serait donc plus judicieux de réaliser cette caractérisation directement sur le micro-préconcentrateur afin de se mettre dans les vraies conditions d'utilisation (Voir chapitre 6).

V. Adéquation du support de préconcentration

Comme noté précédemment, l'efficacité de la préconcentration dépend aussi de la nature du support de préconcentration, en d'autres termes, du matériau de fabrication du micro-préconcentrateur. A cet effet, plusieurs types de silicium poreux ont été développés par anodisation électrochimique selon des tailles et profondeurs de pores différentes. Un morceau de même taille prélevé sur chacun de ces siliciums poreux a été caractérisé par méthode BET et par thermodésorption suite à un dépôt de carbone ou de SWCNTs par trempage.

Au cours des expériences de caractérisation BET, nous avons noté une dépendance de la surface spécifique par rapport à l'aspect de la porosité développée. Ainsi, les wafers 3 et 6 du tableau II-4, présentant un développement poreux régulier du point de vue taille et profondeur de pores, ont des surfaces spécifiques largement plus importantes que ceux présentant une porosité irrégulière. De plus, celui de type n avec une profondeur de pores plus importante offre la plus grande aire massique soit $44,6 \text{ m}^2/\text{g}$.

Tableau II- 4 : Caractéristiques de wafers de silicium poreux élaborés par anodisation électrochimique.

N°	Type de wafer	Diamètre pores (nm)	Profondeur des pores (μm)	Surface spécifique (m^2/g)
1	p	8–13	1–20	$3,5 \pm 0,4$
2	p	11–25	1–35	$0,9 \pm 0,2$
3	p	100–500	50–70	$27,1 \pm 1,5$
4	n	340–1060	1–90	$2,3 \pm 0,6$
5	n	870–1920	1–90	$5,6 \pm 0,5$
6	n	1250–2050	80–105	$44,6 \pm 1,4$

Les expériences de thermodésorption réalisées avec du silicium poreux et non poreux, nous ont montré que la cinétique de désorption du benzène sur du carbone est étroitement lié à la nature du substrat sur lequel est déposé le carbone. En effet, la température de désorption du benzène adsorbé sur du substrat silicium macroporeux avec dépôt de carbone est de 50 à 60 °C plus faible que celle obtenue avec du silicium normal avec un dépôt identique de carbone (Figure II-17 gauche). Cette tendance devient plus visible lorsque l'on remplace le carbone par des SWCNTs car la température du maximum de désorption du benzène est réduite de 80 °C en passant d'un silicium macroporeux au silicium normal avec les mêmes quantités de SWCNTs déposées (Figure II-17 droite).

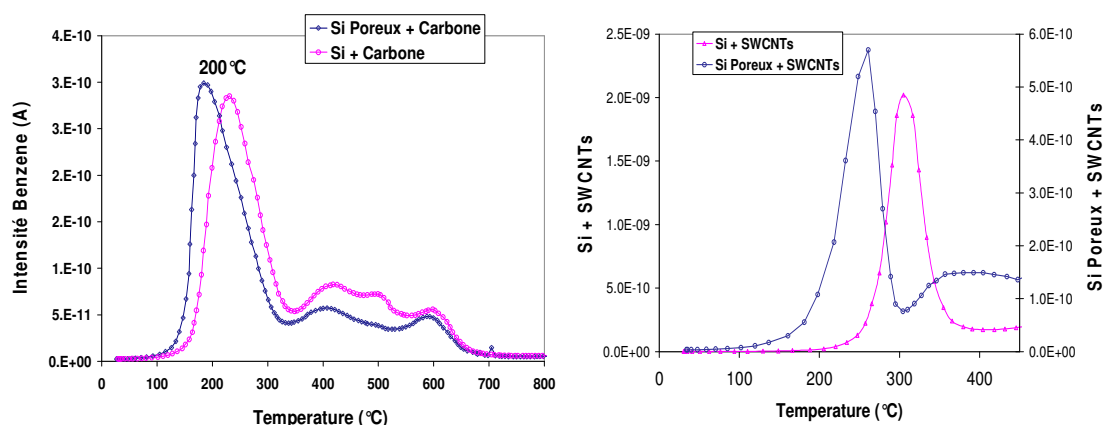


Figure II- 17 : Spectre de désorption du benzène adsorbé sur des substrats de Silicium poreux et non poreux avec dépôt de carbone (gauche) et de SWCNTs (droite).

L'autre résultat important tiré de cette étude sur la nature du substrat de préconcentration est que le silicium microporeux grâce à sa surface spécifique relativement importante et son affinité vis-à-vis de certains COVs, peut à lui seul constituer un matériau adsorbant pour la préconcentration.

Par ailleurs, l'utilisation du silicium microporeux comme matériau adsorbant constitue un avantage de taille car elle permet une réduction notable des étapes de la mise en œuvre du micro-préconcentrateur étant donné qu'aucun dépôt préalable d'adsorbant n'est nécessaire. Cette réduction des étapes de mise en œuvre traduit aussi une minimalisation des risques liées au dépôt ou aux prétraitements physique ou chimique des adsorbants.

Ainsi, la figure II-18 montre que le silicium poreux, particulièrement le microporeux, présente une certaine capacité d'adsorption vis-à-vis du toluène même si une certaine décomposition des molécules de toluène en benzène est observée. Cependant, les tests réalisés avec le benzène n'ont pas été concluants à cause de la faible interaction entre le silicium microporeux et les molécules de benzène jugées très volatiles, ce qui se traduit par des températures de désorption proche de la température ambiante.

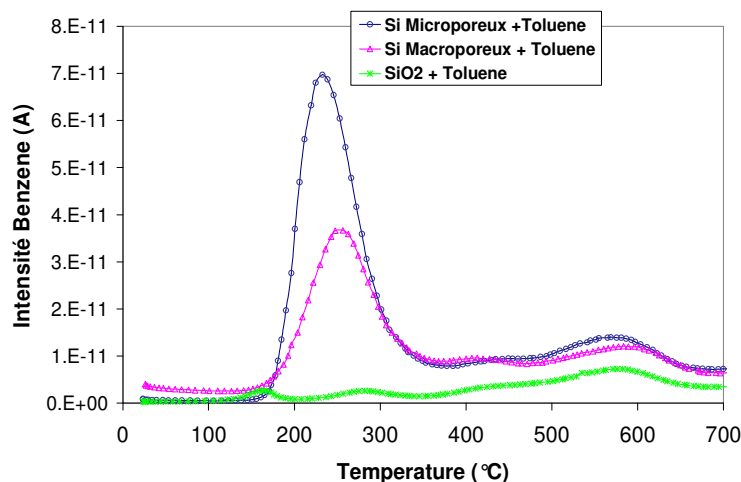


Figure II- 18 : Spectres de désorption du toluène sur des substrats de Silicium poreux et non poreux sans dépôt d'adsorbant.

Comme dans le cas de la caractérisation des matériaux, il est nécessaire de prendre ces conclusions avec un peu de recul car nous savons que l'adsorption d'un gaz sur un solide est profondément liée à la pression relative au dessus du solide et que celle-ci n'est pas toujours nulle. Donc, la meilleure façon de procéder serait d'étudier cet effet du silicium poreux sur la préconcentration par le biais d'un micro-préconcentrateur en silicium poreux.

Conclusion

L'étude macroscopique effectuée sur les matériaux adsorbants et le support de préconcentration a permis de mettre en évidence la relation étroite entre, d'une part, morphologie de surface et la capacité d'adsorption des adsorbants et d'autre part, le choix de cet adsorbant et le gaz cible. Elle nous a permis aussi de définir les grands axes des expériences à venir en révélant certaines caractéristiques fondamentales pour l'accroissement de la capacité d'adsorption du micro-préconcentrateur à mettre en œuvre et donc l'augmentation de son facteur de préconcentration pratique. Parmi ces orientations, nous pouvons énumérer le développement de micro-préconcentrateurs :

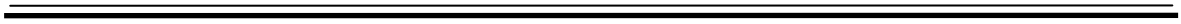
- remplis d'adsorbants de divers types : carbone, nanotubes, polymère pour pallier l'effet néfaste de l'humidité ;
- utilisables à des températures proches de 350 °C pour la désorption de certains COVs comme le xylène et le nitrobenzène ;
- et dotés d'une certaine porosité pour, d'une part, augmenter la quantité de carbone déposée par voie fluide et d'autre part, accroître les performances du dispositif grâce à sa propre capacité d'adsorption non négligeable.

Références

- [1] F. Valdivieso, Caractérisation texturale des solides divisés par adsorption de gaz et porosimétrie. Ecole des mines de Saint-Etienne (2002) 1-15.
- [2] M. A. Slasli, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approche théorique et expérimentale. Thèse (2002) université de Neuchâtel-Suisse.
- [3] L. M. Sun, F. Meunier, Adsorption : Aspect théorique. Technique de l'Ingénieur, J2730-1 à 15.
- [4] F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel, J. Rouquerol, Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. Technique de l'Ingénieur, P1050-1 à 24.
- [5] S. Bories, A. Mojtabi, M. Prat, M. Quintard, Transfert de chaleur dans les milieux poreux. Technique de l'Ingénieur, BE 8250-1 à 22.
- [6] J. Charpin, B. Rasneur, Mesure des surfaces spécifiques. Technique de l'Ingénieur, PE 1045-1 à 17.
- [7] J.-L. Daudon, Thermogravimétrie. Techniques de l'Ingénieur, P1260-1 à 21.
- [8] S. I. Nicholl, J. W. Talley, Development of thermal programmed desorption mass spectrometry methods for environmental applications. Chemosphere 63 (2006) 132–141.
- [9] Analyse des phases gazeuses adsorbées par thermodésorption (TPD). <http://www.emse.fr/spip/-Phenomenes-de-transports-.html>.
- [10] L. Meljac, Etude d'un procédé d'imprégnation de fibres de carbone activées : Modélisation des interactions entre ces fibres et le sulfure d'hydrogène. ENSM-Saint-Etienne (2004).
- [11] G. Grévillet, Traitement d'air chargé en composés organiques volatils par adsorption sur solides microporeux. ENSIC-Nancy (2004) www.culturesciences.chimie.ens.fr.
- [12] P. Le Cloirec, Adsorption en traitement de l'air. Technique de l'Ingénieur, G 1770-1 à 13.
- [13] A. Pacault, Les carbones. Masson et Cie, Paris (1965).
- [14] R. C. Bansal, J.-B. Donnet, F. Stoeckli, Book : Active Carbon. Marcel Dekker, New-York (1988).
- [15] M. Eswaramoorthy, R. Sen, C. N. R. Rao, A study of micropores in single-walled carbon nanotubes by the adsorption of gases and vapors. Chemical Physics Letters, Vol. 304 (1999) 207–210.
- [16] S. Agnihotri, J. P. B. Mota, M. Rostam-Abadi, M. J. Rood, Theoretical and Experimental Investigation of Morphology and Temperature Effects on Adsorption of

- Organic Vapors in Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* Vol 110 (2006) 7640-7647
- [17] S. Agnihotri, M. J. Rooda, M. Rostam-Abadi, Adsorption equilibrium of organic vapors on single-walled carbon nanotubes. *Carbon* Vol. 43 (2005) 2379-2388.
- [18] D. A. Britz, A. N. Khlobystov, Noncovalent interactions of molecules with single walled carbon nanotubes. *Chem. Soc. Rev.* (2006) 35, 637 - 659.
- [19] F. Tournus, J.-C. Charlier, Ab initio study of benzene adsorption on carbon nanotubes», *Physical review B*, Vol 71 (2005) 165-421.
- [20] E. W. Bittner, M. R. Smith, B. C. Bockrath, Characterization of the surfaces of single-walled carbon nanotubes using alcohols and hydrocarbons: a pulse adsorption technique. *Carbon* Vol. 41 (2003) 1231–1239.
- [21] K. Donaldson, R. Aitken, L. Tran, V. Stone, R. Duffin, G. Forrest, A. Alexander, Carbon Nanotubes: A Review of Their Properties in Relation to Pulmonary Toxicology and Workplace Safety”, *Toxicological Sciences* Vol. 92(1) (2006) 5–22.
- [22] S. Gotovaca, C.-M. Yanga, Y. Hattoria, K. Takahashia, H. Kanoha, K. Kaneko, Adsorption of polyaromatic hydrocarbons on singlewall carbon nanotubes of different functionalities and diameters. *Journal of Colloid and Interface Science* Vol.314 (2007) 18–24.
- [23] R. Ionescu, E.H. Espinosa, E. Sottera, E. Llobet, X. Vilanova, X. Correig, A. Felten, C. Bittencourt, G. Van Lier, J.-C. Charlier, J.J. Pireaux, Oxygen functionalisation of MWNT and their use as gas sensitive thick-film layers», *Sensors and Actuators B* Vol.113 (2006) 36–46.
- [24] Dominique Plee, Zéolites. *Techniques de l'ingénieur* J 6675.
- [25] Zhixin Ma, Takashi Kyotano, Akira Tomita, Synthesis methods for preparing microporous carbons with a structural regularity of zeolite Y. *carbon* 40 (2002) 2367-2374.
- [26] Propriétés physico-chimiques de l'eau adsorbée dans les zéolithes 13X et 4A. Capacité d'adsorption de la vapeur d'eau en fonction de la pression et de la température. *Thermochimica Acta*, Vol.77 (1984) 311-326.
- [27] H. Rothweiler, P. A Wäger, C. Schlatter, Comparison of Tenax Ta and Carbotrap for sampling and analysis of volatile organic compounds in air. *Atmospheric Environment. Part B. Urban Atmosphere*, Vol. 25 (1991) 231-235

- [28] X.-L. Cao, C N. Hewitt, Evaluation of Tenax-GR adsorbent for the passive sampling of volatile organic compounds at low concentrations. Atmospheric Environment. Part A. General Topics Volume 27 (1993) 1865-1872.
- [29] H. Föll, M. Christophersen, J. Carstensen, G. Hasse, Formation and application of porous silicon. Materials Science and engineering R 39 (2002) 93-15-141.
- [30] E. Mery, Thèse : Intégration du Silicium Poreux dans des microsystèmes fluidiques : Application aux laboratoires sur puce. INSA-LYON (2006).
- [31] P. Ferrand, Le Silicium nanoporeux : microstructuration diélectrique et application aux structures photoniques avancées. Annales de Physique, Vol. 27 N°2 (2006).
- [32] P. Bettotti, L. Dal Negro, Z. Gaburro, and L. Pavesi, P-type macroporous silicon for two-dimensional photonic crystals. Journal of applied physics Vol. 92, N° 12 (2002) 6966-6972.



Chapitre III

Développement technologique

Introduction

Comme énoncé précédemment, l'idée principale de cette étude est d'élaborer un préconcentrateur miniaturisé, à l'instar des macro-préconcentrateurs, capable de préconcentrer le gaz cible dans le but de faciliter sa détection. Ce micro-préconcentrateur sera essentiellement constitué d'un microcomposant en silicium rempli d'un adsorbant choisi selon ces affinités avec le gaz à détecter et muni d'un élément chauffant qui, combiné à la bonne capacité de transfert thermique du silicium, nous permettra d'atteindre des températures de l'ordre de 400 °C en un laps de temps.

Toutefois, la réduction des dimensions du microcomposant, composant de base du préconcentrateur, doit s'accompagner d'une meilleure distribution du flux de gaz ou de liquide afin de maintenir le rendement du dispositif intéressant pour les applications visées.

A cet effet, le microcomposant idéal pour cette application sera choisi en fonction de sa taille, de sa forme et de sa capacité à faciliter le dépôt de l'adsorbant et à minimiser les pertes de charge générées par l'écoulement d'un fluide.

Les premières expériences de cette thèse ont été réalisées avec des microcomposants développés dans une thèse précédente portant sur la synthèse de l'hydrogène ^[1]. Ils ont été réalisés au CEA-LETI pour des réactions catalytiques et spécialement celle de la déshydrogénation du méthylcyclohexane. Ils sont micro structurés par des piliers de 5 µm de diamètre et espacés de 5 µm et fermés par un capot en pyrex. La profondeur des micro-canaux est de 100 µm. Afin d'accroître le temps de séjour d'un gaz dans le microcomposant deux designs en serpentin ont été proposés : serpentin fin (longueur 42 cm) et serpentin large (longueur 14 cm) (Figure III-1).

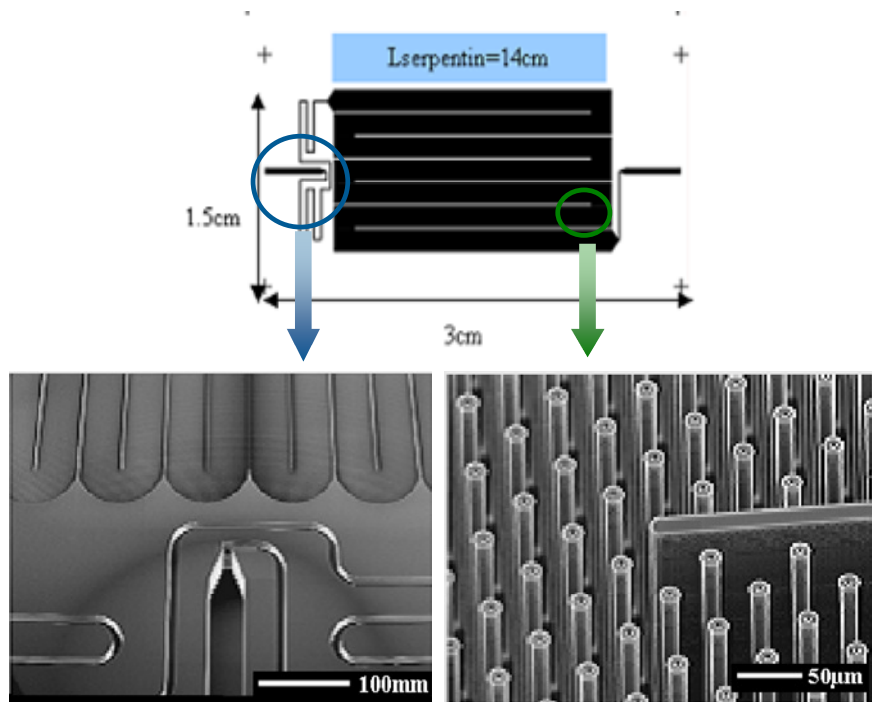


Figure III- 1 : Image photo d'un composant CEA-LETI serpentin large avec les images MEB canaux d'entrée (en bas à gauche) et piliers dans la chambre interne (en bas à droite).

Suite aux complications observées lors du dépôt de carbone par voie fluide et aux importantes pertes charge mesurées même à faible débit (3 à 4 bars à 1L/h - Chapitre 4), nous avons choisi de reconcevoir le design des dispositifs en supprimant les serpentins et la zone d'évaporation qui causent l'essentiel des pertes charge et en développant un système de large canal principal à l'entrée et à la sortie pour faciliter l'écoulement du fluide.

Par la suite, tous les autres microcomposants réalisés au cours de cette thèse ont été fabriqués à l'Institut de Microtechnique (IMT) de Neuchâtel dans le cadre d'une cotutelle de thèse entre Ecole Nationale supérieure des Mines de Saint-Etienne (ENSM-SE) et l'Université de Neuchâtel (UNINE). Cette collaboration est initiée dans le réseau européen d'excellence GOSPEL (General Olfaction and Sensing Projects on a European Level).

Dans ce chapitre, nous nous focaliserons essentiellement sur le développement du microcomposant qui comprend le design, la fabrication ainsi que les différentes étapes de traitements de surface (oxydation, porosification) nécessaires pour l'efficacité du dispositif par rapport à l'objectif principal de cette étude qui est la détection de substances chimiques en état de trace.

I. Micro-fabrication

Ces microcomposants ont été réalisés par microtechnologie silicium basée sur un ensemble d'étapes de lithographie et de gravures sèches (RIE-Reactive Ion Etching et DRIE-Deep

Reactive Ion Etching) suivis d'une étape de porosification (dans certain cas) et de soudure anodique. Ils sont produits à partir de wafers de silicium de 525 μm ou 1 mm d'épaisseur (en fonction de la profondeur visée), de type n ou p (selon le taille des pores de silicium poreux visés) et orientés en (100).

I.1. Gravure à deux profondeurs

La fabrication de ces microcomposants est simple. Ils sont obtenus par gravure DRIE du silicium en utilisant un masque de résine photosensible épaisse. Dans le cas des composants en silicium poreux, un film de nitrure de silicium est déposé avant la DRIE afin d'agir comme une couche de masquage lors de la formation des pores. Ensuite, pour les deux cas, une oxydation thermique et une soudure anodique sont réalisés.

En effet, la micro-structuration par deux profondeurs de canaux commence par un dépôt d'une couche de 500nm de Si_3N_4 « low-stress » par méthode LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition). Cette couche est ensuite gravée par RIE (Figure III-2a). Une oxydation thermique permet ensuite d'obtenir une couche de 2.2 μm de SiO_2 . Cette couche de silice est utilisée comme masque pour ralentir la gravure pendant la 1^{ère} DRIE du silicium (Figure III-2b). Ensuite, la résine photosensible épaisse AZ4562 est déposée puis structurée par photolithographie en reproduisant les masques des designs élaborés. La couche de Si_3N_4 non recouverte est aussi gravée sélectivement par RIE pour permettre la gravure de 200 μm de Si pendant la 1^{ère} étape DRIE au niveau des entrées-sorties (Figure III-2c). Dans l'étape suivante, le SiO_2 non protégé est enlevé par RIE (Figure III-2d), suivie par la 2^{ème} DRIE du silicium (Figure III-2e) pour atteindre les différentes profondeurs finales du composant, à savoir 325 μm pour les entrées-sorties et 120 μm pour les micro-canaux. Dans le cas des microcomposants en silicium poreux, la résine photosensible « épaisse », le restant du masque d'oxyde ainsi que la couche de nitrure au dos du wafer sont enlevées avant l'anodisation électrochimique pour former les pores (Figure III-2f). Le silicium poreux est produit par dissolution du silicium dans un bain d'HF et éthanol (1:1). La couche de Si_3N_4 sur la face avant du wafer est utilisée pendant cette étape comme masque et elle est enlevée après cette étape de porosification. Ainsi, toutes les parties non protégées, incluant les parties verticales des murs des micro-canaux, sont couvertes de silicium poreux. Les wafers sont ensuite oxydés par oxydation thermique (voir partie III) avant d'être scellés avec un wafer de verre par soudure anodique, et découpés selon les traits montrés en figure III-2g, ce qui permet de placer les capillaires en entrée et sortie du composant (Figure III-2h).

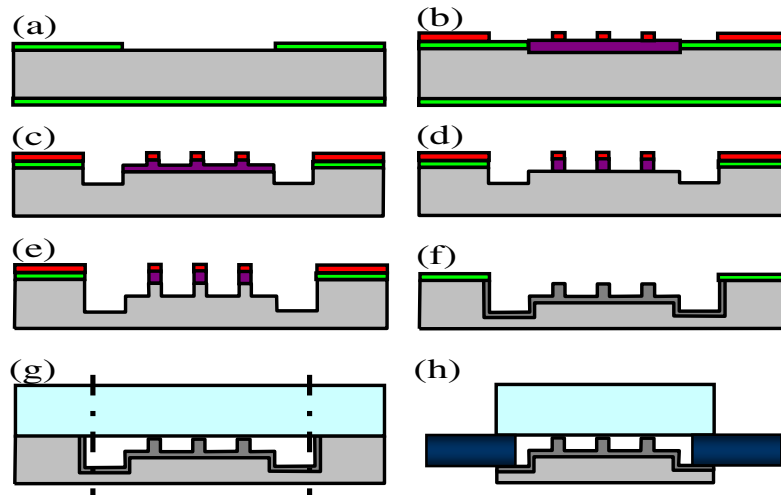


Figure III- 2 : Schéma des différentes étapes de fabrication des dispositifs IMT à deux profondeurs de gravure.

I.2. Gravure à une profondeur

Maintenant, suite à la bonne maîtrise du dépôt de l'adsorbant, évitant de fait les problèmes de fragilité du composant, nous avons décidé de réduire les étapes de fabrication des microcomposants en imposant une profondeur uniforme pour l'ensemble du dispositif. Ce procédé de fabrication commence, tout d'abord, par un dépôt de 500 nm de Si_3N_4 low-stress par LP-CVD et d'une couche de résine photosensible épaisse AZ4562 structurée par photolithographie en reproduisant les masques des designs élaborés (Figure III-3a). Cette étape DRIE permet non seulement d'atteindre la profondeur cible (325 ou 500 μm) aussi bien au niveau de la chambre de réaction qu'aux entrée/sortie mais aussi de définir en même temps la zone à porosifier (Figure III-3b). En effet, pour des microcomposants avec silicium poreux, la partie non recouverte par la couche de Si_3N_4 subit une anodisation électrochimique engendrant le développement de la porosité à la surface des dispositifs (Figure III-3c). Toutefois, la couche de nitrure au dos du wafer est enlevée de manière à faciliter la diffusion des porteurs de charge à travers le substrat. Par la suite, une couche d'environ 100 à 200 nm de SiO_2 est obtenue par oxydation thermique. Les wafers sont enfin scellés avec un wafer de verre par soudure anodique (Figure III-3d), et découpés, étape qui permet la libération des entrées et sorties des microcomposants (Figure III-3e), ce qui permet de placer les capillaires en entrée et sortie du composant (Figure III-3f).

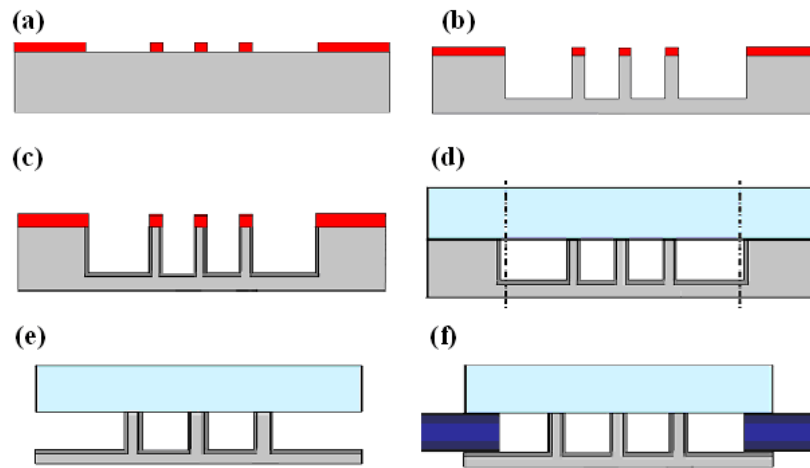


Figure III- 3 : Schéma des différentes étapes de fabrication des dispositifs IMT à une profondeur de gravure.

Remarque : dans le cas des dépôts sur microcomposants ouverts, le scellage du capot de verre est effectué ultérieurement par collage à l'Epoxy après le dépôt de l'adsorbant en l'occurrence le polymère Tenax.

Les étapes de porosification et d'oxydation énoncées dans la fabrication seront plus amplement développées dans les sections qui suivent.

II. Formation du silicium poreux

La grande surface spécifique ainsi que la capacité d'adsorption vis-à-vis de certains gaz qu'offre le silicium poreux, sont des atouts considérables pour l'accroissement de l'accrochage des particules lors du dépôt et pour l'amélioration du facteur de préconcentration grâce à sa capacité à modifier thermiquement le rapport entre adsorbat et adsorbé. Ainsi, les microcomposants développés dans cette études ont été porosifiés au niveau des canaux et de la chambre de interne afin de disposer de composants en silicium poreux utilisable aussi bien avec que sans dépôt de matériaux adsorbants.

Il existe plusieurs techniques de porosification dont le choix est étroitement lié au type pores escomptés. Parmi ces techniques, on peut citer la dissolution chimique ou «stain etching»^[2], la gravure plasma ou «spark etching»^[3] et l'anodisation électrochimique. Les deux premières méthodes sont limitées à la réalisation de fines couches de l'ordre de quelques micromètres. Grâce à la large gamme de morphologies et d'épaisseurs de couches poreuses qu'elle offre, l'anodisation électrochimique s'avère la technique de porosification la plus répandue et a été utilisée dans ce travail.

II.1. Anodisation électrochimique

L'anodisation électrochimique est une technique gravure du silicium dans un électrolyte à base d'acide fluorhydrique (HF). Au cours de cette gravure, les phénomènes chimiques sont couplés à des échanges réciproques d'énergie électrique qui ont lieu à l'interface des deux systèmes conducteurs (électronique et ionique).

Elle est basée sur un principe de dissolution du silicium dans l'électrolyte mais celle-ci n'est possible que dans un régime électrochimique particulier, fondamentalement différent du régime d'électropolissage ^[4]. D'ailleurs, au dessus d'une certaine densité de courant commence le procédé d'électropolissage et la valeur de ce seuil augmente avec la concentration du bain électrolytique.

II.1.1. Mécanisme de dissolution du Si

Les modèles de dissolution proposés sont nombreux et variés. Ils s'appuient généralement sur des réactions chimiques occasionnées par les différences d'activité chimique à la surface du substrat pouvant provenir soit des défauts électriques (effet de pointe) dus à des irrégularités à la surface du silicium, ou bien à cause d'une instabilité du front de dissolution ^[5]. Mais cependant, tous ces modèles convergent vers la croissance d'un front de dissolution localisé au fond de la couche poreuse, seul endroit où coexistent le silicium, les ions fluors et les trous. Parmi ces mécanismes, on peut citer celui de Lehman et Gösele en 1991 ^[6] décrit par la (Figure III-4).

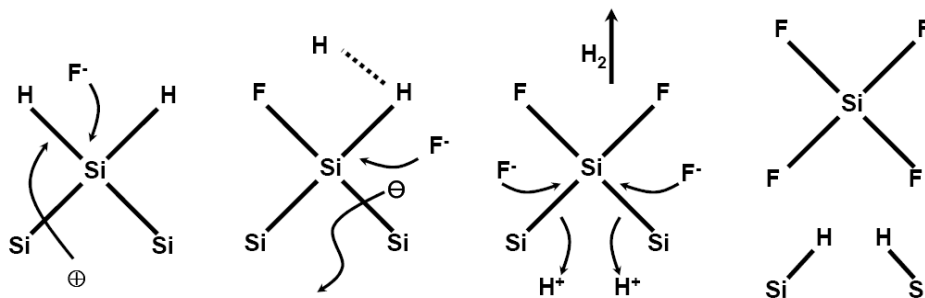


Figure III- 4 : Schéma descriptif de la formation du silicium poreux à partir d'un bain d'HF ^[6].

Selon ce modèle, le contact entre la solution d'acide fluorhydrique et le substrat de silicium provoque une passivation de la surface du Si (silicium) qui reste inerte à l'attaque des ions fluore F- tant qu'un courant n'est pas appliqué. Toutefois, un trou créé par l'application d'un courant entraîne la polarisation d'une liaison Si-H et facilite la substitution de cette liaison, devenue fragile, par une liaison de type Si-F. Cette liaison Si-F polarise à son tour une seconde liaison Si-H qui sera substituée à une liaison Si-F entraînant le dégazage

d'hydrogène et d'un électron. Etant donné que les liaisons Si-F sont plus polarisées que les liaisons Si-Si, les molécules SiF₄ ainsi créées se libèrent sous l'attaque du complexe HF/H₂O. La surface résultante est ensuite passivée de nouveau par des atomes d'hydrogène ^[5].

La libération d'une molécule de SiF₄ a pour conséquence la création d'une lacune à la surface du substrat de Si entraînant ainsi une modification de la répartition du champ électrique et un transfert des trous provenant de l'anode vers la zone déjà attaquée.

Cette technique de porosification est très efficace pour obtenir des couches spongieuses ou colonnaire de silicium avec des micros ou nano-pores fortement interconnectés. Mais son efficacité dépend non seulement de la cellule anodique mais aussi des paramètres expérimentaux tels que la densité de courant, la durée de la gravure et les spécificités du substrat à graver.

II.1.2. Cellule d'anodisation

La gravure anodique se fait généralement dans des cellules en téflon, inertes en présence d'une solution d'acide fluorhydrique. Ces cellules d'anodisation sont réparties en deux grands groupes ^[7] :

- les cellules à contact métallique en face arrière du substrat dans lesquelles le silicium sert d'anode et la cathode souvent en or ou en platine est directement plongée dans l'électrolyte ;
- et enfin, celles choisies dans ces travaux à savoir les cellules à double contact liquide (configuration à double bain) dans lesquelles le substrat de silicium est mis en sandwich entre deux supports en téflon libérant ainsi uniquement la zone à porosifier immergée dans l'électrolyte (Figure III-5). Deux électrodes en platine de diamètre extérieur identique à celui de la zone à porosifier permettent le transfert d'électrons entre les deux électrolytes à travers le substrat de silicium (Figure III-6).

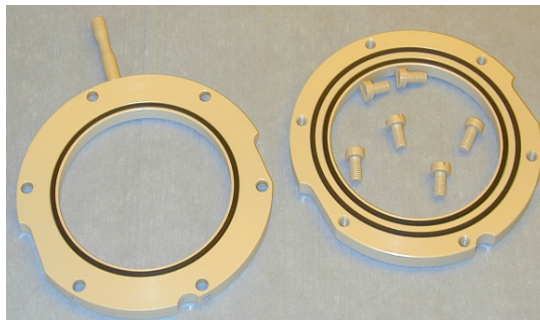


Figure III- 5 : Supports en téflon servant à mettre en sandwich le wafer de Si.

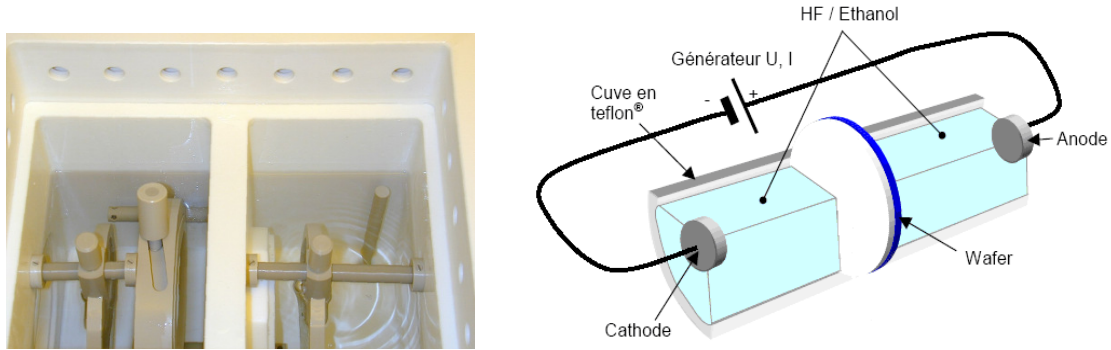


Figure III- 6 : Photos de l'intérieur de la cellule d'anodisation électrochimique (gauche) et schéma de cette cellule ^[7] (droite).

II.1.3. Régime de porosification

L'anodisation électrochimique est composée de trois régimes spécifiques dépendant des paramètres d'anodisation tels que la densité de courant imposée et la concentration du bain d'HF : le régime de porosification, le régime d'électropolissage et le régime de transition ^[5].

Le régime d'électropolissage a lieu généralement pour de fortes densités de courant et de faibles concentrations en HF. Il se manifeste lorsque le rapport entre la concentration de trous provenant de l'anode et la concentration du bain d'HF est élevé. Au cours de cette phase, on note une gravure prépondérante au niveau des défauts de surface qui, sous l'effet du champ électrique, attirent plus les ions F^- et atténuent ainsi leur diffusion dans la matière. Cette gravure prépondérante dans les défauts entraîne un lissage de la surface du wafer.

Le régime transitoire représente la zone tampon entre la porosification et l'électropolissage. En effet, puisque le passage du régime de porosification à celui de l'électropolissage ne se fait pas de manière brutale, il existe une certaine gamme de paramètres d'anodisation pour lesquels la formation du silicium poreux n'est plus possible et l'électropolissage n'est pas encore atteint. Cette phase transitoire est aussi définie comme étant la phase de compétition entre ces deux régimes ^[4].

Le régime de porosification désigne la zone idéale pour obtenir une porosité de bonne qualité. Il est défini par une forte concentration d'HF et une faible densité de courant. Ces deux grandeurs doivent être cependant suffisamment faibles afin d'éviter le phénomène d'électropolissage. Il faut noter que ce régime est caractérisé par une localisation des trous sur l'interface du substrat de silicium avec l'électrolyte synonyme d'une gravure préférentielle au niveau des aspérités ^[4].

II.1.3.1. Paramètres d'anodisation

Les propriétés structurales de la couche poreuse (l'épaisseur, la porosité, le diamètre des pores et la surface spécifique) dépendent essentiellement des paramètres d'anodisation tels que le type et le niveau de dopage du substrat, son orientation cristalline, la densité de courant, la composition et la concentration du bain d'électrolyte, la durée de la gravure et souvent l'illumination (principalement pour les substrats dopés n).

II.1.3.1.i. Nature du substrat de silicium

Le dopage et la résistivité du substrat sont les premiers éléments dont dépend la morphologie du silicium poreux produit. Généralement les substrats de silicium dopés p produisent une porosité spongieuse et uniforme avec des nanopores de même taille. Cette taille de pores croît avec le degré de dopage du wafer p et peut même aller jusqu'à 50 nm.

Tandis que les wafers dopés n donnent lieu à une couche macroporeuse avec des tailles de pores comprises entre 0.1 à 3 μm . Toutefois, sur ce type de dopage, l'orientation cristalline peut guider le sens de la gravure ^[8, 9].

II.1.3.1.ii. Concentration d'électrolyte

L'électrolyte utilisé lors de l'anodisation électrochimique est, pour la plupart, constitué d'acide Fluorhydrique dilué avec de l'eau. La concentration de ce bain d'HF agit inversement sur la taille des pores ; en d'autres termes, un bain très concentré d'HF entraîne un développement de pores de petite taille et vis versa ^[9].

L'accumulation dans les pores des bulles de dihydrogène dégazés lors de l'anodisation peut entraîner une inhomogénéité de la gravure. L'addition d'éthanol ou d'acide acétique dans la composition de l'électrolyte permet de résoudre ce problème en favorisant l'infiltration de l'électrolyte et de fait l'élimination du gaz ^[5, 9]. Ainsi, l'électrolyte aqueux (HF-eau, éthanol) utilisé au cours des expériences d'anodisation électrochimique est de ration 1:1 c'est-à-dire une solution d'HF diluée à 50% avec de l'éthanol sachant que cette solution d'HF contient initialement de l'eau à hauteur de 50%.

Etant donné que la concentration d'HF à l'intérieur des pores profonds diminue au cours de l'anodisation, un temps de repos c'est-à-dire à courant nul peut être opéré durant la gravure afin de restaurer la composition de l'électrolyte et d'assurer l'homogénéité des couches en profondeur ^[5].

II.1.3.1.iii. Densité de courant et temps de gravure

La densité de courant appliquée indique l'ampleur des lignes de courant traversant le substrat à porosifier. En présence de l'électrolyte, ce champ de courant favorise la dissolution du silicium responsable de la formation des pores. La vitesse de gravure est donnée par la densité de courant puisque volume poreux généré lors de l'anodisation est une fonction croissante de la densité de courant c'est à dire plus cette dernière est grande, plus le nombre de pores est élevé ^[10].

Quant au temps de gravure, elle est étroitement liée à la profondeur ciblée et à la densité de courant appliquée. Cette dernière détermine la vitesse de gravure à partir de laquelle est fixée la durée de la gravure permettant d'atteindre une épaisseur de couche poreuse donnée. Donc, plus le temps de gravure est important, plus profonds sont les pores créés.

II.1.3.2. Paramètres structuraux fondamentaux

La qualité d'une couche poreuse du silicium se mesure à partir de quatre paramètres fondamentaux à savoir ^[5] :

- la densité de la porosité qui représente la fraction volumique des pores dans le substrat considéré. Elle peut être déterminée par plusieurs méthodes telles que la porosimétrie et la gravimétrie ;
- l'épaisseur de la couche poreuse représentant la profondeur moyenne des pores. Elle est accessible à l'aide d'un microscope optique ou électronique après clivage de l'échantillon de silicium poreux ;
- la surface spécifique du substrat de Si poreux qui est définie comme étant la surface interne de cette couche poreuse par unité de masse ou par unité de volume. Elle est déterminée par méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) ou porosimétrie et peut varier de 10 à 1000 m²/cm³ ;
- et enfin la distribution de taille de pores pouvant varier de 1nm jusqu'à 5µm. Elle est étroitement liée au dopage du substrat initial et des paramètres d'anodisation et peut être définie par observation directe de l'échantillon en microscopie électronique.

Selon Union Internationale des Associations de Physiciens et de Chimistes (IUPAC), on distingue 3 variétés de pores ^[11] :

- les micropores, avec des diamètres de pores et distances des pores (géométries) inférieures à 10 nm ;
- les mesopores, avec géométries comprises 10 – 50 nm ;

- les macropores, avec géométries supérieures à 50 nm.

Conformément aux objectifs visés dans ce projet qui sont d'une part, d'accroître l'accrochage des particules adsorbants et d'autre part, d'utiliser le silicium poreux comme un adsorbant à part entièrement, nous allons développer deux gammes de porosité dont :

- l'une, macroporeuse, sera dédiée au dépôt d'adsorbant par voie fluïdique dans le but de favoriser l'incrustation des particules adsorbants étant donné que ces derniers ont, pour la plupart, un diamètre d'une centaine de nanomètres ;
- et l'autre, microporeuse, servira d'adsorbant puisque l'aspect microporeux est un point important dans la structure des adsorbants.

II.2. Silicium macroporeux

Les pionniers de fabrication de Si macroporeux sont V. Lehmann et H. Föll ^[6] en 1990. Depuis, on assiste à une augmentation considérable du nombre d'applications potentielles tant dans le domaine de l'optoélectronique, du biomédical que dans le domaine des microsystèmes électrochimiques ^[4, 7]. Contrairement à certaines membranes macroporeuses, le silicium macroporeux suscite un grand intérêt en raison de son incorporation facile dans d'autres composants d'un microsystème.

II.2.1. Wafers vierges (non structurés)

Tout au début de cette thèse, nous avons essayé de réaliser du silicium poreux avec des wafers complets non structurés c'est-à-dire vierge de tout motif ou structures mais les résultats obtenus semblent peu satisfaisant. En effet, la porosité observée est non uniformément répartie sur la surface ; ce dernier présente des zones de fortes densités de pores avec une couche interfaciale presque décapée (un électro-polissage) et des zones de très faibles densités poreuses où la porosité est presque inexistante (Figure III-7). Cette tendance s'opère particulièrement sur les wafers de type n quelque soit leur résistivité et la valeur de la densité de courant appliquée (20-100 mA/cm²). Alors que dans le cas des wafers de type p, le phénomène est tout autre car seule une microporosité peu dense est observée pour de faibles résistivités (<19 Ω.cm).

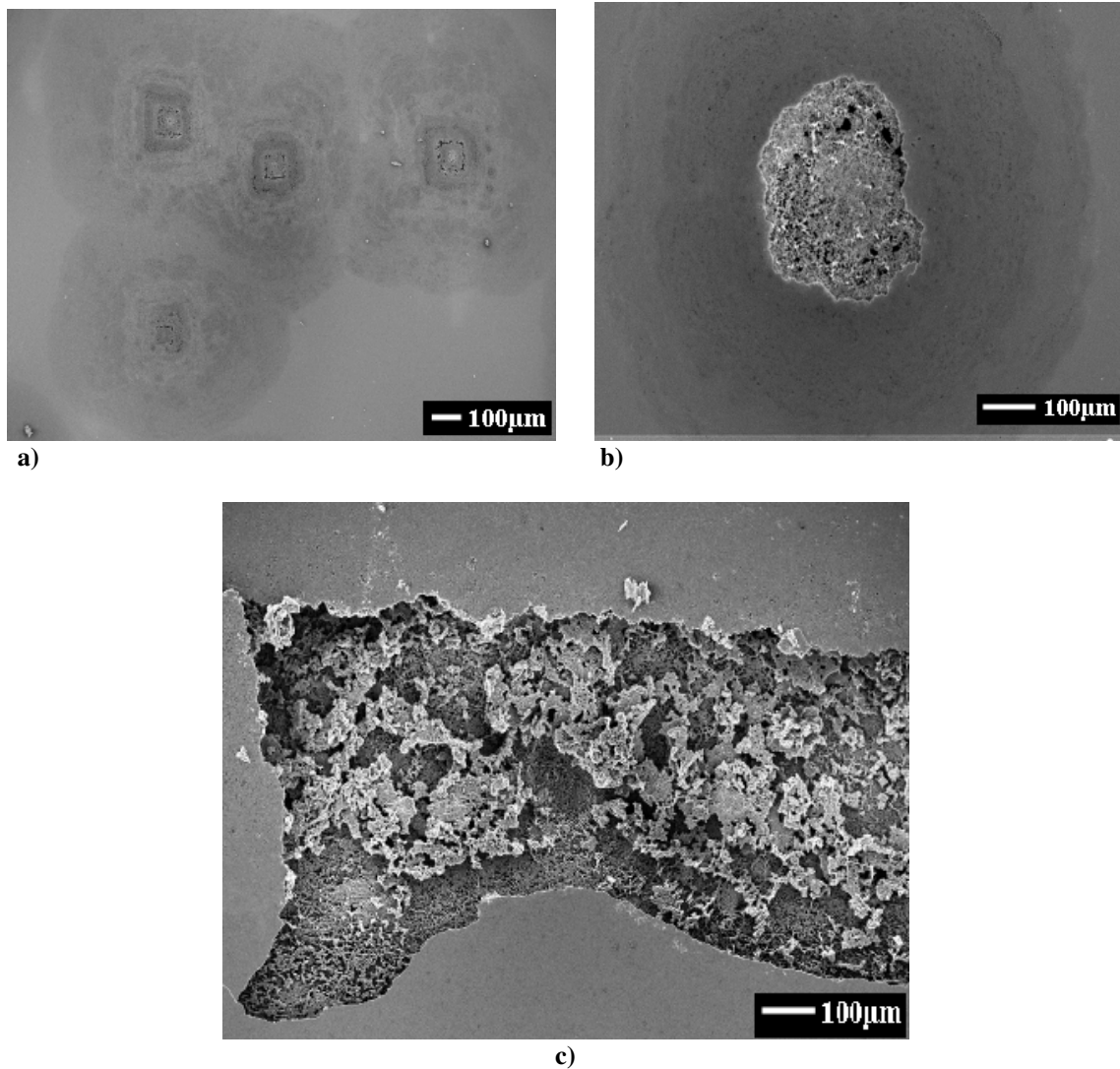


Figure III- 7 : a) Images MEB du développement inhomogène de la porosité sur substrat de silicium vierge, b) zone montrant l'effet du phénomène d'électropolissage sur la formation des pores et c) grossissement de cette zone electropolie.

Cette inhomogénéité de la porosité est vraisemblablement due à la diffusion non-uniforme des porteurs de charges à travers la surface globale du wafer. Il existe de multiples techniques pour corriger la non-uniformité de la diffusion des porteurs de charges. Parmi ces techniques, nous pouvons notamment citer la métallisation de la face arrière du wafer de silicium ou l'utilisation de lumière monochromatique mais leur efficacité reste à prouver car les résultats que nous avons obtenus avec ces techniques sont loin de ceux escomptés.

II.2.2. Wafers avec masquage

Par la suite, les wafers utilisés sont structurés en ouvrant juste la couche de nitrure préalablement déposée avec un masque des designs IMT 2 suivant une seule étape de RIE. Cette structuration des wafers contribue à la réduction de la dispersion des porteurs de charge grâce à une diminution de la surface électrique de silicium exposée.

La distribution poreuse obtenue avec ces wafers après gravure électrochimique est beaucoup plus homogène que celle obtenue sur des wafers sans masquage. Mais cependant, cette porosité reste très dense au niveau des parois et des zones de faible surface disponibles comme les canaux d'entrée/sortie (Figure III-8). En effet, sur ces régions, on note un développement de pores plus marqué que sur le reste des structures qui tend vers un phénomène bien connu, observé précédemment, à savoir l'électropolissage.

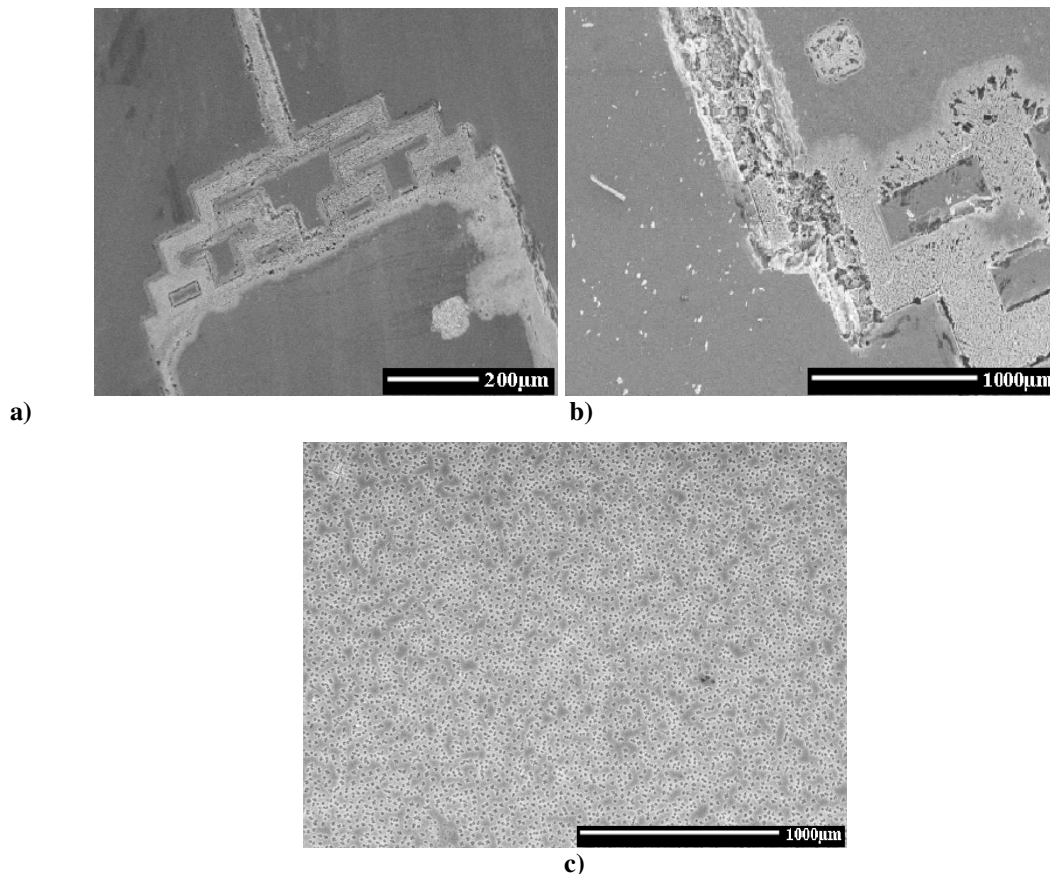


Figure III- 8 : a) Images MEB du développement inhomogène de la porosité sur substrat de silicium avec masquage, b) canaux d'entrée montrant l'effet du phénomène d'électropolissage sur la formation des pores et c) grossissement de la zone correspondant à la chambre interne avec une faible porosité.

Cet effet d'inhomogénéité au niveau de la densité de pores de la couche poreuse est essentiellement dû aux forts champs électriques canalisés par les bords délimitant le masque de nitrure ; tandis que le cœur du dispositif est balayé par de faibles champs électriques.

Donc, nous pouvons dire que l'étendue de la surface à graver n'est pas le seul facteur modifiant les lignes de champs lors de la gravure électrochimique.

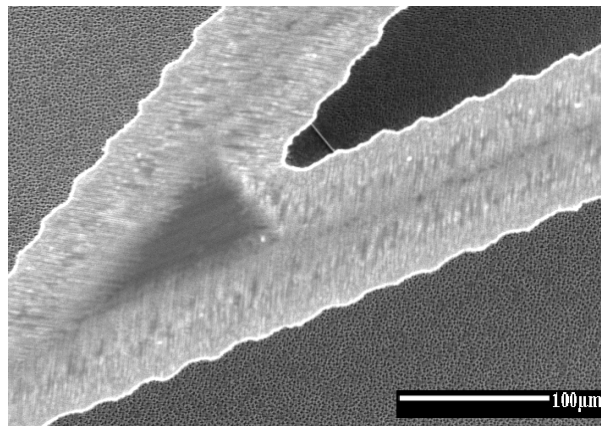
Vu la différence de porosité obtenue d'une forme de substrat de silicium à une autre, nous pensons que la troisième dimension du wafer (épaisseur) constitue aussi un élément important lors de l'anodisation électrochimique. De fait, nous avons décidé de réaliser la gravure anodique des pores directement sur des wafers incluant les étapes de fabrication des microcomposants allant de l'ouverture de la couche de nitrure à la gravure par DRIE des

microcanaux dans le silicium ; ceci afin de s'assurer que les paramètres optimisés soient parfaits pour les structures étudiées.

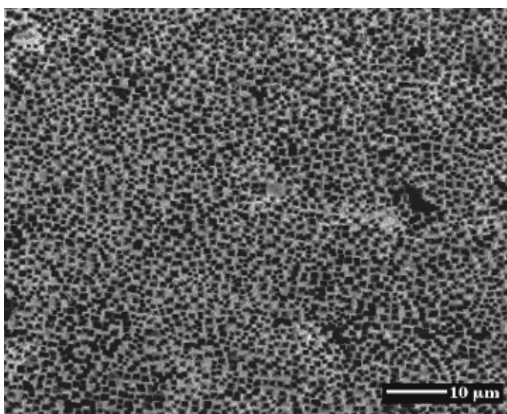
II.2.3. Wafers avec canaux en silicium

Ainsi en travaillant sur des wafers dont les structures souhaitées sont déjà micro-usinées par DRIE, on obtient une nette maîtrise de la porosité créée aussi bien en distribution poreuse qu'en profondeur de pores (Figure III-9). Cette excellente porosité est due à une meilleure répartition des lignes de courant occasionnée par la réduction de deux paramètres essentiels à savoir :

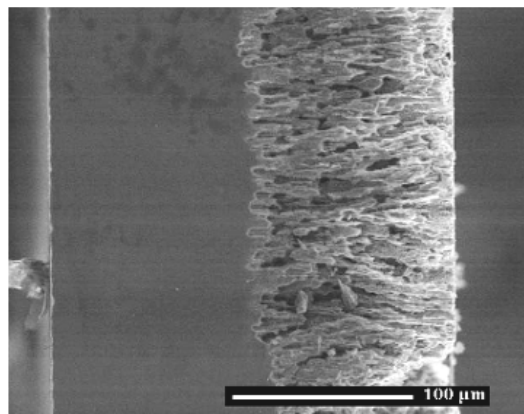
- la surface active grâce à la couche de nitrure qui n'est ouverte que sur des zones spécifiques ;
- l'épaisseur de la zone à porosifier, suite à l'étape de DRIE, facilitant ainsi la diffusion des porteurs de charge à travers la surface.



a)



b)



c)

Figure III- 9 : a) Image MEB d'un microcomposant IMT série 2 structuré de design chicane en silicium poreux b) grossissement de la surface poreuse du dispositif et c) de la vue latérale de la tranche.

Ce meilleur développement poreux est obtenu sur des wafers 4 pouces de type n, de résistivités inférieures ou égales à 5 Ω .cm et d'épaisseur 525 μ m structurés avec des canaux

de 325 μm de profondeur. Afin d'éviter le phénomène d'électropolissage et d'obtenir, en même temps, des pores de 1 à 2 μm de diamètre avec des profondeurs entre 90 et 110 μm , la densité de courant appliquée est maintenue à 80 mA/cm^2 et la durée de la gravure est estimée à 20 minutes. En plus de la bonne porosité obtenue, les structures des designs, dépourvus de pores, restent stables même sous de forts débits de gaz durant les expérimentations (20 à 40 L/h).

Dans le cas d'une électrolyse pratiquée à densité de courant constante, on peut supposer en première approximation que les conditions électrochimiques ne varient pas au cours du temps, et donc que la formation en régime constant donne lieu à une couche parfaitement homogène en profondeur. C'est effectivement ce qui est constaté expérimentalement : les couches font preuve d'une homogénéité très satisfaisante, tant dans le plan qu'en profondeur, et leur épaisseur est généralement proportionnelle à la durée pendant laquelle le courant a circulé.

Une étape de RIE du substrat porosifié est nécessaire pour ouvrir les pores surtout avec les wafers de type n dont la formation des pores commence à partir de 2 μm sous la couche interfaciale contrairement au type p qui ont un début de porosité très proche de la surface (Figure III-10).

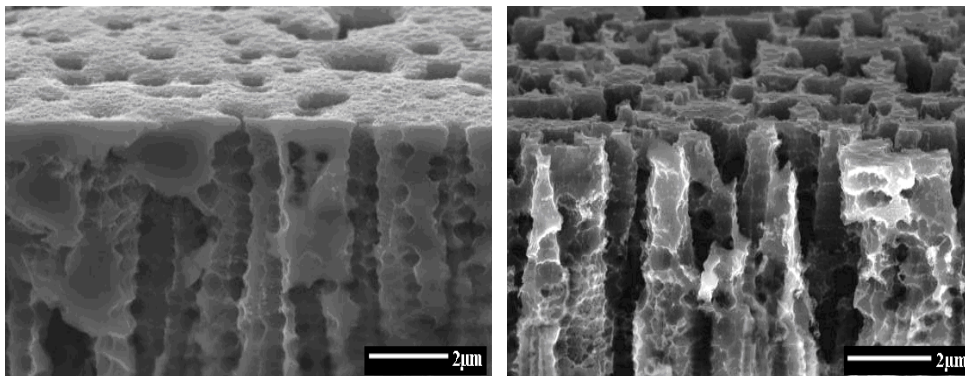


Figure III- 10 : Aspect poreux du silicium obtenu avant (gauche) et après (droite) une étape de RIE de la surface poreuse pour l'ouverture des pores.

II.3. Silicium microporeux

A l'inverse de la formation des macropores sur des wafers de type n, la gravure des micropores sur du silicium de type p ne nécessite ni une illumination au dos du wafer, ni une excellente longueur de diffusion des porteurs minoritaires. Elle se fait de manière homogène pour de faibles résistivités (0.05 à 10 $\Omega\cdot\text{cm}$) mais elle nécessite un temps de gravure beaucoup plus long que celle du silicium macroporeux. Ainsi, une microporosité très homogène avec des pores de 100 à 500 nm de diamètre, est obtenue sur des wafers 4 pouces de type p, de

résistivité à $5 \Omega \cdot \text{cm}$ et d'épaisseur $525 \mu\text{m}$ lorsque la densité de courant appliquée est de $80 \text{mA}/\text{cm}^2$ et la durée de la gravure estimée à environ 60 minutes (Figure III-11).

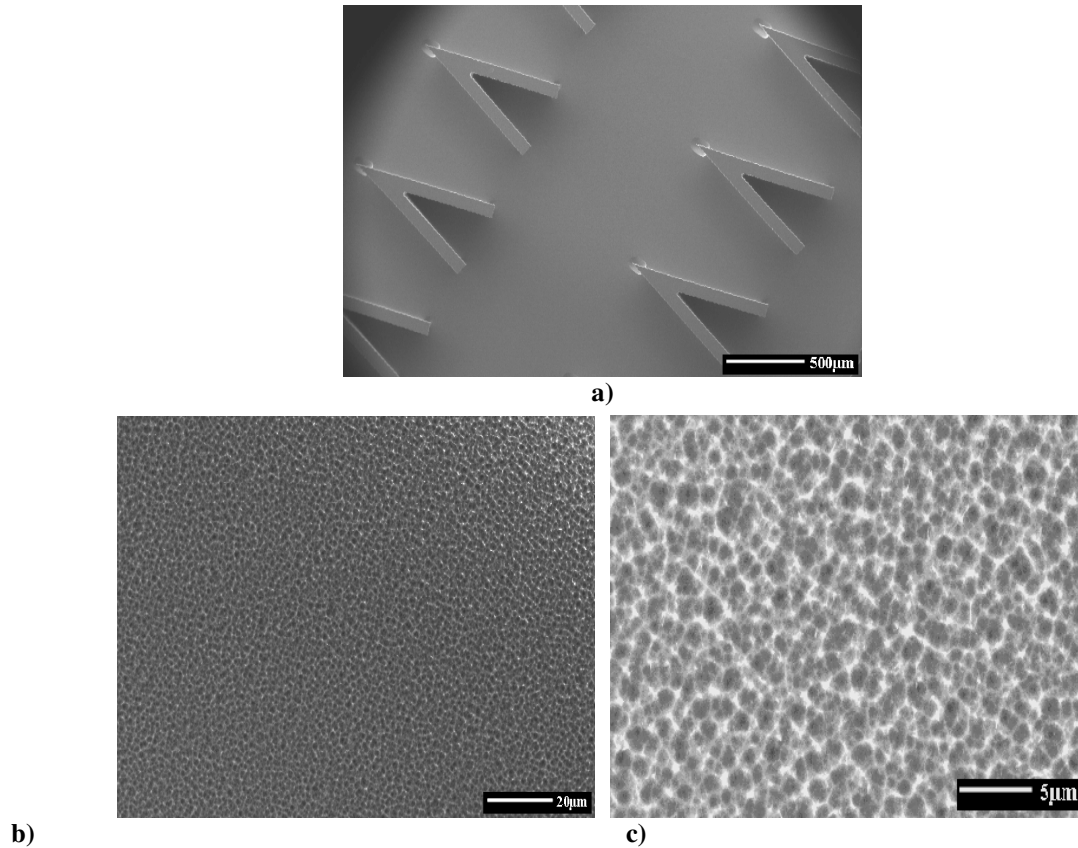


Figure III- 11 : a) Images MEB d'un microcomposant IMT série 2 structuré de design chicane en silicium poreux avec (b et c) deux grossissements successifs de la surface poreuse.

Le tableau III-1 résume l'influence de certains paramètres sur la qualité des pores obtenus. De façon générale, nous notons que les wafers de type p donnent lieu à une microporosité dont l'uniformité et la profondeur dépendent du temps de gravure et de la densité de courant appliqué. Tandis que ceux de type n offrent une macroporosité régulière et épaisse pour des densités de courant et temps de gravures respectivement supérieurs à $40 \text{mA}/\text{cm}^2$ et un quart d'heure. On remarque aussi que l'étape de RIE après l'élaboration de pores est nécessaire pour obtenir des pores plus ouverts et plus accessibles.

Tableau III- 1 : Paramètres de porosification de quelques wafers de silicium avec des dopages et résistivités différents.

Type de wafer	Résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Densité de Courant (mA/cm^2)	Temps de gravure (min)	Diamètre pores (nm)	Profondeur de pores (μm)	Surface spécifique (m^2/g)
p	0.015	150	6	8–13	1–20	$3,5 \pm 0,4$
p	5	30	60	11–25	1–35	$0,9 \pm 0,2$
p	5	80	60+RIE	100–500	50–70	$27,1 \pm 1,5$
n	5	40	20	340–1060	1–90	$2,3 \pm 0,6$
n	5	40	20+RIE	870–1920	1–90	$5,6 \pm 0,5$
n	5	80	20+RIE	1250–2050	90–110	$44,6 \pm 1,4$

Remarque :

Pourtant, le champ des différents paramètres intervenant dans la formation des pores est très large et n'est pas encore entièrement exploité. Donc, il reste toujours possible de trouver de nouveaux types de silicium poreux avec des caractéristiques particuliers pouvant être intéressant pour certaines applications.

III. Oxydation de surface du silicium

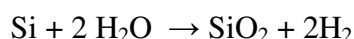
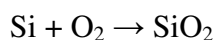
L'oxydation du substrat est nécessaire pour deux raisons simples dont, d'une part, le double masquage pour une DRIE du silicium à deux profondeurs et d'autre part, l'amélioration de l'accrochage de l'adsorbant à la surface de la chambre interne du microcomposant grâce aux liaisons oxygènes créées pontant ainsi les liaisons adsorbant-silicium.

Dans le langage courant, cette oxydation est la réaction chimique dans laquelle un composé se combine avec un ou plusieurs atomes d'oxygène. Comme par exemple l'oxydation du silicium qui produit la silice (SiO₂): D'une façon plus générale, en chimie, l'oxydation est la réaction dans laquelle un corps perd un ou plusieurs électrons ^[12]. Le phénomène inverse est la réduction.

Il existe plusieurs techniques d'oxydation de surface :

- l'oxydation thermique en présence d'oxygène, dite oxydation sèche (utilisé dans cette thèse pour 100 à 200 nm) ;
- l'oxydation thermique par voie humide en présence d'oxygène et de vapeur d'eau (oxyde épaisse 1 à 2 µm pour masquage DRIE) ;
- l'oxydation thermique vapeur en présence de vapeur d'eau uniquement ;
- l'oxydation anodique, obtenue par voie électrochimique ;
- l'oxydation plasma, réalisée à l'aide d'un plasma d'oxygène.

Généralement, l'oxydation du silicium se fait à température ambiante sous atmosphère contenant de l'oxygène (oxyde native) mais, cependant, cette oxydation reste bloquée après 3 couches atomiques à cause de la passivation de la couche ainsi créée. Pour obtenir une couche d'oxyde beaucoup plus importante, il est nécessaire d'activer cette réaction par élévation de la température. Cette oxydation thermique bénéficie d'un intérêt particulier en microélectronique du fait de la bonne qualité de la couche d'oxyde obtenue en présence d'oxygène. Ce processus d'oxydation est résumé par les réactions suivantes :



La bonne qualité de la couche d'oxyde obtenue avec de l'oxygène pur est essentiellement liée à sa lente formation contraire à celle obtenue en présence de vapeur d'eau qui possède de multiples défauts électriques. La couche de SiO_2 créée entraîne une augmentation volumique du substrat initial étant donné que la moitié de la silice obtenue est constituée par une couche naissante au dessus de surface initiale du substrat ^[7].

A la suite des étapes de micro-fabrication, de porosification et d'oxydation des microcomposants IMT, nous allons décrire les différents séries et designs réalisés à partir des techniques énumérées précédemment.

IV. Description des différents microcomposants IMT

Par rapport aux précédents microcomposants CEA-LETI, les nouveaux dispositifs IMT ont été conçus de façon à être bien adaptés pour l'introduction d'un adsorbant en poudre sous forme de solution. Globalement, ces dispositifs sont en silicium micro-usinés de façon à d'obtenir des micro-canaux pouvant recevoir le matériau adsorbant, avec des entrées et sorties de diamètres adaptés pour le collage des capillaires utilisés comme connectiques fluidiques.

Trois types de microcomposant apparaissent tout au long de cette étude avec un certain nombre d'améliorations découlant des conclusions tirées des différentes étapes d'optimisation tels que la simulation fluide, le dépôt fluide ainsi que les mesures de pertes de charge.

IV.1. IMT série 1

Les deux designs de micro-canaux IMT série 1 (« parallèle » et avec « écailles ») proposés au début de cette thèse, sont produits à partir de wafers de silicium de $525 \mu\text{m}$ d'épaisseur, de type n ou p (selon le taille des pores de silicium poreux visés) et orientés en (100) (Figure III-12).

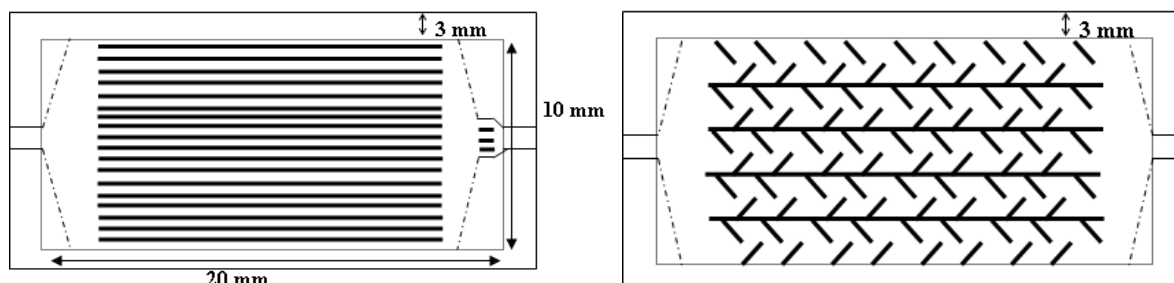


Figure III- 12 : Schéma des deux types de microréacteurs réalisés : avec canaux « Parallèle » (gauche) ou comportant des « écailles » (droite).

Ils ont été réalisés suivant une gravure à deux profondeurs. La chambre interne creusée dans le silicium à 120 μm de profondeur comporte des canaux parallèles, soit lisses (18 micro-canaux parallèles de 500 μm de largeur chacun), soit comportant des « écailles » (5 micro-canaux parallèles large de 2 mm chacun). Les zones d'entrée et de sortie sont gravées à une profondeur de 325 μm de façon à recevoir les capillaires de 350 μm utilisés comme connectiques fluidiques. La profondeur des micro-canaux est limitée à 120 μm de façon à limiter les problèmes de tenue mécanique, notamment au niveau des murs internes de séparation des canaux. Un système de piliers est disposé à la sortie des microcomposants pour stopper le carbone sortant de la zone de préconcentration (Figure III-13).

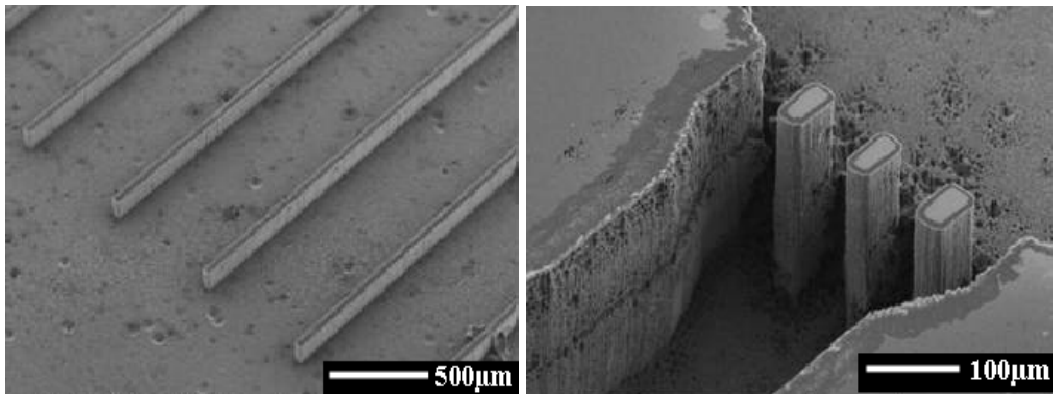


Figure III- 13 : Images MEB de la chambre interne d'un microcomposant IMT série 1 de type « parallèle » (gauche) et des piliers à la sortie du microcomposant (droite).

Les designs de type « écaille » et « parallèle » ont été développées façon à disposer de la plus grande surface possible de « murs » pour accroître la quantité d'adsorbant déposée (Pour plus de détails voir annexe 3).

Etant donné que l'objectif majeur est de déposer la plus grande quantité de matériau adsorbant et de quantifier l'apport du silicium poreux, deux types de microcomposants ont été produits : des microcomposants en silicium normal et des microcomposants en silicium poreux (Figure III-14).

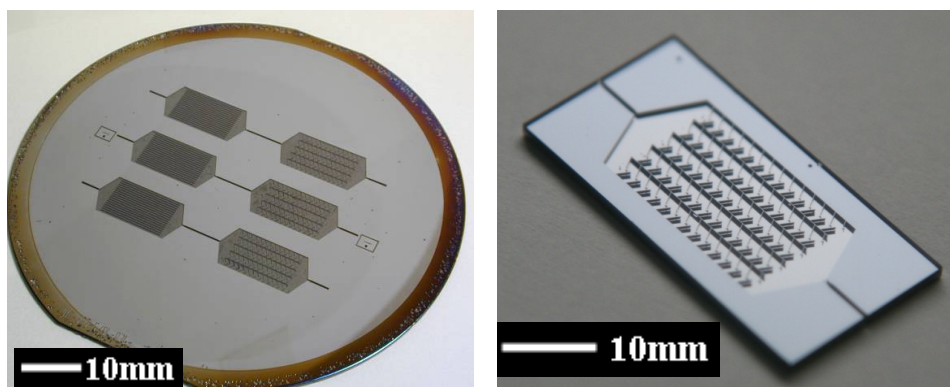


Figure III- 14 : Photos d'un wafer de silicium gravés de microcomposants IMT série 1 (gauche) et d'un de ces dispositifs de type « écaille » (droite).

Les dimensions des différents designs sont résumées dans le tableau III-2.

Tableau III- 2 : Dimensions des deux types de microréacteurs.

Design du microréacteur	Parallèle	Ecailles
Longueur x largeur [mm]	20x10	20x10
Vol. du μ -composant [mm^3]	23	26
Épaisseur des structures [μm]	50	50

Certes, sur les nouveaux composants, on a remarqué une diminution nette des pertes de charge mais le problème demeure toujours car la surélévation de la chambre interne par rapport à l'entrée et la sortie provoque d'importantes surpressions surtout après un à deux cycles de dépôt par voie fluïdique. En plus, beaucoup de cassures de microcomposants ont été observées principalement avec la technique de dépôt par pousse-seringue qui consiste à injecter la suspension à l'aide d'une micro-seringue. En conséquence, les autres séries de microcomposants IMT ont été réalisées avec une profondeur de gravure uniforme mais aussi avec des canaux d'entrée/sortie favorisant la distribution uniforme du flux gazeux ou liquide puisque lors de la simulation fluïdique on a noté une non-uniformité de la répartition du fluïde à l'intérieur du microcomposant (Chapitre 5).

IV.2. IMT série 2

A la différence près des dispositifs IMT 1, les microcomposants IMT2 ont été réalisés avec une profondeur de canaux uniforme de 325 μm aussi bien aux entrées/sorties qu'à la chambre interne du dispositif dans le but de palier aux surpressions observées sur les précédents dispositifs. L'entrée et la sortie sont munies d'un ensemble de canaux de distribution favorisant la répartition uniforme du fluïde contrairement aux microcomposants IMT série 1 ne possédant pas ce réseau de canaux pour lesquels nous avons observé en simulation fluïdique une distribution non uniforme du flux (Chapitre 5). Les piliers observés à la sortie des dispositifs précédents ont été maintenus, toujours dans le but de stopper les particules d'adsorbant sortant des microcanaux. Sur cette deuxième série de dispositifs, trois designs différents ont été proposés à savoir neutre, parallèle et chicane (Figure III-15).



Figure III- 15 : Photos des trois types de design de microcomposants série 2 : neutre (gauche), parallèle (Centre) et chicane (droite).

Le design parallèle correspondant aux structures en forme de murs placés au centre du microcomposant, est quasiment identique à celui de la première série de composants. Par contre, le design « écaille » de la série précédente a été modifié contenu des résultats de dépôt qui montrent une forte déposition de carbone sur les points d'intersection des structures en écaille (Chapitre 4). Ainsi, les formes en écailles ont été remplacés par des structures en forme de V avec une ouverture d'angle plus faible facilitant de fait le dépôt de particules adsorbantes et le design ainsi obtenu est appelé chicane. Enfin, un design neutre c'est-à-dire sans structure à la chambre interne, est proposé afin de se rendre compte de l'influence des structures des deux autres designs sur la distribution du fluide et des particules adsorbantes lors du dépôt par voie fluïdique (Figure III-16).

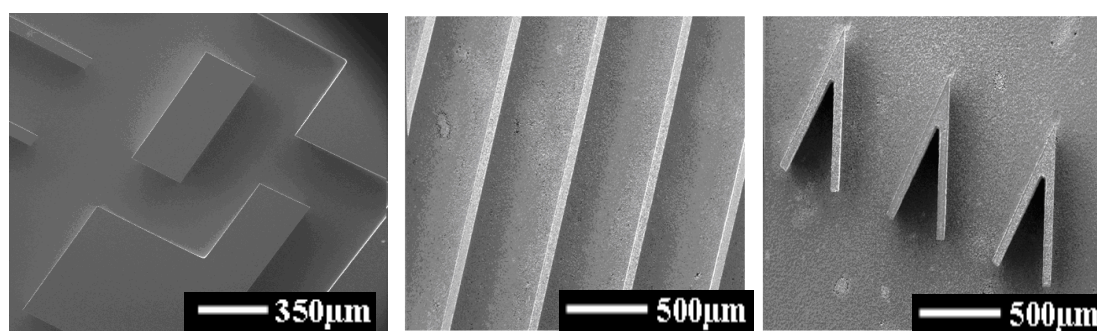


Figure III- 16 : Images MEB du réseau de canaux aux entrée/sortie (gauche), des structures du design parallèle (centre) et chicane (droite) des microcomposants IMT série 2.

Les dimensions globales des microcomposants de la série IMT précédente sont restées inchangées, soit 30 mm de long et 15 mm de large avec une chambre interne de 15×10 mm (Pour de détails voir annexe 3).

En plus des dispositifs en silicium poreux (neutre, parallèle et chicane), des microcomposants de type neutre creusés 500 µm de profondeur ont été développés sur des wafers de 1 mm. Ceci pour deux raisons :

- déposer, par microcomposant ouvert, des adsorbants avec une taille de particules importante tel que le polymère Tenax TA ;
- mais aussi et surtout utiliser des capillaires de diamètre hydraulique plus grand pour étudier l'effet de ce dernier sur les pertes de charge occasionnées.

IV.3. IMT série 3

Au début de ce projet, nous avons opté pour un dépôt massif d'adsorbant dans le microcomposant mais au fil du temps, nous nous sommes rendu compte que pour l'application visée c'est-à-dire la détection de trace de COVs (concentrations en centaine de ppb), quelque milligrammes de carbone suffisent pour réaliser ces expériences. Donc, la

réduction des dimensions du microcomposant semble possible afin d'obtenir, d'une part, un dépôt plus compact favorisant la porosité interstitielle et d'autre part, une diminution de l'inertie thermique du fait de sa petite taille. De plus, nous avons remarqué que les changements de direction à angles droits des canaux d'entrée et de sortie des microcomposants IMT précédents favorisaient une augmentation des pertes de charge. L'idée maintenant est d'avoir des canaux d'entrées et sorties avec des changements de direction courbes épousant la courbure du flux et réduisant ainsi les pertes de charges éventuelles. C'est ainsi que les microcomposants IMT3 ont été mis en œuvre avec une taille deux fois plus petite que les précédents dispositifs. Ces dispositifs ont une forme particulière aussi bien au niveau des canaux d'entrée/sortie que sur le design notamment pour le type chicane où les formes en V ont été remplacées par des structures en arc de cercle facilitant non seulement le dépôt d'adsorbant mais aussi la circulation du fluide en opposant peu de résistance à l'écoulement (Figure III-17 et 18).

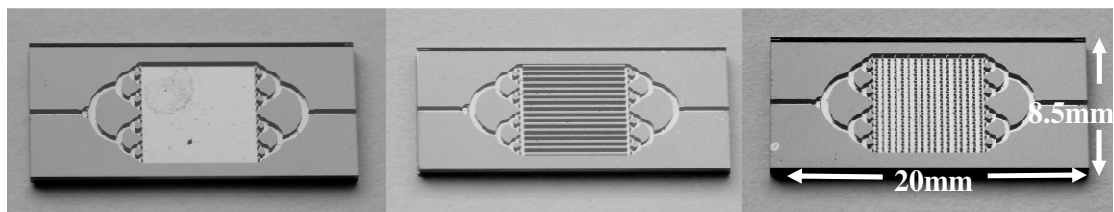


Figure III- 17 : Photos des trois types de design de microcomposants IMT série 3 : neutre (gauche), parallèle (centre) et chicane (droite).

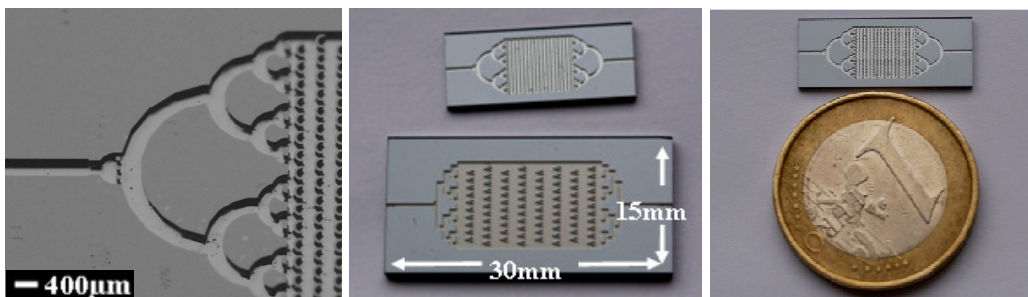


Figure III- 18 : Photos d'un microcomposant IMT série 3 de design chicane : réseau de canaux et piliers à la sortie (gauche), comparé avec un micro dispositif IMT série 2 design chicane (Centre) et une pièce d'un Euro (droite).

Le nombre de ramifications du réseau de canaux à l'entrée et à la sortie a été accru afin que le fluide injecté balaye uniformément toute la surface du microcomposant. Au lieu d'avoir une largeur de canaux uniforme à 325 μm , les microcomposants IMT 3 sont conçus avec une largeur de canaux décroissante au fur et à mesure que l'on s'approche de la chambre interne. En effet, elle est de 400 μm au premier canal circulaire après l'entrée et la sortie, ensuite elle passe de 350 μm à 300 μm pour enfin finir à 200 μm lorsque l'on passe respectivement de la première à la dernière rangée de canaux juste avant la chambre interne (Figure III-19).

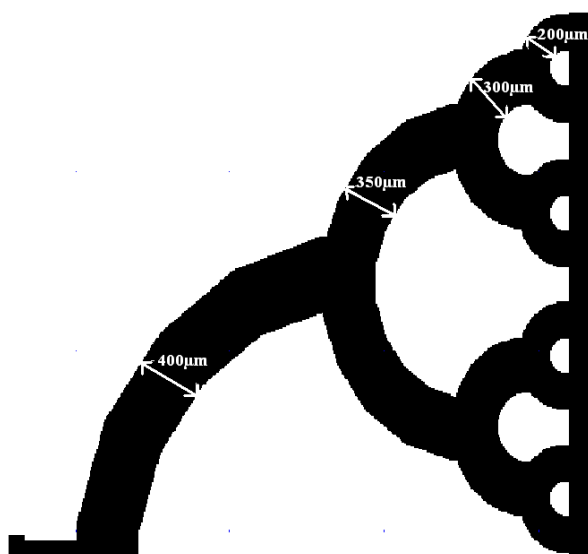


Figure III- 19 : Diagramme schématisque de la décroissance de la largeur des canaux en partant de l'entrée vers la chambre interne des dispositifs IMT série 3.

Cette décroissance de la largeur des canaux permet, d'une part, de réduire les pertes à l'entrée et d'autre part, d'augmenter les réseaux d'irrigation de la chambre interne. Cependant, la profondeur de gravure du dispositif est toujours maintenue à 325 µm de manière à pouvoir utiliser les mêmes capillaires comme connectique fluide (Pour plus de détails voir annexe 3).

Conclusion

Au cours de ce chapitre, trois séries de microcomposants IMT ont été fabriquées par gravure DRIE dont une première série en deux designs (écaille et parallèle) et le reste en trois designs différents (neutre, parallèle et chicane). Une oxydation de surface par plasma à oxygène ainsi qu'une porosification par anodisation électrochimique ont été réalisées afin d'améliorer l'accrochage des particules d'adsorbant à déposer.

L'obtention du silicium poreux de qualité dans les microcomposants nécessite une meilleure distribution des lignes de champs ainsi qu'une réduction de la surface exposée lors de la porosification à l'aide d'une structuration préalable des wafers ainsi qu'un masquage de la surface non-visée par le développement poreux.

Après leur fabrication par gravure à une ou deux profondeurs suivie d'une étape porosification puis d'oxydation, ces différents microcomposants seront munis d'une résistance chauffage, d'un dépôt d'adsorbant et de capillaires métallique pour obtenir au final un micro-préconcentrateur adapté pour faciliter la détection des COVs par enrichissement de leur concentration.

Références

- [1] M. Roumanie, Thèse : Microréacteur pour catalyse hétérogène. Application : stockage d'hydrogène dans les hydrocarbures et filtre pour capteur à gaz. ENSM-Saint-Etienne (2005).
- [2] D. Dimova-Malinovska, M. Sendova-Vassileva, N. Tzenov, M. Kamenova, Preparation of thin porous silicon layers by stain etching. *Thin Solid Films*, vol. 297 (1997) 9-12.
- [3] R.E. Hummel, A. Morrone M. Ludwig, S.-S. Chang, On the origin of photoluminescence in the spark-eroded silicon. *J. Appl. Phys.*, vol. 63 (1993) 2771-2773.
- [4] E. Mery, Thèse : Intégration du silicium poreux dans les microsystemes fluidiques : Application aux laboratoires sur puces. INSA-Lyon (2006).
- [5] T. Nychporuk, Nouvelles morphologies du silicium structuré issues de l'anodisation électrochimique : Elaboration, propriétés physico-chimiques et applications. INSA-Lyon (2006).
- [6] V. Lehman, U. Gösele, Porous silicon formation: A quantum wire effect. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 58 (1991) 856-858.
- [7] P. Roussel, Thèse : Microcapteur de conductivité thermique sur caisson épais de silicium poreux pour la mesure de la microcirculation sanguine. INSA-Lyon (2000).
- [8] J. Zheng, M. Christophersen, P. L. Bergstrom, Formation technique for macroporous morphology superlattice. *Phys. Stat. sol. (a)* 202, No. 8 (2005)1662-1667.
- [9] H. Föll, M. Christophersen, J. Carstensen, G. Hasse, Formation and application of porous silicon. *Materials Science and engineering R* 39 (2002) 93-15-141.
- [10] P. Bettotti, L. Dal Negro, Z. Gaburro, and L. Pavesi, P-type macroporous silicon for two-dimensional photonic crystals. *Journal of applied physics* Vol. 92, N° 12 (2002) 6966-6972.
- [11] <http://www.iupac.org/>
- [12] Oxydation du silicium, <http://www.microelectronique.univ-rennes1.fr/en/ch7b.htm>.



Chapitre IV :

Mise en œuvre du micro-préconcentrateur et du banc de test

Introduction

Le micro-préconcentrateur développé dans cette thèse pour la préconcentration de certains gaz spécifiques (BTX, nitroaromatiques), est un microcomposant muni d'un élément chauffant, rempli d'un adsorbant et doté de capillaires métalliques assurant la connectique fluidique. Hormis les conditions expérimentales, l'efficacité d'un tel dispositif est essentiellement liée aux caractéristiques du système de chauffage (en terme de vitesse de chauffage lors de la désorption) ainsi qu'à celles du dépôt de l'adsorbant (qualité de ce dernier et aspect de la couche déposée). La maîtrise de toutes les étapes de mise en œuvre semble donc primordiale pour le bon fonctionnement de ce dispositif.

Ainsi, dans ce chapitre nous allons essayer d'optimiser toutes les étapes jalonnant la réalisation du micro-préconcentrateur en partant du microcomposant fabriqué comme expliqué dans le chapitre 3 par un procédé de micro-fabrication, soit :

- la réalisation de l'élément chauffant incluant la connectique électrique ;
- le dépôt de l'adsorbant suivant deux méthodes distinctes ;
- la mise en place des micro-capillaires servant de connectique fluidique.

A cette phase d'élaboration du micro-préconcentration, s'ajouteront la mesure des pertes de charge générées par l'écoulement d'un gaz à travers l'ensemble du dispositif et enfin l'implémentation du banc de test englobant le système de génération de faibles concentrations de polluant (sub-ppm), le système de régulation du chauffage ainsi que celui de détection.

I. Elaboration de l'élément chauffant

Comme noté précédemment, la préconcentration est régie par des cycles d'adsorption et de désorption successifs permettant d'enrichir la concentration d'un gaz donné avant de le diriger vers un détecteur. Comme l'adsorption, la désorption est une phase importante du système de préconcentration. Elle consiste en une élévation rapide de la température du micro-préconcentrateur afin de libérer les molécules de polluant adsorbées. Son efficacité dépend

essentiellement de la vitesse de montée en température ; plus celle-ci est grande, plus l'amplitude du pic de désorption est importante. A cet effet, l'intégralité du système de chauffage doit répondre à certaines critères dont :

- un bon coefficient transfert thermique du substrat de dépôt de la résistance chauffante (d'où le choix du silicium comme matériau de fabrication des microcomposants) ;
- une capacité à atteindre rapidement la température souhaitée pour cette application (200 à 300 °C) ;
- une stabilité dans le temps de cette résistance.

La sérigraphie ou « screen printing » apparaît comme une méthode rapide et peu coûteuse pour déposer directement notre élément chauffant au dos du dispositif de préconcentration afin de disposer d'un composant autonome. Ce dernier peut non seulement recevoir le matériau adsorbant mais il permet aussi de réaliser tous les traitements thermiques nécessaires aussi bien pour l'activation thermique de l'adsorbant que pour l'utilisation du composant final dans le cadre de l'application visée (ici la préconcentration de COVs).

Le choix du platine est lié au fait qu'il est stable chimiquement même à haute température, qu'il a un point de fusion à 1770 °C largement supérieure aux températures utilisées pour les cycles de préconcentration ou de prétraitement thermique, qu'il a un fort coefficient de température et enfin que son dépôt par sérigraphie est bien maîtrisé.

L'élément chauffant consiste en une résistance de platine (de l'ordre de la dizaine d'ohms à 20 °C) déposée en couche épaisse d'environ 20 µm pour un seul dépôt par simple sérigraphie au dos du microréacteur (Figure IV-1). La résistivité du platine varie quasiment linéairement avec la température ^[1, 2]. En conséquence, la température de l'élément chauffant peut-être déduite de la valeur de la résistance de l'élément lorsqu'il est sous tension.

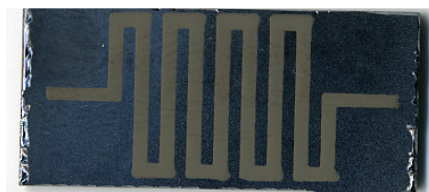


Figure IV- 1 : Image photo de la résistance chauffante du microréacteur.

Malgré sa légère évolution dans le temps, la valeur de résistance de la couche de platine sérigraphie et son accrochage sur le support de silicium restent acceptables. Cependant, du fait de leur épaisse couche de platine, les éléments chauffants ainsi obtenus ont une résistance électrique moins élevée que ceux obtenus par des techniques microélectroniques permettant déposer des films minces de platine d'une dizaine de nanomètres à un micromètre ^[2].

L'élément chauffant du micro-préconcentrateur est constitué de quatre parties (Figure IV-2) :

- une résistance de platine avec comme rôle une dissipation par effet joule, de l'énergie électrique fournie par un générateur de tension ;
- deux électrodes en or servant de support de connexion ;
- une connexion électrique réalisée avec des fils d'or collés sur les électrodes ;
- un film diélectrique permettant de prévenir les pertes thermiques et de protéger la résistance.

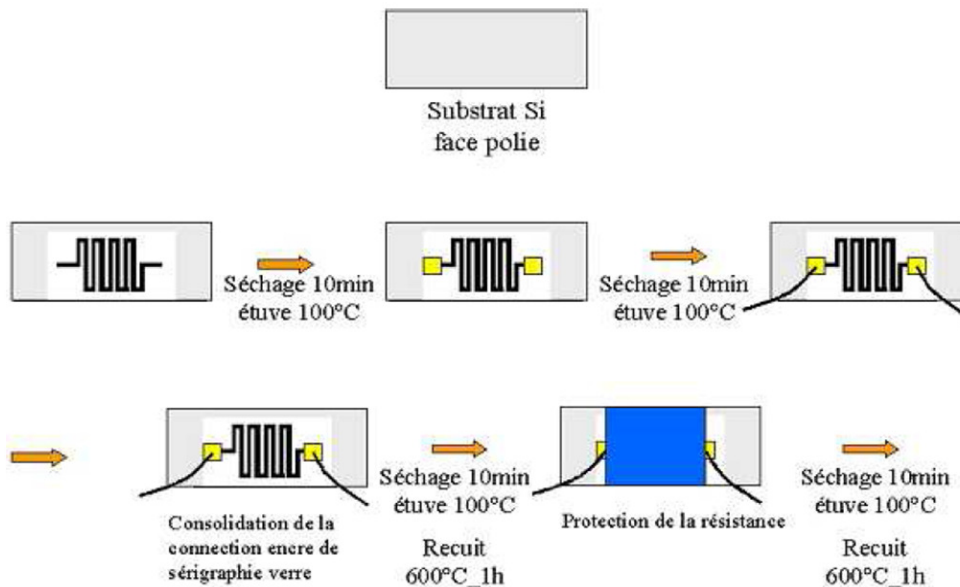


Figure IV- 2 : Schéma des différentes étapes de fabrication de la résistance chauffante.

Remarque :

- le fil d'or servant de connexion électrique doit être collé avec de l'encre d'or puis solidifié avec de l'encre de verre car le verre, utilisé seul, peut diffuser dans la piste d'or sérigraphiée et isoler ainsi électriquement la résistance ;
- de plus, il est nécessaire de recuire l'élément chauffant à 600 °C avant l'étape de solidification de la connexion avec le verre car l'encre utilisée forme une « barrière » électrique face au verre ;
- si l'encre d'or est uniquement séchée à 100 °C à l'étuve ou si le verre est déposé en même temps que l'or, le verre diffusera entièrement dans l'or et cette connexion sera électriquement isolante. Il ne sera donc plus possible d'alimenter la résistance chauffante.

II. Dépôt du composé adsorbant

La seconde étape de la mise œuvre du micro-préconcentrateur est consacrée au dépôt du matériau adsorbant dans les micro-canaux du dispositif. Vu l'importance de cette étape de

dépôt sur les performances du micro-préconcentrateur, des expériences préliminaires d'étude de l'accrochage de l'adsorbant (carbone) sur des morceaux de silicium (poreux, non poreux, oxydés et non oxydés) seront effectuées pour mieux concevoir le remplissage des microcomposants avec l'adsorbant préalablement choisis en fonction de l'application visée. Ce dépôt d'adsorbant sur microcomposant sera décliné suivant deux approches distinctes : dépôt par voie fluide sur dispositif fermé et dépôt sur microcomposant ouvert c'est-à-dire avant scellage anodique du capot de verre.

La nanopoudre de carbone (spécification : voir chapitre 2) a été choisie comme adsorbant référence pour les études d'adhésion et de dépôt d'adsorbant.

II.1. Etude de l'accrochage du carbone

Dans cette partie, nous avons choisi de travailler avec la nano-poudre de carbone possédant une distribution de tailles entre 30 et 100 nm et une surface spécifique proche de 100 m²/g. Avant de remplir nos microcomposants de composés adsorbants, nous avons décidé d'étudier l'accrochage des particules de carbone déposées sous forme de solution sur des substrats de silicium vierges.

La première étape de cette étude consiste à préparer la solution de carbone à déposer et ensuite de choisir la méthode de dépôt appropriée.

II.1.1. Préparation de la solution de carbone

La préparation de la suspension de carbone consiste à disperser le composé solide dans un diluant généralement de l'eau avec ou sans dispersant (nonidet) pour homogénéiser le mélange carbone-eau. La composition et la concentration de la solution obtenue constituent deux facteurs majeurs. Elles permettent de définir l'écoulement de la solution à travers les capillaires et de mieux appréhender la formation de la couche de carbone dans le microcomposant dont dépend le processus d'adsorption de gaz.

On constate que la suspension préparée avec de l'eau, du carbone et quelques gouttes de nonidet est plus homogène que celle ne contenant pas de dispersant ; cette dernière se sédimente rapidement donnant une séparation nette entre le carbone et l'eau et cela malgré plusieurs passages aux ultrasons, 40 cycles de 10 minutes (Figure IV-3).

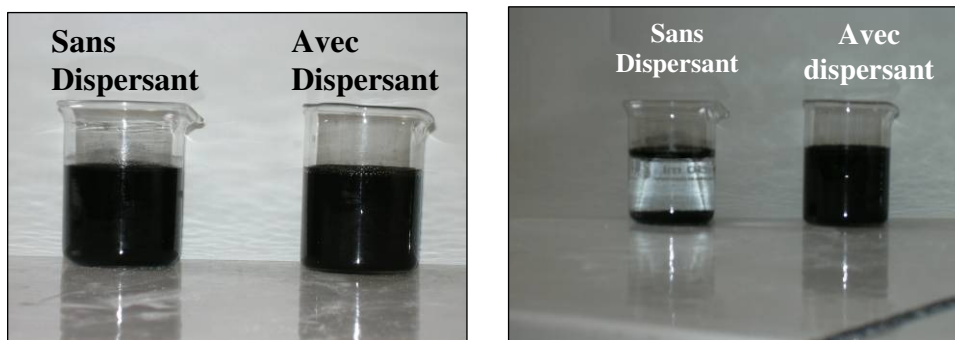


Figure IV- 3 : Solution de carbone avec et sans dispersant juste après préparation (gauche) et quelques minutes après préparation (droite).

Donc, en cas d'utilisation de la solution sans dispersant, il serait très important de maîtriser le processus de sédimentation de cette solution afin de pouvoir fixer sa vitesse d'écoulement à travers les capillaires et éviter ainsi de boucher le microcomposant.

Dans la partie qui suit, nous allons étudier le dépôt de ces deux suspensions de carbone (avec et sans dispersant) afin de pouvoir choisir la plus idéale pour cette application.

Remarque :

Le Nonidet, dispersant utilisé dans cette thèse, a été choisi simplement car il est employé avec habituellement dans nos laboratoires pour les études granulométriques.

II.1.2. Méthode de dépôt sur wafers

Les couches de carbone peuvent être obtenues par différentes techniques, chacune d'entre elles présentant ses propres avantages et inconvénients. Ces méthodes consistent, pour la plupart, à disperser le carbone que l'on souhaite déposer puis à répartir la solution obtenue à la surface du substrat et à évaporer le solvant. Certaines d'entre-elles sont couramment utilisées en microélectronique à savoir le dip-coating et spin-coating.

II.1.2.1. Trempage (dip-coating)

Le dépôt par trempage est la méthode la plus simple permettant le dépôt de couches minces. Elle consiste à tremper le substrat à recouvrir dans la solution de carbone préalablement préparée puis à le retirer lentement (Figure IV-4). Le ménisque qui se forme au point de contact entre le substrat et la solution adhère suffisamment pour former une couche après évaporation du solvant. L'épaisseur de cette couche peut être modifiée en agissant sur la concentration de la solution et la vitesse de retrait de l'échantillon.

Cette technique autorise le revêtement de grandes surfaces mais cependant, elle ne permet pas d'obtenir des couches très uniformes en épaisseur. C'est pourquoi elle est préférentiellement utilisée comme méthode d'enrobage de certains matériaux [3].

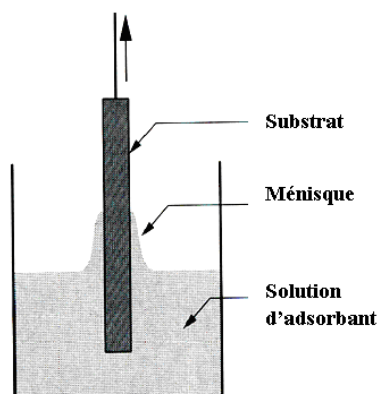


Figure IV- 4 : Schéma du dépôt d'adsorbant par trempage [3].

II.1.2.2. Centrifugation (spin coating)

Il est généralement important, en microélectronique, de bien maîtriser l'épaisseur des couches déposées et d'en obtenir une bonne uniformité à la surface des échantillons. Le substrat est disposé sur le plateau d'une « tournette » et maintenu par aspiration. Après le dépôt de quelques gouttes de solution sur la surface, la platine est mise en rotation pendant plusieurs secondes pour atteindre une vitesse prééglée. L'épaisseur de la couche obtenue après évaporation du solvant est déterminée, pour une concentration donnée de la solution, par cette valeur de la vitesse (Figure IV-5).

Cette méthode, largement développée pour le dépôt de matériaux de masquage en microélectronique, notamment la photo-résine, permet une meilleure homogénéité des couches que le dépôt par trempage. Elle présente néanmoins deux inconvénients majeurs :

- la quantité déposable par centrifugation est plus faible que celle qu'on pourrait obtenir avec le trempage ;
- et en plus, elle conduit à de grandes pertes de matériaux : la proportion de solution utilisée dans le dépôt n'est que de l'ordre de 5%.

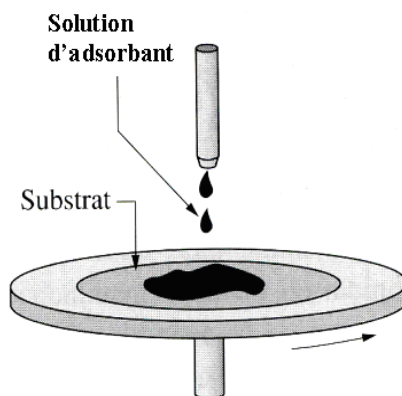


Figure IV- 5 : Schéma du dépôt d'adsorbant par spin coating ^[3].

II.1.3. Effet des traitements de surface sur le dépôt

Pour cette étude qui se veut plus quantitative que qualitative, le carbone sera déposé par trempage étant donné que cette technique semble plus facile à mettre en œuvre et offre la possibilité de déposer une quantité conséquente de carbone contrairement à la centrifugation. Pour cela, la solution utilisée a une concentration de carbone 1 g/L d'eau et la durée de trempage de chaque morceau de silicium est fixée à 30 secondes.

Les expériences de dépôt réalisées dans ce paragraphe ont pour but de cerner l'influence des traitements de surface du silicium sur l'état du dépôt de carbone. Ces traitements de surface comprennent une oxydation thermique du substrat pour accroître l'accrochage de l'adsorbant lors du dépôt, un prétraitement par une solution basique (NaOH) visant à augmenter la mouillabilité et enfin une porosification par anodisation électrochimique afin d'accentuer l'accrochage des particules d'adsorbant grâce à la présence des pores à la surface du substrat ^[4].

L'observation de ces plaques de silicium après le dépôt de carbone a été effectuée en microscopie électronique à balayage avec canon à émission de champ (MEB-FEG) pour analyser toute l'épaisseur de la couche et évaluer l'homogénéité de cette dernière.

II.1.3.1. Effet de l'oxydation

Dans un premier temps, nous avons constaté que l'ajout de nonidet (dispersant) dans la solution carbone, en plus de favoriser la stabilité du mélange, entraîne une homogénéisation du dépôt de carbone. Mais cependant, comme les particules de carbone sont finement dispersées, seule une mince couche de carbone d'environ un micron est obtenue contrairement au dépôt réalisé avec une solution sans dispersant qui, malgré son inhomogénéité, semble plus prometteur pour l'application visée dans la mesure où il permet un dépôt massif de carbone

sur une à deux expériences de trempage (Figure IV-6). De plus, le nonidet, composé organique utilisé comme dispersant, a une température de destruction très élevée, de l'ordre de 750 °C et sa présence dans le dispositif pourrait altérer les propriétés d'adsorption du carbone provoquant ainsi des effets indésirables sur la préconcentration.

Ainsi donc, nous avons décidé de travailler avec une solution de carbone exempt de dispersant pour les expériences qui suivent puisque notre objectif reste toujours de déposer une quantité suffisante en peu de cycles de dépôt.

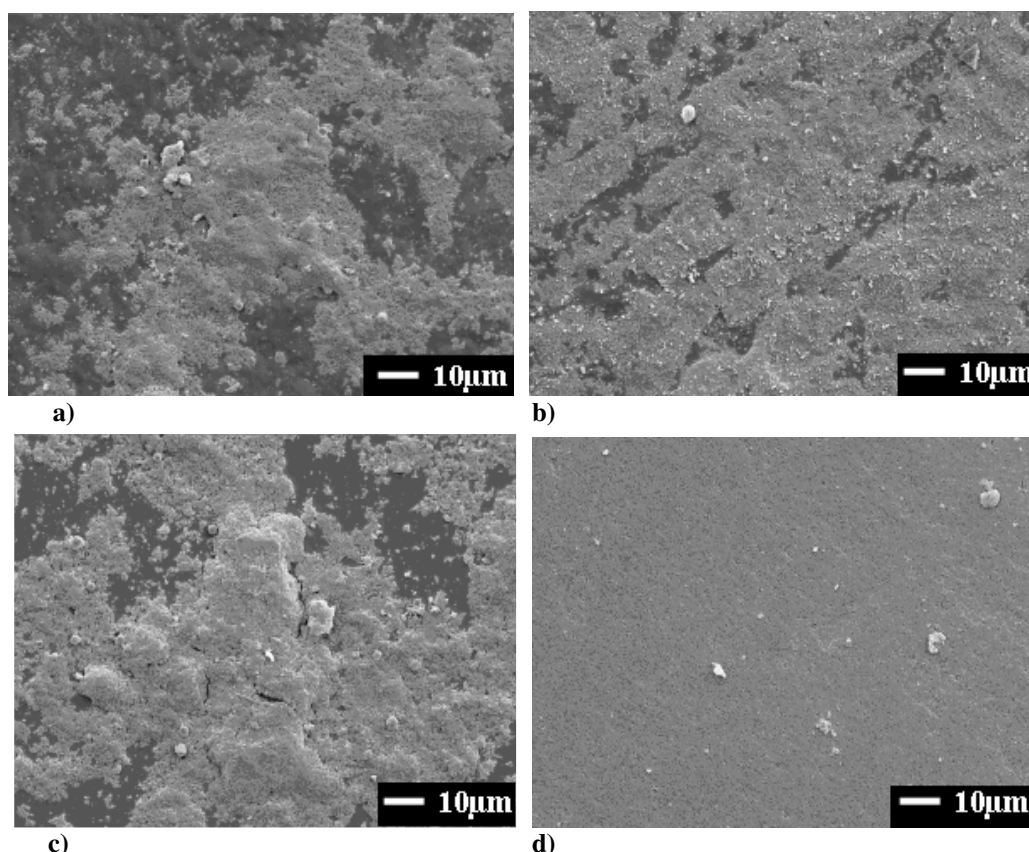


Figure IV- 6 : Comparaison des couches de carbone obtenues par trempage dans une solution : sur du silicium sans et avec dispersant (a et b) et sur de la silice sans et avec dispersant (c et d).

Par la suite, du carbone est déposé sur des morceaux de wafers de silicium oxydé avec une couche d'oxyde d'environ 2 μm . En effet, on constate que ces nanoparticules d'adsorbant accrochent mieux sur de la silice que sur du silicium brut (Figure IV-7). La couche de carbone déposée sur de la silice est plus homogène et deux fois plus importante que celle obtenue avec du silicium non oxydé car les molécules d'oxygène de la couche de silice formée semblent ponter les liaisons carbone-substrat facilitant ainsi l'accrochage entre ces derniers et l'accroissement de la masse déposée.

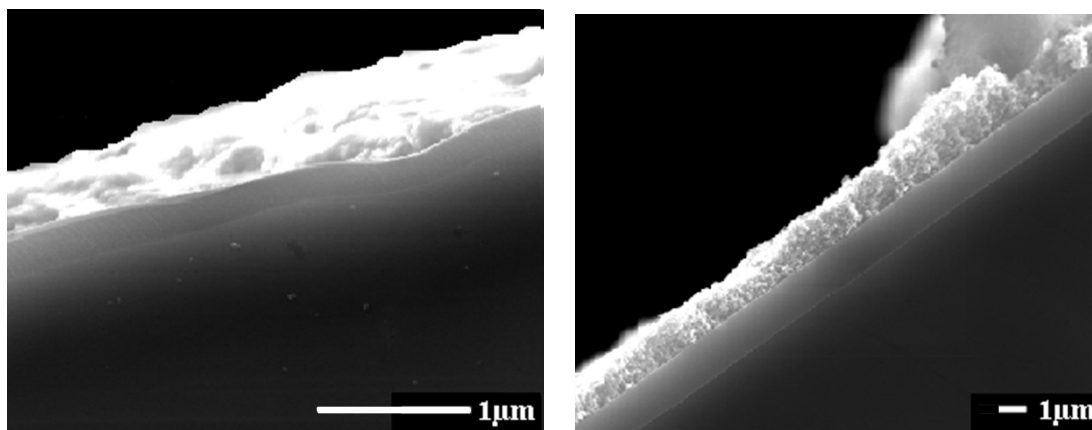


Figure IV- 7 : Images MEB de la tranche de la couche de carbone déposée par trempage : sur du silicium (gauche) et sur de la silice (droite).

II.1.3.2. Effet de la porosité

Sachant que l'accrochage des particules de l'adsorbant sur le substrat de dépôt est un facteur déterminant pour déposer de grandes quantités d'adsorbant, nous avons décidé de développer de la porosité à la surface du silicium pour non seulement accroître l'accrochage des particules de carbone mais aussi pour incruster ces particules d'adsorbant dans les pores du silicium. Ces deux effets combinés devraient nous permettre de déposer une quantité conséquente de carbone en une seule expérience de trempage.

Ainsi, deux gammes de silicium poreux ont été développées (voir chapitre 3). L'une macroporeuse avec des pores de 1 à 2 μm de taille et 20 μm de profondeur. L'autre microporeuse avec des pores de 5 à 500 nm de taille et 15 μm de profondeur. Une oxydation par traitement thermique est ensuite effectuée sur ces substrats de silicium.

Les premiers tests de dépôt effectués sur les plaques de silicium microporeux montrent un apport insignifiant de la porosité sur la quantité déposée. En effet, les particules de carbone, vu leur taille (environ 100 nm), ne parviennent pas à s'incruster dans les pores du substrat, ce qui réduit considérablement la possibilité d'un dépôt massif.

Par contre, les résultats obtenus avec des plaques de silicium macroporeux oxydé confirment tout l'intérêt du développement poreux pour la fixation du carbone. En effet, pour une même solution de carbone (sans dispersant) et pour un temps de trempage identique, la couche de carbone obtenue avec le silicium macroporeux oxydé est beaucoup plus épaisse et plus homogène que celle obtenue avec le silicium non-poreux oxydé. Ceci est observable sur les clichés MEB présentés sur la figure IV-8. Les clichés en coupe permettent d'estimer les épaisseurs des couches déposées à 0.5 μm sur le silicium normal, et à environ 5 μm sur le silicium macroporeux.

En résumé, l'aspect macroporeux du silicium est un atout important pour accroître la quantité de carbone déposée non seulement avec l'augmentation de l'adhésion des particules de carbone mais aussi et surtout avec l'incrustation de ces particules à travers les pores du substrat.

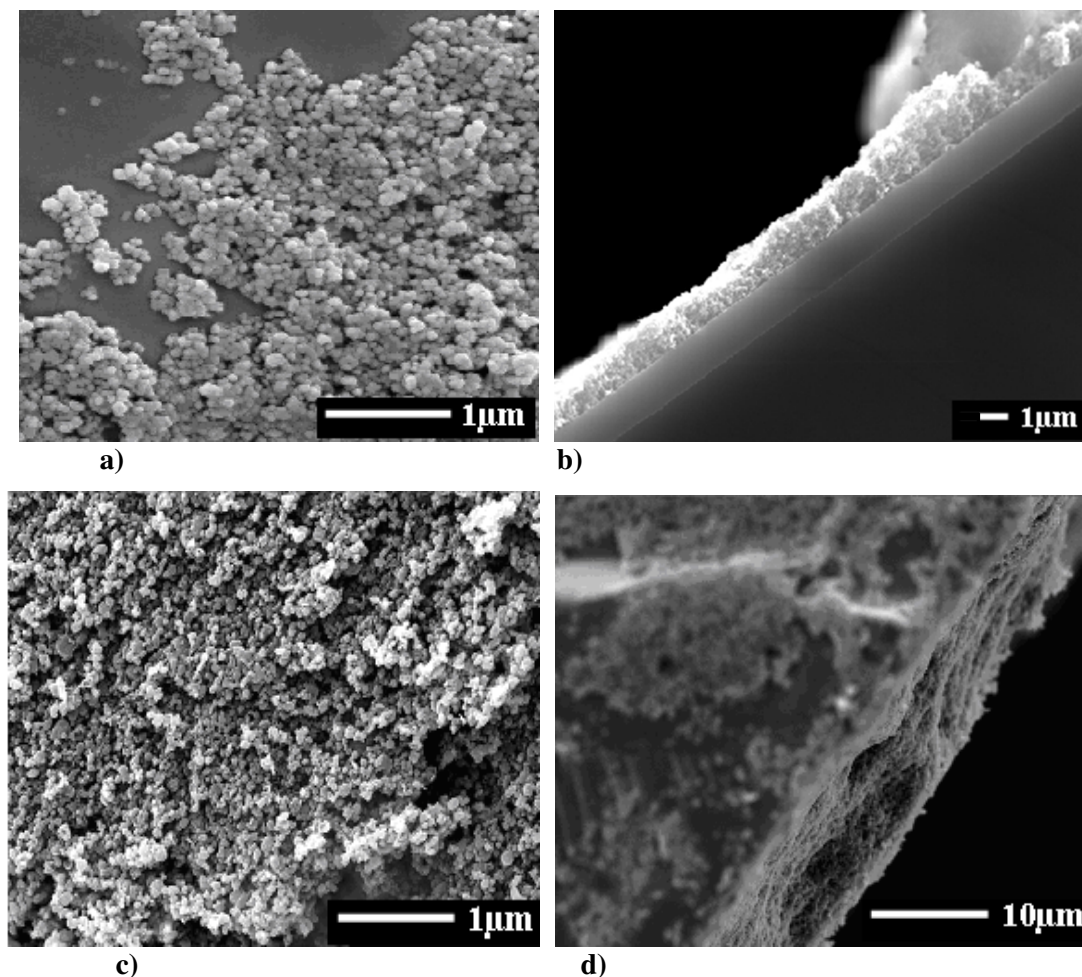


Figure IV- 8 : Comparaison des dépôts de la poudre de carbone en vue de dessus et en coupe : sur silicium normal (a et b) et sur silicium poreux (c et d).

Remarque :

Les morceaux de silicium poreux utilisés lors de ces tests proviennent de l'anodisation électrochimique de substrats entiers de silicium sur lesquels nous avons découpé des morceaux aux endroits où la porosité semblait plus régulière.

II.1.3.3. Angle de mouillage

L'idée principale développée dans ce paragraphe est d'améliorer l'adhésion de la suspension de carbone sur le substrat en ayant recours aux prétraitements basiques de la surface du substrat. Ces prétraitements nous permettront de réduire l'angle de contact entre la solution et le substrat en agissant sur la tension de surface de ce dernier.

En effet, la forme d'une goutte déposée sur un support solide dépend de l'équilibre des tensions de surface entre les différentes phases solide, liquide et gazeuse (atmosphère environnante) et le poids de la goutte lorsque cette dernière est grosse. Cette tension de surface agit comme une force qui tire sur la ligne de contact liquide-solide et elle est fonction croissante de la mouillabilité du solide. Ainsi, un solide est dit parfaitement mouillant lorsque son angle de contact est égal à zéro ; par contre, si cet angle est supérieur à 90° , on parle de solide non-mouillant. Et enfin, entre ces deux cas limites, on trouve les solides partiellement mouillant avec des angles de contact compris entre 0 et 90° (Figure IV-9) [3, 5].

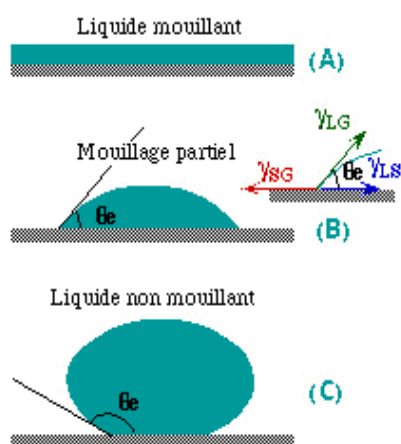


Figure IV- 9 : Schéma descriptif de la mouillabilité d'un solide en fonction de l'angle de contact [8].

De façon générale, plus l'angle de contact est faible, plus le solide est considéré comme mouillant la surface, ce qui traduit un niveau de liaisons chimiques importantes entre le liquide et le solide. La mesure de l'angle de contact avec un appareil de mouillabilité, constitue une technique intéressante qui permet de choisir le prétraitement approprié pour que la suspension s'étale et adhère parfaitement à la surface du solide. Cette technique est basée sur l'évolution au cours du temps de l'angle de contact d'une gouttelette de fluide (en l'occurrence l'eau) déposée à la surface du substrat.

Après avoir testé plusieurs types de solution basique, nous avons opté pour travailler avec à base de NaOH puisque les meilleurs résultats ont été obtenus avec les échantillons prétraités par trempage pendant une minute dans la solution de soude (NaOH) et étuvés à 100°C .

Effectivement, les expériences de mouillabilité réalisées avec ces échantillons ont montré que le prétraitement basique entraîne une décroissance de l'angle de contact aussi bien pour le silicium et la silice que le silicium poreux. Cette diminution de l'angle de contact est plus notable pour le silicium macroporeux comparé aux autres types de substrat (silicium non-poreux et silice) puisque cet angle de contact décroît de 45 à 35° lorsque l'on passe d'un silicium non poreux à un silicium macroporeux et de même, il décroît de 35 à 10° en passant

d'une surface macroporeuse non prétraitée à une autre prétraitée avec de la soude. Il en est de même entre le silicium oxydé et celui non oxydé Figure IV-10.

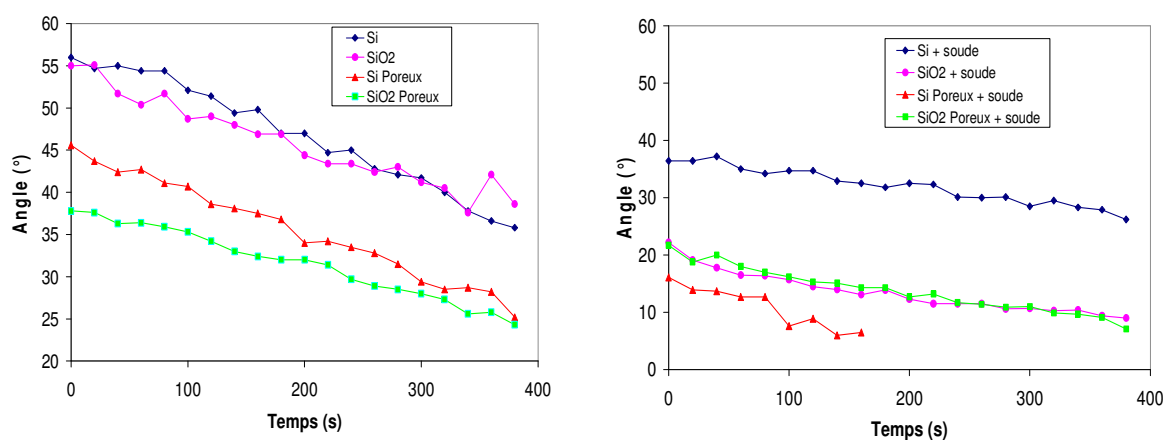


Figure IV- 10 : Courbes décrivant l'évolution de l'angle de mouillage en fonction de la nature du substrat avant (gauche) et après un prétraitement à la soude.

De façon générale, nous pouvons affirmer que le prétraitement basique comme l'aspect poreux et l'oxydation du substrat entraîne une augmentation de la tension de surface avec comme conséquence une diminution de l'angle de contact et une meilleure adhésion de la suspension de carbone. Comme le montre la Figure IV-11, on observe un meilleur dépôt du carbone puisque la couche de carbone déposée sur du silicium normal et sur de la silice prétraités au NaOH est beaucoup plus dense et plus homogène que celle obtenue sans prétraitement basique (Figure IV-6).

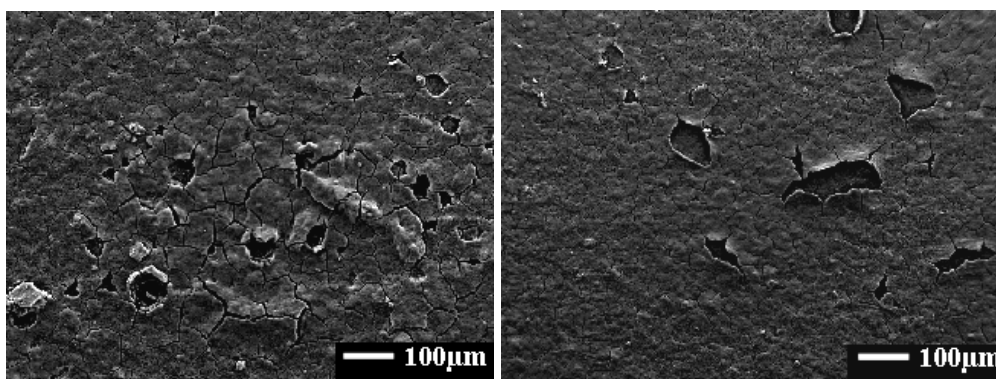


Figure IV- 11 : Images MEB de la couche de carbone dépôt sur du silicium (droite) et sur de la silice (gauche) après un prétraitement à la soude.

II.2. Dépôt sur microcomposant

Ce paragraphe est essentiellement consacré au dépôt de l'adsorbant dans les dispositifs de préconcentration. En effet, à la suite des études de dépôt d'adsorbant réalisées en amont sur des wafers nus, nous allons déposer l'adsorbant dans les micro-canaux du dispositif en s'appuyant sur ces études précédentes au cours desquelles nous avons retenu, de façon

générale, que la poudre de carbone accroche mieux sur du silicium oxydé que sur le silicium brut et que le silicium poreux accroît la quantité déposée en favorisant la fixation des particules de carbone.

Il est important, dans cette partie, de rappeler que l'adsorbant à déposer doit être choisi en fonction de cinq critères essentiels à savoir :

- une forte affinité avec le gaz cible ;
- une température de désorption du gaz cible pas très élevée ;
- une surface spécifique élevée, condition nécessaire pour une grande capacité d'adsorption ;
- une grande capacité d'adsorption vis-à-vis du gaz à détecter ;
- et enfin une bonne accroche sur le support de préconcentration afin d'éviter toute altération des performances du dispositif pouvant être engendrée par une évacuation de l'adsorbant déposé sous l'effet du flux de gaz.

Quant à la méthode de dépôt dans les microcanaux, elle est étroitement liée à la taille des particules d'adsorbant et des micro-capillaires utilisés comme connectique fluide. On distingue deux méthodes de dépôt : le dépôt par voie fluide et le dépôt sur microréacteur ouvert. Ces deux techniques de dépôt seront plus amplement développées dans la partie expérimentale.

Etant donné que le dépôt par voie fluide semble plus complexe, nous allons dans un premier temps essayer de modéliser numériquement ce type de dépôt pour mieux prévoir l'évolution de la quantité d'adsorbants déposée en fonction du nombre de couches et ainsi optimiser ce dépôt afin d'éviter des problèmes de surpression.

II.2.1. Ordre de grandeur des quantités adsorbables

La modélisation du dépôt d'adsorbant, par voie fluide, dans les microcanaux nous paraît intéressante dans la mesure où elle permet d'une part de prédire l'épaisseur de la couche déposée en fonction de la masse d'adsorbant mesurée (cas du dépôt homogène) et d'autre part, de déduire la quantité maximale de benzène adsorbable par le micro-préconcentrateur connaissant la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Cependant, cette modélisation sera entièrement consacrée au dépôt de carbone étant donné que ce dernier est pris comme adsorbant de référence.

Cette étude tient compte non seulement des différents designs imposés sur chaque type de microréacteur mais aussi des propriétés physico-chimiques de l'adsorbant et du gaz adsorbé et sera définie suivant trois hypothèses majeures à savoir :

- le dépôt de carbone ne se fait qu'au niveau de la chambre de réaction situé au centre du dispositif (dépôt uniquement sur la surface horizontale) ;
- les particules, de forme sphérique, s'ordonnent parfaitement sur toute la surface de la chambre de réaction (Figure IV-12) ;
- deux couches successives sont distantes d'une hauteur équivalente au diamètre d'une particule de carbone, et l'interaction entre ces deux monocouches est négligeable.

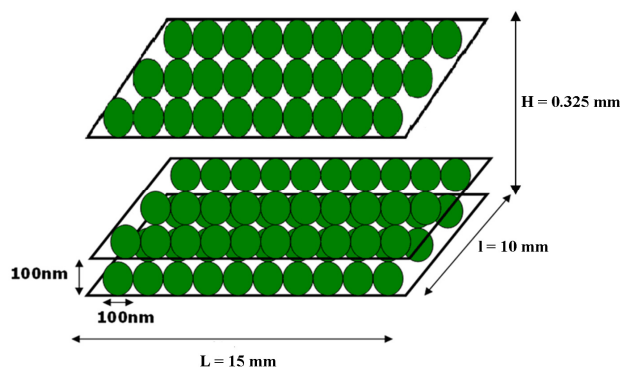


Figure IV- 12 : Modèle théorique d'empilement des monocouches lors du dépôt de carbone.

En effet, grâce aux images obtenues en microscopie électronique (Figure IV-13), nous savons que la poudre de carbone est constituée de particules de forme sphérique dont le diamètre est d'environ 100 nanomètres. En plus, les données recueillies lors de la mesure du temps de perçage (capacité l'adsorption) et celles obtenues dans la littérature (densité massique, masse molaire...) relatives au couple adsorbant - adsorbé (Carbone – benzène) sont résumées dans le tableau IV-1 ci-dessous. Ces valeurs numériques seront incluses dans les équations réagissant le modèle de dépôt par voie fluidique.

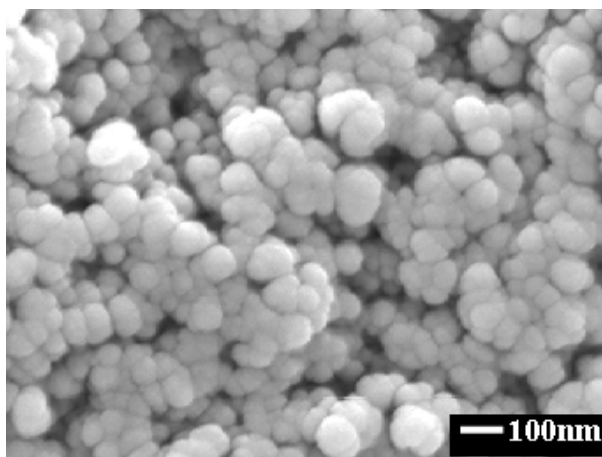


Figure IV- 13 : Image MEB des nanoparticules de carbone.

Tableau IV- 1 : Propriétés physico-chimiques de la nanopoudre de carbone.

Carbone	
Masse volumique ρ (mg/mm ³)	3,52
Capacité d'adsorption C_{ads} (mg/g C)	13,5
Diamètre des particules D_p (mm)	0,0001
Surface occupée par une particule S_p (mm ²)	$7,85 \times 10^{-09}$
volume d'une particule V_p (mm ³)	$5,23 \times 10^{-13}$

Suivant les hypothèses de base de ce modèle, le nombre total de particules de carbone déposé N_T est donné par la relation :

$$N_{pi} = \frac{L \cdot l}{S_p} \Rightarrow N_T = N_{pi} \cdot \frac{H}{D_p} \quad (1) \text{ avec } N_{pi} \text{ le nombre de particule sur une couche } i \text{ pleine.}$$

Connaissant le nombre de particules déposé, nous pouvons déduire la masse de carbone déposé M_p selon l'équation :

$$M_p = N_T \cdot \rho \cdot V_p \quad (2)$$

D'après les courbes de perçage obtenues précédemment, la poudre de carbone utilisée dans ce modèle possède une capacité d'adsorption vis-à-vis du benzène de 13.5 mg par gramme de carbone. Ainsi la quantité maximale de benzène Q_b que peut adsorber le micro-préconcentrateur pour un dépôt de carbone donné est définie par :

$$Q_b = M_p \cdot C_{ads} \quad (3)$$

En partant du fait que le dimensionnement de la chambre de réaction varie avec le type de design, les paramètres de la modélisation sont modulés selon que le microréacteur est de type neutre, chicane ou parallèle et les résultats obtenus permettent de dégager trois conclusions importantes qui sont les suivantes:

- la quantité de carbone déposée varie peu avec le type design (neutre, chicane, parallèle) ;
- vu le nombre de monocouches obtenues pour le carbone (100 monocouches pour 3 mg), le gaz injecté a une forte probabilité d'être adsorbé quelque soit le design choisi.

Par ailleurs, les conclusions tirées de cette modélisation ne sont données qu'à titre indicatif dans la mesure où la fonction de modélisation ignore certaines propriétés physico-chimiques du carbone et du silicium telles que la mouillabilité, les tensions de surface et les interactions carbone-carbone ou carbone-silicium.

II.2.2. Résultats

Après avoir testé l'accrochage de la poudre carbone sur des substrats de silicium par méthode de trempage et modélisé le dépôt par voie fluïdique qui nous paraissait la méthode la plus complexe, nous allons nous focaliser sur la partie expérimentale du dépôt de l'adsorbant dans les micro-canaux. Dans cette partie, il sera plus question de confirmer ou d'infirmer les conclusions tirées des expériences précédentes telles que la dépendance du dépôt sur la nature du substrat et sur le design du microcomposant. Comme précédemment noté, l'insertion de l'adsorbant dans les micro-canaux peut se faire soit par voie fluïdique sous forme de solution dans un microcomposant fermé, soit par impression de la pâte d'adsorbant dans un microcomposant ouvert.

II.2.2.1. Dépôt par voie fluïdique

Le dépôt par voie fluïdique est une méthode très peu utilisée en micro-technologie notamment dans le domaine des micro-préconcentrateurs car elle exige la maîtrise de nombreux paramètres tels que le débit d'injection et la viscosité de la suspension d'adsorbant, la température du dispositif et l'évolution de la pression à l'intérieur du microcomposant. A cela s'ajoutent d'autres critères dépendant essentiellement de la nature de l'adsorbant à savoir une bonne dispersion dans l'eau, une vitesse de ré-agglomération pas trop lente pour éviter que le dépôt ne soit ni trop lent ni trop rapide afin d'éviter de boucher les micro-canaux avant même que le dépôt dans la chambre de réaction ne se fasse. Une réversibilité de la dispersion est nécessaire pour préserver les propriétés de l'adsorbant. Par ailleurs, un dispersant ou même un diluant autre que l'eau peut être utilisé pour améliorer la dispersion mais ce dernier peut altérer certaines propriétés de l'adsorbant et est donc à éviter si possible.

II.2.2.1.i. Techniques de dépôt par voie fluïdique

De multiples techniques d'injection ^[6, 7] de la suspension existent mais celles utilisées dans ces travaux font appel soit à une pousse-seringue soit à une pompe à vide (Figure IV-14). Dans le premier cas, l'utilisation directe d'une micro-seringue pour introduire la suspension de carbone s'est avérée délicate, avec en particulier de gros problèmes de surpression conduisant dans certains cas à des destructions complètes des microréacteurs (rupture du fond de canal).

Quant à la technique par pompe à vide, elle consiste à faire le vide dans le composant, ceci permettant ensuite l'aspiration de la suspension dans les micro-canaux. Elle semble la plus

adaptée pour ce type de composant car elle permet non seulement d'obtenir un dépôt homogène mais aussi d'éviter les problèmes de surpression. Il convient cependant de répéter cette opération 4 à 5 fois de suite, avec une alternance d'étuvages entre chaque cycle afin d'obtenir un dépôt conséquent. Afin d'éviter le bouchage des micro-capillaires durant ces différentes opérations, nous utilisons une méthode originale consistant à réaliser les dépôts avec des micro-capillaires non scellés, et à les retirer entre chaque opération. Les expériences de dépôt reportées par la suite ont toutes été effectuées par cette technique à l'exception de celle du polymère Tenax TA réalisée par microcomposant ouvert.

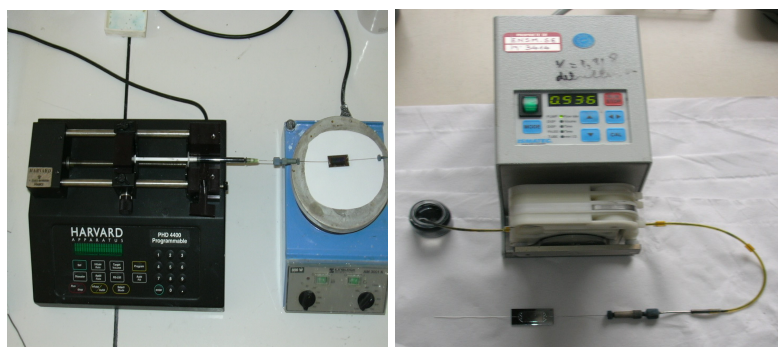


Figure IV- 14 : Photos des appareils de dépôt par voie fluïdique : pousse seringue (gauche) et pompe (droite).

II.2.2.1.ii. Dépôt : Résultats sur microcomposant

II.2.2.1.ii.1. Microcomposants en silicium non poreux

Les premières expériences de dépôt par voie fluïdique ont été effectuées sur la première série de microcomposants IMT série 1 possédant seulement deux types de design (écaille, mur) et dont les entrées et sorties ne sont pas munies de réseaux de canaux. En amont de ces expériences, les dispositifs ont subi des prétraitements physique (oxydation) et chimique (prétraitement avec NaOH pour améliorer la mouillabilité) favorisant ainsi l'accrochage des particules de carbone. La solution de carbone utilisée est la même que celle décrite précédemment.

Au cours de ces applications, nous avons noté un dépôt très uniforme du carbone sur l'ensemble de la chambre de réaction du microcomposant de type "mur" contrairement au type "écaille" où le dépôt de carbone ne s'est effectué qu'au niveau des coins des structures en forme d'écaille (Figure IV-15).

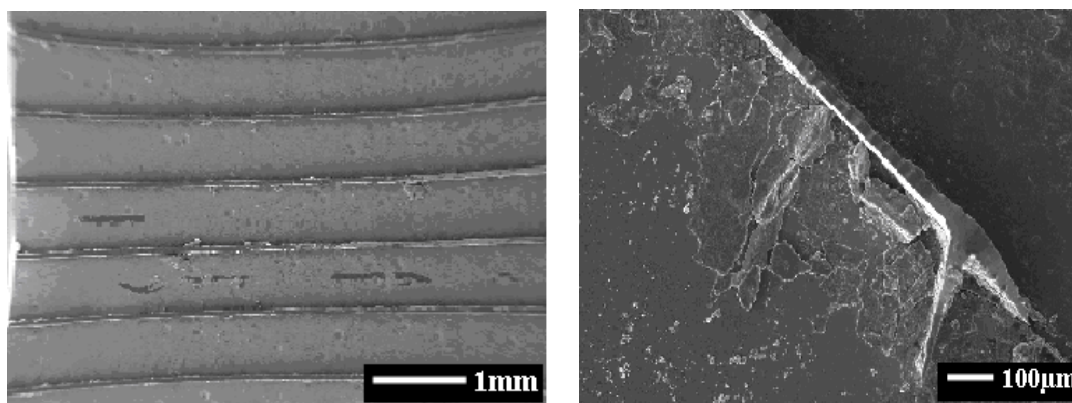


Figure IV- 15 : Images MEB de dépôts de la poudre de carbone dans les micro-canaux fermés : dépôt homogène épais avec canaux droits (gauche) et faible dépôt inhomogène avec canaux à écailles (droite).

Dans le cas des microcomposants IMT série 2 comprenant trois types de design, il apparaît nettement que, pour des dépôts par voie fluïdique de la poudre de carbone, la quantité déposée est beaucoup plus importante avec le type « chicane » qu'avec les types « neutre » ou « parallèle ». En effet, la masse de carbone déposée dans le type "chicane" est 4 à 5 fois plus importante que celle déposée dans les autres types de composants et ceci a été observé pour plusieurs expériences (Tableau IV-2). Ce phénomène est certainement lié aux différences d'écoulement dans les dispositifs, différences qui ont été confirmées par la simulation micro-fluïdique (Chapitre 6). Ainsi, un design encore plus optimisé en distribution de flux aussi bien gazeux que de liquide, a été proposé, correspondant au dispositif IMT série 3.

Tableau IV- 2 : Résultats expérimentaux de dépôt de carbone par voie fluïdique sur 3 types de micro-préconcentrateurs IMT série 2 (neutre, parallèle et chicane).

Type de microcomposant	Parallèle	Chicane	Neutre
Volume du microcomposant (mm ³)	48.75	41.92	44.07
Nombre de depot	3	3	3
Masse de carbone déposée (mg)	0.69 ± 0.05	3.67 ± 0.05	0.82 ± 0.05

Et enfin, pour les microcomposants optimisés IMT série 3, cette dissemblance au niveau du dépôt entre les différents designs se confirme et conduit à un dépôt de carbone plus homogène et plus conséquent sur les micro-dispositifs avec structures au niveau de la chambre interne (chicane et parallèle) que sur le design neutre (Figure IV-16). Effectivement, la masse de carbone déposée dans les dispositifs chicane et parallèle est largement plus importante que celle déposée dans le microcomposant de design neutre à cause d'une meilleure distribution de flux lors du dépôt (Figure IV-17). Cette observation confirme du même coup les conclusions tirées de la simulation fluïdique stipulant l'importance des structures au niveau de

la chambre interne pour assurer une homogénéité de l'écoulement d'un fluide à travers le microcomposant.

Par ailleurs, on remarque une nette amélioration du dépôt sur le microcomposant IMT série 3 de design parallèle comparé à celui de la série 2 à cause d'un meilleur positionnement des structures en forme de mur évitant ainsi des surpressions.

On remarque aussi que les résultats de ces expériences de dépôt sont légèrement différents de ceux obtenus en modélisation de dépôt puisque ces derniers indiquaient une non-dépendance de la quantité déposée par rapport au design.

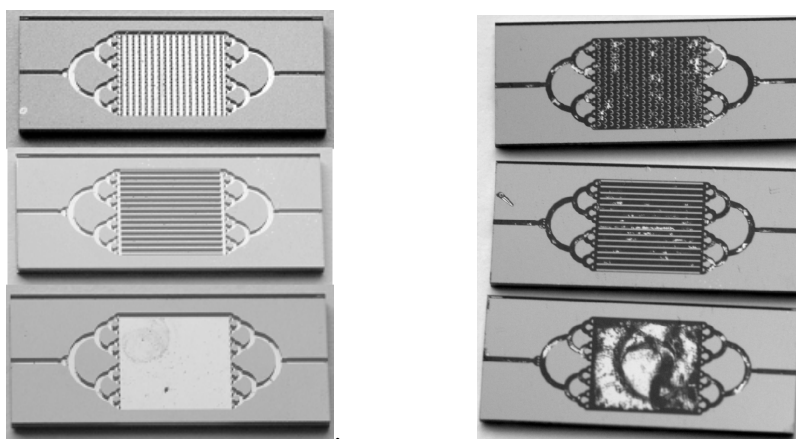


Figure IV- 16 : Photos de microcomposants IMT série 3 de designs chicane, parallèle et neutre avant (gauche) et après dépôt de carbone (droite).

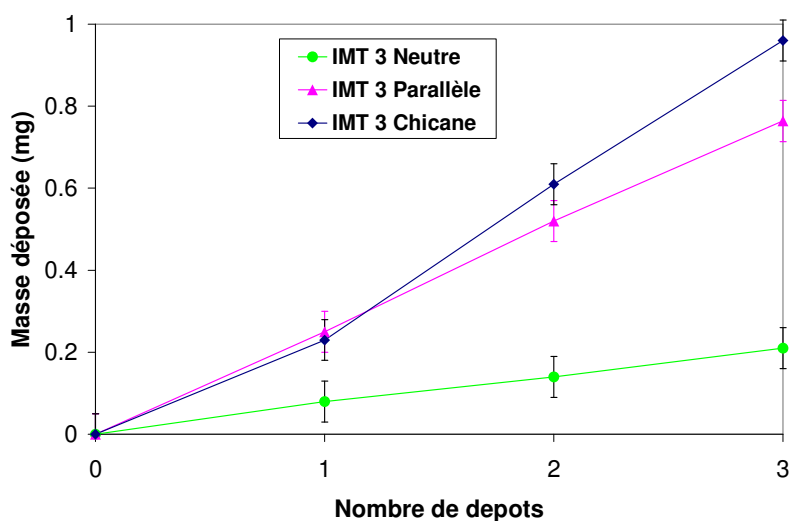


Figure IV- 17 : Courbe traçant l'évolution de la masse déposée en fonction du nombre de dépôt et du design du microcomposant IMT série 3.

II.2.2.1.ii.2. Microcomposants en silicium poreux

Les dernières expériences de dépôts par voie fluide ont été consacrées aux microcomposants en silicium poreux afin d'étudier l'effet de la nature du substrat sur le dépôt. Au cours de ces dépôts, nous avons noté une couche de carbone plus homogène et plus

épaisse dans les microcomposants en silicium poreux que sur ceux en silicium non poreux et cela quelque soit le design utilisé (Figure IV-18).

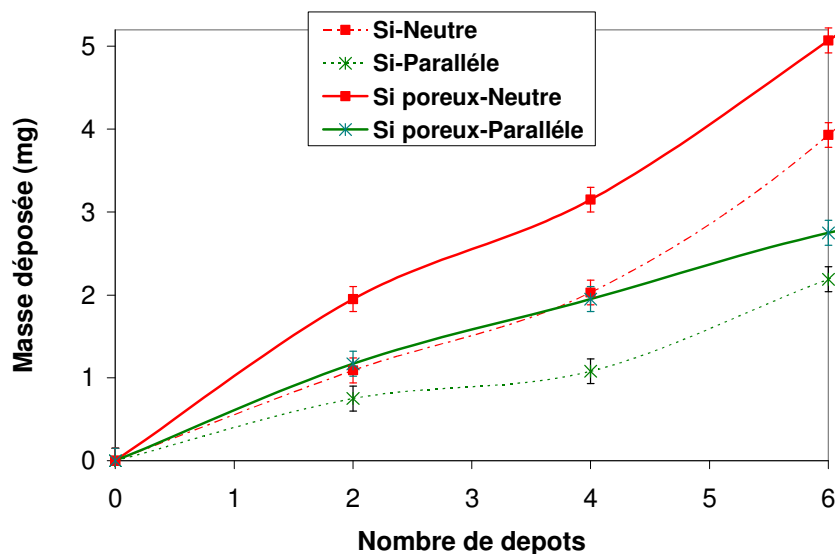


Figure IV- 18 : Courbe montrant l'évolution de la quantité de carbone déposée en fonction du nombre de dépôt et de la nature du substrat utilisé lors du dépôt.

Comme observé dans le cas des dépôts sur substrat non structuré, l'aspect poreux du support de préconcentration favorise un accroissement de la quantité de carbone déposée en offrant une meilleure surface d'accroche aux particules de carbone injectées dans le microcomposant. Mais cependant, cet avantage du silicium poreux se perd lorsque la quantité déposée devient importante car le remplissage des pores du substrat ne se limite qu'à quelques dizaines de monocouches et au-delà de cette épaisseur limite l'adhésion des particules de carbone devient difficile.

Par ailleurs, cette méthode de dépôt par voie fluïdique présente trois inconvénients majeurs à savoir :

- la limitation en taille de particules déposables (environ 5 microns) ;
- le temps de mise en œuvre de cette technique complexe (long) ;
- et enfin, la limitation en quantité d'adsorbant déposé.

Remarque : Il faut noter aussi que des adsorbants tels que les nanotubes de carbone et les zéolites ont été aussi déposés avec succès dans les microcomposants par cette technique par voie fluïdique à cause de leur taille de particules favorable.

II.2.2.2. Dépôt sur microcomposant ouvert

Le dépôt sur microcomposant ouvert encore appelé "printing déposition" s'avère la technique la plus courante en microtechnologie puisqu'elle permet de déposer toute sorte de matériaux

adsorbants soit sous forme pâteuse ou sous forme de poudre. Toutefois, la taille des particules de l'adsorbant doit être inférieure à la profondeur des microcanaux. Le dépôt peut se faire en enduisant directement le centre du dispositif d'une couche de l'adsorbant choisi. L'épaisseur de cette couche dépend de la masse visée qui elle-même peut être contrôlée par pesée. Dans cette thèse, le polymère Tenax TA ne pouvant pas être déposé par voie fluïdique à cause de sa taille de particules comprise entre 200 et 350 microns, a été inséré directement dans le microcomposant par cette méthode (Figure IV-19).



Figure IV- 19 : Photo d'un micro-préconcentrateur de design neutre contenant du Tenax TA déposé sur microcomposant ouvert et scellé avec de l'Epoxy.

Il est important de préciser que ce type de dépôt ne nécessite aucun prétraitement préalable et n'est fonction ni de la nature du substrat ni du type de design du microcomposant mais, par ailleurs, il est plus facile à réaliser sur un design neutre c'est-à-dire sans structure au niveau de la chambre de réaction étant donné que la moindre particule à la surface de ces structures peut engendrer des difficultés lors du scellage. En effet, dans ce cas précis, le capot de verre est scellé après le dépôt d'adsorbant. Cette fermeture du microcomposant avec le capot de verre peut se faire par soit soudure anodique (anodic Bonding) présenté dans la partie micro-fabrication ou soit par collage avec une colle préalablement choisie en termes de tenue en température et de neutralité sur le phénomène de préconcentration. La soudure anodique est limitée par les problèmes de propreté du substrat liés à ce type de dépôt. Cette étape de collage constitue l'un des inconvénients majeurs de cette technique car elle peut induire des risques importants tels que la cassure du dispositif ou le bouchage des micro-canaux rendant ainsi inutilisable le composant. A cela s'ajoute aussi le risque que la colle, lorsqu'elle est chauffée n'altère les propriétés de l'adsorbant ou bien qu'elle perde son étanchéité lors du chauffage. En effet, l'utilisation de l'époxy comme colle a entraîné un dégazage important de polluants inconnus qui altèrent les performances de notre dispositif (Figure IV-20). Il faut aussi noter le fait que la couche d'adsorbant enduite risque d'être peu liée au support de préconcentration, ce qui peut provoquer, sous forte pression, un mouvement des particules adsorbantes vers l'extérieur du dispositif entraînant ainsi une dégradation des performances du détecteur ; cet inconvénient ne se présente pas dans le cas du dépôt par voie fluïdique où l'adsorbant est solidement accroché à la surface du micro-préconcentrateur.

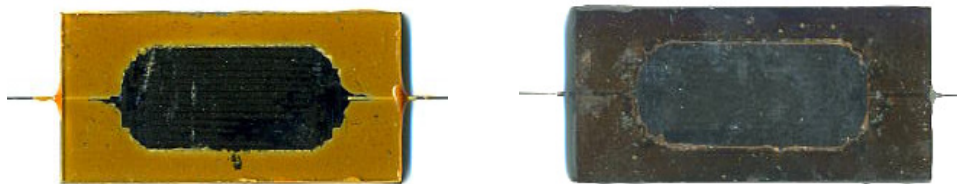


Figure IV- 20 : Photo du même micro-préconcentrateur scellé avec de l'Epoxy avant (gauche) et après (droite) un cycle de préconcentration à 250°C.

Une méthode de dépôt sera privilégiée par rapport à une autre suivant trois critères essentiels :

- la taille des particules de l'adsorbant à déposer ;
- la masse d'adsorbant à déposer lors du dépôt ;
- et enfin, le type d'applications visées étant donné que la couche déposée est plus ou moins accrochée selon la technique utilisée.

III. Mise en place des micro-capillaires

Dans le cas du dépôt par voie fluïdique, les micro-capillaires utilisés lors du dépôt sont remplacés par d'autres micro-capillaires neufs de mêmes dimensions qui seront scellés grâce à la technique développée dans le paragraphe qui suit. Ce changement de capillaire est nécessaire pour éviter des pertes de charge importantes pouvant provenir du léger dépôt d'adsorbant sur les parois de ces micro-capillaires.

Quant au dépôt sur microcomposant ouvert, une unique paire de micro-capillaire est nécessaire pour la connexion fluïdique puisque cette technique de dépôt ne requiert pas de micro-capillaires au préalable.

Le scellage des micro-capillaires de connexion fluïdique constitue l'une des étapes les plus délicates (voire la plus délicate) de l'implémentation du micro-préconcentrateur. Elle demande une certaine dextérité aussi bien au niveau du choix des micro-capillaires que celui du collage de ces derniers. En effet, le micro-capillaire choisi comme connectique d'entrée et sortie du micro-préconcentrateur doit avoir une bonne tenue en température, jusqu'à 700 °C environ, une étanchéité parfaite et une bonne stabilité dans le temps. Quant au collage, il doit se faire en respectant certains critères primordiaux pour le bon fonctionnement du dispositif à savoir :

- une bonne étanchéité même à haute température (700 °C) ;
- une compatibilité parfaite avec le type de micro-capillaire utilisé ;
- une absence de dégazage lors des expérimentations à haute température ;
- et enfin, une bonne stabilité dans le temps.

Dans ce projet portant sur la préconcentration, les micro-capillaires utilisés sont en phynox (alliage de Co/Cr/Ni/Mo) choisi pour ses multiples qualités telles que :

- sa résistance à la corrosion et à la fatigue ;
- sa température de service supérieure à 400 °C ;
- sa limite d'élasticité très élevée ;
- sa compatibilité avec la méthode de scellage.

Ces micro-capillaires ont un diamètre externe de 350 μm (correspondant aux canaux d'entrée et sortie du microcomposant) et diamètre interne de 220 μm . Vu ces dimensions, ils ont souvent besoin d'être amincis par abrasion sur l'une de ses extrémités afin de pouvoir être insérés facilement dans le microréacteur.

Le collage se fait par une première couche d'encre de platine, choisie pour ses propriétés de viscosité à la température ambiante, ensuite une seconde couche d'encre de verre est déposée au niveau de la jonction micro-capillaire – microréacteur. Après un séchage à 100 °C à la fin de chaque dépôt, on procède à un recuit à 600 °C du microcomposant. L'emploi d'encre de verre se justifie par l'utilisation du dispositif dans un domaine de température pouvant dépasser les 350 °C tout en gardant une étanchéité parfaite lors de ces expérimentations.

L'encre de platine est commercialisée par la compagnie ESL ElectroScience ; tandis que celle de verre est préparée à partir d'un milligramme de poudre de verre (fondant de température de transition vitreuse égale à 450 °C) mélangé avec 0.4g de liant (ESL) et 2 gouttes de solvant (ESL).

A la suite de toutes ces étapes de dépôt d'adsorbant et de scellage des micro-capillaires, le micro-préconcentrateur ainsi mis en œuvre est connecté à la sortie des débitmètres et au détecteur grâce à des adaptateurs micro fluidiques permettant la réduction de 1/16 de pouce à 360 μm (Figure IV-21)

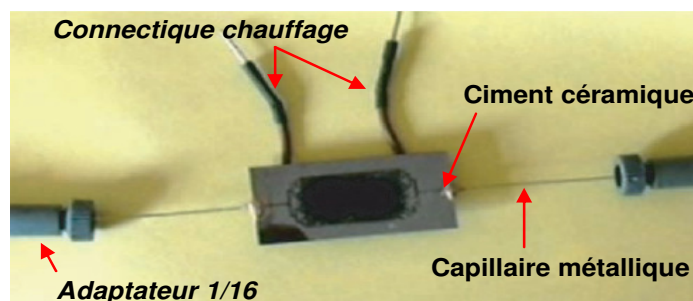


Figure IV- 21 : Photo d'un micro-préconcentrateur à l'état final avec dépôt de carbone, micro-capillaire métallique, élément chauffant et adaptateur fluide (350 μm -1/16).

Après la mise en place des micro-capillaires, des mesures de pertes de charges seront effectuées sur des micro-préconcentrateurs nus (sans adsorbant) et avec dépôt d'adsorbant

afin de mieux cerner les conditions de pression lors de nos expérimentations et de pouvoir effectuer des optimisations au niveau du design des microcomposants dans le but de réduire ces pertes de charge générées.

IV. Mesures de pertes de charge

Comme affirmé précédemment, la phase d'adsorption nécessite des débits importants pour pouvoir accumuler une quantité important de gaz polluant en un temps le plus court possible mais cette augmentation de débit s'accompagne d'une élévation de pression dans l'enceinte de préconcentration susceptible de modifier l'adsorption du gaz étant donné que celle-ci est étroitement liée à la pression de gaz au-dessus de ce solide. En conséquence, dans cette partie, nous nous focaliserons sur l'évolution de la pression en fonction du débit d'écoulement du gaz injecté dans le microcomposant. A cet effet, nous allons aborder le sujet suivant deux approches :

- une approche théorique basée sur les lois régissant l'écoulement ;
- une approche expérimentale reposant sur des mesures de pression effectuées sur des composants vides aussi que ceux contenant du carbone (choisi comme adsorbant de référence).

IV.1. Approche théorique

Lorsqu'un fluide s'écoule à travers une canalisation, sa pression diminue au fur et à mesure qu'il progresse et ceci quelque soit la section et l'orientation de la canalisation. En effet, le théorème de Bernouilli qui stipule que la valeur de la charge créée par un fluide en mouvement dans un canal horizontal de section uniforme est constante (Equation 4) n'est qu'une approximation négligeant les frottements et la viscosité ^[8,9].

$$\frac{v^2}{2} + gz + \frac{p}{\rho} = Cte \quad (4)$$

Avec P est la pression en un point (en Pa ou N/m²), ρ la masse volumique en un point (en kg/m³), v la vitesse du fluide en un point (en m/s), g l'accélération de la pesanteur (en N/kg ou m/s²) et z l'altitude (en m).

Le fluide en mouvement subit des pertes d'énergie de frottement dues, d'une part, aux accidents de parcours découlant de toutes modifications d'une trajectoire rectiligne (coudes, vannes, appareils de mesure...) symbolisés par les pertes de charge singulières et d'autres

part, aux forces de frottement sur les parois du canal, encore appelés pertes de charge systématiques ^[9, 10].

IV.1.1. Régime d'écoulement

Le régime d'écoulement d'un fluide est déterminé par la valeur du nombre sans dimension de Reynolds qui est caractéristique de la vitesse d'écoulement, de la densité et de la viscosité du fluide. Le nombre de Reynolds est défini par l'expression ^[3, 9] :

$$\text{Re} = \frac{\rho \cdot V \cdot D}{\mu} \quad (5)$$

ρ = masse volumique (kg/m³)

V = vitesse d'écoulement (m/s)

D = diamètre hydraulique du conduit (m)

μ = viscosité dynamique (Pa.s ou kg/m.s)

Suivant la valeur du nombre de Reynolds, on distingue trois types de régime d'écoulement :

- le régime laminaire défini par un écoulement calme et régulier est obtenu pour des valeurs de Re inférieures à 2000 ;
- le régime turbulent caractérisé par un écoulement sous forme de remous et tourbillon est observé pour des valeurs de Re supérieures à 4000 ;
- et le régime critique synonyme d'écoulement instable entre laminaire et turbulent est donné pour des valeurs de Re comprises 2000 et 4000.

Toutefois, comme le nombre de Reynolds est inversement proportionnel à la viscosité du fluide, l'effet de cette dernière sur le régime d'écoulement peut être non négligeable car elle symbolise la caractéristique du fluide à opposer plus ou moins de résistance au pompage ou au passage à travers l'orifice d'une canalisation. Elle est très dépendante de la température et son évolution diffère selon la nature du fluide ; par exemple, elle est fonction croissante de la température pour un fluide gazeux tandis que pour un liquide, elle est inversement proportionnelle à la température.

Cependant, le calcul théorique de la perte de charge ne peut se faire qu'après détermination du coefficient de perte de charge qui, comme noté précédemment, dépend de la nature du régime d'écoulement.

Ainsi, dans le cas d'un régime laminaire où l'effet des parois est négligeable, le coefficient dit « de perte de charge » Λ est donné par la relation :

$$\Lambda = \frac{64}{Re} \quad (6) \text{ avec } Re \text{ le nombre de Reynolds}$$

Alors que, pour des écoulements de type turbulent ou critique, l'expression de ce coefficient devient plus complexe :

$$\frac{1}{\sqrt{\Lambda}} = -2 \log_{10} \left(\frac{2.5}{Re} \cdot \frac{1}{\sqrt{\Lambda}} + \frac{k}{3.7 \cdot D} \right) \quad (7)$$

Λ = coefficient de perte de charge, ce coefficient est utilisé pour les calculs de perte de charge :

k = indice de rugosité du tube en mm

D = diamètre hydraulique du tube en mm.

Re = nombre de Reynolds.

L'indice de rugosité indique la présence plus ou moins importante d'aspérités à la surface du tube. Une augmentation de la rugosité entraîne un accroissement des forces de frottement provoquant ainsi d'importantes pertes de charge. Cet indice de rugosité dépend de la nature de la canalisation, par exemple, elle est de 0.001 à 0.002 pour le cuivre, le plomb et l'inox et de 0.045 pour l'acier^[9].

La perte de charge générale est la somme des pertes de charges singulières et systématiques. Ainsi, la perte de charge linéaire, correspondant à l'écoulement général dans un conduit rectiligne, est donnée par la formule suivante :

$$\Delta p = \frac{\Lambda}{D} \cdot \frac{\rho \cdot V^2}{2} \cdot L \quad (8)$$

Δp = perte de charge linéaire (Pa)

Λ = coefficient de perte de charge (sans dimension)

D = diamètre hydraulique de la canalisation (m)

ρ = masse volumique du fluide (kg/m³)

V = vitesse d'écoulement (m/s)

L = longueur de la canalisation (m)

Par ailleurs, cette perte de charge est indirectement fonction de la nature du régime d'écoulement étant donné que le coefficient de perte de charge dont elle dépend est étroitement lié au type d'écoulement observé.

IV.1.2. Calcul du type de régime

L'approche théorique de la détermination des pertes de charge sera uniquement appliquée aux micro-capillaires métalliques et non au microcomposant puisque cette méthode repose essentiellement sur l'hypothèse d'une trajectoire rectiligne, non applicable dans le cas du microcomposant. On constatera plus loin que cette approche est correcte dans la mesure où les pertes de charges sont essentiellement dues aux capillaires.

Les micro-capillaires utilisés dans ce projet sont en phynox avec un diamètre hydraulique de $D = 220 \mu\text{m}$ et une longueur variable tandis que le fluide de référence est l'air avec une masse volumique $\rho = 1.3 \text{ kg/m}^3$, une viscosité de $20 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ et un débit d'écoulement d variable.

Afin de déterminer la nature du régime d'écoulement ainsi que le coefficient de perte de charge, on suppose, dans un premier temps, que le débit d'écoulement de l'air est fixé à sa valeur maximale, soit 20 L/h soit $5.55 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$.

Alors, on peut écrire que :

$$\text{Re} = \frac{\rho \cdot V \cdot D}{\mu} \quad \text{or} \quad V = \frac{d}{S} = \frac{4 \cdot d}{\pi \cdot D^2} \quad \Rightarrow \quad \text{Re} = \frac{4 \cdot \rho \cdot d}{\pi \cdot \mu \cdot D} \quad (9)$$

Soit une vitesse d'écoulement $V = 146 \text{ m/s}$ et un nombre de Reynolds $\text{Re} \leq 2088$.

Ces résultats montrent, d'une part, une vitesse d'écoulement élevée et d'autre part, un régime d'écoulement de nature critique pour les débits les plus élevés mais très proche du laminaire.

Etant donné que le nombre de Reynolds obtenu est sensiblement égal à 2000, nous allons supposer, tout au long de cette modélisation, que le régime d'écoulement est de nature laminaire. A cet effet, le coefficient de perte charge sera calculé grâce à l'équation 6.

Dans le but de cerner l'évolution de la perte de charge en fonction des paramètres expérimentaux, nous avons procédé au calcul théorique de la perte de charge pour différentes configurations de débit (1 à 20 L/h), de longueur (3 à 30 cm) et de diamètre de micro-capillaire (220 et $385 \mu\text{m}$).

De cette étude théorique sur les pertes de charge, nous pouvons tirer trois conclusions essentielles à savoir :

- la perte de charge générale est directement proportionnelle à la longueur du tube. En d'autres termes, elle est une fonction croissante de la longueur de la canalisation ;

- l'augmentation du débit d'écoulement du fluide entraîne un accroissement des forces de frottement et donc une augmentation de la perte de charge pour un même diamètre de tube.

A ces diverses conclusions, s'ajoute le fait que la perte de charge s'accroît avec la viscosité ; plus le fluide est visqueux, plus la perte de charge générée devient plus importante. Mais cependant, nous n'avons pas pris en compte l'effet de la viscosité pour la simple raison que les gaz utilisés lors de nos expériences sont soit essentiellement constitués d'air ou soit très faiblement dilués avec un ou plusieurs composés organiques volatiles (1 à 5 ppm) ; donc, la variation de viscosité est négligeable.

Ces résultats de modélisation des pertes de charge seront ultérieurement confrontés aux résultats expérimentaux.

Toutefois, cette approche théorique ne prend pas en considération les pertes de charges singulières liées à l'appareillage.

IV.2. Approche expérimentale

La détermination expérimentale de la perte de charge engendrée par l'injection du gaz à travers les micro-capillaires constitue une étape incontournable dans la mise en œuvre du micro-préconcentrateur car elle permet, non seulement, de déterminer la longueur ainsi que le diamètre de micro-capillaires adéquats pour la réduction des pertes de charge mais aussi de comparer les différents designs proposés dans ce projet.

Tout d'abord, un banc de test des micro-préconcentrateurs a été développé. Sur ce banc, nous avons un ensemble de débitmètres permettant la génération de débits d'air et des capteurs de pressions pour mesurer les pertes de charges générées lors des expérimentations (pour plus de détails section V de ce chapitre)

Comme dans la partie approche théorique, les pertes de charge seront mesurées, dans un premier temps, avec des micro-capillaires nus c'est-à-dire non connectés au microcomposant. Par la suite, des micro-préconcentrateurs avec ou sans dépôt d'adsorbant seront testés afin de déduire les contributions respectives des micro-capillaires et du dépôt sur la mesure de perte de charge.

IV.2.1. Mesures sur micro-capillaire nu

S'agissant des mesures sur micro-capillaire nu, nous avons fait varier le débit d'écoulement de 1 à 20 L/h, proche des conditions expérimentales tandis que la longueur de micro-capillaire

a été étudiée de 3 à 30 cm couvrant ainsi la longueur réelle des micro-capillaires du micro-préconcentrateur.

Ces expériences réalisées avec des micro-capillaires de 220 μm de diamètre hydraulique, ont montrés une augmentation rapide de la pression pour des longueurs de micro-capillaires comprises entre 3 et 15 cm et ceci quelque soit le débit imposé. Par contre, pour des micro-capillaires de longueur supérieure à 15 cm, cette pression tend vers un palier pour un débit de 20 L/h contrairement à la courbe théorique modélisée dans les mêmes conditions.

En effet, en comparant les courbes théoriques et expérimentales (Figure IV-22), nous constatons un léger écart entre la théorie et l'expérience pour des longueurs de micro-capillaires inférieures à 6 cm, éventuellement due aux pertes de charges singulières non prises en compte dans le modèle théorique. Nous pouvons noter ensuite une quasi superposition entre les courbes théoriques et expérimentales pour des longueurs de micro-capillaire comprise entre 6 et 12 cm. Enfin, au-delà des 12 cm de micro-capillaires, le modèle théorique s'éloigne largement des valeurs expérimentales au fur et à mesure que le débit augmente. Cet écart pourrait être du au fait que le modèle théorique suppose un écoulement entièrement laminaire, ce qui n'est plus le cas au-delà d'un certain débit puisque le nombre de Reynolds devient plus grand que 2000 avec comme conséquence l'apparition d'un régime turbulent.

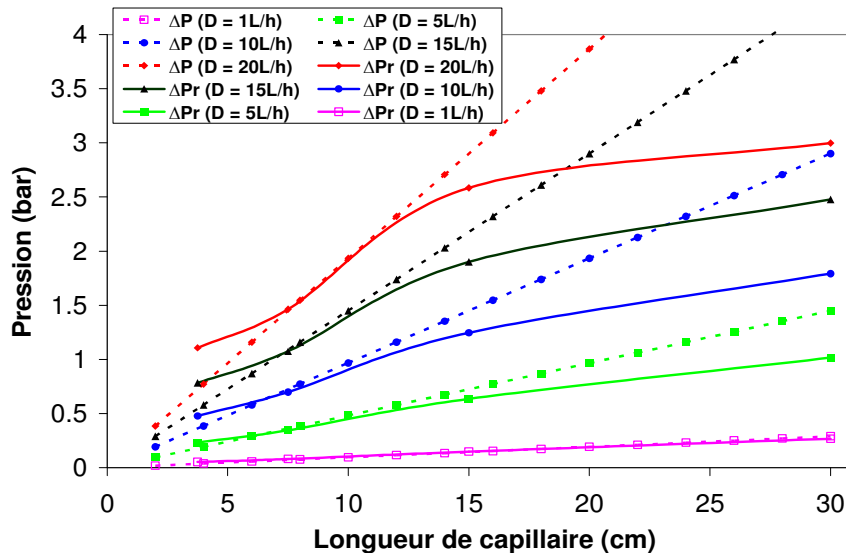


Figure IV- 22 : Comparaison entre courbes expérimentales et modèle théorique de l'évolution des pertes de charge en fonction de la longueur de micro-capillaire et du débit d'écoulement pour des micro-capillaires de 220 μm de diamètre hydraulique.

Les expériences réalisées avec des micro-capillaires de 385 μm de diamètre hydraulique, montrent une importante réduction de la perte de charge générée par l'injection du fluide comparé aux micro-capillaires avec 220 μm de diamètre externe, confirmant ainsi la tendance observée lors de la modélisation (Figure IV-23). En regardant de près les courbes théoriques

et expérimentales, on remarque l'effet des pertes de charge singulières sur la mesure puisque les valeurs expérimentales sont légèrement au dessus des valeurs théoriques lorsque la longueur de micro-capillaire est inférieure à 15 cm et au-delà de cette valeur, on obtient une bonne cohérence entre la théorie et la pratique sauf pour les forts débits (≥ 15 L/h).

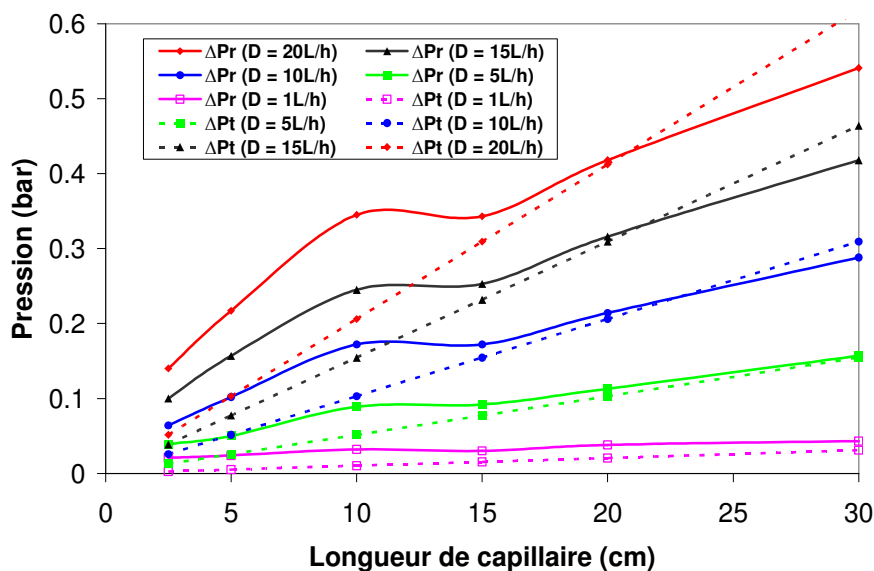


Figure IV- 23 : Comparaison entre courbes expérimentales et modèle théorique de l'évolution des pertes de charge en fonction de la longueur de micro-capillaire et du débit d'écoulement pour des micro-capillaires de 385 µm de diamètre hydraulique.

De façon générale, l'utilisation de micro-capillaires comme connectique fluide génère des pertes de charge plus ou moins importantes limitant ainsi le débit d'écoulement du gaz injecté. A cet effet, les micro-capillaires utilisés lors de la mise en œuvre du micro-préconcentrateur seront maintenus le plus court possible afin de réduire ces pertes de charge.

Toutefois, le microcomposant, vu son réseau de canaux aux entrée et sortie, peut lui-même engendrer des pertes de charge importantes notamment lorsque ce dernier contient un dépôt d'adsorbant. Pour mieux comprendre la répartition des pertes de charge générées lors des expérimentations, les micro-préconcentrateurs avec ou sans dépôt d'adsorbant seront testés.

IV.2.2. Mesures sur microcomposant

Compte tenu des conclusions tirées des mesures de pression sur des micro-capillaires nus, nous avons élaboré nos micro-préconcentrateurs avec des micro-capillaires de 4 cm de long comme connectique fluide soit une longueur totale de micro-capillaire équivalent à 8 cm pour chaque dispositif. Ces micro-capillaires sont de deux types, avec diamètres hydrauliques de 220 et 385 µm. Ces derniers ne seront utilisés qu'avec des microcomposants IMT série 2 creusés à 500 µm de profondeur.

IV.2.2.1. Microcomposant CEA-LETI et IMT série 1

Nous avons mesuré les pertes de charge générées par l'écoulement de l'air à travers les microcomposants IMT série 1 sans dépôt d'adsorbant. Ainsi, comparés à ceux du CEA-LETI, nous pouvons noter une diminution importante des pertes de charges qui sont passées de 4 à moins de 0.5 bars pour un débit de 1 L/h (Figure IV-24). Cependant la marche créée par la différence de profondeur entre les entrée/sortie et la cuvette et l'absence d'uniformité dans la distribution du fluide constituent deux obstacles majeurs à son utilisation comme préconcentrateur.

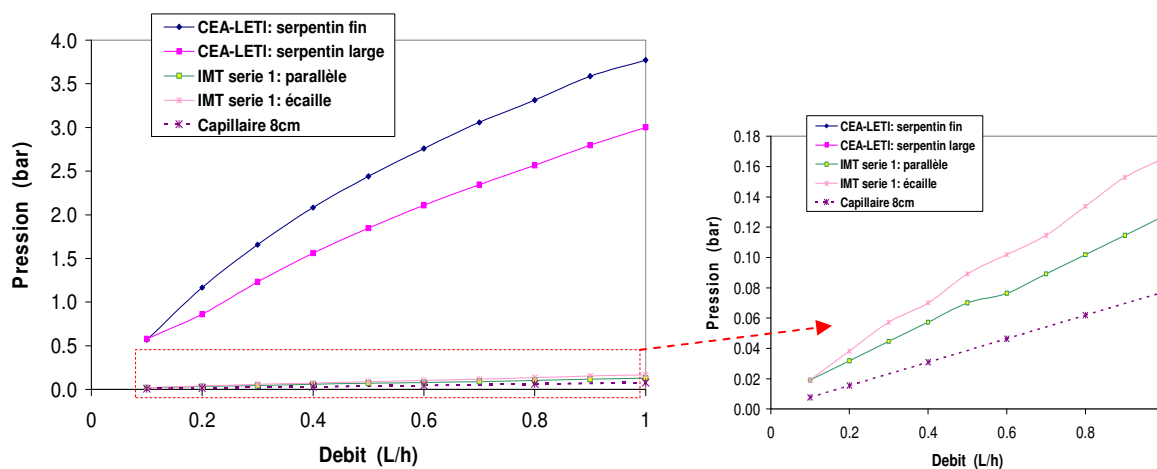


Figure IV- 24 : Comparaison des pertes de charge expérimentales entre micro-préconcentrateurs CEA-LETI et ceux IMT série 1 tous dotés de 8 cm du même micro-capillaire de diamètre 220 μm (gauche) et zoom sur les faibles valeurs de pression (droite).

IV.2.2.2. Microcomposant IMT série 2

IV.2.2.2.i. Sans dépôt d'adsorbant

Les pertes de charge générées par l'injection d'air dans les micro-canaux des trois différents designs de cette série de micro-préconcentrateur ont été mesurées sous divers débits.

Ces tests ont montrés que ces pertes de charge sont essentiellement dues aux capillaires puisque la perte de charge observée sur une longueur de micro-capillaire de 7.5 cm nue est sensiblement égale à celle obtenue avec les micro-préconcentrateur muni de micro-capillaires de taille totale sensiblement identique (8 cm), à l'exception du design de type «parallèle» pour lequel les murs au centre du dispositif accroissent les forces de frottement et ainsi la perte de charge (Figure IV-25).

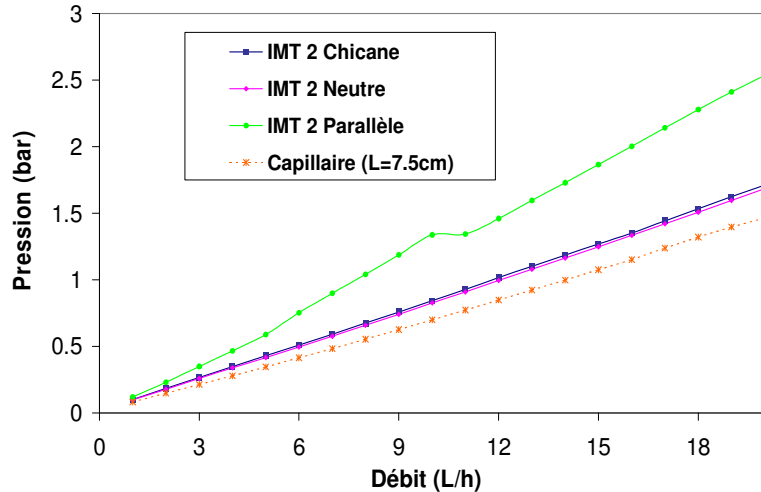


Figure IV- 25 : Comparaison des pertes de charge expérimentales entre un capillaire nu long de 7.5 cm et des micro-préconcentrateurs de divers designs dotés de 8 cm du même micro-capillaire de diamètre 220 μm .

De même que pour les microcomposants gravés à 500 μm de profondeur (entrée/sortie et chambre interne) munis de micro-capillaires de 385 μm de diamètre hydraulique, nous pouvons relever que les pertes de charge sont entièrement dues aux micro-capillaires et non pas au microcomposant lui-même. Ces pertes de charge sont presque dix fois moins importantes que celles observées avec des microcomposants gravés à 325 μm de profondeur dotés de micro-capillaires avec 220 μm de diamètre hydraulique (Figure IV-26).

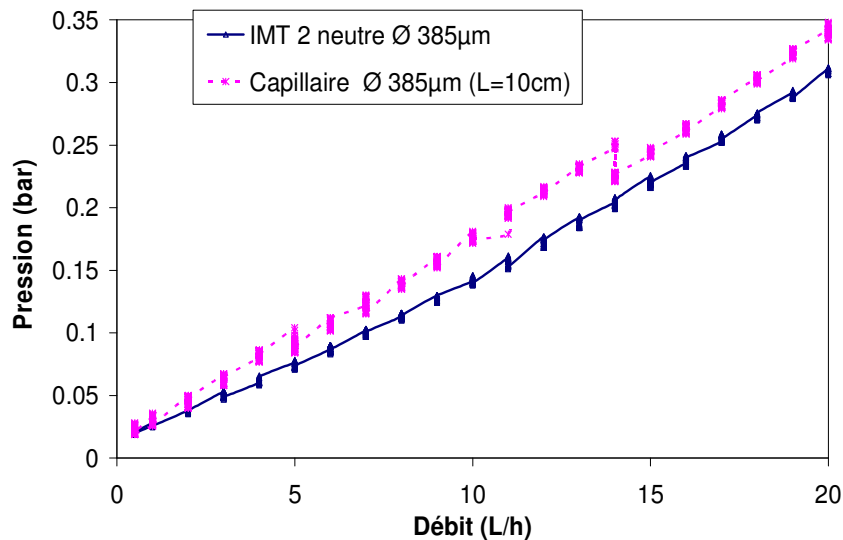


Figure IV- 26 : Comparaison des pertes de charge expérimentales entre un micro-capillaire nu long de 10cm et un micro-préconcentrateur de design neutre doté de 8 cm du même micro-capillaire de diamètre 385 μm .

IV.2.2.2.ii. Avec dépôt d'adsorbant

La présence d'un dépôt d'adsorbant dans le micro-préconcentrateur modifie complètement l'évolution de la perte de charge en fonction du débit d'écoulement car celle-ci provoque un

rétrécissement des canaux d'entrée et sortie du microcomposant avec comme conséquence un accroissement des forces de frottement même si les micro-capillaires de connectique fluide interchangeable restent vierges de tout dépôt. Les expériences réalisées sur des micro-préconcentrateurs avec dépôt d'adsorbant ont montré que les pertes charge générées par l'écoulement du gaz à travers les micro-canaux sont une fonction croissante de la masse de carbone (Figure IV-27).

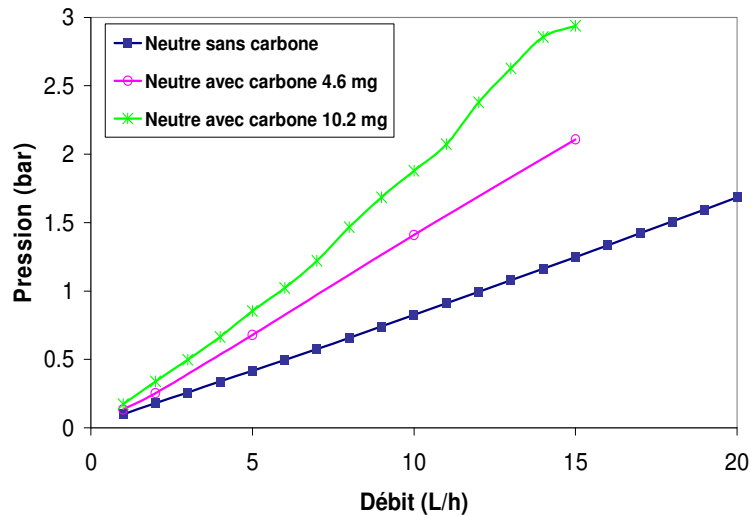


Figure IV- 27 : Comparaison des pertes de charge expérimentales entre micro-préconcentrateur vide et ceux contenant respectivement de 4.6 et 10.2 mg de carbone (tous dotés de 8 cm du même micro-capillaire de diamètre hydraulique 220 μm).

IV.2.2.3. Microcomposant IMT série 3

Les microcomposants IMT de série 3 optimisés aussi bien en distribution du flux de gaz qu'en pertes de charge grâce aux expériences de dépôt et à la simulation fluide ont été testés sous divers débits afin de mesurer les pertes de charge. On remarque que les courbes de pression restent quasi identiques à celles des dispositifs de la série 2 creusés à la même profondeur (325 μm) étant donné que l'essentiel de ces pertes de charges est dû aux forces de frottement sur les parois du capillaire sauf dans le cas du dispositif IMT série 2 de design parallèle dont les piliers intérieurs, mal positionnés, ralentissent l'écoulement du fluide (Figure IV-28). De manière générale, les mesures de pertes de charge effectuées sur les microcomposants IMT série 3 confirment les résultats de la simulation micro-fluide en montrant une meilleure distribution du flux et une réduction des pertes de charge générées par rapport aux dispositifs IMT série 2.

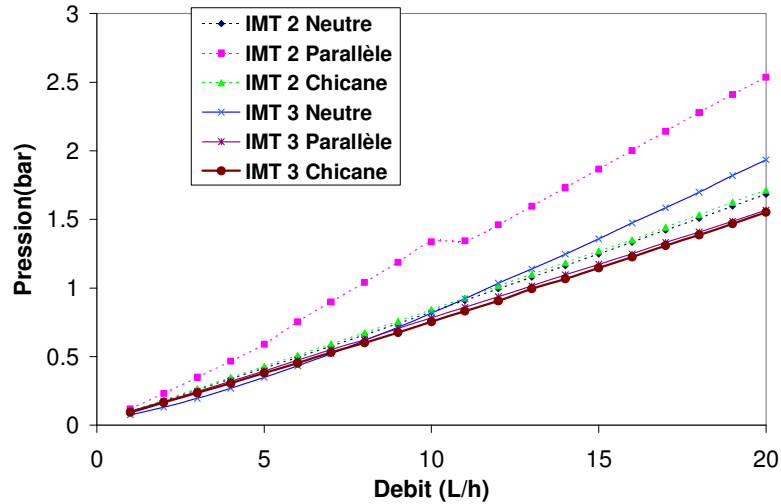


Figure IV- 28 : Comparaison des pertes de charge expérimentales entre micro-préconcentrateurs IMT vides de séries 2 et 3 (tous dotés de 8 cm du même micro- capillaire de diamètre hydraulique 220 μm).

Sur ces mesures de pertes de charge, nous pouvons en déduire que l'utilisation des capillaires à 385 μm de diamètre hydraulique et la gravure des microcomposants à 325 μm de profondeur (entrée/sortie et chambre interne) constituent deux points importants pour une réduction considérable des pertes de charges (Tableau IV-3).

Tableau IV- 3 : Pertes de charge (mbar) générées par deux capillaires (\varnothing 220 et 385 μm) de longueur 10 cm et deux microcomposants IMT 2 (creusé à 325 et 500 μm) et IMT 3 (creusé à 325 μm) de type neutre.

Débit (L/h)	Pression (mbar)				
	Capillaire L = 10 cm		Microcomposant		
	$\varnothing = 220\mu\text{m}$	$\varnothing = 385\mu\text{m}$	IMT 2 Neutre		IMT 3 Neutre
			325 μm ($\varnothing = 220\mu\text{m}$)	500 μm ($\varnothing = 385\mu\text{m}$)	325 μm
2	193	20	178	39	131
20	1933	206	1684	311	1634

En résumé, pour diminuer l'ensemble des pertes de charge dans le micro-préconcentrateur, il faut :

- réduire au minimum la longueur des micro-capillaires utilisés comme connectique ;
- augmenter le diamètre de ces micro-capillaires, la largeur et la profondeur des microcanaux du composant ;
- et enfin optimiser le dépôt d'adsorbant pour éviter de boucher les microcanaux.

V. Implémentation du banc de test

V.1. Système de génération de très faibles concentrations (ppb)

Dans le but de tester notre micro-préconcentrateur dans des conditions proches de l'expérimentation sur site, un banc d'essai a été développé. La difficulté d'un tel banc réside dans le fait de bien maîtriser la génération de concentration en ppb, ainsi que de faibles débits compatibles avec l'utilisation de tels micro-systèmes.

Les très faibles concentrations de benzène (ppb) sont générées à partir d'une bouteille du polluant relativement concentré dans l'air (par exemple 100 ppm de benzène) et d'un ensemble de débitmètres massiques (Marque BROOKS) permettant d'effectuer les dilutions nécessaires. En effet, la génération de concentration de l'ordre du ppb n'est pas chose facile car nous savons que le taux d'impuretés présentes dans les bouteilles gaz synthétiques est du même ordre voire plus grand que la concentration à générer. Pour pallier à ce problème, une colonne de charbon actif est placée en amont du débitmètre gérant l'air afin d'éliminer toute pollution organique.

Des capteurs de pressions placés en amont et en aval des débitmètres permettent de contrôler les différentes pertes de charges, en particulier celles liées aux micro-composants (Figure IV-29).

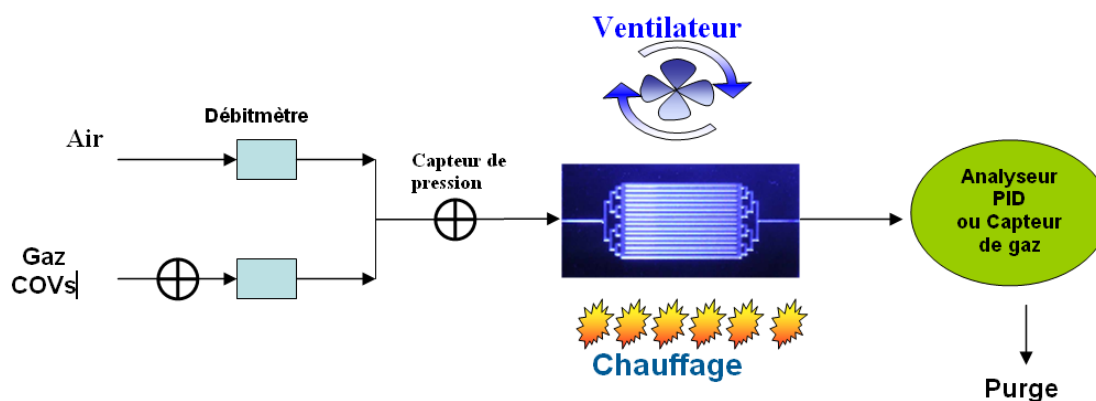


Figure IV- 29 : Banc de test d'un micro-préconcentrateur

V.2. Système de génération d'humidité

Comme le but final de cette étude demeure le développement d'un micro-préconcentrateur de gaz pour le contrôle de pollution atmosphérique et qu'il est connu que la vapeur d'eau contenue dans l'air ambiant peut influencer la réponse de micro-préconcentrateur, nous avons adapté notre banc de test afin de pouvoir générer de l'humidité à des taux variables. Le système de génération d'humidité est composé d'un tube contenant de l'eau à température

ambiante dans lequel on fait « buller » l'air pur sortant d'un de ces débitmètres. Cet air saturé d'humidité est ensuite refroidi à l'aide d'un condenseur réalisé à partir d'un élément « Peltier » avant d'être mélangé avec le polluant débité par le second débitmètre et puis injecté dans le micro-préconcentrateur (Figure IV-30).

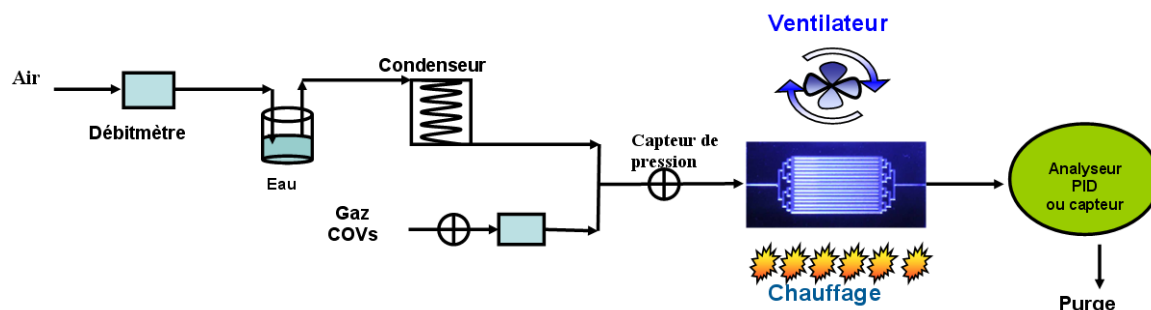


Figure IV- 30 : Banc de test du micro-préconcentrateur avec générateur d'humidité.

Le contrôle de la température du condenseur permet la maîtrise de la pression partielle de vapeur d'eau puisque celle-ci tend vers la pression de vapeur saturante à la température du point froid; par exemple, lorsque le thermostat est à la température ambiante (25 °C), le gaz injecté dans le microcomposant sera fortement saturé en eau avec un taux de 100% d'humidité (pression H₂O absolue 31.7 mbar) alors qu'à une température d'environ 6 °C, ce taux n'est plus que de 50% (8 mbar). Cependant, le bon fonctionnement de ce système de génération d'humidité dépend étroitement des spécificités du condenseur à savoir (Figure IV-31) :

- une surface d'échange avec le « point froid » suffisante ;
- et enfin, une bonne étanchéité fluide et une bonne isolation thermique

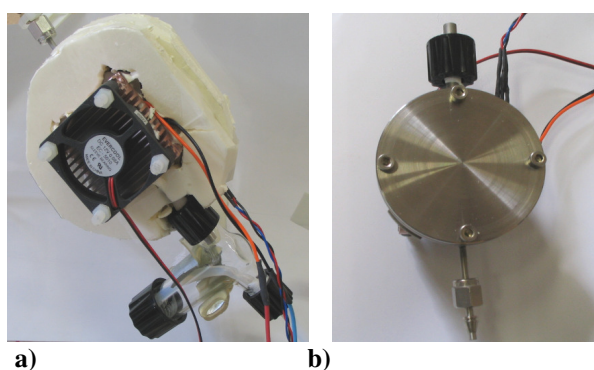


Figure IV- 31 : a) Vue globale du système de génération d'humidité : tube contenant l'eau, thermostat enrobé dans du polystyrène (isolation thermique) et ventilateur couplé avec un Peltier pour le refroidissement. b) Vue de dessus du thermostat seul avec tuyau d'entrée en haut et sortie en bas.

V.3. Systeme de chauffage et de refroidissement

En plus d'un dépôt de carbone obtenu, chaque micro-préconcentrateur est muni d'un élément chauffant permettant de réaliser les cycles de désorption.

Comme précédemment indiqué, l'élément chauffant consiste en une résistance de platine de 10 à 15 Ω (à 20 °C) déposée en couche épaisse par méthode sérigraphique au dos du microcomposant et de connexions électriques réalisées avec des fils d'or collés avec une laque de platine.

La température du microsystème peut être mesurée par deux moyens :

- d'une part, par le biais de la valeur de la résistance de platine servant d'élément chauffant. En effet, du fait que la valeur de cette résistance varie en fonction de la température, nous pouvons déterminer la température moyenne du microcomposant selon l'équation du type : $R_{(\Omega)} = R_0(\Omega) \cdot [1 + \alpha(T(^{\circ}C) - T_0(^{\circ}C))]$ (10) avec R_0 , T_0 et α respectivement la résistance à froid de la couche de platine, la température à l'ambiante et le coefficient de température (dans notre cas $\alpha = 0.0031 \text{ }^{\circ}C^{-1}$). Cette résistance est calculée à partir de la mesure du courant de chauffage à l'aide d'un shunt de 0.25 ohms ;
- et d'autre part, à partir d'un thermocouple placée au dessus microcomposant (sur le capot de pyrex), cette méthode permettant de valider la précédente, mais elle est difficile à mettre en œuvre et pas forcément précise (effet « radiateur » du thermocouple).

Par ailleurs, il faut signaler que cette mesure de la température a une précision toute relative étant donné que l'on ne mesure, qu'une valeur moyenne de température du platine ne reflétant pas forcément celle de l'adsorbant lui-même.

La tension d'alimentation de la résistance, générée par un convertisseur numérique-analogique, est calculée 1 fois par seconde par un algorithme de régulation de type PID avec compensations statique et dynamique (Figure IV-32).

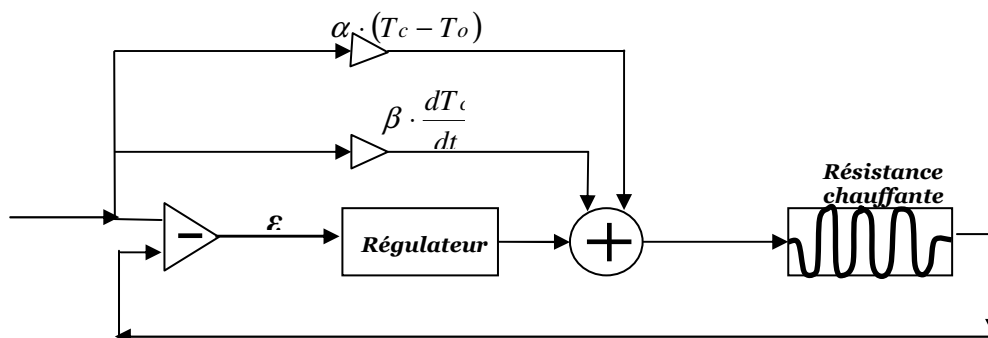


Figure IV- 32 : Schéma de base de la boucle de régulation du chauffage du micro-préconcentrateur.

Il est en effet nécessaire de générer des rampes de température à la fois très rapides et très précises, ce qui est difficile, voire impossible avec une régulation classique de type PID (Proportional Integral Derivative). Aussi, nous avons dû ajouter au terme de tension en boucle

fermée (PID) deux termes en boucle ouverte, donc ne dépendant que de la consigne : un premier (α), dit « statique » proportionnel à l'écart entre la consigne et la température ambiante, et un deuxième (β), dit « dynamique », proportionnel à la dérivée de la consigne. Les coefficients de proportionnalité de ces 2 termes (α et β) sont calculés à partir de l'identification du système de chauffage, approximé comme étant un ordre 1 :

Si T_c désigne la consigne en température, T_0 la température ambiante et V la tension de chauffage du micro-préconcentrateur, alors les termes α et β sont donnés par les relations :

$$\alpha = \frac{T_c - T_0}{V} \quad (11) \quad , \alpha \text{ est le gain statique}$$

$$\beta = \frac{a \tau}{V} \quad (12)$$

où a est la vitesse de montée désirée et τ la constante de temps du système. τ et α ont été mesurés lors d'une expérience de réponse du système à un échelon de tension. (Figure IV-33).

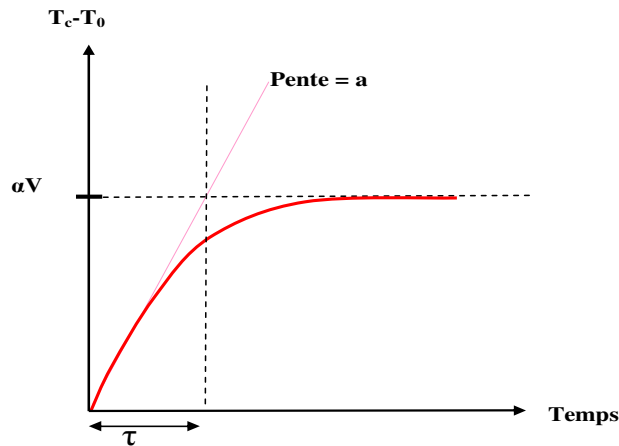


Figure IV- 33 : Détermination de α et τ à partir de la réponse à un échelon de tension V .

Le micro-préconcentrateur est ensuite placé dans une boîte munie de connecteurs fluidiques, de prises d'alimentation de la résistance chauffante et d'un système de ventilation permettant un refroidissement plus rapide entre 2 désorptions (Figure IV-34).

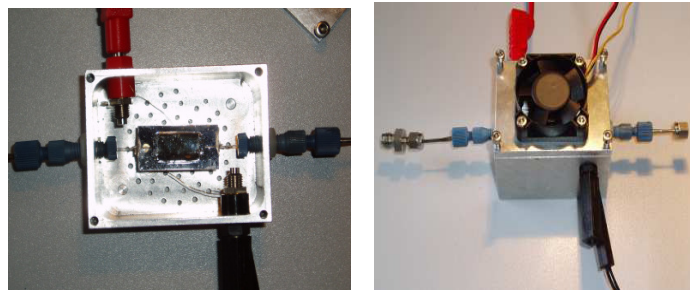


Figure IV- 34 : Boîtier d'isolation thermique du micro-préconcentrateur.

Ce boîtier sert non seulement d'isolation thermique mais permet aussi de réaliser des créneaux de température parfaitement maîtrisés comme nous le montre la figure IV-35. En effet, sur

cette figure, on remarque que l'allure de la courbe de température du micro-préconcentrateur suit précisément le profil de température de consigne avec des montées de température très rapides (jusqu'à 200 °C) et des étapes de refroidissement de moins d'une minute pour un retour à l'ambiante après un chauffage à 200 °C.

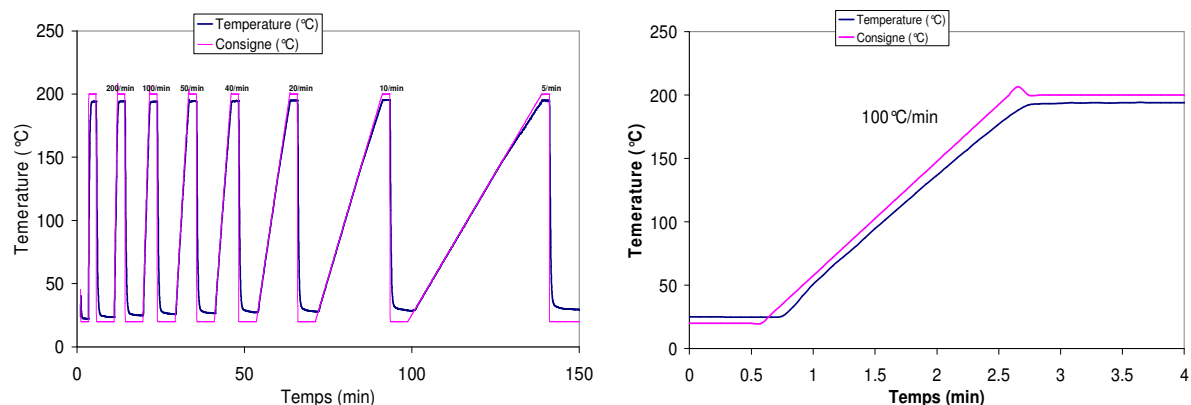


Figure IV- 35 : Créneau de température de la résistance de platine obtenu avec la boucle de régulation.

Ce système de chauffage ainsi développé permet d'atteindre des températures de l'ordre de plus de 400 °C à une vitesse de montée maximale d'environ 200 °C/min, et ceci de façon très homogène compte tenu de la conductivité thermique du silicium (Figure IV-36). Mais cependant, au-delà de cette température, apparaît un phénomène de conduction du silicium dopé qui fausse la mesure de la résistance de platine et donc la mesure de température.

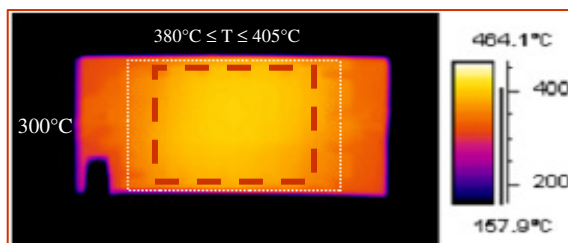


Figure IV- 36 : Image infrarouge du micro-préconcentrateur chauffé à 400°C

V.4. Système de détection

La particularité de ce dispositif repose entre autres sur son adaptabilité avec de nombreux types de détecteurs allant d'un simple capteur de type semi-conducteur à un chromatographe à gaz. Toutefois, dans cette thèse nous nous focaliserons particulièrement sur deux détecteurs à savoir un capteur de type « semi-conducteur » à variation de résistance de marque FIGARO et un analyseur PID (Photon Ionization Detector) de marque ppBRAE choisis pour leur sensibilité pour des concentrations de benzène dans la gamme 0.5 à 100ppm,.

V.4.1. Photon Ionization detector (PID)

L'analyseur PID (Photon-Ionisation Detector) modèle ppbRAE 2000 est fabriqué par la société RAE Systems (Figure IV-37). Il s'agit d'un appareil portatif adapté aux mesures sur site. Le détecteur est une lampe à décharge UV utilisée comme source de photons de haute énergie (10.6 eV) capable d'ioniser certains gaz. Cette lampe est constituée d'une enveloppe transparente à de tels rayonnements UV, dont l'extrémité est en contact avec les gaz. Le rayonnement UV est produit par un champ électrique créé par une tension élevée, appliquée aux bornes de l'enveloppe de verre, qui ionise le gaz contenu à l'intérieur de la lampe.

Lorsque le gaz arrive à proximité de la lampe, il est ionisé, les électrons émis forment un courant électrique mesurable et sensiblement proportionnel à la concentration en molécules ionisables.

Un micro-contrôleur enregistre les données du capteur et fournit les concentrations de gaz à partir des courbes d'étalonnages établies avec des gaz standards. Ce type de détecteur est extrêmement sensible (limite de détection de l'ordre de quelques ppb) mais peu sélectif puisque toutes les molécules relativement lourdes sont détectées.

Les lampes à décharge UV basse pression sont très sensibles aux variations de température. Une élévation de température entraîne une diminution des quantités de photons émis et de gaz ionisés. Par conséquent, le détecteur PID doit avoir plusieurs gammes d'étalonnage couvrant les conditions de températures possibles.

Le PID est aussi muni d'une pompe à diaphragme permettant d'aspirer l'air pollué à l'intérieur du capteur et de le rejeter vers le port extérieur. Cette pompe possède deux modes de fonctionnement dont nommés SPEED et SLOW et générant des débits de 27 L/h et 17 L/h respectivement.

Vu le très faible volume de notre préconcentrateur, cette pompe a été supprimée pour éviter une très grande dilution du volume de gaz désorbés et cette suppression implique un réétalonnage complet du dispositif (voir la section suivante).



Figure IV- 37 : Photo de l'analyseur PID modèle ppbRAE 2000

V.4.2. Capteur sémi-condensateur FIGARO

L'autre détecteur utilisé dans ce projet est un capteur de type semi-conducteur commercialisé par la société FIGARO de référence TGS 2620. Son principe de fonctionnement est basé sur une variation de conductivité de la couche sensible en présence du gaz cible. L'élément sensible est composé d'une couche d'oxyde métallique semi-conducteur déposé sur un substrat d'alumine muni d'un chauffage intégré. En présence du gaz cible réducteur, la conductivité du capteur augmente en fonction de la concentration de ce gaz. Un pont diviseur permet de convertir la variation de conductivité en une tension (Figure IV-38). La tension de chauffage nominale de ce capteur est de 5 V et sa gamme de détection varie de 1 à 1500 ppm pour les COVs.

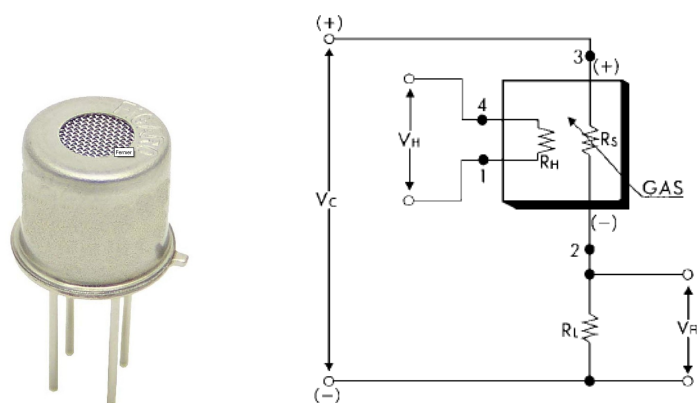


Figure IV- 38 : Photo du capteur FIGARO de référence TG 2620 (gauche) et schéma de fonctionnement du capteur (droite).

A l'instar du PID, la réponse du capteur est fortement influencée autant par le débit lors de la phase de désorption, à cause des perturbations sur le chauffage de l'élément sensible, que par le volume de la cellule dans laquelle baigne le capteur (volume d'échantillonnage). A cet effet, celle-ci sera modélisée et optimisée afin de corriger cette influence.

V.4.3. Correction de l'influence du débit sur la mesure

Se situant en aval du dispositif de préconcentration, le système de détection constitue un composant essentiel dont dépend en grande partie l'efficacité de l'appareillage mis en œuvre. Il est constitué d'un détecteur (capteur semi-conducteur ou PID) dont la réponse est sensiblement influencée par le débit le traversant. Cette influence peut se manifester de deux manières distinguées :

- d'une part, le volume du système de détection va, par dilution compte tenu des faibles débits utilisés, constituer un filtre passe-bas pour la concentration qui « écrasera » le pic de désorption si celui est court ;

- d'autre part, la plupart des systèmes de détection (c'est le cas du PID comme du capteur semi-conducteur) « consomment » une partie du polluant qu'ils mesurent, et la concentration obtenue est inférieure à la réalité si le débit est faible.

Il faut aussi noter que, dans le cas du capteur semi-conducteur qui est chauffé, le débit imposé en amont peut engendrer des modifications de la température du détecteur qui se manifestent, la plupart du temps, par une baisse de performances de ce dernier.

Pour remédier à tous ces problèmes, il nous semble plus judicieux de calibrer chaque détecteur sur l'ensemble de la gamme de débits nécessaires pour les expériences à venir.

Cette calibration se fera en trois étapes successives :

- acquisition de données expérimentales à divers débits ;
- élaboration de modèles de base en concordance avec les données expérimentales ;
- et enfin correction de l'erreur sur la mesure induite par l'influence du débit.

Etant donné que ces travaux font appel à deux types de détecteurs distincts par leur mode de fonctionnement à savoir un capteur semi-conducteur de type FIGARO et un PID, la modélisation se fera en deux parties.

V.4.3.1. Photon Ionization Detector (PID)

Après la suppression de la pompe, nous avons décidé de ré-étalonner le PID. Pour cela, nous avons choisi de travailler avec six débits différents (0.5, 1, 2, 5, 10 et 15 L/h) afin de couvrir la plus large gamme de débits susceptibles d'être utilisés durant les expériences à venir. Par ailleurs, nous nous sommes limités à 15 L/h pour limiter la surpression occasionnée par ce paramètre sur le micro-préconcentrateur car au-delà de cette valeur, ces pertes de charges atteignent des valeurs critiques (plus de 5 bars) pouvant entraîner la destruction de notre dispositif.

Ensuite, comme les cibles principales de ce dispositif sont les composés organiques en très faible concentration dans l'air ambiant, notre échelle de concentration sera limitée entre 0.125 et 30 ppm, plage de valeurs suffisante pour cette application.

Les données expérimentales recueillies montrent une sous évaluation de la concentration mesurée, ce qui peut sembler normal après suppression de la pompe du PID étant donné que son débit de fonctionnement normal est de 17 L/h pour un mode dit « SLOW » et 27 L/h pour un mode dit « SPEED ». Afin d'exploiter ces courbes d'étalonnage, nous avons tenté de modéliser le détecteur en se basant sur le principe de fonctionnement de ce détecteur.

Le modèle semi-empirique ainsi obtenu est défini par l'équation 13 :

$$C = \frac{1,053 \times d}{2,309 + d} \left(C_0 + \frac{0,038 \times C_0^2}{d} \right) \quad (13)$$

En regardant de près les courbes expérimentales et théoriques, on s'aperçoit que cette formule semi-empirique ainsi établie est en adéquation avec les données expérimentales (Figure IV-39). Même si certains de ces termes restent empiriques, cette relation entre la concentration mesurée C et la concentration réelle C_0 est primordiale pour corriger l'erreur sur la mesure induite par le changement de débit.

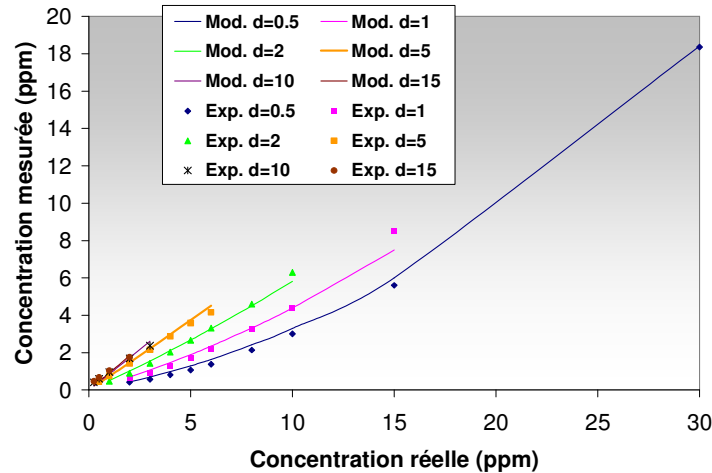


Figure IV- 39 : Comparaison entre courbes expérimentales et théoriques de la réponse en ppm du PID à différents débit.

Cette fonction sera appliquée sur chaque valeur de concentration C générée par le PID afin de retrouver la concentration réelle C_0 correspondante.

V.4.3.2. Capteur semiconducteur

V.4.3.2.i. Capteur en cellule sans capillaire

A l'instar du PID, l'utilisation d'un capteur semi-conducteur (FIGARO réf. TGS 2620) pour une gamme de débit variable nécessite certaines précautions. Ce dernier doit être étalonné en concentration pour pouvoir allouer à chaque valeur de tension la concentration correspondante. Mais cet étalonnage requiert, tout d'abord, une étude approfondie sur le facteur débit susceptible de modifier le comportement du détecteur.

Le capteur produit un signal en tension croissant avec la concentration de gaz injectée. Cette réponse en tension est fonction des conditions expérimentales (débit, tension d'alimentation, volume cellule de mesure...). Pour cela, la tension d'alimentation et le volume de la cellule de mesure seront maintenus constants tout au long de la partie expérimentale et seront fixés respectivement à 5 V et 15 ml. Par contre, des variations du débit et de la concentration de gaz

polluant seront envisagées, comme dans le cas PID, afin de déterminer, d'une part, la relation entre la tension et la concentration et d'autre part, l'influence du débit sur cette tension.

A l'opposé de ce qu'on attendait, les expériences réalisées avec le capteur ont montré que la tension mesurée est indépendante du débit ; elle n'est fonction que de la concentration du polluant (Figure IV-40). Ce résultat ainsi obtenu simplifie la modélisation de la réponse de ce détecteur. En plus, suivant l'allure de ces courbes, on peut modéliser la réponse du capteur suivant une loi classique de puissance par rapport à la concentration du gaz polluant et cette relation s'écrit :

$$V = V_0 (1 + K \cdot C^n) \quad (14)$$

Le terme V_0 correspondant la réponse du capteur à $C = 0$ est déterminée expérimentalement et est égale à 2.27 mV.

Comme pour le cas du PID, un solveur EXCEL a été utilisé afin de minimaliser l'écart type entre valeurs expérimentales et valeurs théoriques et de déterminer les constante K et n correspondantes.

Ainsi, on obtient un $k = 2,19$ et un $n \approx \frac{1}{2}$, $\Rightarrow C = 0.92 \left(\frac{V}{2.27} - 1 \right)^2$ (15)

La formule 15 caractérise parfaitement la réponse du capteur quelque soit le débit imposé en amont. Toutefois, même si cette réponse est indépendante du débit, il ne faudrait pas perdre de vu que la concentration de gaz polluant vue par ce détecteur est étroitement liée au débit durant la désorption et au volume de détection (volume de la cellule contenant le capteur). La réduction ou l'augmentation du volume de la cellule de mesure peut modifier le signal du capteur en agissant comme un filtre passe-bas

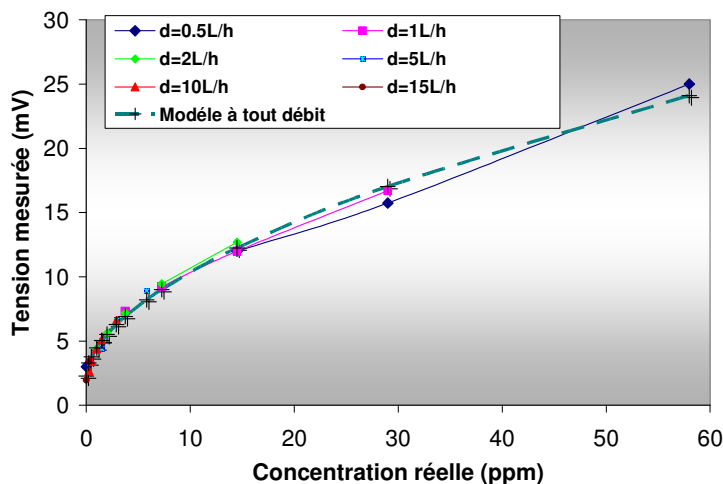


Figure IV- 40 : Superposition des courbes expérimentale et théorique obtenues avec le capteur. Pour différents débits

V.4.3.2.ii. Capteur avec capillaire

Afin de réduire l'effet de dilution causé par le volume de détection, le gaz pénètre directement dans l'encapsulation du capteur par l'intermédiaire du microcapillaire. Ce capteur est ensuite encapsulé dans une cellule d'isolation pour éviter toutes fluctuations dues au milieu extérieur (Figure IV-41). Le volume de détection est ainsi ramené à quelques mm^3 .

Toutefois, cette proximité du flux de gaz peut perturber thermiquement le capteur qui est chauffé mais non régulé et ainsi faire fonctionner le capteur à une température assez loin de celle correspondant à ses spécifications (Figure IV-42).

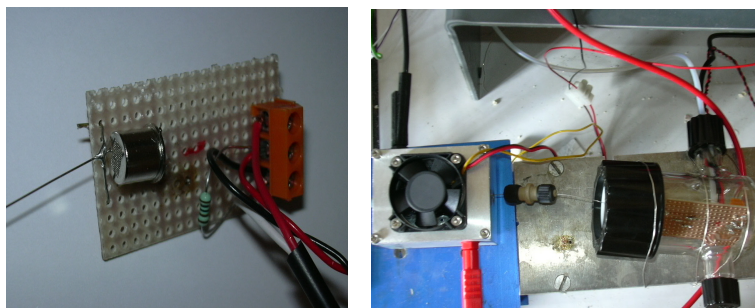


Figure IV- 41 : Photo d'un capteur relié au capillaire du microsystème (gauche) vue d'ensemble du dispositif de préconcentration avec boîtier et capteur à l'intérieur de la cellule d'isolation (droite).

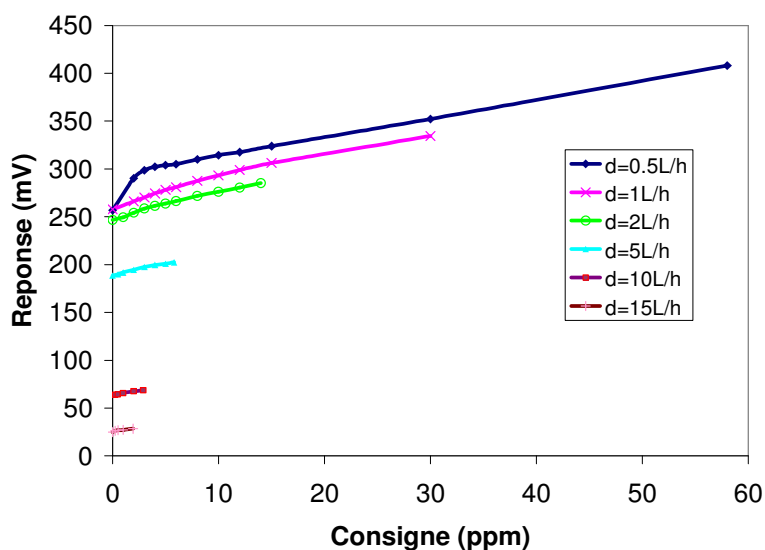


Figure IV- 42 : Réponse du capteur avec capillaire dans l'encapsulation pour différents débits.

. Il est alors possible de calibrer le capteur en débit, comme cela a été fait pour le PID. Mais le gaz injecté directement dans l'encapsulation du capteur diminue la température de celui-ci puisque son système de chauffage est alimenté par une tension fixe de 5 V. Cette diminution se traduira par une sensibilité différente qui est corrigable, mais aussi par des temps de réponse beaucoup plus longs ce qui n'est pas acceptable pour notre application.

Aussi, nous avons du mettre en place un système de régulation de la température du capteur basé un pont de Wheatstone. Ce système de régulation repose sur le fait que la résistance de chauffage du capteur dépend légèrement de la température. Il est composé de quatre résistances (R_1 , R_2 , R_3 , R_4) dont une résistance variable R_2 et celle du capteur R_1 qui dépend de sa température interne (Figure IV-43).

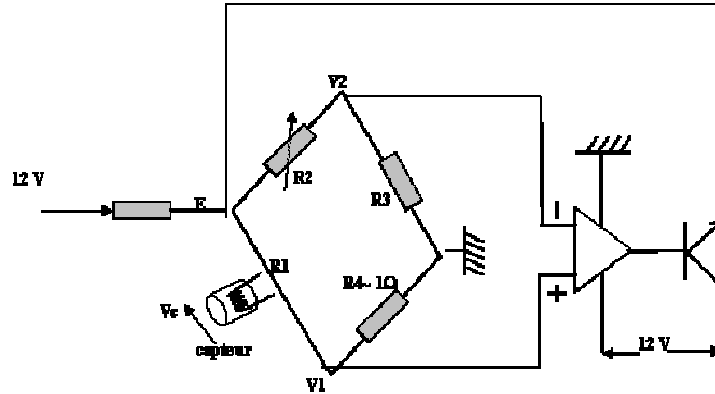


Figure IV- 43 : Diagramme schématique du système de régulation de la tension d'alimentation du capteur en fonction du débit.

La différence de tension $V_1 - V_2$ aux bornes de ces résistances est maintenue à zéro grâce à l'amplificateur opérationnel suivant la relation $R_1 R_2 = R_3 R_4$.

Le système est réglé, grâce à la résistance variable, afin que la tension de chauffage du capteur soit de 5 V, conformément aux spécifications, à débit nul.

De fait, ce système permet de corriger partiellement l'influence du débit sur la température du capteur comme nous le montre la figure IV-44 sur lequel on remarque une constance de la ligne de base du capteur quelque soit le débit contrairement à ce qui avait été observé précédemment (Figure IV-42).

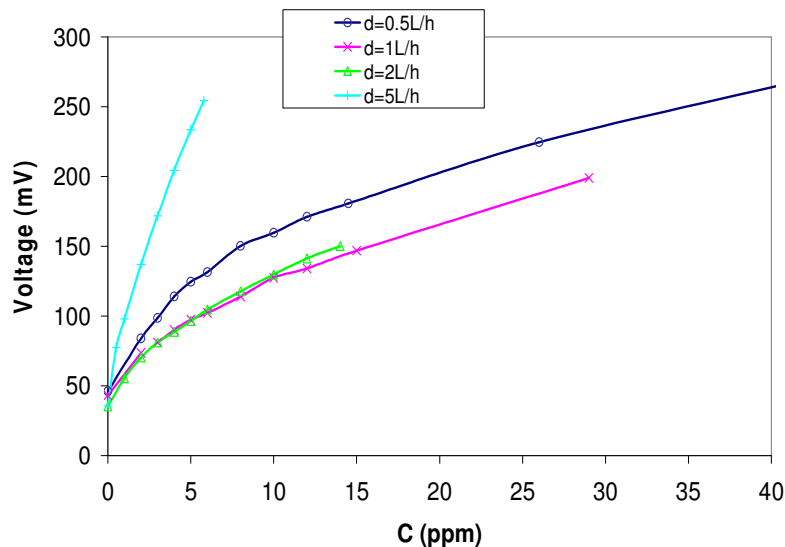


Figure IV- 44 : Courbe de la réponse du capteur avec système de régulation en fonction de la concentration pour différents débits de gaz.

V.4.4. Limite de détection

Pour les analyseurs dont l'objectif est de détecter de très faibles concentrations (explosifs, pollution) une spécification importante est la limite de détection. Cette grandeur est définie comme étant la plus petite concentration non nulle détectable avec une probabilité d'erreur inférieure à une certaine valeur, généralement prise égale à 5%. Ces erreurs comprennent aussi bien le risque de détecter une concentration non nulle alors qu'elle est en réalité nulle que le risque de ne pas détecter une concentration supérieure à la limite de détection. On montre que pour une probabilité d'erreur de 5% et une distribution d'erreur gaussienne, la limite de détection est égale à 3.3 fois l'écart-type de la mesure proche de zéro ^[11].

Par conséquent, après une détermination de l'écart-type de la mesure du PID proche de zéro (Figure IV-45), nous pouvons estimer que ce détecteur a une limite de détection de 13 ppb et par la même méthode, celle du capteur est évaluée à 11 ppb. Il est bien entendu que nous n'incluons pas, dans cet écart-type, les dérives, très importantes pour les capteurs à semi-conducteur, puisque un « blanc de référence » peut être fait juste avant la désorption.

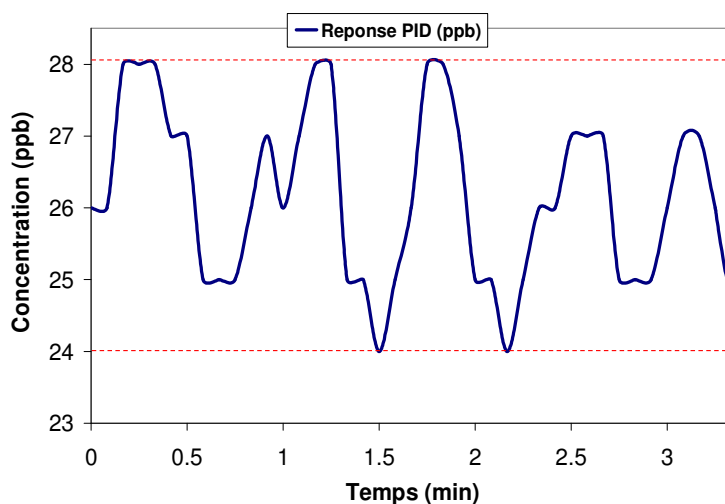


Figure IV- 45 : Courbe de la réponse du PID permettant d'évaluer l'écart-type de la mesure proche de zéro.

V.5. Programme de pilotage et d'acquisition du banc de test

Un programme de pilotage du banc de test a été développé sous LabView dans le but d'automatiser les cycles de préconcentration. Ce programme contient plusieurs sous-programmes (ou sous-VIs) indépendants les uns des autres pouvant gérer chacun une opération donnée. Il permet d'effectuer un ensemble de tâches intervenant lors des expérimentations à savoir (Figure IV-46) :

- le pilotage des débitmètres massiques ;

- la gestion de la boucle de régulation de température ;
- le contrôle du taux d'humidité ;
- l'acquisition du signal des détecteurs ;
- et enfin, l'acquisition des signaux de température, pression, et débit.

Ce programme permet en outre de programmer à l'avance des cycles de différents débits, concentrations et températures, le programme se déroulant ensuite de façon autonome pendant plusieurs dizaines d'heures.

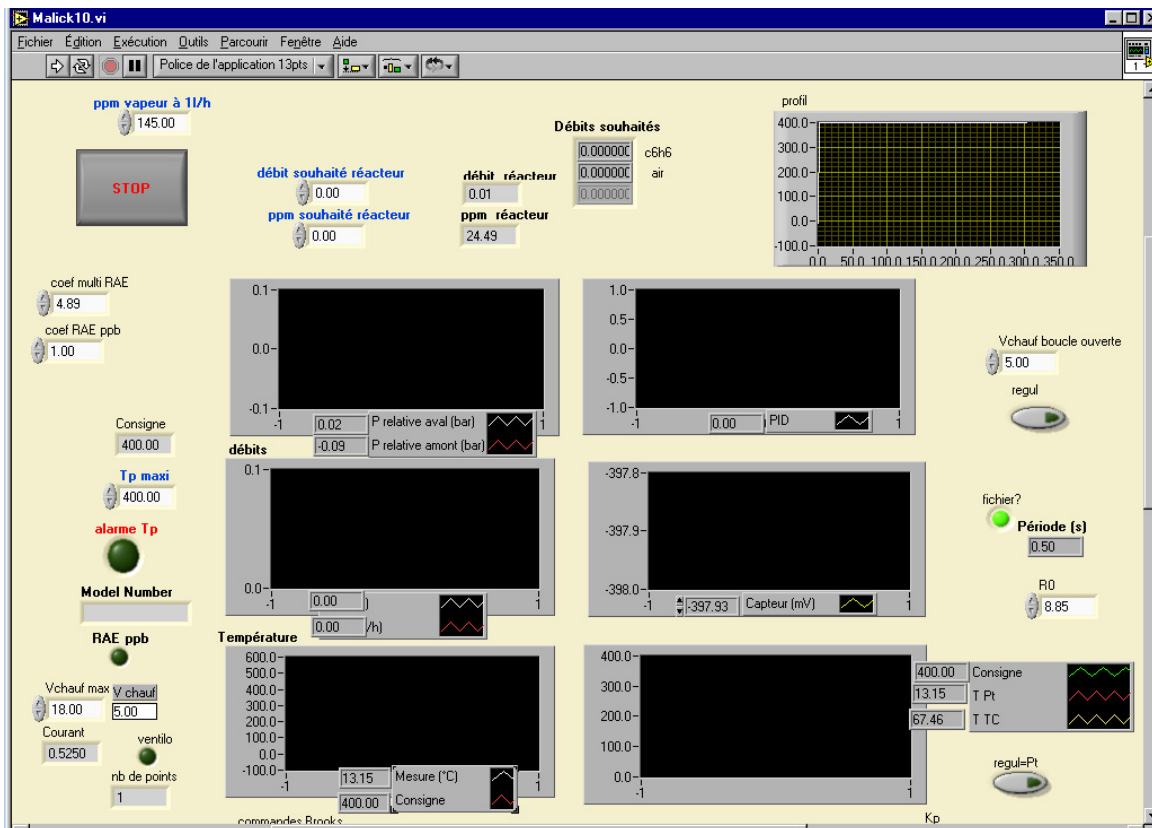


Figure IV- 46 : Interface du programme LabVIEW pilotant le banc de test micro-préconcentrateur.

Conclusion

Différents types de micro-préconcentrateurs ont été implémentés au cours de ce chapitre en intégrant dans un microcomposant, en silicium poreux et non poreux, un élément chauffant, un adsorbant et des capillaires métalliques. Trois différents adsorbants (carbone, nanotubes et polymère) ont été déposés suivant deux techniques (voie fluide et imprégnation sur microcomposant ouvert) choisies en fonction de leur taille de particules. Ces dépôts par voie fluide ont démontrés l'importance des structures (chicane ou parallèle) présentes dans chambre interne pour favoriser une meilleure distribution du fluide et une augmentation de la quantité d'adsorbant déposée. L'évaluation des pertes de charge générées par l'écoulement d'un gaz à travers nos dispositifs, a prouvé l'intérêt d'associer avec les microcomposants

creusés à 500 μm (entrée/sortie et chambre interne), des micro-capillaires de diamètre hydraulique 385 μm dans le but d'accumuler d'importantes quantités de molécules de gaz cible en peu de temps grâce à de forts débits ($> 40 \text{ L/h}$) lors de la phase d'adsorption sans pour autant générer des pertes de charge élevées.

Enfin, le banc de test développé dans ce chapitre nous permettra d'analyser et de quantifier les traces des gaz ciblés dans cette étude mais toutefois, le succès de ces tests n'est possible que dans des conditions expérimentales (distribution de flux, débits, rampe de chauffage spécifiques d'où la nécessité de faire appel, d'une part, à la modélisation du cycle de préconcentration et, d'autre part, à la simulation microfluidique de l'écoulement dans les microcanaux afin de trouver les conditions optimales d'utilisation de nos micro-préconcentrateurs.

Références

- [1] T. Vigneron, Éléments sensibles à résistance métallique et thermomètres étalons. Techniques de l'Ingénieur, R 2525, 1-15.
- [2] M. Roumanie, Thèse : Microréacteur pour catalyse hétérogène. Application : stockage d'hydrogène dans les hydrocarbures et filtre pour capteur à gaz. ENSM-Saint-Etienne (2005).
- [3] S. Colin, Microfluidique. Edition LAVOISIER (2004) ISBN 2-7462-0815-6.
- [4] P. Roussel, Thèse : Microcapteur de conductivité thermique sur caisson épais de silicium poreux pour la mesure de la microcirculation sanguine. INSA-Lyon (2000).
- [5] Angle de mouillage,
http://www.pct.espci.fr/~pierre/vulgarisation/15_mouillage/mouillage.html.
- [6] B. Alfeeli, M. Agah, Selective preconcentration by temperature manipulation of cascaded Micro preconcentrators. Transducers 2009 conference, Denver, CO, USA, June (2009) 1662-1665.
- [7] W.-C. Tian, H. K. L. Chan, C.-J. Lu, S. W. Pang and E. T. Zellers, Multiple-Stage Microfabricated Preconcentrator-Focuser for Micro Gas Chromatography System. Journal of Microelectronic system vol. 14, N^o.3, June 2005.
- [8] Théorème de Bernouilli, <http://www.mecaflux.com/Bernoulli.htm>
- [9] Calcul de pertes de charge : http://www.thermexcel.com/french/ressourc/pdc_line.htm
- [10] C. Herer, D. Gallori, Thermohydraulique des réacteurs à eau sous pression par. Techniques de l'ingénieur BN 3050, 1-28.
- [11] M. Neuilly, Limite de détection. Techniques de l'Ingénieur, P 262, 1-12.



Chapitre V

Optimisation de la préconcentration : modélisation et simulation microfluidique

Introduction

En raison de la liaison étroite entre les performances du micro-préconcentrateur et les paramètres expérimentaux tels que les débits d'adsorption et de désorption, la rampe de chauffage et le système de détection, une optimisation de ces de paramètres à partir d'un modèle semble nécessaire pour maximiser le facteur de préconcentration du dispositif. Ainsi, une modélisation complète du cycle de préconcentration englobant l'adsorption, la désorption ainsi que la détection sera développée dans ce chapitre. De même, une simulation microfluidique des différents types et designs de microcomposant sera effectuée pour optimiser la distribution du flux dans les microcanaux de façon à minimiser les pertes de charge et améliorer l'irrigation de la zone de préconcentration des microcomposants.

I. Modélisation du cycle de préconcentration

La particularité de ce modèle est qu'il regroupe toutes les équations qui régissent non seulement les phénomènes d'adsorption et de désorption mais aussi la détection. Deux approches basées sur les équations cinétiques ont été utilisées pour illustrer le comportement du micro préconcentrateur dans diverses conditions expérimentales. L'adsorption, la désorption ainsi que l'effet du volume de détection sur le signal ont été abordés dans cette partie.

Avant d'aborder la modélisation proprement dite, nous allons, dans un premier temps , évaluer les performances et le facteur de préconcentration de tels dispositifs et ensuite, dégager quelques généralités concernant les phénomènes d'adsorption-désorption et développer un modèle de calcul du temps de perçage.

I.1. Caractérisation des performances

La préconcentration est un moyen de pré-conditionnement d'un gaz basé sur le principe du « trap and purge » ; autrement dit sur une succession d'adsorption et de désorption entraînant

ainsi une amplification de la concentration du gaz vu par le détecteur. Cependant, son efficacité est étroitement liée à la nature du composé adsorbant et du support de préconcentration mais aussi et surtout des conditions expérimentales de débit, de pression, de température et de système de détection.

En effet, la quantité de gaz adsorbable dans le micro-préconcentrateur dépend des propriétés physico-chimiques de l'adsorbant telles que sa texture et son affinité avec le gaz cible tandis que la nature du support de fabrication du micro-préconcentrateur agit non seulement sur l'accrochage des particules adsorbants mais aussi sur la cinétique de désorption du gaz adsorbé. C'est pour cette raison qu'en plus des traitements de surface, des micro-préconcentrateurs en silicium poreux seront développés pour mieux cerner cette influence. Quant aux conditions d'expérimentation, leurs influences s'échelonnent sur l'ensemble du processus de préconditionnement du gaz allant de l'adsorption à la détection en passant par la phase de désorption. Parmi ces paramètres expérimentaux, il y a :

- les débits d'adsorption et de désorption qui fixent les vitesses de circulation du gaz lors de ces deux phases ;
- la pression partielle à l'intérieur du dispositif dont dépend l'isotherme d'adsorption du composé adsorbant ;
- la vitesse de montée en température fixant la vitesse de désorption du gaz ;
- et le volume du détecteur qui, par dilution, agit comme un filtre passe-bas lors de la phase de détection.

Ainsi, au cours de cette thèse, nous allons essayer de cerner l'évolution du facteur de préconcentration en fonction de chacun de ces éléments (adsorbant, support de préconcentration et conditions expérimentales) afin de trouver les conditions optimums d'utilisation de ce micro-dispositif et d'incrémenter un modèle numérique permettant de prédire le comportement de ce dernier sous de multiples conditions d'utilisation.

I.2. Facteur de préconcentration

Il est difficile de définir un indicateur de performance, comme par exemple un facteur de préconcentration puisque pour un préconcentrateur donné, l'amplification de la concentration est fortement liée aux conditions d'expérimentation.

Certaines équipes travaillant dans le domaine de la préconcentration dont celles de P. R. Lewis et al ^[1] et I. Gràcia et al ^[2] définissent ce facteur de préconcentration en terme de ratio entre l'aire des pics de réponse du détecteur avec et sans unité de préconcentration. Mais cette

définition nous paraît un peu ambiguë dans la mesure où elle n'exprime qu'une quantité de gaz adsorbée et non un facteur d'amplification.

Par ailleurs, nous pouvons définir un facteur de préconcentration "théorique" qui serait le rapport entre le volume total de gaz injecté lors de la phase d'adsorption et le volume utile du micro-préconcentrateur. Il s'agit là d'un maximum théorique qui peut être atteint avec un volume de détection tendant vers zéro, comme dans le cas des micro-chromatographes en phase gazeuse. Pour notre dispositif, avec les conditions de fonctionnement décrites dans cette thèse, ce facteur aurait une valeur de 18000. Cependant, nous avons choisi de définir un facteur de préconcentration "pratique" qui est le rapport entre le maximum en concentration du pic de désorption et la concentration du gaz injecté. Ce facteur sera largement inférieur au facteur de préconcentration "théorique" en raison de l'important volume d'échantillonnage de notre système de détection qui n'est pas très optimal.

La préconcentration sert à augmenter la concentration d'un gaz donné en l'adsorbant pendant un temps suffisamment long dit temps d'intégration et en le désorbant rapidement par chauffage. L'intérêt de la préconcentration est d'améliorer le rapport mesure sur erreur et donc la limite de détection d'un dispositif.

En effet, si on suppose C_1 , d_1 et t_1 , C_2 , d_2 et t_2 respectivement la concentration, le débit et la durée lors de la phase d'adsorption (1) et de désorption (2) (Figure V-1); alors la conservation de la matière, nous permet d'écrire : $C_1 \cdot t_1 \cdot d_1 = C_2 \cdot t_2 \cdot d_2$ (1).

Soit un facteur de préconcentration pratique $k = \frac{t_1 \cdot d_1}{t_2 \cdot d_2}$ (2).

Cette expression du facteur de préconcentration pratique prouve l'intérêt d'avoir entre autre :

- un débit d'adsorption élevé ;
- un débit de désorption faible ;
- un temps d'intégration le plus long possible ;
- et enfin une désorption le plus rapide possible.

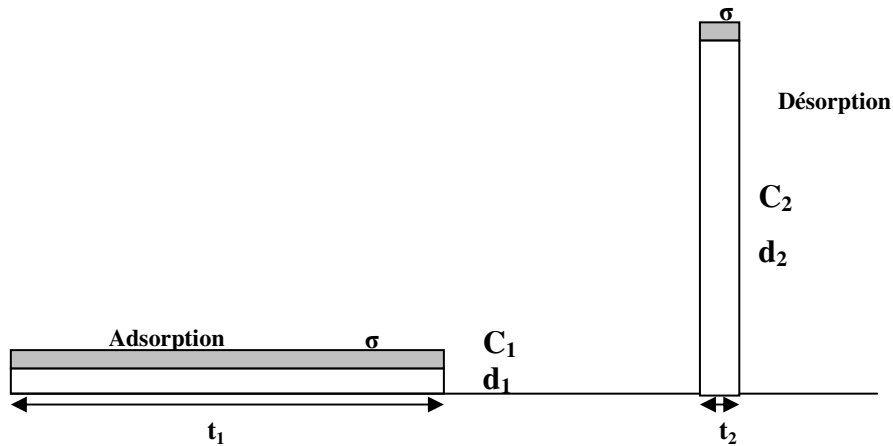


Figure V- 1 : Diagramme de schématique d'un cycle de préconcentration.

Mais par ailleurs, la mesure de concentration, objectif ultime de l'opération, sera d'autant meilleure que la durée de la mesure sera longue, on s'en rend aisément compte lorsqu'on effectue un moyennage :

Cas 1 : pour une seule mesure

Si l'on fait l'hypothèse simplificatrice que l'écart type σ de la mesure de concentration est constant alors l'écart type relatif de la mesure de concentration est donné par :

- sans préconcentration : $\varepsilon_1 = \frac{\sigma}{C_1}$ (3) ;
- avec préconcentration : $\varepsilon_2 = \frac{\sigma}{C_2} = \frac{\varepsilon_1}{k}$ (4).

Soit une réduction de l'incertitude relative de mesure (supposée proportionnelle à l'écart-type) d'un facteur k qui est ici le facteur de préconcentration défini plus haut.

Cas 2 : pour une moyenne de N mesures

Supposons maintenant que la mesure de concentration soit suffisamment rapide pour que nous puissions la moyenner (ou la filtrer) afin de réduire son écart-type, ce qui est très souvent le cas : Les lois de la statistique nous indiquent que l'écart type d'une moyenne de N mesures aléatoires et d'erreurs indépendantes est égal à l'écart type de la mesure individuelle divisée par \sqrt{N} .

Lorsque l'erreur aléatoire est importante, on a donc intérêt à moyenner N mesures ou, inversement, si le temps de mesure est très court (pic de désorption « fugitif »), la mesure de sa surface (ou à fortiori de son maximum) sera délicate. On peut alors écrire que l'écart type de l'erreur aléatoire est divisé par \sqrt{N} , mais la mesure dure N fois plus longtemps (N proportionnel à la durée de la mesure).

Donc, l'écart type de la mesure pendant l'adsorption s'écrit : $\bar{C}_1 = \frac{\sigma}{\sqrt{t_1}} = \sigma_0$ (5).

L'écart type de la mesure pendant la désorption : $\bar{C}_2 = \frac{\sigma}{\sqrt{t_2}}$ or $\bar{C}_2 = k \cdot \bar{C}_1$ (6).

Alors l'écart type sur cette mesure de C1 s'écrit : $\frac{\sigma \cdot t_2}{\sqrt{t_2 \cdot t_1}} = \frac{1}{\sqrt{k}} \sigma_0$ (7).

Donc, on ne gagne plus qu'un facteur \sqrt{k} sur l'écart type relatif. Ce deuxième cas, plus réaliste que le premier, montre l'importance de la durée de la désorption. En fait, pendant la désorption, on ne mesure pas un signal constant pendant t_1 , mais on intègre un signal en forme de pic, mais, la statistique reste alors proche du cas simplifié précédent. On suppose toutefois ici que le détecteur ne répond qu'au gaz adsorbé et désorbé.

En présence d'autres gaz influents et sans préconcentrateur, il serait impossible de distinguer la réponse du capteur au gaz cible par rapport au reste des gaz injectés d'où l'intérêt d'avoir une unité de préconcentration en amont du détecteur qui permet d'associer en même la sensibilité du détecteur à la sélectivité de l'adsorbant.

I.3. Généralité sur l'adsorption et la désorption

L'adsorption désigne la phase au cours de laquelle les molécules polluantes s'adsorbent à la surface et à l'intérieur des pores de l'adsorbant alors que la désorption symbolise la phase durant laquelle les molécules du gaz cible se désorbent de la surface de l'adsorbant. Elles dépendent de plusieurs paramètres tels que :

- la nature de l'adsorbant : sa surface spécifique, son affinité par rapport aux composés à détecter, c'est-à-dire les constantes cinétiques d'adsorption et de désorption ;
- les conditions locales de pression partielle et de température.

L'adsorbant choisi pour ce type d'application doit avoir une grande surface spécifique, une bonne sélectivité, c'est à dire une bonne affinité aux composés à détecter et une faible à tous les autres composés. Etant donné que le dispositif est prédestiné aux mesures sur site où l'on note de fortes concentrations en vapeur d'eau, l'adsorbant doit aussi présenter une faible affinité avec la vapeur d'eau.

En plus des spécificités de l'adsorbant, la pression et la température jouent un rôle important durant la phase d'adsorption. En effet, la capacité d'adsorption d'un composé adsorbant augmente avec la pression partielle du gaz adsorbé et décroît avec la température. Mais

cependant, de très basses températures couplées avec de fortes pressions donnent lieu, souvent, à des condensations capillaires néfastes pour la préconcentration et donc à éviter. Ainsi, la modélisation de l'adsorption-désorption s'apparente comme une condition essentielle pour l'optimisation des différents paramètres intervenant lors de la préconcentration. Mais une telle modélisation ne saurait se faire sans une étude préalable des différents modèles et isothermes d'adsorption existants.

I.3.1. Modèles physico-chimiques d'adsorption-désorption

Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été proposés et ils sont généralement basés sur deux approches distinctes :

- une approche de surface estimant l'adsorption en termes d'occupation de sites ;
- et une approche de volume considérant l'adsorption comme un phénomène de remplissage de volume.

Parmi ces modèles, ceux de Langmuir, BET et Dubinin restent les plus utilisés pour la modélisation de l'adsorption-désorption solide-gaz. Ces modèles font tous l'hypothèse de l'état stationnaire et permettent alors de connaître la quantité surfacique de gaz adsorbé en fonction de la pression partielle et de la température (« isothermes »).

I.3.1.1. Théorie de Langmuir

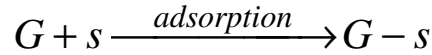
La théorie fondamentale de l'adsorption des gaz sur des solides est le premier modèle d'adsorption implémenté ; elle fut proposée par Langmuir ^[3, 4, 5] en 1918 et repose sur trois hypothèses principales (Figure V-2) :

- une adsorption en monocouche localisée sur des sites bien définis et équivalents ;
- une uniformité de la surface d'adsorption ;
- et enfin, une interaction nulle entre molécules adsorbées.



Figure V- 2 : Modèle d'adsorption en monocouche représentant les sites d'adsorption et la disposition des molécules de l'adsorbé.

En effet, si s désigne les sites d'adsorption, G les molécules de gaz adsorbées, pour un taux de recouvrement θ des sites d'adsorption et un nombre N_θ de sites d'adsorption disponibles, l'équation de l'adsorption est représentée par :



	Sites libres	Sites occupés
t=0	N_0	0
t	$N_0(1-\theta)$	$N_0\theta$

Lors de la réaction d'adsorption entre G et s, les molécules de gaz G passent par un état excité appelé « complexe activé » correspondant au sommet de la barrière d'énergie séparant les réactifs des produits de la réaction. La hauteur de cette barrière d'énergie est appelée énergie d'activation d'adsorption E_a . De même que pour la réaction d'adsorption, la désorption est définie par une énergie d'activation de la désorption E_d correspondant à la barrière d'énergie séparant les produits des réactifs. On considère souvent que l'adsorption n'est pas « activée », c'est à dire qu'elle a lieu spontanément et instantanément même à température ambiante ($E_a \ll RT$).

Etant donné que, d'une part, la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration C et au nombre de sites vacants $N_0(1-\theta)$ et d'autre part, la vitesse de désorption est proportionnelle au nombre de molécules adsorbées, les vitesses d'adsorption et de désorption s'expriment alors par :

$$\begin{cases} V_a = \frac{d\theta}{dt} = k_a \cdot C N_0(1-\theta) \\ V_d = \frac{d\theta}{dt} = k_d \cdot N_0\theta \end{cases} \quad \text{or} \quad \begin{cases} k_a = k_a^0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \\ k_d = k_d^0 \cdot \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \end{cases}$$

$$V_a = k_a^0 \cdot C N_0(1-\theta) \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (7)$$

$$V_d = k_d^0 \cdot N_0\theta \cdot \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \quad (8)$$

Avec k_a et k_d constantes cinétiques d'adsorption et de désorption.

A l'équilibre thermodynamique, la vitesse d'adsorption est égale à la vitesse de désorption ; ce qui se traduit par :

$$V_a = V_d$$

$$\text{Or } V_a = k_a \cdot C N_0(1-\theta) \text{ et } V_d = k_d \cdot N_0\theta, \text{ alors : } \theta = \frac{\alpha C}{1 + \alpha C} \quad (9) \quad \text{Avec } \alpha = \frac{k_a}{k_d}$$

Comme θ désigne le taux de recouvrement de l'adsorbant c'est-à-dire $\frac{n}{N_0}$, alors on peut écrire

que : $n = \frac{N_0 \cdot \alpha C}{1 + \alpha C}$ (10) avec n le nombre de sites occupés par les molécules de l'adsorbant.

Les expérimentations de préconcentration sur site impliquent généralement un mélange à plusieurs adsorbats ayant des interactions entre eux. Donc, il est important de connaître non seulement les isothermes d'adsorption des corps purs, mais aussi celles de co-adsorption du mélange pour avoir une description beaucoup plus complète des qualités de l'adsorbant.

Le modèle de Langmuir décrit les isothermes d'adsorption de type I avec une saturation vers une pression infinie (Figure V-3).

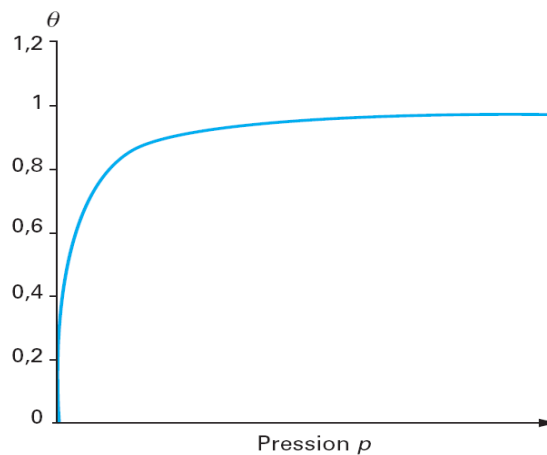


Figure V- 3 : Isotherme d'adsorption de Langmuir.

1.3.1.2. Théorie de BET

Ce modèle proposé par Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T) s'appuie sur la théorie de Langmuir pour décrire les isothermes d'adsorption de type II et III caractéristiques de l'adsorption en multicouche. Il considère la surface S de l'adsorbant comme un ensemble de surfaces S_0, S_1, S_2, S_3 , etc., sur lesquelles s'adsorbent les molécules de l'adsorbant en formant respectivement les couches de molécules 0, 1, 2, 3, etc. ^[5,6] (Figure V-4).

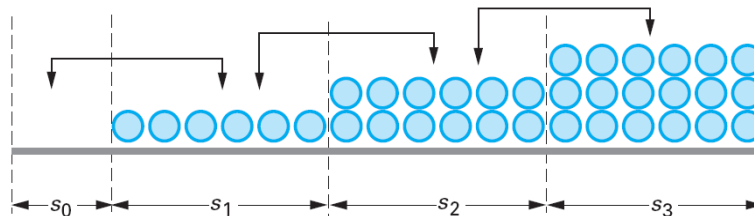


Figure V- 4 : Diagramme schématisé de l'adsorption des molécules de gaz à la surface d'un solide selon le modèle BET.

Tout en admettant les hypothèses de base de Langmuir (un seul type de site d'adsorption indépendant, absence d'interactions entre les molécules adsorbées), Brunauer, Emmett et Teller considèrent que, pour chaque pression d'équilibre p , la théorie de Langmuir s'applique entre la fraction de surface non recouverte S_0/S et la fraction de surface recouverte S_1/S , entre la fraction S_1/S et la fraction S_2/S , etc. Ils établissent ainsi une équation liant le nombre de sites occupés n à la pression relative d'équilibre P/P_0 pour un nombre de couches infini :

$$n = \frac{N_0 \cdot KP}{(1 - P/P_0)[1 - (P/P_0) + KP]} \quad (11) \quad \text{avec } K = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right).$$

P_0 , N_0 , E_1 et E_L désignent respectivement la pression de vapeur saturante, le nombre de sites disponibles, la chaleur d'adsorption et la chaleur de liquéfaction.

Mais cet argument de nombre de couches infini semble irréaliste puisque la quantité adsorbée n'est jamais infinie, notamment dans des pores. Brunauer, Emmett et Teller proposent alors un nombre fini de couches m :

$$n = \frac{N_0 \cdot KP}{1 - P/P_0} \cdot \frac{1 - (m+1)(P/P_0)^m + m(P/P_0)^{m+1}}{(1 - P/P_0) + KP[1 - (P/P_0)^m]} \quad (12)$$

1.3.1.3. Théorie de Dubinin

Contrairement aux deux précédents modèles, le modèle de Dubinin est basé sur l'approche du remplissage de volume avec l'application de la théorie du potentiel de Polanyi^[3, 7].

Ce modèle considère que les interactions entre les molécules de l'adsorbat et la surface de l'adsorbant sont déterminées par un champ de potentiel et que le volume d'adsorbat N_a est uniquement fonction du potentiel de Polanyi A selon l'équation de Dubinin-Astakhov :

$$N_a = N_{ao} \cdot \exp\left[-\left(\frac{A}{\beta E_0}\right)^n\right] \quad (13)$$

Avec N_{ao} quantité limite adsorbable, n coefficient d'hétérogénéité du solide, β coefficient d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant et E_0 énergie caractéristique du solide.

Le potentiel de Polanyi A est déterminé à partir de la différence d'énergie libre de Gibbs ΔG fonction de la pression de vapeur saturante P_0 et de la pression partielle P de la phase:

$$A = RT \cdot \ln\left(\frac{P_0}{P}\right) = -\Delta G \quad (14)$$

Quant à l'énergie caractéristique du solide E_0 , il symbolise l'influence de la nature adsorbant sur le phénomène d'adsorption et est fonction inverse de la largeur L des pores^[8] :

$$L = \frac{10.8}{E_0 - 11.4} \quad (15)$$

Enfin, le coefficient d'affinité β est égal 1 pour le couple benzène-charbon actif pris en tant que adsorbat-adsorbant de référence.

Dans le cas spécifique des charbons actifs, le coefficient d'hétérogénéité n est compris entre 1.5 et 3 ; c'est pour cette raison que dans certaines équations telles que celle de Dunibin-Radushkevich, il est fixé à 2.

I.4. Temps de perçage

I.4.1. Equation générale

Le temps de perçage désigne la durée au bout de laquelle un gaz polluant « commence » à être détecté à la sortie du préconcentrateur. Il peut être évalué à partir de multiples modèles, parmi lesquels, celui de Wheeler-Jonas^[9, 10, 11] reste le plus couramment utilisé. Il est fonction de la masse M (g) et de la capacité d'adsorption W_e (g/g_{carbone}) du lit d'adsorbant à l'équilibre, du débit volumique Q (cm³/min) ; de la concentration du polluant C_{in} (g/cm³) injectée dans le lit, de la concentration C_{out} (g/cm³) choisi au perçage, de la densité ρ_b (g /cm³) de l'adsorbant et enfin du coefficient k_v (min⁻¹) de la vitesse d'adsorption :

$$t_b = \frac{M \cdot W_e}{Q \cdot C_{in}} - \frac{W_e \cdot \rho_b}{k_v \cdot C_{in}} \ln\left(\frac{C_{in} - C_{out}}{C_{out}}\right) \quad (16)$$

Dans cette expression du temps de perçage t_b , la capacité d'adsorption W_e est donnée par la relation :

$$W_e = W_0 \cdot d_L \cdot \exp\left(-\frac{BT^2}{\beta^2} \left(\frac{C_s}{C_{in}}\right)\right) \quad (17)$$

avec W_0 (cm³/g) le volume microporeux de l'adsorbant, d_L (g/cm³) la densité liquide du COV, B (K⁻²) constante structurale de l'adsorbant, T (K) température expérimentale, β (-) le coefficient d'affinité de l'adsorbant avec COV, C_s (g/cm³) et C_{in} (g/cm³) les concentrations du COV respectivement à la pression de vapeur saturante et dans l'air.

Quant au coefficient k_v (min⁻¹) de la vitesse d'adsorption, il s'exprime à partir de M_w (g/mol) masse molaire du COV, du diamètre moyen d_p (cm) des particules d'adsorbant, du coefficient d'affinité β (-) du COV et de la vitesse V_L à travers le lit d'adsorbant :

$$k_v = 800 \cdot \beta^{0.33} \cdot v_L^{0.75} \cdot d_p^{-1.5} \cdot \sqrt{\left(\frac{W_e}{M_w}\right)} \quad (18)$$

En plus, ce modèle de perçage n'est applicable que pour des rapports de concentrations $\frac{C_{out}}{C_{in}} < 4\%$ (19) et semble plus appropriée aux dispositifs de faible longueur et de grande section de charge comme les masques à gaz. Ainsi, l'idée dans ce paragraphe est d'implémenter un modèle plus simple et plus approprié au cas des micro-préconcentrateurs avec de faible épaisseur d'adsorbant, mais un temps de séjour suffisamment long.

Comme indiqué précédemment, le temps de perçage dépend de la capacité d'adsorption de l'adsorbant, de la concentration et du débit d'injection du gaz polluant. En toute rigueur, il dépend aussi de la limite de détection du système de détection placé en aval ainsi que de la géométrie du dispositif. Dans la mesure où nous avons toujours observé un perçage relativement brutal, on peut, en première approximation, considérer que le temps de perçage correspond au temps nécessaire au gaz polluant pour occuper tous les sites d'adsorption disponibles de l'adsorbant.

En effet, si $N(t)$ désigne le nombre de molécules injectées dans le lit d'adsorbant pendant un temps t et que l'ensemble de molécules de gaz injectées sont adsorbés par l'adsorbant, alors on peut écrire :

$$N(t) = d \cdot C_{in} \cdot t \quad (20)$$

On suppose que N_0 est le nombre maximal de molécules de gaz polluant adsorbables par le lit pour une température donnée, soit $\theta = 1$.

A l'instant t égal au temps de perçage t_p , on observe une égalité entre la quantité injectée et la capacité d'adsorption de l'adsorbant traduite par l'expression :

$$N_0 \cdot \theta = d \cdot C_{in} \cdot t_p \quad \Rightarrow \quad t_p = \frac{N_0 \cdot \theta}{d \cdot C_{in}} \quad (21)$$

Dans le cas d'un perçage parfait c'est-à-dire que tous les sites d'adsorption sont occupés avant

le perçage, on a $\theta = 1$ impliquant ainsi : $t_p = \frac{N_0}{d \cdot C_{in}}$ (22).

Par ailleurs, il faut noter que le temps de perçage est souvent indiqué avec une concentration de sortie C_{out} qui désigne le seuil en concentration à partir duquel le perçage est considéré effectif. Cette concentration C_{out} liée à la limite de détection du détecteur utilisé, démontre que l'hypothèse d'une adsorption complète de toutes les molécules de gaz injectées est approximative ; il en va de même pour le perçage parfait.

I.4.2. Hypothèse de l'équilibre thermodynamique

En supposant que notre système est à l'équilibre thermodynamique, nous pouvons utiliser une des isothermes $\theta = f(C)$ soit, si on choisi l'hypothèse « Langmuir » $\theta = \frac{\alpha C}{1 + \alpha C}$ (9) avec $\alpha = \frac{k_a}{k_d}$.

Le temps de perçage s'exprime alors par : $t_p = \frac{\alpha N_0}{d \cdot (1 + \alpha C)}$ (23).

On peut déduire de cette expression deux cas limites :

$$\text{Cas 1 : } \alpha C \gg 1 \Rightarrow \theta \cong 1 \Rightarrow t_p = \frac{N_0}{d \cdot C} \approx \frac{1}{C} \quad (24)$$

Ce cas concerne les concentrations relativement fortes ou les adsorbants à grande capacité tels que les charbons actifs ou les nanotubes et on observe alors des temps de perçage fonctions inverses de la concentration.

$$\text{Cas 2 : } \alpha C \ll 1 \Rightarrow \theta \cong 0 \quad t_p = \frac{\alpha N_0}{d} = Cte \quad (25)$$

Ce cas concerne les faibles concentrations ou les adsorbants à faible capacité d'adsorption avec lesquels le temps de perçage est constant et ne dépend que du débit et de la longueur du lit d'adsorbant.

La poudre de carbone utilisée dans ces travaux est très proche du cas 1 concernant les composés fortement adsorbants puisque sa courbe expérimentale du temps de perçage en fonction de la concentration a une allure identique que celle de la fonction $t_p = \frac{1}{C}$ (Figure V-5).

En comparant le modèle « Langmuir » (23) et le cas limite 1 avec des résultats de perçage expérimentaux (figure V-5), nous notons que ce dernier cas ne peut expliquer les valeurs expérimentales. L'équation 23 est nécessaire pour les expliquer, ce qui laisse supposer que pour des concentrations largement plus faibles (quelques dizaines de ppb), le temps de perçage doit tendre vers une constante (ici, 250 à 300 s).

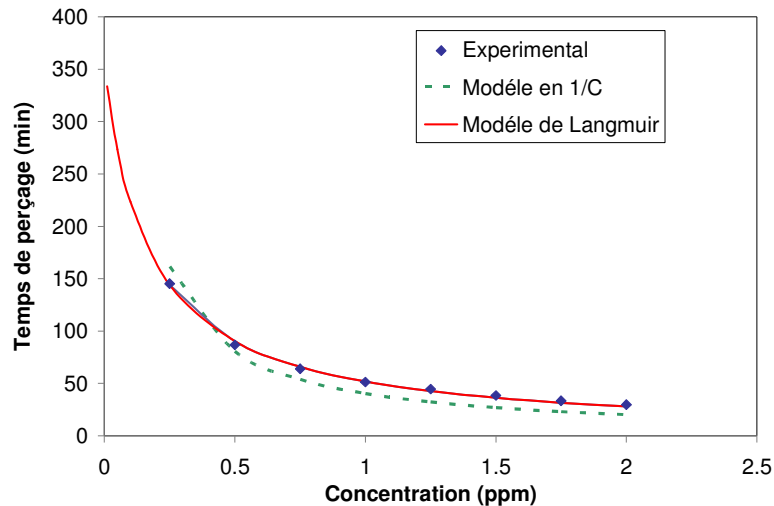


Figure V- 5 : Courbes du temps de perçage en fonction de la concentration de gaz polluant obtenues avec 10 mg de carbone.

Le modèle de détermination du temps de perçage ainsi implémenté est beaucoup plus simple d'utilisation que celui de Wheeler-Jonas qui en plus des spécificités de l'adsorbant et de l'adsorbé, nécessite de plus amples informations tels la capacité d'adsorption à l'équilibre W_e (g/g_{carbone}) et le coefficient de la vitesse d'adsorption k_v (min^{-1}).

I.5. Modélisation numérique de l'adsorption-désorption

I.5.1. Problématique

La modélisation numérique de l'adsorption dans un préconcentrateur peut être implémentée suivant deux approches principales :

- une approche simplifiée en zéro dimension qui, ne tenant pas compte de la géométrie du micro-préconcentrateur, l'assimile à une « boîte ponctuelle » avec une capacité d'adsorption limitée (dépendant de la température). Cette version du modèle d'adsorption est simple et peut être implémenté sur Microsoft Excel. Elle ne permet pas cependant de modéliser la courbe de perçage puisque avec ce modèle le perçage est brutal (échelon) dès que la boîte atteint sa capacité maximale ;
- une approche plus complexe en une dimension qui en plus de la dimension temps, prend en considération la géométrie unidimensionnelle du préconcentrateur. Elle permet de modéliser le perçage soit par différences finies même pour un système hors équilibre ou soit par éléments finis mais seulement pour un système en équilibre thermodynamique (Tableau V-1).

Le choix de l'état d'équilibre thermodynamique par l'utilisation des équations des isothermes d'adsorption (Langmuir, BET, Dubinin...) simplifie la modélisation du système mais suppose

que le système est sans effet mémoire. Ce qui veut dire que la désorption se fait à l'ambiante dès que l'injection de l'adsorbat est stoppée étant donné qu'à l'équilibre thermodynamique, le taux de recouvrement est toujours nul pour une pression partielle nulle. Il n'y a alors pas de possibilité de modéliser la phase de désorption.

Le choix de l'état hors équilibre suppose l'implémentation du modèle à partir des équations cinétiques d'adsorption et de désorption. Il permet de modéliser aussi bien l'adsorption que la désorption au moyen de calculs itératifs. Toutefois, dans ce cas, nous n'avons pu développer qu'un modèle « monocouche » de type Langmuir.

Tableau V- 1 : Tableau récapitulatif des paramètres d'implémentation des modèles 0D et 1D.

	Zéro Dimension	Une Dimension
Equations des Isothermes d'adsorption Equilibre Thermodynamique	Par Théories de Langmuir, BET ou Dubinin	Par Eléments finis Implémentation sous COMSOL ^[17] Langmuir, BET ou Dubinin ...
Equations cinétiques de l'adsorption – désorption Hors équilibre	Par différences finies Seul variable t. Implémentation sous Excel Langmuir seulement	Par différences finies, Deux variables t, x. Implémentation sous Labview Langmuir seulement

1.5.2. Modélisation numérique en zéro dimension (0D)

Les modèles zéro dimension proposés dans la littérature sont généralement basés sur des systèmes en équilibre thermodynamique selon les isothermes d'adsorption de Langmuir, BET ou encore Dubinin ^[12, 13, 14]. La plupart de ces modèles 0D ont été développés pour la prédiction de la saturation des masques à gaz ou des purificateurs.

Le modèle zéro dimension « hors équilibre thermodynamique » développé dans ce paragraphe est basé sur la méthode des différences finies ^[15] à une seule variable à savoir le temps.

Dans ce modèle, nous supposons que l'adsorption des molécules de gaz est de type monocouche c'est à dire que les sites d'adsorption du solide, énergiquement équivalents, ne peuvent contenir qu'une seule molécule par site et il n'y a pas d'interaction entre les différentes molécules adsorbées. (Théorie de Langmuir).

Si n désigne le nombre de molécules adsorbées à l'instant t , alors, à l'instant $t+dt$, on a :

$$\begin{aligned}
 t &\longrightarrow t + dt \\
 n_{i-1} &\longrightarrow n_{i-1} + dn \\
 n_i &= n_{i-1} + dn \quad (26)
 \end{aligned}$$

Or dn est lié aux vitesses d'adsorption et de désorption par la relation : $dn = (V_a + V_d) \cdot dt$

$$dn = \left[k_a \cdot P \cdot N_0(1 - \theta_i) \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) - k_d \cdot N_0\theta_i \cdot \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \right] dt \quad (27)$$

Comme on est dans le cas d'un modèle d'adsorption-désorption en monocouches, on peut aussi dire que le taux de recouvrement θ_i est le rapport du nombre de particules dans l'élément i sur le nombre total de site disponible dans ce même élément :

$$\theta_i = \frac{n_i}{N_0} \text{ Avec } N_0 \text{ le nombre total de site d'adsorption.}$$

On peut par ailleurs supposer, pour les cas qui nous intéressent, que l'adsorption n'est pas activée et ne dépend donc pas de la température, soit : $\exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \approx 1$

$$\theta_i = \theta_{i-1} + \left(k_{a0} \cdot P(1 - \theta_{i-1}) - \theta_{i-1}k_{d0} \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \right) \cdot dt \in [0,1] \quad (28)$$

Le perçage est observé dès que θ devient supérieur à 1, donc en fait, l'intérêt d'un tel modèle est très limité pour la phase d'adsorption.

I.5.3. Modélisation numérique en une dimension (1D)

Plusieurs modèles d'adsorption-désorption en une dimension ont été développés au cours de ces dernières années. Ils sont en majorité basés sur une discrétisation du système soit par élément finis ou soit par différences finis ^[16, 17]. Parmi ces modèles en une dimension basés sur les éléments finis, nous pouvons citer celui implémenté par A. Joly et L. Perrard ^[17] qui supposèrent un système en équilibre thermodynamique. Ce modèle est régi par un système d'équation du type :

$$\begin{cases} -F \frac{\partial C}{\partial x} = \rho_b \cdot S \frac{\partial W}{\partial t} & (29) \\ \frac{\partial W}{\partial t} = k_T(C - C_s) & (30) \end{cases}$$

Avec F le débit de gaz polluant, C la concentration de polluant à l'intérieur de l'adsorbant, C_s la concentration de l'adsorbat à la surface du lit, W la quantité d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant, ρ_b la densité du lit d'adsorbant, S la surface de la section du lit d'adsorbant et k_T une constante liée à la température du lit.

Mais cependant, ce modèle n'est applicable que pour des systèmes en équilibre thermodynamique puisque la concentration C_s n'est accessible qu'à partir des isothermes

d'adsorption grâce à la relation $W = f(C_s)$. Ils ne sont en mesure de modéliser que la phase d'adsorption à concentration constante.

Ainsi, en s'appuyant sur ces précédents modèles, nous avons implémenté un modèle en une dimension qui traite l'adsorption dans un cadre plus général en tenant compte du cas hors équilibre. En plus de la cinétique d'adsorption-désorption, ce modèle inclut les équations de transport et permet de modéliser aussi bien les courbes de perçage et d'adsorption que le pic de désorption. Nous avons aussi établi les équations de la diffusion en phase gazeuse, mais l'influence de cet effet est toujours restée négligeable. Ce modèle repose sur la discrétisation du système par différences finies et a été développé sous LabVIEW.

La modélisation par différences finies est une méthode simple à mettre en œuvre reposant sur la discrétisation des équations différentielles du problème.

Afin de développer un modèle mathématique simple de l'adsorption d'un gaz à l'intérieur du micro-préconcentrateur, on suppose que la zone de préconcentration du micro-système est de forme parallélépipédique de volume V . Les particules adsorbantes se déposent uniformément dans ce volume balayé par un débit d constant de gaz polluant. Ce gaz polluant a une concentration C variant au fur et à mesure qu'il progresse dans le lit d'adsorbant en raison des phénomènes d'adsorption qui ont lieu à l'interface gaz-solide (Figure V-6).

Ce parallélépipède est divisé en un ensemble d'éléments identiques de volume dV petit par rapport au volume V du micro-système. Cet élément de volume dV est caractérisé par la relation : $dV = S \cdot dx$ où S désigne la section du micro-préconcentrateur et dx la longueur du volume dV .

Si le micro-dispositif a une longueur totale L , alors $L = n \cdot dx$ avec n le nombre d'éléments.

Chaque élément i de volume dV_i est défini par une concentration de polluant C_i , un taux de recouvrement des sites d'adsorption θ_i et un nombre de molécules polluantes adsorbées dn_i .

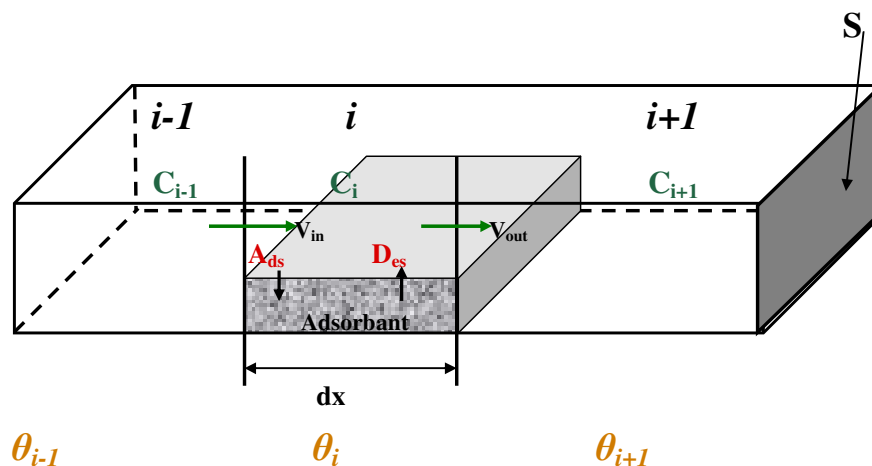


Figure V- 6 : Diagramme schématisé de la chambre de réaction du micro-préconcentrateur

1.5.3.1. Modèle de transport

Le débit d imposé à travers le micro-préconcentrateur entraîne un mouvement des molécules du polluant vers la chambre de réaction. Ce mécanisme de transfert de polluant s'opérant entre les différents éléments du micro-préconcentrateur est appelé phénomène de transport (Figure V-7). Il est proportionnel au débit total et la concentration du polluant.

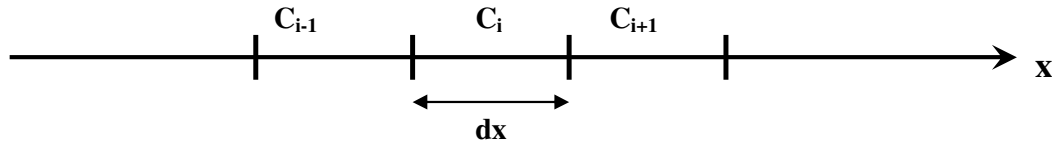


Figure V- 7 : Diagramme schématisé de l'évolution de la concentration dans le micro-préconcentrateur.

Le nombre de molécules entrant dans l'élément de volume dV_i est égal $C_{i-1} \cdot d \cdot dt$ et celui des molécules sortantes en dV_i s'exprime $C_i \cdot d \cdot dt$.

Dans ce cas précis, on suppose qu'on est à des conditions de température et de débit constantes sur l'ensemble du micro-système. Le nombre de particules dn_v , transportés par unité de volume pendant un temps dt s'exprime par la relation :

$$dn_v = d \cdot (C_{i-1} - C_i) dt \quad (31)$$

Nous avons, par ailleurs, pu vérifier que le phénomène de diffusion restait négligeable pour des débits raisonnables.

1.5.3.2. Condition de stabilité : Choix de dt et dx

L'applicabilité cette modélisation par différences finies résulte à la fois de la longueur dx de l'élément i pris comme unité et du pas de temps dt . Ces deux grandeurs doivent respecter la condition de stabilité de COURANT-FRIEDRICH-LAX à savoir:

$$d \cdot dt \leq S \cdot dx \quad (32)$$

Une convergence correcte du modèle impose donc une valeur de dt suffisamment faible. Mais une valeur trop faible de dt a des inconvénients :

- d'une part une augmentation du temps de calcul ;
- et d'autre part, l'apparition du phénomène de diffusion numérique (par analogie avec la diffusion physique qui a le même effet) qui rend erronés les résultats de la modélisation (Figure V-8).

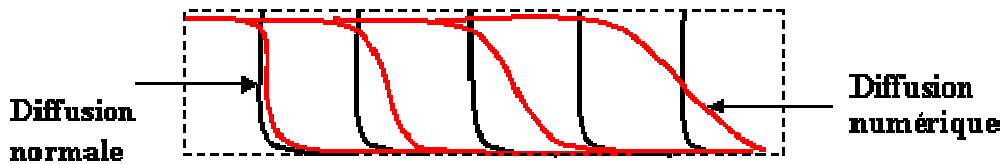


Figure V- 8 : Illustration d'une diffusion numérique (rouge) par rapport à un mode de transport pur (noir).

Tandis que Δx , et donc n , doit être choisi de façon à obtenir un nombre d'élément n suffisamment grand pour que l'on ait une « résolution » suffisante. Dans la plupart des cas, n sera pris compris entre 50 et 100.

On utilise, pour le calcul de la variation de quantité de molécules due à la désorption-adsorption dans chaque cellule élémentaire, les mêmes équations que dans le cas 0D (28).

I.5.3.3. Calcul du nouveau taux de recouvrement

Etant donné que le taux de recouvrement désigne le nombre de sites occupés, alors on peut

écrire : $\theta_i(t + dt) = \theta_i(t) + \frac{dn}{N_0}$ (33), où $\theta_i(t)$ est le taux de recouvrement de la i ème

cellule à l'instant t , et dn la variation totale (transport + adsorption-désorption) de quantité de molécules entre t et $t+dt$.

Durant tous ces calculs, il peut être nécessaire de borner certaines grandeurs : ainsi il est prudent de borner inférieurement les concentrations à 0, ainsi que les taux de recouvrement entre 0 et 1.

Ce modèle d'adsorption-désorption en 1D a été mis en œuvre dans un programme LabVIEW dont la figure V-9 montre la face avant avec trois différents graphes décrivant l'évolution respective de la concentration du gaz cible à l'entrée et à la sortie du micro-préconcentrateur et du taux de recouvrement. Sur ce modèle LabVIEW, il est possible de faire varier la quantité d'adsorbant (fonction du nombre de sites disponibles), la concentration du gaz cible injectée, les débits d'adsorption et de désorption, les températures initiale et finale du micro-préconcentrateur ainsi la vitesse de montée en température.

Il faut noter aussi que les caractéristiques de l'adsorbant et de l'adsorbé sont définies sur ce modèle à partir de l'énergie d'activation de la désorption E_d et des facteurs de fréquence k_a et k_d .

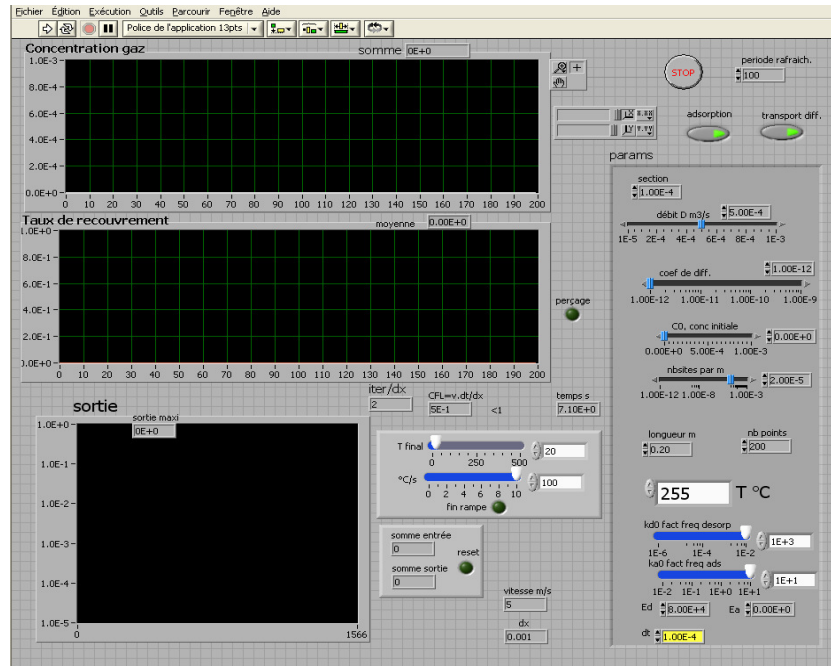


Figure V- 9 : Photo de l'interface du programme Labview implémenté pour la modélisation en 1D de la préconcentration.

Ce modèle ainsi implémenté sur LabVIEW a été utilisé pour la prédiction de la courbe d'adsorption du carbone testé dans des conditions expérimentales similaires à celles des paramètres du modèle. Ces tests ont montrés que le modèle en 1D décrit correctement l'allure de la courbe de perçage puisque la courbe théorique obtenu à 400 ppb suit la même tendance que celle expérimentale obtenue dans des conditions identiques (Figure V-10).

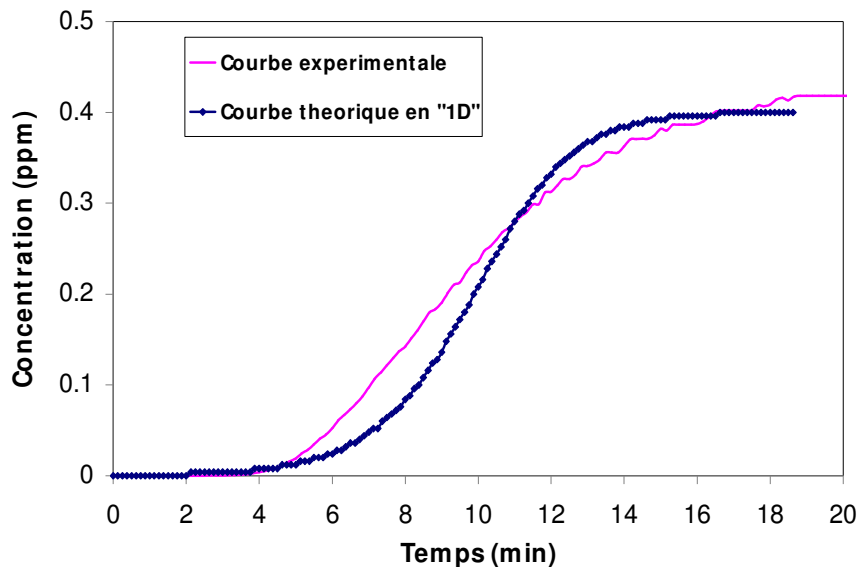


Figure V- 10 : Comparaison courbes de perçage théorique à 1D et expérimentale obtenues avec 2.5 mg de carbone à 400 ppb de benzène sous un débit de 10L/h.

I.5.3.4. Phase de désorption

Les modèles 0D ou 1D présentés plus haut vont nous permettre d'étudier la phase la plus intéressante du cycle de préconcentration : la thermo-désorption.

La désorption correspond au chauffage du lit d'adsorbant pour favoriser la séparation de l'adsorbant et de l'adsorbé. A l'inverse de l'adsorption, la désorption caractérise la dissociation du produit G-s formé lors de l'adsorption.

La courbe de concentration en sortie du préconcentrateur pendant cette phase dépendra non seulement de la nature de l'adsorbant et mais aussi de la procédure de désorption englobant deux paramètres essentiels à savoir le débit au cours de cette phase et le profil de température, généralement une rampe.

Dans ce cas précis, la courbe de désorption présente un maximum dû d'une part, à l'augmentation de la vitesse de désorption en fonction de la température (vitesse de désorption) et d'autre part, de l'épuisement du polluant dans le préconcentrateur.

Dans un premier temps, nous nous focaliserons uniquement sur l'influence de la rampe de température et par la suite nous traiterons le cas du débit de désorption.

I.5.3.4.i. Rampe de température

I.5.3.4.i.1. Vérification expérimentale

La rampe de température, caractérisée par la vitesse de montée, en °C par unité de temps, est un paramètre essentiel de la phase de désorption car c'est elle qui détermine l'amplitude et la position du pic de désorption. Plus la vitesse de montée est grande, plus le signal du détecteur est d'amplitude élevée et à plus haute température. De façon générale, une désorption rapide et complète est nécessaire pour obtenir un facteur de préconcentration élevé et éviter l'étalement du pic de désorption. Cet étalement du pic de désorption se traduit par une faible amplitude du signal comme on peut le constater sur les expériences des figures V-11 et 12 obtenues avec un microréacteur contenant 10 mg balayé par des débits d'adsorption et de désorption respectifs de 10 et 2 L/h et un temps d'adsorption de 5 minutes à 250 ppb de benzène. En effet, lorsqu'on fait varier la rampe de montée en température de 160 à 5 °C/min, on observe une diminution d'amplitude et un étalement du pic de désorption au fur et à mesure que la rampe de température baisse. Cette modification du pic de désorption s'explique par un ralentissement de la vitesse de désorption des molécules adsorbées pour de faibles rampes de température.

Dans le cas du couple carbone-benzène, la désorption débute aux environs de 150 °C comme le montre la figure V-11 (rampe 5 °C/min) mais à cette température, la vitesse de désorption reste toujours faible. Toutefois, lorsque l'on passe à des températures plus élevées (200 à 300 °C), cette vitesse devient plus importante.

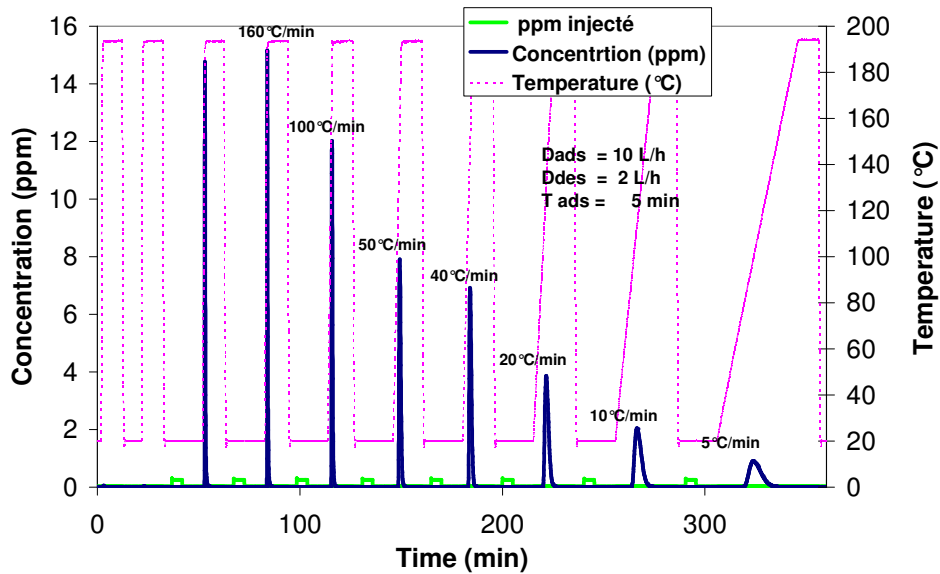


Figure V- 11 : Pic de désorption expérimental en fonction de la rampe de température.

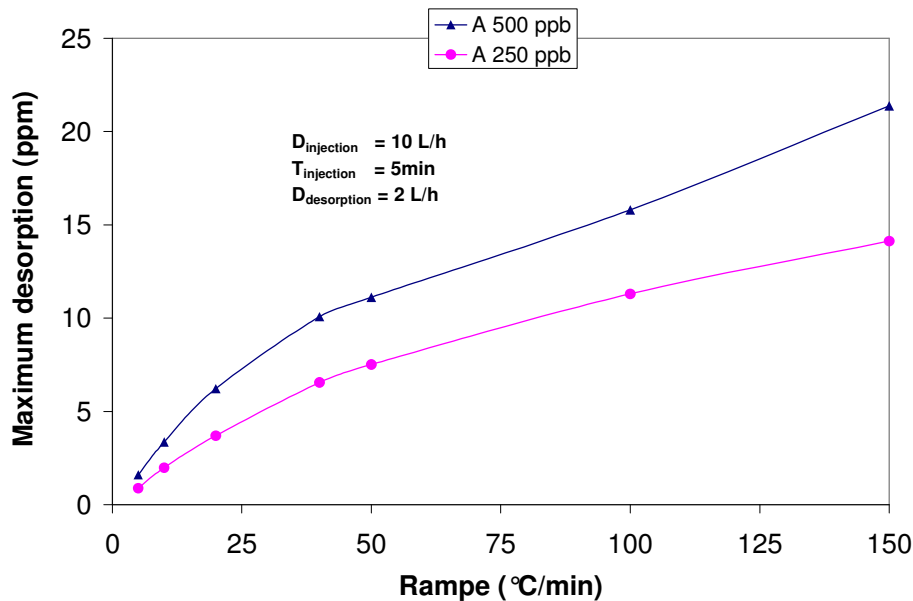


Figure V- 12 : Maximum du pic de désorption expérimental en fonction de la rampe de température à 500 et 250 ppb de benzène.

Il faut rappeler que malgré des tailles de pic différentes, une égalité quasi parfaite entre la quantité de C_6H_6 injectée et celle désorbée est observée quelque soit la rampe de température.

Remarque : La quantité de benzène injectée est déduite de la concentration du polluant et du débit imposé alors que celle désorbée est calculée à partir de l'aire sous le pic de désorption.

I.5.3.4.i.2. Etude théorique : Modélisation de la désorption

L'objectif principal de cette modélisation est de pouvoir prévoir l'évolution du pic de désorption en fonction de la rampe de montée. De fait, la concentration de gaz à la sortie du micro-préconcentrateur C_{out} sera donnée par la relation :

$$C_{out} = \frac{\text{Nombre de particules désorbées}}{\text{débit de gaz}}$$

Le volume de gaz injecté est déduit du débit d'écoulement du gaz et du temps de désorption. Ce qui nous conduit à :

$$C_{out} = \frac{V_d(t) \cdot t}{d \cdot t} \Rightarrow C_{out} = \frac{V_d}{d} \quad (34)$$

Selon la relation (8) la vitesse de désorption $V_d = k_d \cdot N_0 \theta \cdot \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right)$ (8), ce qui implique :

$$C_{out, i} = \frac{N_0 \cdot k_d}{d} \theta_i \cdot \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \quad (35)$$

Comme la température du dispositif croît linéairement avec une vitesse a de chauffage, alors on peut écrire que $T = T^\circ + a \cdot t$ (36).

En effet, si T_m et t_m désignent respectivement la température maximale et le temps de ce maximum alors à l'instant $t = t_m$, la dérivée par rapport au temps de la fonction vitesse de désorption est nulle :

$$\left(\frac{dV_d}{dT}\right)_{T=T_m} = \frac{1}{a} \left(\frac{dV_d}{dt}\right)_{t=t_m} = 0 \quad (37)$$

En supposant E_d et K_d non dépendants de la température, on obtient alors :

$$\frac{E_d}{R \cdot T_m^2} = \left(\frac{K_d}{a}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_d}{R \cdot T_m}\right) \quad (38)$$

Cette équation permet, par résolution numérique, de déterminer T_m en fonction des autres paramètres.

On peut aussi utiliser cette équation afin d'évaluer E_d et K_d à partir de la connaissance des températures maximales pour 2 vitesses de montée différentes :

Soient deux rampes de montée de température maximale respectivement T_1 et T_2 vérifiant les relations $a_1 = k \cdot a_2$ où a_1 et a_2 sont les 2 vitesses de montée.

T est en kelvin, l'écart entre les 2 maximum est de l'ordre de la dizaine ou quelques dizaines de K et on peut donc faire l'approximation $\Delta T \ll T_{mo}$ avec $T_{mo} = \frac{(T_1 + T_2)}{2}$ (39). En appliquant

la relation 38 par rapport aux températures T_1 et T_2 , on obtient :

$$\frac{E_d}{R \cdot T_1^2} = \left(\frac{K_d}{a_1} \right) \cdot \exp \left(- \frac{E_d}{R \cdot T_1} \right) \quad (40)$$

$$\frac{E_d}{R \cdot T_2^2} = \left(\frac{K_d}{a_2} \right) \cdot \exp \left(- \frac{E_d}{R \cdot T_2} \right) \quad (41)$$

En divisant la relation (40) par la (41), on obtient:

$$E_d \approx \left(\frac{RT_{mo}^2}{\Delta T} \right) \cdot \ln(k) \quad (42)$$

$$K_d \approx \left(\frac{a \cdot E_d}{R \cdot T_{mo}^2} \right) \cdot \exp \left(\frac{E_d}{R \cdot T_{mo}} \right) \quad (43)$$

Ainsi, sur la figure V-13 obtenue avec ce modèle, on remarque que le maximum du pic de désorption est 15 fois plus important pour une vitesse de montée de 160 °C/min que celui obtenu avec une montée 5 °C/min. Cette forte variation de la hauteur de pic de désorption est liée au fait que l'aire de ce pic est constante dans une échelle de temps (même quantité désorbée) et donc seule sa hauteur reste sensiblement proportionnelle à la vitesse de montée en température.

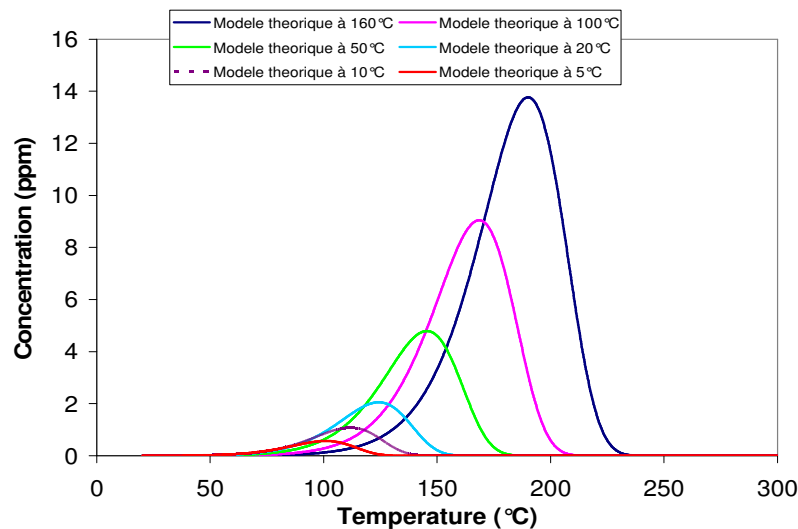


Figure V- 13 : Pics de désorption à différentes rampes obtenues à partir du modèle de désorption établi.

Les résultats de la modélisation confrontés à ceux des expériences montrent des pics de désorption d'allure et d'amplitude pratiquement identiques (Figure V-14). Le léger écart entre les maximums des pics de désorption, expérimental et théorique à 100 °C/min, résulte probablement de la difficulté à mesurer la température réelle de l'adsorbant lors des expérimentations étant donné que ce dernier est déposé dans le micro-préconcentrateur et que les mesures de températures que ce soit grâce au thermocouple ou à la résistance de platine, ne peuvent être effectuées que sur la partie extérieure du dispositif. A cet effet nous avons

choisi de corriger la mesure de température en modélisant l'erreur liée à cette mesure de température avec l'introduction d'une constante de temps.

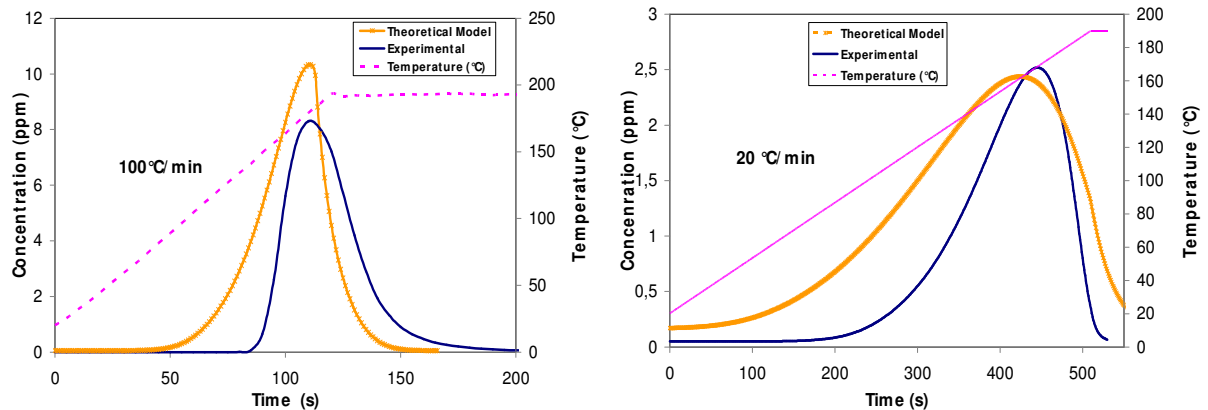


Figure V- 14 : Comparaison des pics de désorption expérimentaux et théoriques pour des rampe de 100 et 20 °C/min.

A partir de toutes ces observations, le système de chauffage a été adapté pour obtenir la désorption la plus rapide possible (chapitre 4, banc de test).

1.5.3.4.ii. Débit de désorption

Après leurs désorptions de l'adsorbant, les molécules de gaz sont transportées vers un détecteur grâce au débit du gaz vecteur. Contrairement au débit d'adsorption, ce débit de désorption doit être réduit au minimum possible sans pour autant altérer la sensibilité du détecteur. Son optimisation doit se faire en tenant compte de deux situations contraignantes à savoir :

- un débit de désorption trop important entraîne une baisse de l'amplitude du pic de désorption à cause du fait que la hauteur du pic de désorption est inversement proportionnelle au débit sous l'effet de la dilution ;
- alors qu'un débit de désorption très faible provoque une dilution de la quantité désorbée due au volume du détecteur avec comme conséquence un étalement et une diminution d'amplitude du pic désorption et donc une baisse de sensibilité du détecteur.

Dans de but de vérifier l'effet du débit sur le facteur de préconcentration, plusieurs cycles de préconcentration ont été réalisés à divers débits de désorption avec le microréacteur précédemment décrit (Figure V-15).

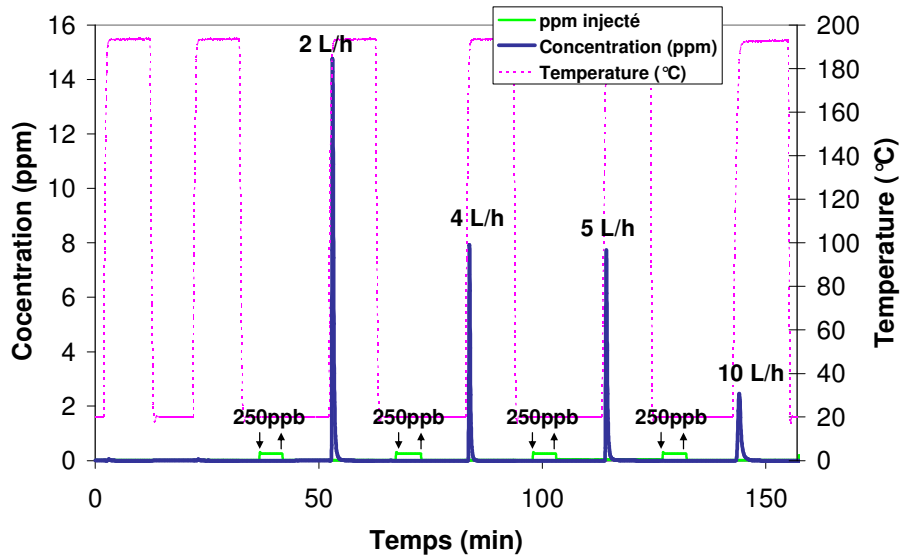


Figure V- 15 : Pics de désorption expérimentaux obtenus à des débits de désorption de 2, 4, 5 et 10 L/h.

Ces expériences ont confirmé que la concentration à la sortie du micro-préconcentrateur est inversement proportionnelle au débit de désorption. Cependant, le cas des très faibles débits est à prendre en considération à cause du volume de détection du capteur qui agit comme un facteur de dilution lors des expérimentations à faible débit de désorption. D'où la nécessité de modéliser le système de détection pour mieux appréhender le cas des faibles débits sur la détection.

I.5.3.5. Détection : Effet du volume de détection sur la mesure

Comme tout détecteur, le capteur et PID ont besoin d'un volume donné de gaz pour leur bon fonctionnement. Ainsi, dans le cas du capteur figaro, ce dernier est placé dans une cellule munie d'une entrée permettant l'introduction du gaz désorbé et d'une sortie facilitant la purge. Le volume de cette cellule ainsi définie est appelé volume de détection du capteur (Figure V-16).

Toute modification de ce volume aura des conséquences sur la mesure du capteur. Par exemple, un très grand volume de détection entraîne une importante dilution du volume de gaz désorbé et donc une baisse de sensibilité du capteur. Par conséquent, l'optimisation de la réponse du détecteur ne pourrait se faire que dans le sens de la minimalisation de ce volume d'échantillonnage.

A cet effet, un modèle théorique simulant l'évolution de la réponse du capteur en fonction de ce volume a été mis en œuvre. Ce modèle comprend deux parties :

- la première partie inclut le modèle de désorption décrit précédemment (paragraphe I.C.1.b) permettant d'établir l'équation de la vitesse de désorption ;

- et la deuxième partie intègre le volume de détection dans la réponse du capteur.

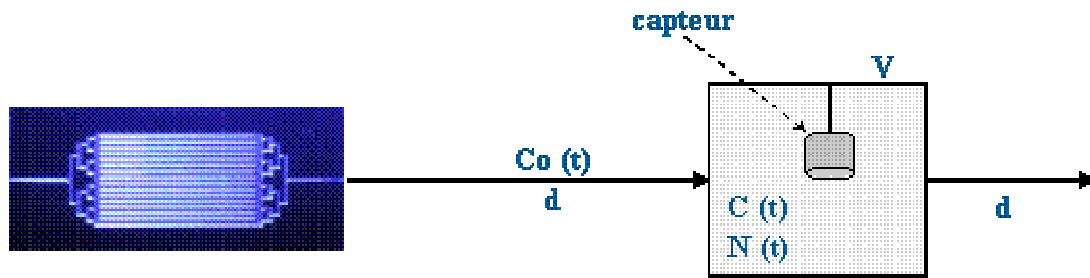


Figure V- 16 : Diagramme schématique mettant en évidence de l'interconnexion entre le micro-préconcentrateur et le système de détection.

En supposant que le capteur est plongé dans une cellule continument agitée de volume v , on peut affirmer que la concentration $C(t)$ du gaz vue par ce dernier sera déterminée par le volume v et la vitesse de désorption V_d .

De façon générale, à l'instant t , on aura : $C = \frac{N(t)}{v}$ (44) avec $N(t)$ le nombre de particules présentes dans le volume v .

Et à l'instant $t+dt$, le nombre de particules transportés s'exprime selon la relation :

$$dN(t) = [C_0(t) - C(t)] \cdot d \cdot dt \quad (45)$$

Ainsi la concentration de la cellule de mesure à l'instant $t+dt$ est donnée par :

$$C(t + dt) = C(t) + [C_0(t) - C(t)] \cdot \frac{d}{V} \cdot dt$$

En supposant que dt équivalent une progression linéaire dans l'espace temps Δt , on obtient :

$$C(t + \Delta t) = C(t) + [C_0(t) - C(t)] \frac{d}{v} \Delta t \quad (46)$$

Qui est une classique équation différentielle d'ordre 1.

Cette formule ainsi établie montre que la concentration $C(t)$ du gaz vue par le capteur passe par un filtre passe-bas d'ordre 1 et de constante de temps inversement proportionnelle au volume v de la cellule utilisée.

En effet, l'augmentation du volume d'échantillon conduit une baisse d'amplitude et un étalement du signal de $C(t)$ comparé à $C_0(t)$ qui, quant à elle, désigne la concentration réelle du gaz pour une cellule de volume négligeable. Cette tendance devient plus perceptible lorsqu'on passe d'une cellule de volume 10 mL à celle d'un volume de 80 mL. Dans ce cas, on remarque que la concentration $C(t)$ vue par le capteur est trois fois plus faible que la concentration réelle $C_0(t)$ (figure V-17).

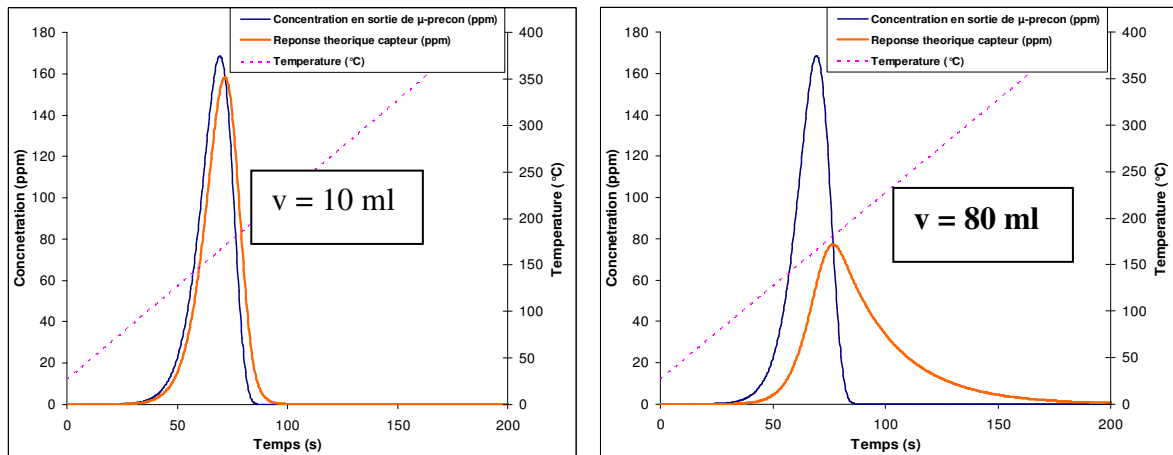


Figure V- 17 : Modèle théorique de la réponse du détecteur en fonction du volume d'échantillonnage.

Donc, une minimalisation de ce volume semble indispensable pour espérer améliorer la sensibilité de ce type de détecteur.

A cet effet, nous avons constaté l'augmentation de l'amplitude du pic de désorption lorsque le volume de détection est minimisé en utilisant le capteur avec capillaire métallique intégré (voir chapitre 4)

En conclusion, le volume d'échantillonnage du détecteur agit sur $C_0(t)$ comme un filtre passe-bas d'ordre 1 avec comme conséquences une atténuation des fluctuations rapides et un déphasage du signal.

D'ailleurs, les expériences récentes que nous avons effectuées dans ce sens confirment l'existence d'un débit optimal ni trop faible pour atténuer la réponse du détecteur et ni trop fort pour diluer la quantité désorbée correspondant à environ 2 L/h (soit 33 mL/min) (Figure V-18) et cette tendance se confirme aussi sur le modèle théorique développé.

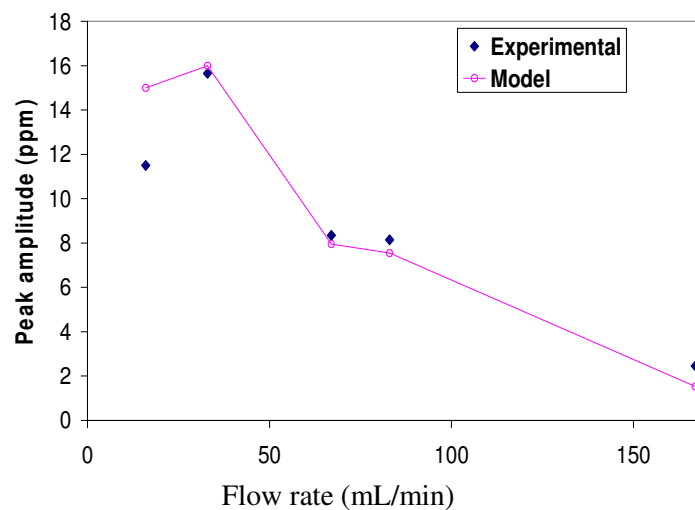


Figure V- 18 : Comparaison entre amplitude des pics de désorption expérimental et théorique en fonction du débit de désorption.

I.6. Modèle complet de la préconcentration

L'étape finale de cette modélisation est consacrée à l'assemblage des différentes séquences développées précédemment à savoir les modèles d'adsorption (avec le perçage) de désorption et de détection.

Les résultats de cette modélisation semblent satisfaisants car nous avons noté une bonne corrélation entre les valeurs théoriques et expérimentales de préconcentration réalisées dans des conditions similaires. Ainsi la Figure V-19 montre un cycle de préconcentration complet qui engendre une phase de d'adsorption ponctuée par un perçage au bout de trois minutes d'injection et une phase de désorption obtenue après chauffage du micro-préconcentration suivant une rampe de température définie.

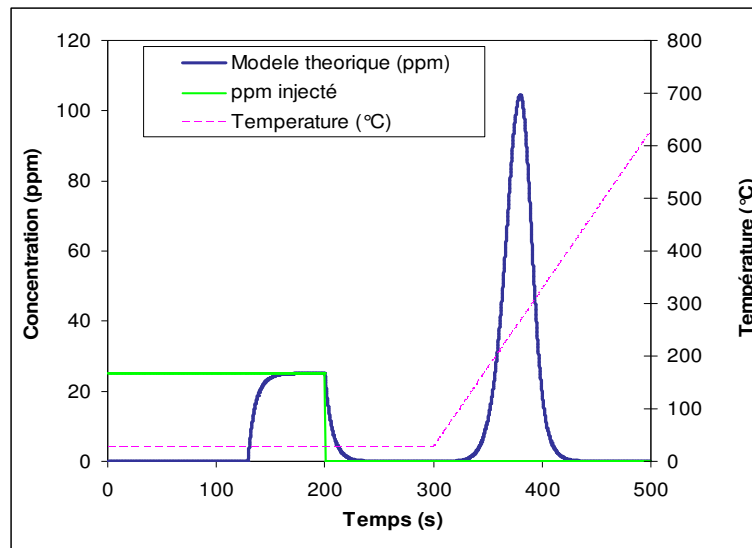


Figure V- 19 : Courbe théorique d'un cycle complet de préconcentration avec adsorption, perçage et désorption.

En plus, ce modèle nous permettra de prédire le comportement du préconcentrateur pour de nombreux couple d'adsorbant - adsorbé (couples Carbone-Benzène, Carbone-Toluène, SWCNTs-Benzène, SWCNTs-Nitrobenzène, Tenax-Xylène...) dans diverses conditions expérimentales avec peu d'expériences pour déterminer les paramètres cinétiques (énergie d'activation, facteur de fréquence) à inclure dans la modélisation. Toutefois, il n'en demeure pas moins que le modèle mis en œuvre ne permet pas de décrire toutes les formes d'adsorption existantes, car elle est essentiellement basée sur un modèle monocouche adsorption. Par conséquent, des améliorations restent à faire afin de couvrir une plus large gamme de couples adsorbant-adsorbé.

A l'instar des paramètres expérimentaux modélisés et optimisés au cours la section précédente à savoir les débits d'adsorption et de désorption la rampe de montée en temps et le volume de

détection, la distribution du flux gazeux ou liquide ainsi les pertes de charge générées constituent deux facteurs déterminants pour l'amélioration du facteur de préconcentration de dispositif. Ces deux paramètres agissent non seulement sur la phase d'adsorption mais aussi sur l'aspect de la couche d'adsorbant dépôt. Afin d'obtenir une distribution uniforme du fluide injecté et de minimiser les pertes de charge qui en découlent, nous essayerons de simuler l'écoulement d'un fluide à travers les microcanaux des différents microcomposants proposés dans ce thèse au moyen d'un logiciel de simulation fluide nommé COVENTOR.

II. Simulation microfluidique

II.1. Description

Les tests expérimentaux permettent de valider la fiabilité d'un microcomposant vis à vis de l'application visée mais ceux-ci ne peuvent être effectués qu'après avoir passé beaucoup de temps pour réaliser ce dispositif. Ce processus de fabrication risque de se produire une multitude de fois si les microcomposants conçus ne conviennent pas. En plus, vu leur faible dimension, il semble très difficile d'évaluer l'origine éventuelle du dysfonctionnement de ces dispositifs. Dans ces conditions, l'expérimentateur ne pourra se fier qu'à son instinct ou sur des suppositions peu fondées à moins d'utiliser un outil de simulation adapté. En effet, la simulation fluide apparaît comme l'outil indispensable pour mesurer, en un peu de temps, la fiabilité d'un microcomposant par rapport aux applications cibles en s'appuyant sur l'étude des phénomènes microfluidique tels que la pression et la vitesse générées par l'écoulement d'un fluide à travers ces microcanaux.

Ainsi, dans ce projet, le rôle principal de la simulation microfluidique est de vérifier et d'améliorer les différents designs proposés. Par conséquent, il nous semble important de reproduire fidèlement la structure et le dimensionnement de chaque microcomposant afin de se rapprocher des conditions réelles d'utilisation.

Cette simulation est réalisée grâce au logiciel nommé COVENTOR. Ce logiciel permet de coupler des phénomènes physiques (résistance, inductance, piézorésistance, thermique) à des phénomènes fluidiques (écoulement, interactions liquide-liquide solide-liquide, réactions chimiques). il possède une architecture reposant sur 5 modules dont l'analyseur microfluidique comprenant entre autre 6 solveurs à savoir :

- le MemCFD (simulations de d'écoulement, de mixage de fluide et de température) ;
- le Netflow (simulation électrocinétique...) ;

- le SwichSim (analyse d'acide nucléique, d'enzyme...);
- le ReactSim (simulation de réaction chimique...);
- le Bubble-DropSim (simulation solution biphasique avec formation de bulles et gouttelettes...);
- et enfin le MemFSI (simulation d'interaction de structures fluides).

Par ailleurs, pour cette simulation nous allons nous limiter au solveur MemCFD (CFD = (Computational Fluid Dynamics) spécifié pour l'étude de l'écoulement des fluides à travers un microsystème.

II.2. Conception en 3D du microcomposant

La conception du microcomposant en 3D est très similaire à la fabrication réelle du dispositif. Elle est constituée d'une combinaison de masques et de procédés de fabrication (DRIE, scellage anodique) permettant l'obtention des structures 3D en vue du maillage. Les masques utilisés dans cette étape de conception 3D sont identiques à celles utilisées lors de la fabrication.

Ainsi, nous avons pu réaliser les différents microcomposants nécessaires à la simulation fluide à l'image de ceux de la Figure V-20.

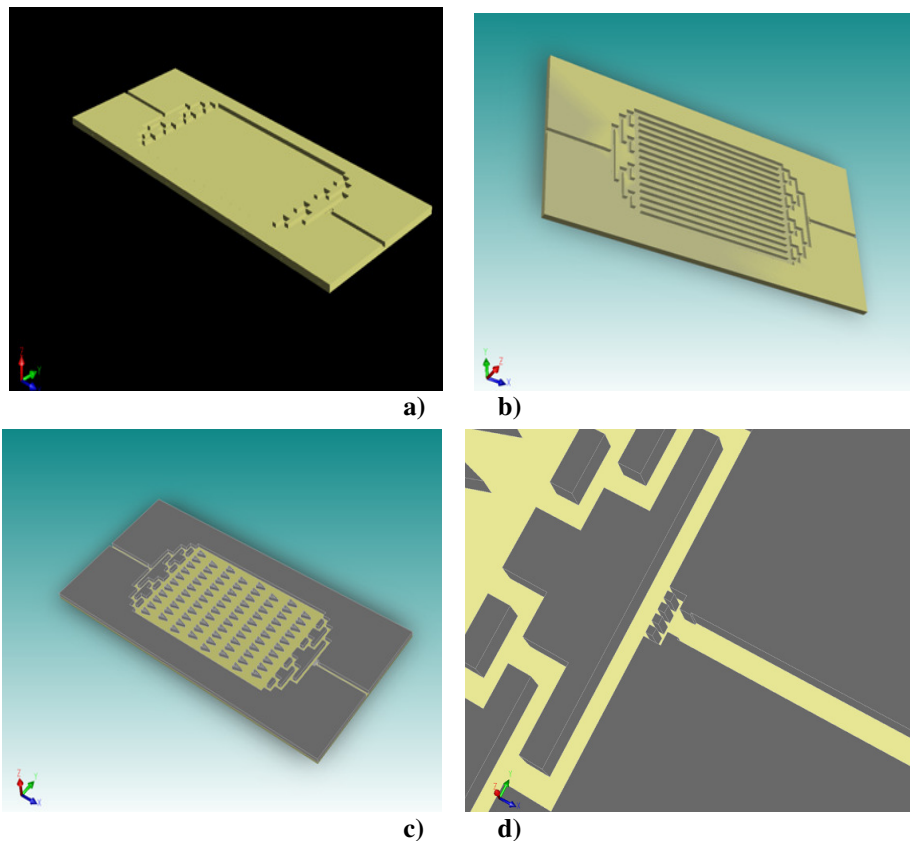


Figure V- 20 : Images 3D des trois designs de microcomposant IMT série 2 obtenus à partir de COVENTOR : a) neutre b) parallèle c) chicane et d) réseau de canaux + piliers à la sortie des dispositifs.

Au cours de la conception des microcomposants 3D, il est possible d'ajouter un masque supplémentaire, inverse à celui des designs, caractérisant les diverses parties vides du substrat après gravure. En définissant ce masque comme un fluide (air, oxygène, eau...), il ne reste plus qu'à appliquer une pression pour simuler l'écoulement de ce fluide à travers les canaux du microcomposant.

II.3. Maillage du microcomposant 3D

Ensuite, vient le maillage du composant 3D précédemment réalisé. Cette étape est cruciale pour la simulation puisqu'elle détermine le nombre d'éléments finis que comportera le dispositif. Ce nombre d'éléments y est beaucoup sur la finesse et la durée de la simulation (Figure V-21). En effet, un nombre de mailles important est synonyme d'une simulation plus précise et plus affinée mais, cependant, cela entraîne aussi une augmentation de la durée de l'analyse pouvant aller de quelques minutes à plusieurs jours. Le choix du type d'éléments de maillage dépend de la forme du dispositif et du phénomène physique à simuler.

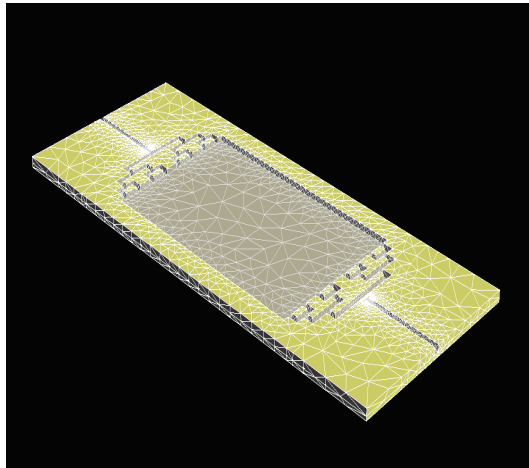


Figure V- 21 : Image 3D après maillage d'un dispositif IMT série 2 de design neutre obtenue avec COVENTOR.

Pour cette simulation, les mailles en forme quelconque ont été choisies et leur nombre est défini à environ 35 000 éléments, inférieur à la limite autorisée pour ce type de simulation fluide qui est de 50 000 éléments.

II.4. Simulation microfluidique

Dans un premier temps, nous allons étudier l'efficacité des réseaux de canaux aux entrée/sortie des dispositifs en s'appuyant sur deux analyses parallèles de microcomposants neutres sans (IMT série 1) et avec (IMT série 2) réseaux de canaux. Dans un deuxième temps nous analyserons l'influence des designs proposés sur la distribution du flux pour enfin terminer

sur la simulation du dernier type de microcomposants (IMT série 3) optimisés grâce aux résultats précédents.

L'air est pris comme fluide de simulation puisqu'il est largement majoritaire dans les mélanges de gaz utilisés lors de nos expérimentations. Nous avons opté en terme de paramètres d'entrée d'utiliser une pression plutôt qu'un débit appliqué étant donné que ce dernier équivaut aussi à une pression.

Comme conditions aux frontières, nous avons supposé que :

- la pression initiale n'est exercée que sur l'entrée du microcomposant, la sortie est, quant à elle, à la pression atmosphérique ;
- il n'y a aucune interaction entre le fluide et le substrat excepté les forces de frottement ;
- le modèle est sans turbulence et la valeur de la tolérance résiduelle est fixée à 10^{-4} .

II.4.1. Influence du réseau de canaux aux entrée /sortie

Les premiers tests en simulation ont été focalisés sur des composants sans réseaux de canaux aux entrée/sortie similaires à ceux de IMT série 2 design neutre (Figure V-20) mais avec seulement une chambre interne et un canal principal aux entrée/sortie.

Ces tests réalisés à forte pression d'entrée (débit ≥ 40 L/h) ont montrés un effet de tourbillon causé par la forte pression générée à l'entrée et au cœur du dispositif. Ce tourbillon impose au fluide une trajectoire circulaire avec comme conséquence de forte vélocité de gaz uniquement sur les bords du microcomposant (Figure V-22).

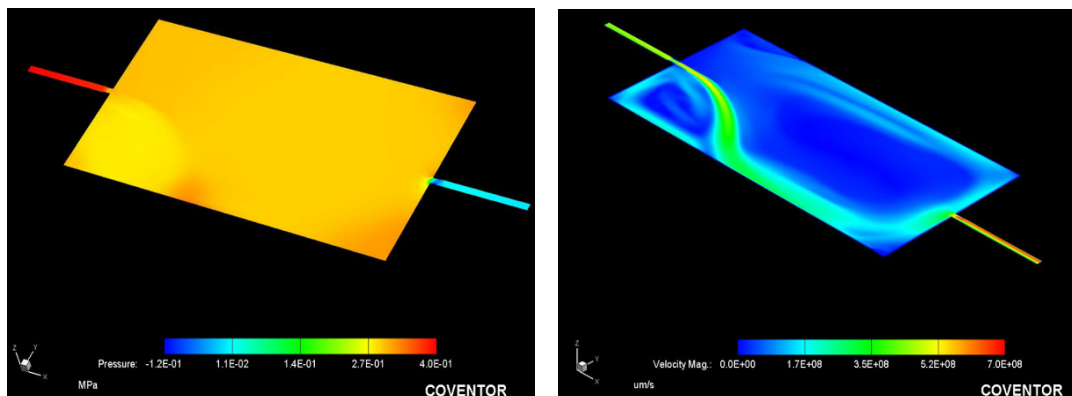


Figure V- 22 : Cartographies de la pression (gauche) et de la vélocité (droite) obtenues après simulation CFD à 40 L/h (4 bars en entrée) d'un microcomposant sans réseau de canaux aux entrée/sortie.

Cette forte vélocité génère, du même coup, une surpression au niveau de ces régions du microcomposant d'où les cassures observées sur ces zones lors du dépôt par la méthode pousse-seringue (Figure V-23).

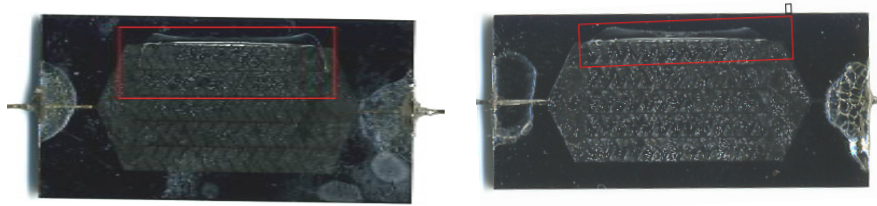


Figure V- 23 : Microcomposants IMT série 1 cassés sur les bords lors du dépôt par pousse-seringue.

Tandis que sur les tests à faible pression d'entrée (débit ≤ 20 L/h), on remarque un effet quasi laminaire de l'écoulement de l'air qui circule sur une trajectoire rectiligne allant de l'entrée à la sortie avec de très faibles vitesses sur les autres parties du dispositif (Figure V-24).

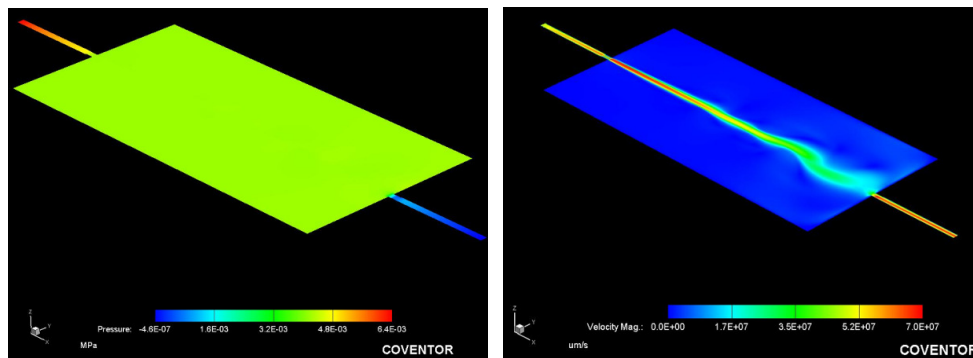


Figure V- 24 : Cartographies de la pression (gauche) et de la vitesse (droite) obtenues après simulation CFD à 20 L/h (64 mbars en entrée) d'un microcomposant sans réseau de canaux aux entrée/sortie.

Par ailleurs, la seconde série de tests, consacrée au microcomposant IMT 2 de design neutre, a montré une nette amélioration de la distribution du flux de gaz en présence du réseau de canaux aux entrée/sortie. En effet, quelque soit la pression en amont, on remarque une meilleure répartition de la vitesse du gaz injecté comparé aux résultats obtenus avec les composants sans réseau de canaux (Figure V-25 et 26). Mais cependant, en regardant de près cette distribution du flux gazeux, on note que celle-ci reste à améliorer afin d'optimiser l'adsorption et la désorption d'un gaz quelconque (Figure V-27).

On note aussi une légère augmentation de la pression à l'intérieur du microcomposant en passant d'un dispositif sans réseau de canaux à celui avec réseau de canaux aux mais celle-ci reste insignifiante comparée à la pression appliquée en amont.

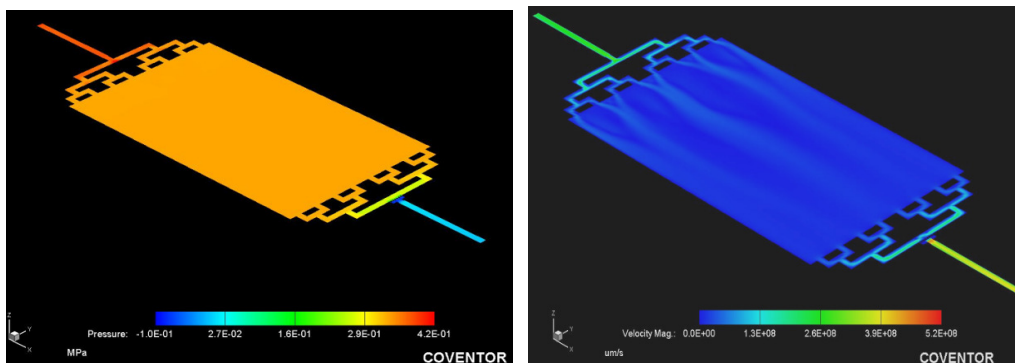


Figure V- 25 : Cartographies de la pression (gauche) et de la vitesse (droite) obtenues après simulation CFD à 40 L/h d'un microcomposant IMT série 2 de design neutre.

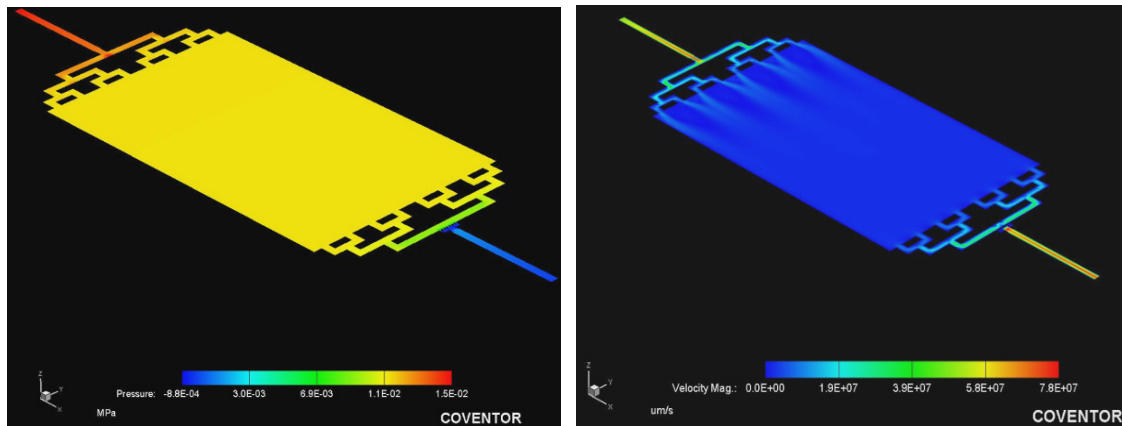


Figure V- 26 : Cartographies de la pression (gauche) et de la vitesse (droite) obtenues après simulation CFD à 20L/h (150 mbars en entrée) d'un microcomposant IMT série 2 de design neutre.

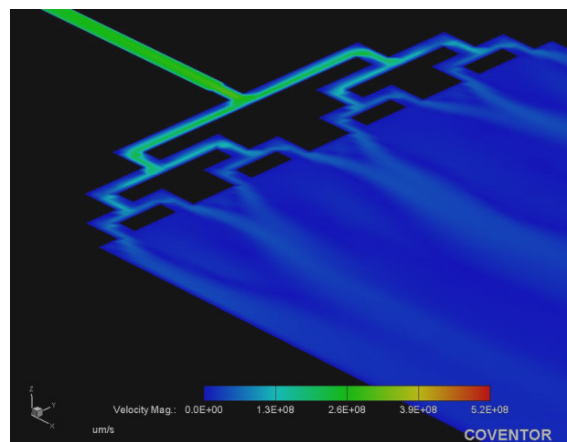


Figure V- 27 : Cartographie de la vitesse à la sortie du réseau de canaux à l'entrée d'un microcomposant IMT série 2 de type neutre obtenue par simulation CDF à 20L/h.

Remarque : Afin de pouvoir observer la vitesse à l'intérieur du composant, il est nécessaire de faire une découpe horizontale à mi-profondeur du dispositif. Sans cette découpe, il est impossible de voir l'écoulement de l'air dans les microcanaux bien que la cartographie de la pression soit visible dans ces conditions.

II.4.2. Influence du design

A la suite des simulations réalisées avec le design neutre (sans structure au centre), nous avons décidé d'élargir cette étude sur les autres designs plus complexes des composants IMT série 2 tels que le style parallèle comportant des structures en forme de mur et le style chicane muni de structures en forme de V.

D'une part, avec le design parallèle à divers débits d'injection, nous avons observé une nette amélioration de la répartition du fluide à travers tout le dispositif comparé au design neutre, à l'exception de quelques zones à forte vitesse situées à la sortie de chaque canal irrigant la chambre interne (Figure V-28).

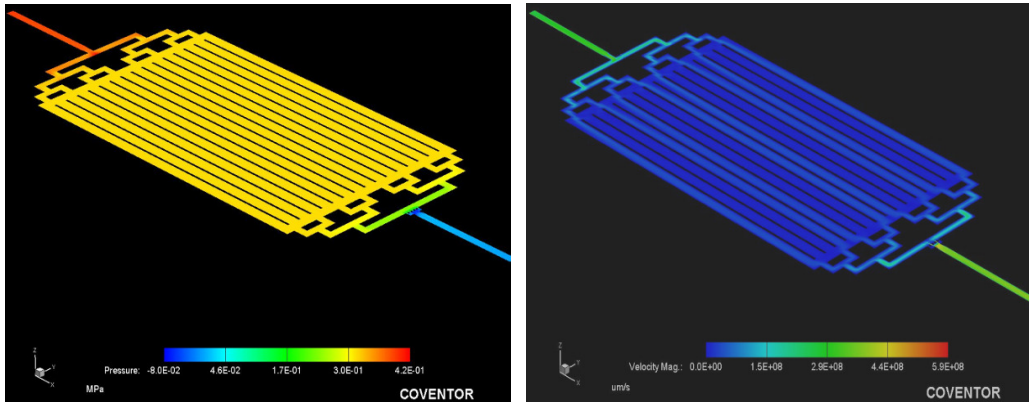


Figure V- 28 : Cartographies de la pression (gauche) et de la vitesse (droite) obtenues après simulation CFD à 20 L/h d'un microcomposant IMT série 2 de design parallèle.

Effectivement, une observation à loupe de l'entrée du dispositif montre que le gaz s'écoule en longeant les parois extérieures des canaux ; ce qui favorise une prépondérance de la vitesse sur les canaux proches des parois extérieures de chaque sortie du réseau de canaux d'entrée (Figure V-29).

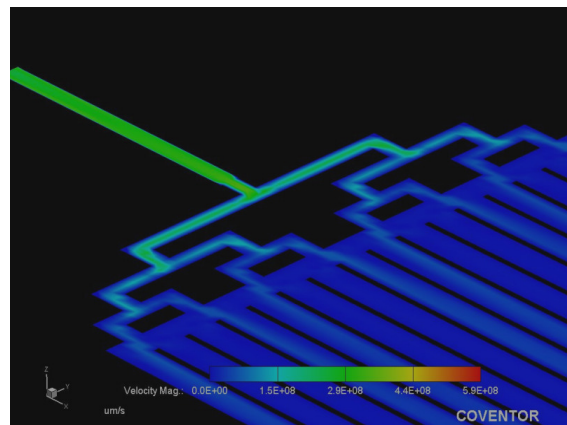


Figure V- 29 : Cartographie de la vitesse à la sortie du réseau de canaux à l'entrée d'un microcomposant IMT série 2 de type parallèle obtenue par simulation CFD à 20 L/h.

D'autre part, on remarque que les microcomposants IMT 2 de designs chicane offrent une répartition parfaite du flux gazeux quelque soit la pression appliquée en amont (ou débit imposé) (Figure V-30).

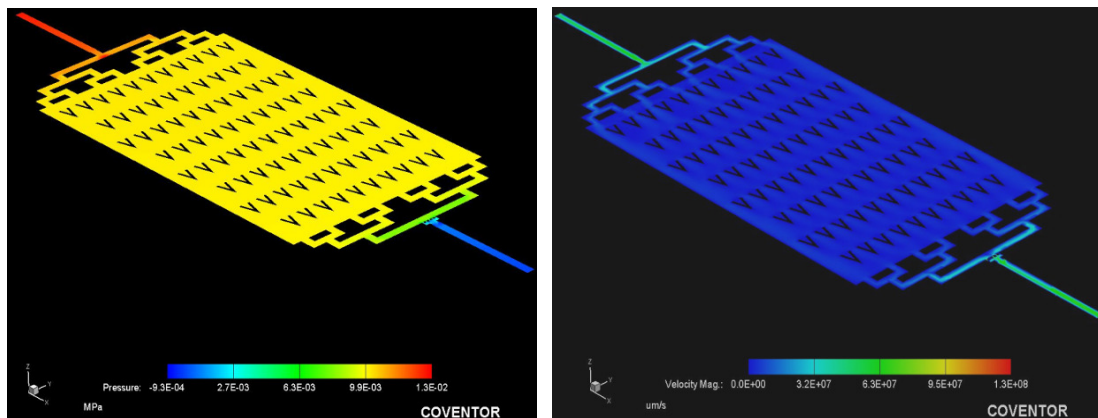


Figure V- 30 : Cartographies de la pression (gauche) et de la vitesse (droite) obtenues après simulation CFD à 20 L/h d'un microcomposant IMT série 2 de design chicane.

Malgré quelques irrégularités persistantes sur la cartographie de la vitesse à l'intérieur du microcomposant, nous pouvons affirmer que la distribution du fluide sur ce design est nettement plus uniforme que celle obtenue avec les microcomposants de design neutre ou parallèle (Figure V-31).

Quant à la pression, on remarque que l'essentiel des pertes de charge découle des forces de frottement occasionnées par les parois du canal principal à partir duquel le gaz est injecté. Seule une infime partie provient du réseau de canaux aux entrée/sortie puisque la cartographie de la pression obtenue avec les composants sans réseau de canaux est peu différente de celle observée avec les composants neutres munis d'un réseau de canaux.

En d'autres termes, la présence de structures dans la chambre interne (murs, forme en V) n'a aucune influence sur les pertes de charge mesurées du fait que la topographie de la pression est la même quelque soit le design de microcomposant IMT 2 considéré.

En plus, les valeurs de pression trouvées en simulation, autour d'une centaine de millibars, sont du même ordre de grandeur que celle obtenues expérimentalement dans les mêmes conditions de débit c'est-à-dire 20 L/h sous air (voir chapitre 4) prouvant ainsi une bonne cohérence entre la simulation et l'expérimentale.

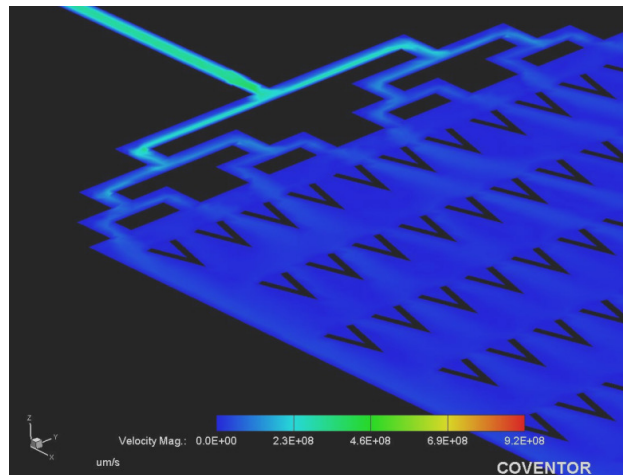


Figure V- 31 : Cartographie de la vitesse à la sortie du réseau de canaux à l'entrée d'un microcomposant IMT série 2 de type chicane obtenue par simulation CFD à 20 L/h.

Globalement, le réseau de canaux aux entrée/sortie ainsi que le design du dispositif contribuent favorablement à la distribution uniforme du flux de gaz en imposant à ce dernier des trajectoires prédéfinies. Toutefois, cet écoulement forcé provoque de fortes vitesses, en aval de l'orifice d'entrée, qui décroissent au fur et à mesure que l'on progresse vers le centre du microcomposant. Ces zones de très fortes vitesses sont aussi génératrices de l'essentiel des pertes de charges mesurées. En effet, la perpendicularité du flux d'entrée par rapport aux parois des canaux consécutifs apparaît comme le point faible des microcomposants IMT 2.

Elle constitue le facteur limitant aussi bien pour le dépôt d'adsorbant que pour l'adsorption à très forts débits (Figure V-32).

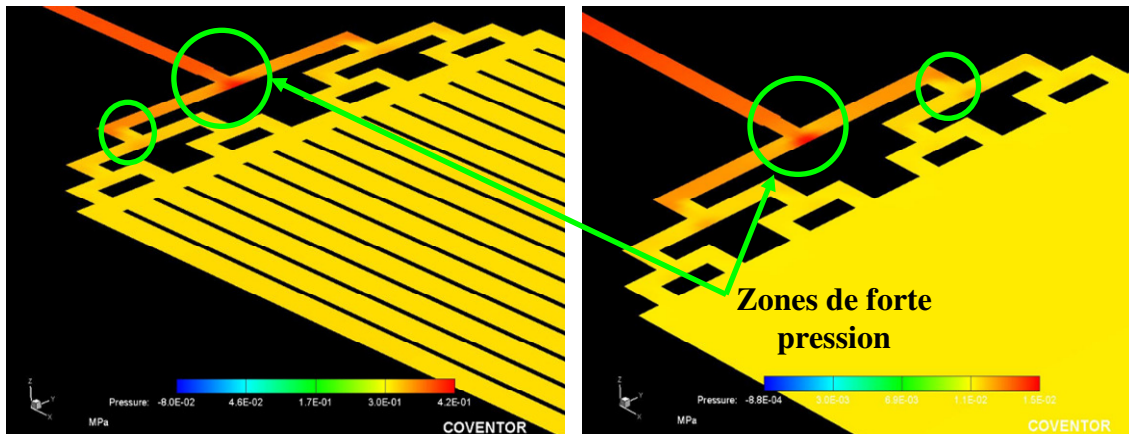


Figure V- 32 : Cartographie de la pression au niveau du réseau de canaux d'entrée des microcomposants IMT série 2 de design neutre (gauche) et parallèle (droite) obtenues par simulation CFD à 40 L/h.

En prenant comme ligne directrice les conclusions tirées des simulations précédentes, nous allons redéfinir la forme et la taille des dispositifs afin de disposer de microcomposants optimums non seulement en distribution de flux mais aussi pour la réduction des pertes de charge.

II.4.3. Microcomposant optimisé

La dernière série de simulation concerne les nouveaux types de microcomposant (IMT série 3) optimisés grâce aux conclusions déduites des simulations antérieures. Comme énoncé précédemment, les microcomposants IMT 3 ont été conçus avec, d'une part, des canaux de formes circulaires pour réduire les forces de frottements et d'autre part, un accroissement des canaux d'irrigation de la chambre interne dans le but d'uniformiser la répartition du flux de gaz.

Ainsi, sur ces nouveaux dispositifs, on note effectivement une réduction importante de la pression générée par l'écoulement de l'air. On est passé d'une centaine à quelques dizaines de millibars de pression pour un débit de 20 L/h en passant d'un composant IMT 2 neutre à un composant IMT 3 de même design (Figure V-33). En effet, la large ouverture de la première ligne de canaux (400 μm) contribue à anéantir toute surpression éventuelle.

De même que pour la vitesse, nous avons observé une distribution quasi uniforme du flux gazeux même en l'absence de structures au cœur du microcomposant (Figure V-34). Cette uniformité est essentielle due aux nombreuses ramifications des canaux irrigant la chambre interne.

Il est important aussi de noter que malgré leur faible dimension, ces nouveaux dispositifs ne génèrent que de très faibles pertes de charge même pour des débits relativement importants (20 L/h).

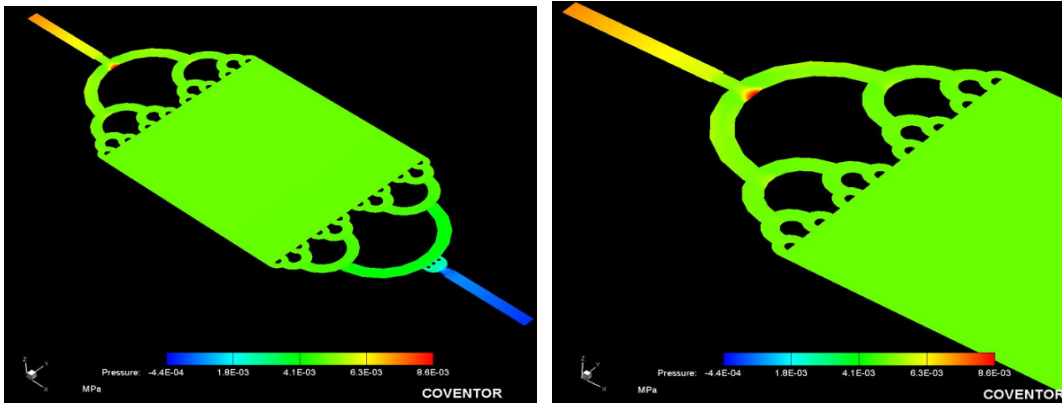


Figure V- 33 : Cartographie de la pression obtenue après simulation CFD à 20 L/h d'un microcomposant IMT série 3 de design neutre.

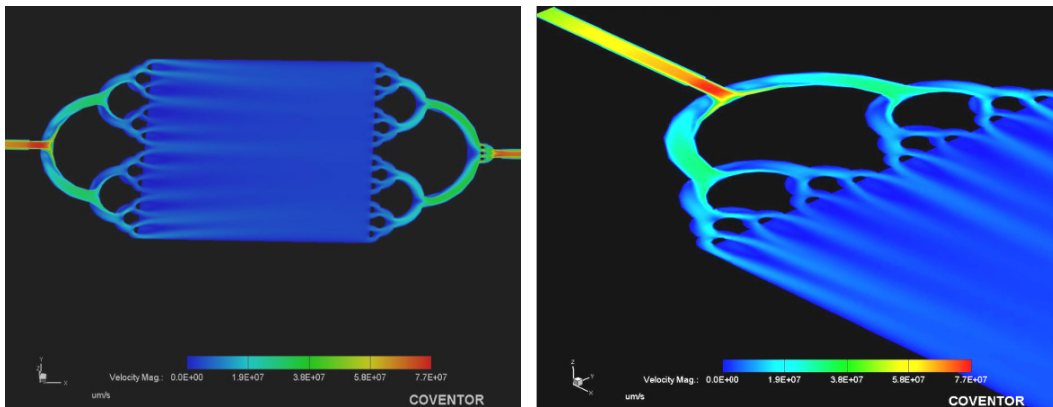


Figure V- 34 : Cartographie de la vitesse dans un microcomposant IMT série 3 de design neutre obtenue par simulation CFD à 20 L/h.

La forme circulaire des piliers à la sortie des dispositifs IMT série 3 entraîne une réduction considérable des pertes de charge à cet endroit qui étaient essentiellement dues aux frottements sur les parois de ces piliers (Figure V-35).

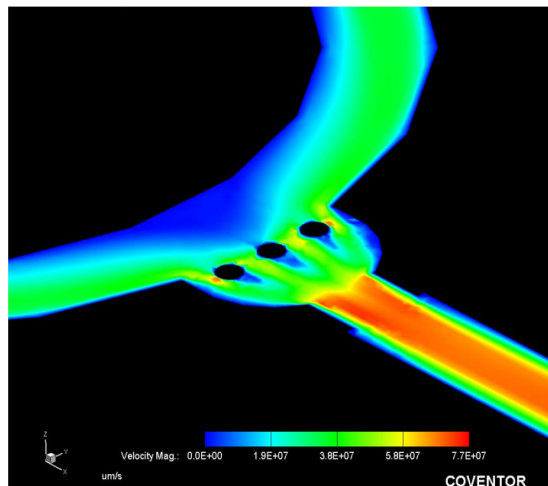


Figure V- 35 : Cartographie de la vitesse aux alentours des piliers de sortie d'un microcomposant IMT série 3 de type neutre.

A la suite de ces simulations fluidiques, les dispositifs IMT 3 optimisés ont été fabriqués par microtechnologie silicium avec une gravure DRIE à une profondeur unique de 325 μ m (voir chapitre 3). Ils sont ensuite munis d'un dépôt d'adsorbant (par voie fluide) et de capillaires métalliques afin d'obtenir un miro-préconcentrateur prêt à l'emploi (voir chapitre 4). Cependant, vu la taille de ces microcomposants, le redesign de la résistance chauffante a été nécessaire afin d'adapter le chauffage par rapport aux dimensions des microcomposants et à la nécessité d'avoir une vitesse de montée en température importante (chapitre 4).

Conclusion

En conclusion de ce chapitre portant sur l'optimisation, nous pouvons affirmer que la maximalisation du facteur de préconcentration pratique de notre dispositif passe nécessaire par :

- un débit d'adsorbant important (> 20 L/h) pour pouvoir accumuler le maximum de gaz polluant en un court instant ;
- un débit de désorption optimal (environ 2 L/h pour cette application) pour éviter non seulement une dilution de la quantité désorbée mais aussi un effet filtre passe-bas pouvant être engendré par le volume de détection ;
- une rampe de montée en température élevée (160 °C/min dans notre cas) pour éviter un étalement du pic de désorption ;
- un faible volume de détection pour éviter un effet passe-bas ;
- et un microcomposant optimisé en distribution de flux gazeux et liquide (comme les dispositifs IMT 3) afin d'éviter des pertes de charge énormes et d'assurer du même coup un dépôt d'adsorbant le plus uniforme possible.

Il faut cependant noter que l'étude de la modélisation en une dimension devra être complétée à cause de l'incertitude qui demeure sur l'exactitude de l'hypothèse d'une adsorption non activée c'est-à-dire une énergie d'activation très inférieure à RT (R Constante de Boltzmann et T température). Mais par compte, cette incohérence constatée se limite seulement à la phase d'adsorption et donc, seule la prédiction de l'allure de la courbe de perçage reste sujet à discussion mais le modèle de désorption demeure toujours valable puisque cette hypothèse d'adsorption non activée n'a aucune directe influence sur la désorption.

Références

- [1] P. R. Lewis, R. P. Manginell, D. R. Adkins, R. J. Kottenstette, D. R. Wheeler, Recent Advancements in the Gas-Phase MicroChemLab. IEEE Sensors journal, Vol. 6, N^o. 3, June 2006.
- [2] I. Gràcia, P. Ivanov, F. Blanco, N. Sabaté, X. Vilanova, X. Correig, L. Fonseca, E. Figueras, J. Santander, C. Cané, Sub-ppm gas sensor detection via spiral μ -preconcentrator. Sensors and actuators B 132 (2008) 149-154.
- [3] M. A. Slasli, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approche théorique et expérimentale. Thèse (2002) université de Neuchâtel-Suisse.
- [4] P. Le Cloirec, Adsorption en traitement de l'air. Technique de l'Ingénieur, G1770-1 à G1770-12.
- [5] F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel, J. Rouquerol, Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. Technique de l'Ingénieur, P1050-1 à P1050-24.
- [6] L. M. Sun, F. Meunier, Adsorption : Aspect théorique. Technique de l'Ingénieur, J2730-1 à J2730-15.
- [7] M. M. Dubinin, Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: Characteristics of their adsorption properties and microporous structures. Carbon Vol. 27 (1989) 457-467.
- [8] D. Hugi-Cleary and F. Stoeckli On the use of a standard DRK isotherm in Dubinin's t/F method. Carbon 38 (2000) 1309-1313.
- [9] L. A. Jonas, J. A. Rehrmann, The rate of gas adsorption by activated carbon, Carbon, 12 (1973) 95-101.
- [10] M. J. G. Linders, E. P. J. Mallens, J. J. G. M. van Bokhoven, F. Kapteijn and J. A. Moulijn, Breakthrough of shallow activated carbon beds under constant pulsating flow, AIHA Journal, 64 (2003) 173-180.
- [11] P. Lodewyckx, G.O. Wood, S.K. Ryu, The Wheeler–Jonas equation: a versatile tool for the prediction of carbon bed breakthrough times. Carbon 42 (2004) 1351–1355.
- [12] L. A. Jonas, E. B. Sansone, T. S. Farris, Prediction of activated carbon performance for binary vapor mixtures. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 44 (1983) 716-719.
- [13] G. O. Wood, Review and comparaisons of D/R models of equilibrium adsorption of binary mixtures of organic vapors on activated carbons. Carbon 40 (2002) 231-239.

- [14] X. Ye, N. Qi, Y. Ding, M. D. LeVan, Prediction of adsorption equilibrium using a modified D-R equation : Pure organic compounds on BPL carbon. *Carbon* 41 (2003) 681-686.
- [15] F. Jędrzejewski, introduction aux méthodes numériques. Springer 2005.
- [16] Jufang Wu, Modeling adsorption of organic compounds on activated carbon: A multivariate approach. Thesis (2004) ISBN: 91-7305-697-9.
- [17] A. Joly, V. Volpert and A. Perrard, Dynamic adsorption with FEMLAB, modeling breakthrough curves of gaseous pollutants through activated carbon beds, Proceeding of COMSOL Multiphysics conference (2005) Paris.
- [18] P. Breuil, Thèse: Elaboration de couches minces de dioxyde d'étain sensibles à l'action des gaz performances électriques et mécaniques. ENSM-Saint-Etienne 1989.

Chapitre VI

Résultats de préconcentration

Introduction

Dans ce chapitre consacré aux résultats expérimentaux, nous allons tout d'abord vérifier la validité de notre banc de préconcentration en le soumettant à des tests de préconcentration avec un préconcentrateur « nu » c'est-à-dire sans matériau adsorbant. Dans un deuxième temps, nous évaluerons les performances du micro-préconcentrateur développé sous différentes atmosphères gazeuses (benzène, xylène et nitrobenzène) et conditions expérimentales (débits, rampe de chauffage, présence ou non d'humidité, diamètre de capillaires...). Nous pouvons ainsi choisir, d'une part, le type d'adsorbant idéal pour un gaz cible donné et d'autre part, la combinaison de paramètres expérimentaux optimaux tout en se basant sur les résultats de la modélisation de la préconcentration.

Malgré un design plus optimisé en ce qui concerne le dépôt et la distribution de flux avec de faibles pertes de charge, les microcomposants IMT série 3 n'ont pas été testés sur le banc de préconcentration à cause d'un système de chauffage pas encore optimal et d'un volume de détection de nos détecteurs toujours trop important par rapport à celui de ce dispositif.

Dans l'optique de garder les mêmes bases de référence, cette évaluation sera essentiellement effectuée avec des microcomposants IMT de la série 2. A l'instar des composants IMT série 2, le carbone et le benzène ont été choisis respectivement en tant qu'adsorbant et gaz de référence et donc, la plupart des expériences présentées dans ce chapitre leur seront allouées.

I. Validation du préconcentrateur « nu »

Dans le but de s'assurer du bon fonctionnement de notre banc de test (décrit dans le chapitre 4) et de certifier que le pic de désorption provient uniquement de l'adsorbant, les premières expériences sur ce banc de test ont été réalisées avec des composants en silicium normal sans dépôt d'adsorbant. Tout d'abord, deux cycles de nettoyage successifs sont effectués avant l'injection du polluant. Ensuite, lorsqu'une concentration de 50 ppm de benzène est injectée pendant 1 heure, aucune adsorption n'est observée puisque le détecteur décèle instantanément la quantité de benzène injectée sans aucun temps de rétention (Figure VI-1). Et enfin, lors de

la phase de désorption, aucun pic n'est observé quelque soit le profil de température et ceci malgré un chauffage à plus de 200 °C durant 2 heures.

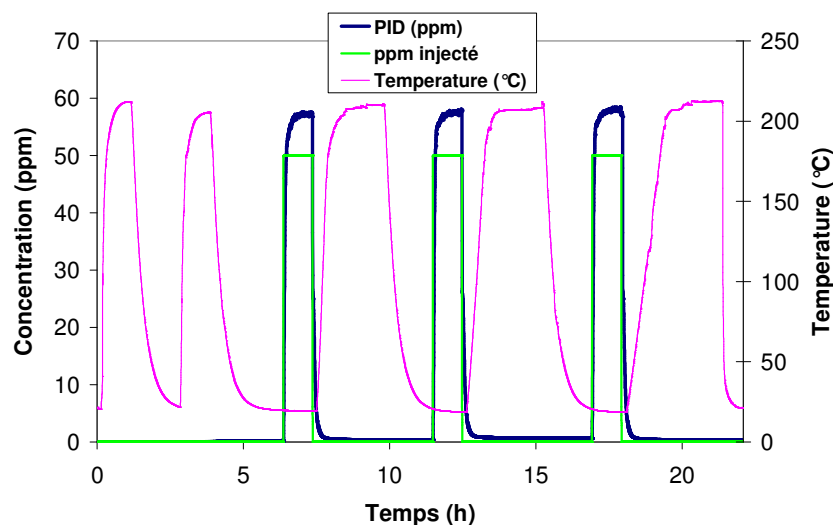


Figure VI- 1 : Courbes d'adsorption et de désorption successives obtenues avec un microcomposant sans dépôt d'adsorbant.

II. Capacité d'adsorption et temps de perçage

Lorsqu'un fluide pollué traverse un lit d'adsorbant, le gaz polluant peut s'adsorber à la surface du solide créant ainsi un front d'adsorption plus ou moins net qui se déplace jusqu'à la sortie du lit : on dit alors qu'il ya perçage du gaz polluant. La courbe ainsi obtenue est appelé courbe de perçage.

Nous avons donc procédé à l'évaluation de la quantité de benzène adsorbée par la poudre de carbone. Cette quantité est proportionnelle, pour un débit donné, à l'aire sous la courbe de réponse du détecteur et donc en ppm.s. L'équivalence entre la quantité adsorbée jusqu'avant le perçage et celle désorbée, nous confirme l'idée que le phénomène d'adsorption n'est observable que durant la période précédant le début du perçage. Au-delà de cette limite de temps, on assiste à des phénomènes autres que de l'adsorption qui se traduisent par une désorption à température ambiante (Figure VI-2).

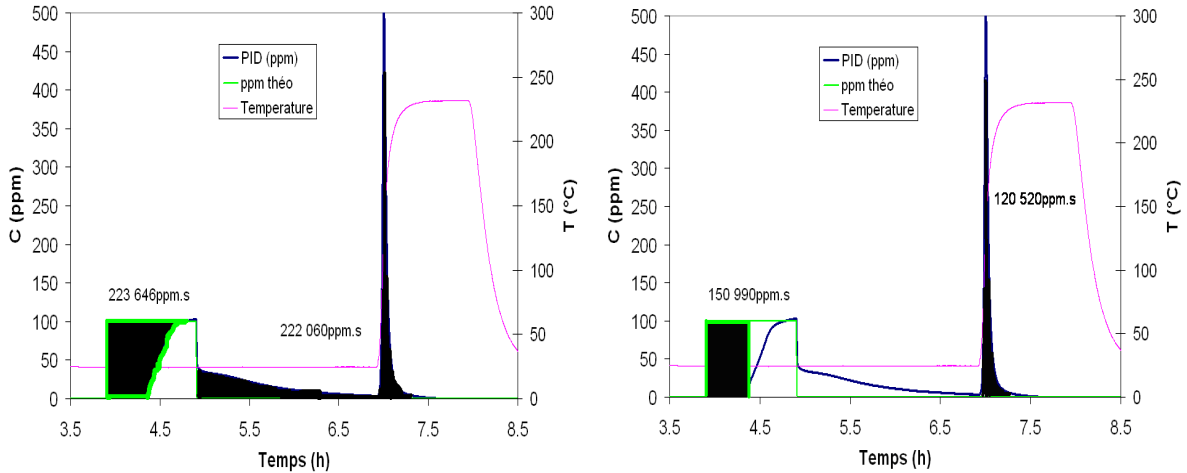


Figure VI- 2 : Equivalence entre la quantité injectée juste avant le début du perçage et celle correspondant au pic de désorption.

Ces expériences de perçage réalisées avec la poudre de carbone montrent que la saturation du lit d’adsorbant correspond au début de perçage du gaz polluant et non au plateau de saturation qui lui, est probablement lié (au-delà du phénomène d’adsorption) à un remplissage des pores externes dus aux empilements des agrégats et des agglomérats dans le lit. Cette quantité, moins liée chimiquement, se désorbe préférentiellement à la température ambiante.

Ainsi, la capacité d’adsorption d’une certaine quantité d’adsorbant sera obtenue par la mesure du temps de perçage défini comme étant le temps séparant le début de l’injection et le début du perçage, pour des conditions de débit, température et concentration donnés (Figure VI-3).

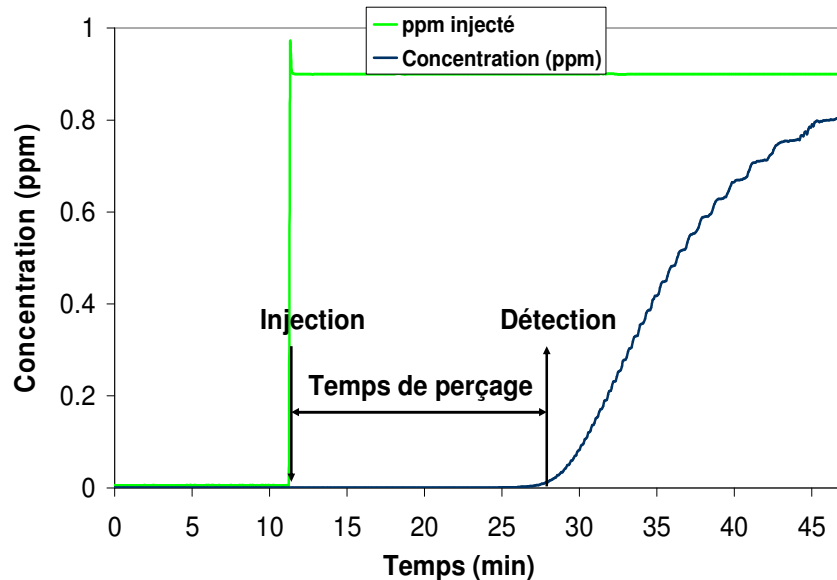


Figure VI- 3 : Courbe de perçage d’un gaz traversant une masse d’adsorbant donnée : évaluation du temps de perçage.

En effet, si N désigne le nombre de moles de benzène adsorbé durant un temps t , on peut écrire que :

$$N = \frac{C \cdot d \cdot t}{V_m} \quad (1)$$

Avec V_m le volume molaire des gaz parfaits, C la concentration volumique du gaz polluant, d le débit et t le temps de perçage.

Or la masse m de benzène adsorbée est donnée par la relation $m = N \cdot M$ (2) (M la masse molaire du gaz); alors la quantité de gaz polluant adsorbable par une masse donnée de

carboné s'exprime : $m = \frac{C \cdot d \cdot t_p \cdot M}{V_m}$ (3) avec t_p temps de perçage du composé.

Etant donné que les propriétés physico-chimiques de l'adsorbant déposé dans le micro-préconcentrateur peuvent être modifiées au cours des différentes étapes de mise en œuvre du dispositif, une réévaluation de la capacité d'adsorption de l'adsorbant après son dépôt semble indispensable pour pouvoir estimer avec certitude les performances d'un tel dispositif.

Afin de vérifier l'effet positif de l'activation du carbone et confirmer de fait les conclusions des études macroscopiques, nous allons aussi mesurer les temps de perçage du carbone non activé et celui activé physiquement après l'étape de dépôt par voie fluïdique.

II.1. Carbone non activé

Dans cette partie, le temps de perçage a été mesuré à deux concentrations différentes à savoir 0.9 et 0.5 ppm avec un micro-préconcentrateur rempli de 10 mg de carbone non activé, le débit étant fixé à 10 L/h. Chacune de ces expériences de perçage est précédée d'une désorption à 200 °C pendant 10 min libérant l'ensemble des sites d'adsorption du carbone (Figure VI-4).

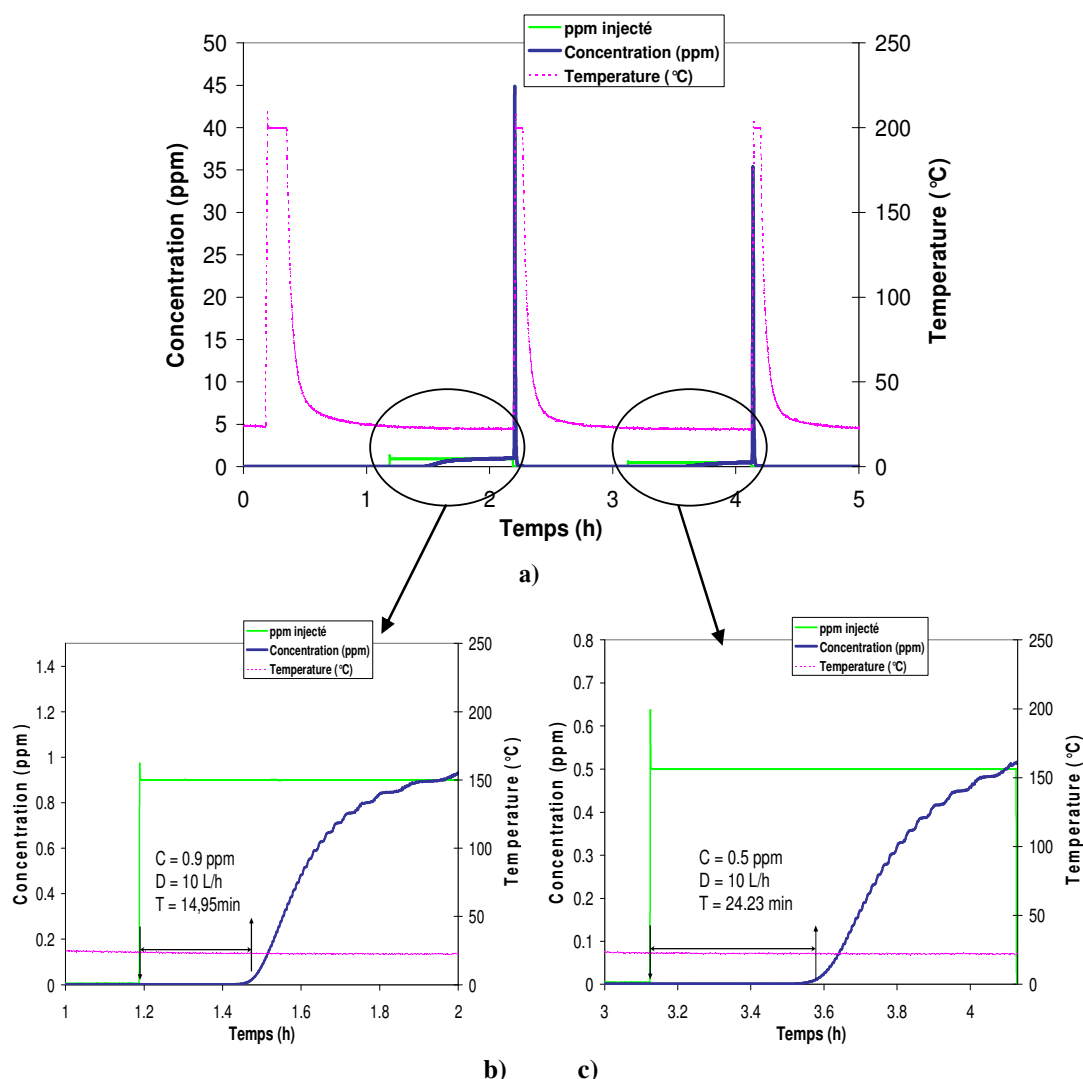


Figure VI- 4 : a) Deux cycles de perçage du benzène à 0.9 et 0.5 ppm obtenus avec un micro-préconcentrateur rempli de 10 mg de carbone non activé b) grossissement de la courbe de perçage du benzène à 0.9 ppm et c) grossissement de la courbe de perçage du benzène à 0.5 ppm.

Nous avons constaté comme dans le cas de la modélisation (chapitre 5) que le temps de perçage obtenu est quasiment inversement proportionnel à la concentration de benzène injecté. Il est estimé à environ 15 minutes pour une concentration de 0.9 ppm et à 24 minutes pour 0.5 ppm (Figure VI-4).

Dans ce cas présent, la quantité de benzène adsorbée équivaut à une masse $m = 7,8 \cdot 10^{-3}$ mg pour 10 mg de carbone soit une capacité d'adsorption de 0.78 mg/g de carbone.

II.2. Effet de l'activation du carbone

A la suite de ces expériences, nous avons activé physiquement le carbone déposé dans le micro-préconcentrateur en le soumettant à une température de 300 °C pendant trois heures sous air (atmosphère légèrement oxydante). La courbe de perçage obtenue en injectant 1 ppm

après activation nous indique un temps de perçage de 55 minutes. Donc, cette étape d'activation a entraîné une augmentation de la durée de l'adsorption, en d'autres termes un accroissement d'un facteur cinq de la capacité d'adsorption puisque ce temps de perçage observé pour le carbone actif correspond à une capacité d'adsorption de 3.25 mg/g de carbone.

Ces temps de perçage longs montrent qu'un dépôt d'environ un milligramme suffit largement pour l'application visée à savoir la détection de sub-ppm de COVs puisque pour cette application, la durée de la phase d'adsorption (≤ 10 minutes) ainsi que les concentrations de gaz à détecter (≤ 250 ppb) sont amplement inférieures à celles des courbes de perçage (56 minutes à 1 ppm). C'est pour ces raisons que nous avons décidé, d'une part, de déposer moins d'adsorbant dans nos microcomposants et d'autre part, de réduire les dimensions de ces micro-dispositifs pour rendre plus optimal le dépôt et la distribution du flux gaz ; ce qui nous a conduit au développement des dispositifs IMT série 3 (chapitre 3).

III. Préconcentration

III.1. Avec benzène

III.1.1. Efficience des optimisations effectuées

Suite aux différentes étapes d'optimisation et de modélisation (chapitre 5), nous avons défini les conditions optimales d'expérimentation du micro-préconcentrateur suivantes :

- un débit d'adsorption important (10 L/h) ;
- un débit de désorption faible (2 L/h) ;
- une rampe de montée en température élevée (160 °C/min) ;
- et enfin un volume de détection faible (capteur avec capillaire ou PID sans pompe).

Etant donné que l'application visée dans ce développement nécessite des cycles de préconcentration courts pour être efficace, la durée de la phase d'adsorption est maintenue à 5 minutes. Par ailleurs, la phase de désorption est elle aussi fixée à 5 minutes pour la simple raison que tous les gaz adsorbés sont totalement désorbés au bout de 3 à 4 minutes de chauffage.

Afin de prouver la nécessité du choix des paramètres optimums, nous avons comparé deux expériences réalisées avant et après optimisation (Figure VI-5) sachant que les paramètres avant optimisation étaient de 10 et 4 L/h de débit d'adsorption et de désorption respectifs, 100 °C/min de rampe de montée en température et 15 mL de volume de détection. Sur ces

graphes, on note tout d'abord que pendant la phase d'adsorption de benzène, aucune percée n'a été observée ; ce qui démontre que toute la quantité de polluant injectée a été adsorbée par le micro-préconcentrateur. Mais lors de la phase de désorption, on obtient des pics d'amplitude différente. Ainsi dans le cas de l'expérience après optimisation, le détecteur indique un important pic de désorption de benzène avec un maximum de l'ordre de 15 ppm alors que pour l'expérience avant optimisation, ce pic de désorption ne dépasse pas les 3 ppm même avec un temps d'adsorption deux fois plus long. Donc, l'optimisation de paramètres expérimentaux permet d'accroître le facteur de préconcentration pratique du dispositif qui passe de 8 à plus de 56.

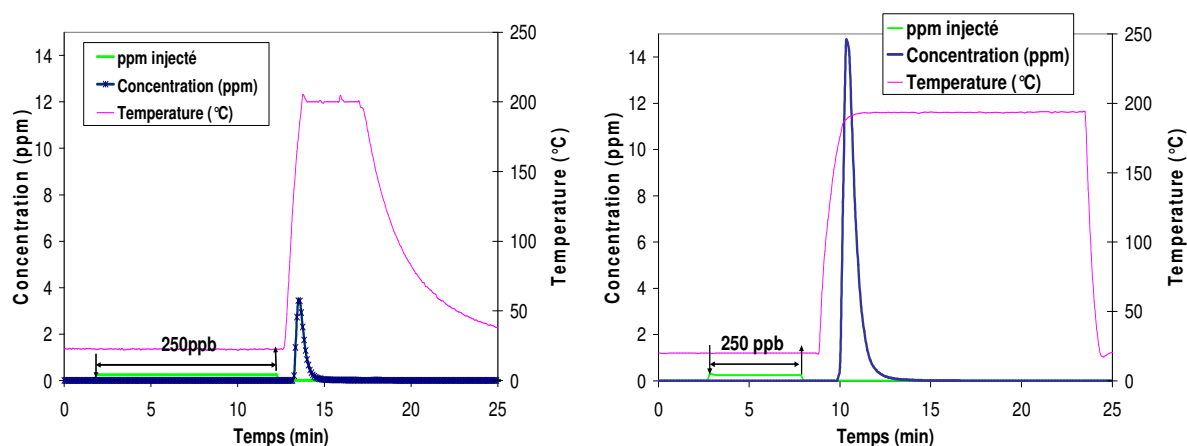


Figure VI- 5 : Pic de désorption après une adsorption de C_6H_6 à 250 ppb respectivement avant optimisation (gauche) et après optimisation (droite).

Remarque : Ces expériences prouvent aussi que le pic de désorption observé est essentiellement dû à l'adsorption de molécules de gaz durant la phase précédent le chauffage puisqu'en l'absence d'adsorbant, aucun pic de désorption n'est observé.

III.1.2. Augmentation taille capillaire

Etant donné que la quantité adsorbée croit avec le débit d'injection du gaz polluant, nous avons choisi d'utiliser de forts débits durant la phase d'adsorption de l'ordre de 20 L/h. Afin de réduire les pertes de charge ainsi occasionnées, de nouveaux microcomposants IMT série 2 ont été réalisés avec une profondeur de gravure 500 μm (chapitre 3). Après un dépôt de carbone d'environ un milligramme, ces microcomposants sont connectés avec des capillaires de diamètre interne de 385 μm plus larges que les précédents (220 μm de diamètre interne) et testés pour la préconcentration du benzène.

Ces tests montrent que suivant les mêmes conditions expérimentales de débits, de durée d'adsorption, de concentration et de rampe de température, le pic de désorption obtenu est identique quelque soient la profondeur du microcomposant et le diamètre des capillaires. En

effet, l'amplitude du pic de désorption est identique pour les deux types de microcomposants IMT 2 : profondeur de gravure (325 et 500 μm) et diamètre de capillaires (220 et 385 μm) (Figure VI-6). Malgré la faible masse déposée et la profondeur de la cuvette centrale des dispositifs gravés à 500 μm , la quasi-totalité des molécules de benzène injectées a été adsorbée. Ce résultat justifie, d'ailleurs, l'une des conclusions importantes de la modélisation du dépôt de carbone : les molécules de benzène ont une grande probabilité d'être adsorbées après leur injection dans le microcomposant. Cela s'explique par le nombre important de particules de carbone pour une faible masse déposée mais aussi et surtout de l'aspect spontané de l'adsorption à l'ambiante (énergie d'activation négligeable- chapitre 5).

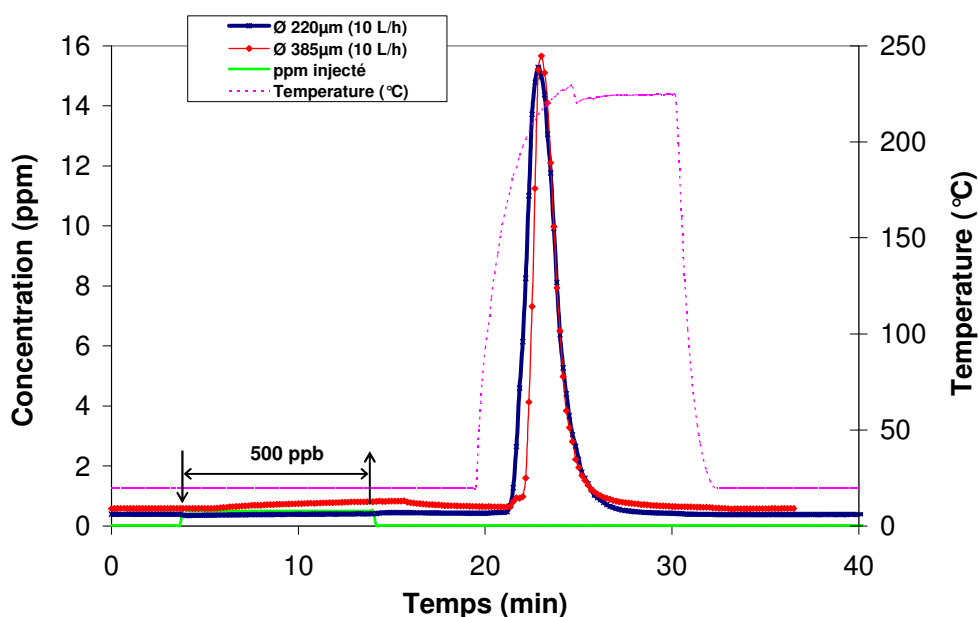


Figure VI- 6 : Pic de désorption après 5 min d'adsorption de C6H6 à 250 ppb avec deux microcomposants possédant respectivement des capillaires de 220 et 385 μm de diamètre interne.

L'intérêt majeur de l'utilisation des capillaires de 385 μm résulte du fait que l'on peut augmenter le débit d'adsorption jusqu'à 20 L/h sans pour autant générer des pertes de charge importantes (600 mbar). Cette augmentation du débit lors de la phase d'adsorption permet un accroissement de la quantité de benzène adsorbée et de ce fait, une amplification du pic de désorption. Effectivement, les expériences de préconcentration réalisées avec le même micro-préconcentrateur gravé à 500 μm et connecté avec des capillaires de 385 μm au lieu de 220 μm , montrent qu'à pertes de charge égales, le facteur de préconcentration pratique est deux fois plus important dans le cas des capillaires à 385 μm de diamètre hydraulique (Figure VI-7).

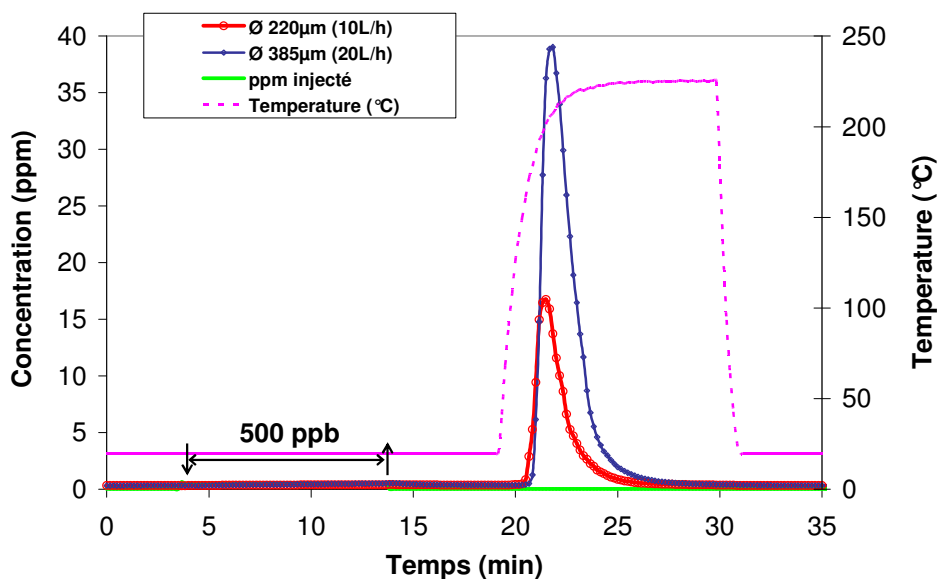


Figure VI- 7 : Pic de désorption après 10 min d'adsorption de 250 ppb de C₆H₆ obtenu avec deux micro-préconcentrateurs possédant respectivement des capillaires de 220 et 385 µm de diamètre interne à pertes de charge égales.

III.1.3. Influence de l'humidité

La présence d'humidité dans l'air ambiant constitue un obstacle majeur pour l'expérimentation sur site de notre micro-préconcentrateur car la plupart des composés très adsorbants tels que les dérivés carbonés sont connus aussi pour leur forte affinité avec l'eau. Avec de tels adsorbants, l'eau a tendance à occuper certains de leurs sites disponibles ce qui a pour effet de réduire fortement leur capacité d'adsorption et de rendre cette dernière dépendante de l'humidité.

III.1.3.1. Carbone activé

Dans un premier temps, les expériences de perçage réalisées avec un micro-préconcentrateur contenant 4.6 mg de carbone activé montrent une diminution du temps de perçage conséquence d'une réduction importante de la capacité d'adsorption du carbone en présence de 50% d'humidité relative (à 20 °C) comparé aux expériences effectuées en l'absence d'humidité (Figure VI-8).

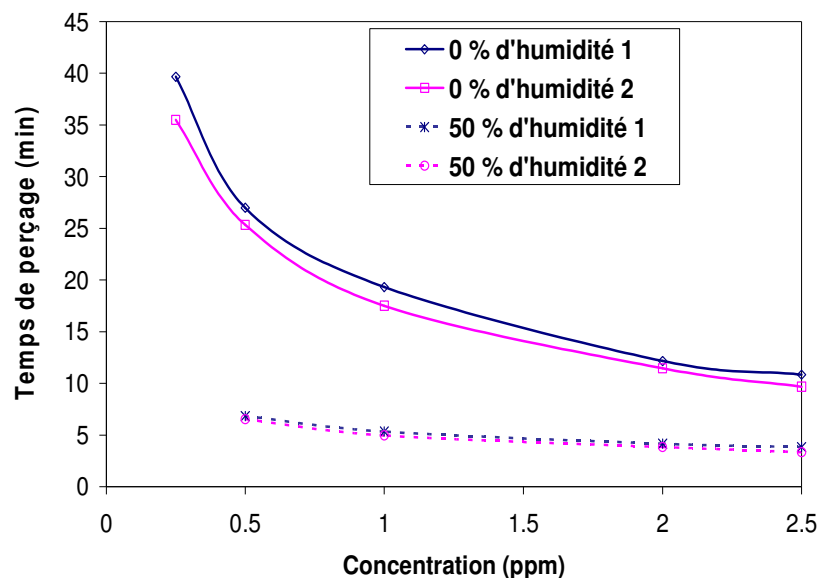


Figure VI- 8 : Courbe d'évolution du temps de perçage du carbone en fonction de la concentration de benzène avec ou sans humidité.

Ensuite, la démonstration de l'effet de préconcentration à 50% d'humidité relative a été réalisée sous 250 ppb de benzène, avec un microréacteur rempli d'une charge de 0.96 mg de poudre de carbone. Comme on peut le constater sur la figure VI-9, on observe une décroissance importante du facteur de préconcentration en présence de 50% d'humidité relative qui confirme ainsi l'aspect hydrophile du carbone observé précédemment dans le cas des études macroscopiques sur les adsorbants. Cette baisse du facteur de préconcentration s'explique par une diminution importante de la capacité d'adsorption du carbone vis à vis du benzène en présence d'humidité impliquant de fait un perçage prématuré avant même la saturation du micro-préconcentrateur.

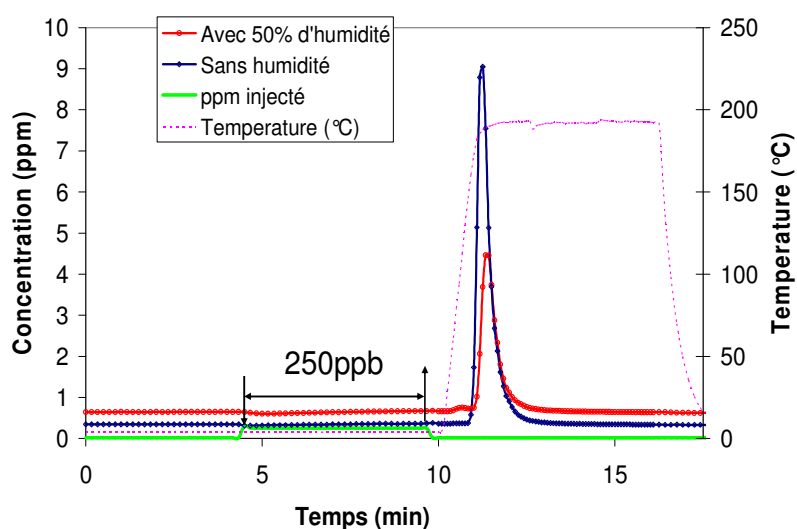


Figure VI- 9 : Pic de désorption après injection de 250 ppb de benzène pendant 5 min avec et sans humidité obtenu avec μ -préconcentrateur rempli de carbone activé.

Il est important de noter que malgré l'altération des qualités du carbone en présence d'humidité, l'effet des paramètres expérimentaux sur le facteur de préconcentration pratique (comme défini précédemment) reste similaire hormis une baisse d'amplitude ; l'allure des courbes d'évolution du pic de désorption en fonction du débit de désorption ou de la rampe de montée en température est sensiblement identique (Figure VI-10).

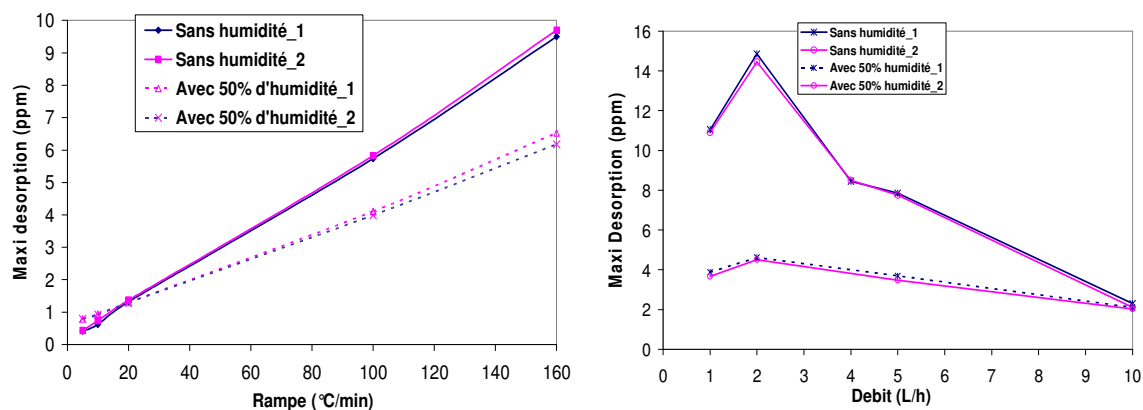


Figure VI- 10 : Courbe d'évolution du maximum de la désorption en fonction de la rampe de température (gauche) et du débit de désorption (droite) avec et sans humidité obtenu avec un μ -préconcentrateur rempli de carbone activé.

Vu l'influence de l'humidité sur la préconcentration du benzène, un traitement physique ou chimique rendant hydrophobe ce dernier serait nécessaire pour pallier les effets néfastes de la présence de vapeur lors des expérimentations sur site à moins d'utiliser des composés hydrophobes comme les nanotubes de carbone.

III.1.3.2. Nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone, connus pour leur caractère hydrophobe, ont été déposés, à hauteur d'un milligramme, dans un micro-préconcentrateur puis testés dans les mêmes conditions expérimentales que celui avec carbone activé. Ces tests avec les SWCNTs confirment non seulement une température de désorption des nanotubes (environ 300 °C) plus élevée que celle du carbone (180 °C) mais aussi une faible influence de l'humidité sur la préconcentration du benzène comparé au cas du carbone puisque la baisse d'amplitude du pic de désorption en présence de 50% d'humidité relative n'est que de 10% même après un temps d'adsorption deux fois plus long que celui de l'expérience avec le carbone activé (Figure VI-11).

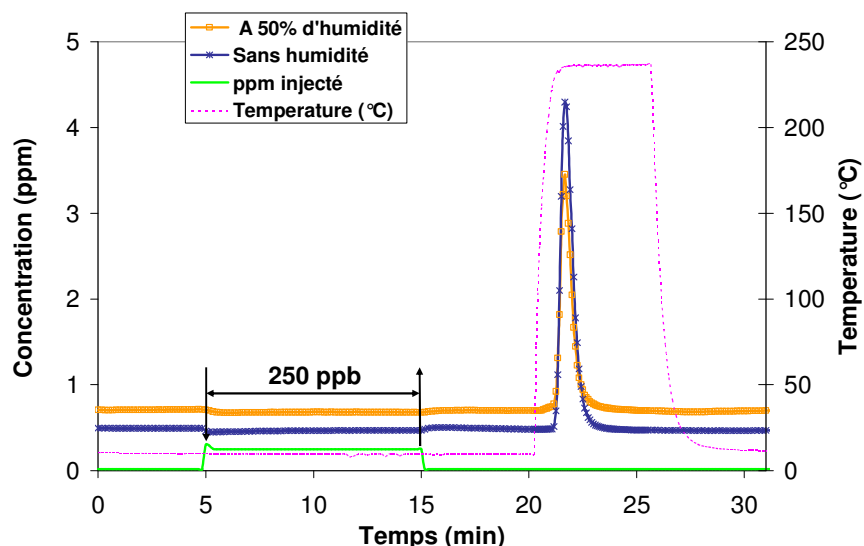


Figure VI- 11 : Pic de désorption après injection de 250 ppb de benzène pendant 5 min avec et sans humidité obtenu avec μ -préconcentrateur rempli de SWCNTs.

Toutefois, le facteur de préconcentration pratique obtenu avec les SWCNTs en l'absence d'humidité est plus faible que celui du carbone obtenu dans les mêmes conditions à cause de l'étalement du pic de désorption dû à un choix de paramètres expérimentaux non optimums perceptible par un début de désorption au niveau du palier de température et une désorption qui dure plus de deux minutes contrairement à celle du carbone qui n'est que d'une minute à peu près. Nous n'avons pas pu aller plus loin dans l'optimisation de la désorption des nanotubes à cause d'une température de désorption de ces derniers avoisinant les 350 °C et d'un plafonnement de la vitesse de montée en température vers 160 °C/min d'où la nécessité de développer des microcomposants plus petits à savoir ceux de IMT série 3 afin de diminuer la masse de silicium à chauffer et donc l'inertie du système de chauffage.

Après le benzène, nous nous focaliserons sur la préconcentration de gaz COVs avec des tensions de vapeur saturante plus faibles que celle du benzène (10 kPa) tels que le xylène (800 Pa) et le nitrobenzène (20 Pa).

III.2. Avec autres composés organiques volatiles

Vu les différences en manière d'adsorption observées entre les différents COVs (benzène, toluène, xylène et nitrobenzène) lors de l'étude macroscopiques des matériaux adsorbants, ce paragraphe sera spécialement dédié à l'étude des conditions optimales pour la préconcentration de xylène-m, de nitrobenzène et d'un mélange benzène-xylène-m

III.2.1. Xylène-m

La préconcentration du xylène-m a été effectuée à l'aide d'un micro-préconcentrateur en silicium non poreux contenant environ un milligramme de carbone. Ces tests montrent un facteur de préconcentration du xylène sur du carbone largement inférieur à celui du benzène obtenu avec le même adsorbant ($fp = 12$ contre $fp = 56$) (Figure VI-12).

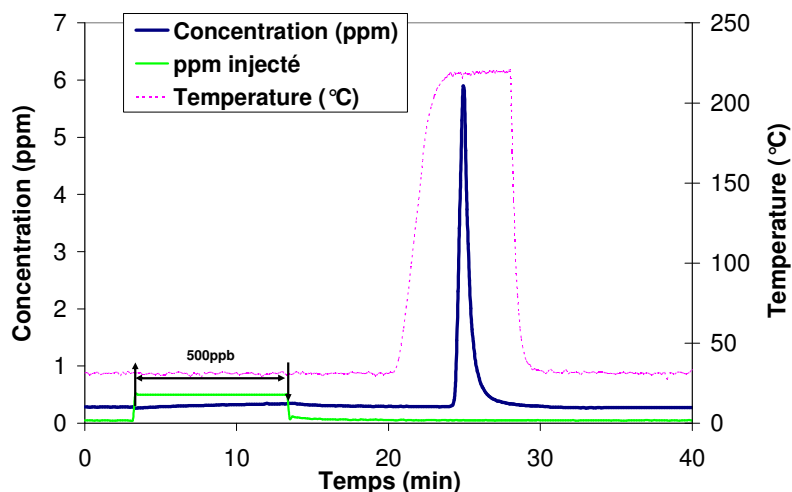


Figure VI- 12 : Pic de désorption après injection de 500 ppb de xylène pendant 5 min obtenu avec un μ -préconcentrateur rempli de carbone activé.

Ce faible effet de préconcentration du couple carbone-xylène s'explique par :

- une température maximale du chauffage (230 °C) insuffisante par rapport à la température de désorption du couple carbone-xylène (260 °C) ;
- et une adsorption des molécules de xylène incomplète à cause d'un très léger perçage (<80 ppb) observé après chaque injection de 500 ppb de xylène contrairement au cas de la préconcentration du benzène (Figure VI-13).

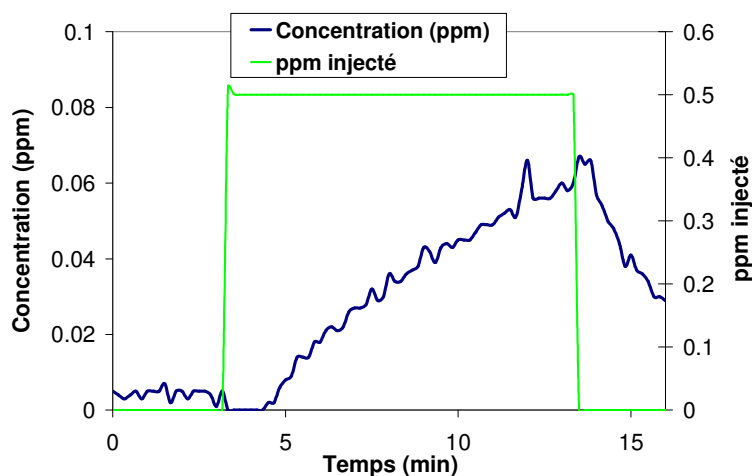


Figure VI- 13 : Faible perçage du μ -préconcentrateur rempli de carbone activé lors de l'injection de 500 ppb de Xylène.

Afin de résoudre le problème de chauffage observé sur les expériences précédentes, la température maximale du chauffage a été augmentée jusqu'à 300 °C avec une rampe toujours maintenue à 160 °C/min. Ainsi, nous avons obtenu une augmentation du facteur de préconcentration d'un facteur 4 puisque l'amplitude du pic de désorption est obtenue après injection de 250 ppb de xylène pendant 5 minutes est identique à celle observée précédemment par 500 ppb pendant 10 min (Figure VI-14).

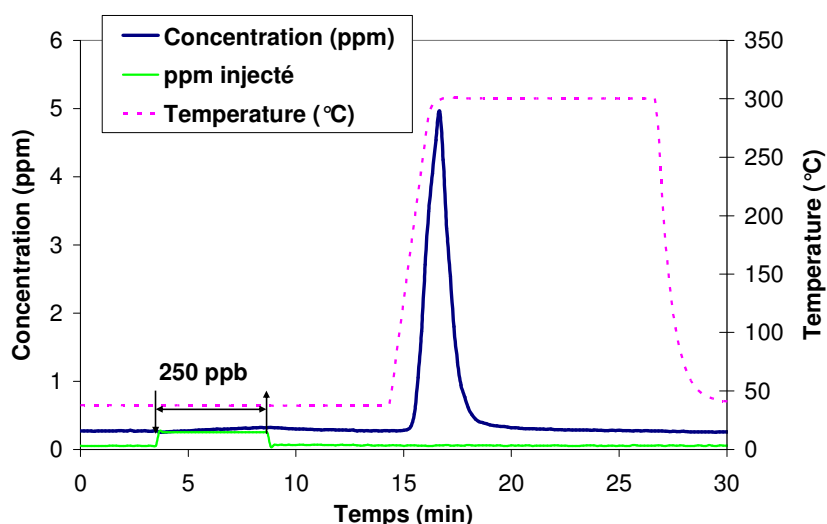


Figure VI- 14 : Pic de désorption après injection de 250 ppb de xylène pendant 5 min obtenu avec un μ -préconcentrateur rempli de carbone activé.

III.2.2. Nitrobenzène

Comme précédemment noté, la détection de trace de nitrobenzène est une application très représentative pour la détection d'explosifs qui sont le plus souvent des composés aromatiques (dérivés de type nitrobenzène, TNT...).

Le premier problème de l'étude de la préconcentration du nitrobenzène est la préparation d'un mélange stable et de faible concentration de ce gaz. Effectivement, comme la pression de vapeur saturante du nitrobenzène est 500 fois inférieure à celle du benzène (20 Pa contre 10 kPa à 20 °C), la concentration du mélange à préparer ne peut dépasser 2 ppm pour une bouteille sous 100 bars car au-delà il y a condensation du nitrobenzène. A cet effet, Nous avons choisi de travailler avec une bouteille à 1 ppm de nitrobenzène sous une pression de 50 bars afin de s'assurer de la stabilité du mélange. Les expériences de préconcentration du nitrobenzène ont été effectuées avec un débit de 1 L/h maintenu constant tout au long de l'expérimentation. En effet, un des micro-préconcentrateurs utilisés au cours de ces tests est rempli de Tenax, déposé sur microcomposant ouvert (Chapitre 4) et vu la taille de particules de cet adsorbant, seul d'aussi faibles débits sont utilisables pour pallier à toutes complications

liées à la surpression. Par contre, la rampe de montée en température est toujours maintenue à 160 °C/min afin d'éviter un étalement du pic de désorption.

Les premiers tests réalisés avec le micro-préconcentrateur rempli avec un milligramme de carbone mettent en évidence une désorption quasi impossible du nitrobenzène adsorbé sur le carbone. En effet, lorsque le micro-préconcentrateur est chauffé à 250 °C pendant plus d'une heure, la désorption du nitrobenzène à 250 °C reste toujours presque inexistante ; dès que la température de désorption est supérieure à 320 °C, on observe alors une très lente désorption du nitrobenzène qui s'étale tout au long des 60 minutes de chauffage (Figure VI-15).

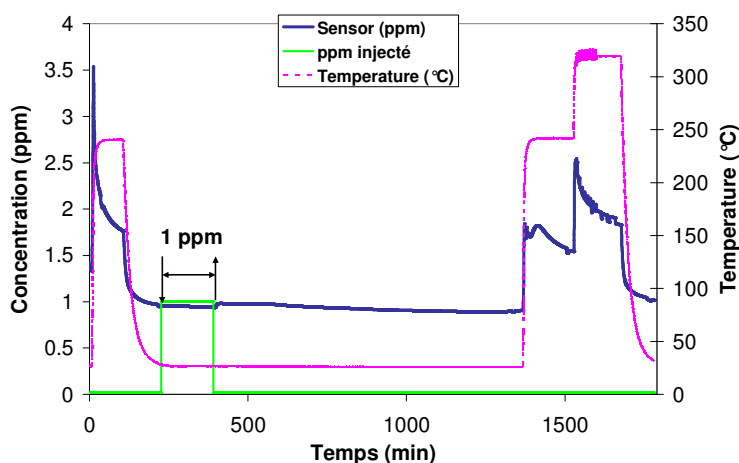


Figure VI- 15 : Pic de désorption après injection de 1 ppm de nitrobenzène pendant 2 h obtenu avec un μ -préconcentrateur rempli de carbone activé.

Comme observé en TPD (chapitre 2), la désorption du nitrobenzène adsorbé sur le carbone activé ne s'effectue complètement qu'à des températures élevées de l'ordre de 400 à 500 °C qui sont pour le moment impossibles à atteindre avec l'élément chauffant du microcomposant. Donc, il nous paraît très difficile d'utiliser le charbon actif pour la préconcentration du nitrobenzène ; de plus, à ces températures, peuvent apparaître des phénomènes de décomposition ou de dégradation du gaz ou de l'adsorbant.

Vu que dans nos précédentes études, on avait constaté que le polymère Tenax TA présentait une température de désorption plus basse que celui du carbone, nous avons implémenté un micro-préconcentrateur rempli d'une dizaine de milligrammes de Tenax par la méthode de dépôt sur microcomposant ouvert (Chapitre 4).

A l'opposé du dispositif avec dépôt de carbone, le micro-préconcentrateur à base de Tenax présente des résultats intéressants pour la préconcentration du nitrobenzène. En effet, la désorption du nitrobenzène sur du Tenax est complète et s'effectue à des températures relativement faibles à savoir entre 100 et 120 °C (Figure VI-16).

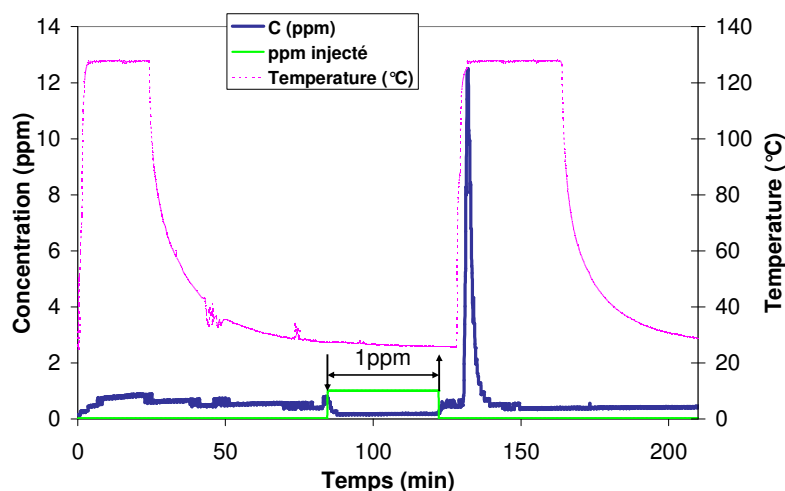


Figure VI- 16 : Pic de désorption après injection de 1 ppm de nitrobenzène pendant 45 min obtenu avec un μ -préconcentrateur rempli de polymère Tenax TA (100 °C/min).

Certes, pour une injection de 1 ppm de nitrobenzène pendant 45 minutes, l'amplitude du pic de désorption obtenu semble largement insuffisante mais cela peut être compréhensible vu le faible débit utilisé lors de la phase adsorption (1 L/h). Puisque l'augmentation du débit d'adsorption paraît pour le moment difficile à cause des pertes de charge produites, néanmoins, en jouant sur la vitesse de montée en température de 100 à 160 °C/min, nous avons pu accroître le facteur de préconcentration de 14 à 25 et réduire en même temps la durée du cycle de préconcentration (Figure VI-17).

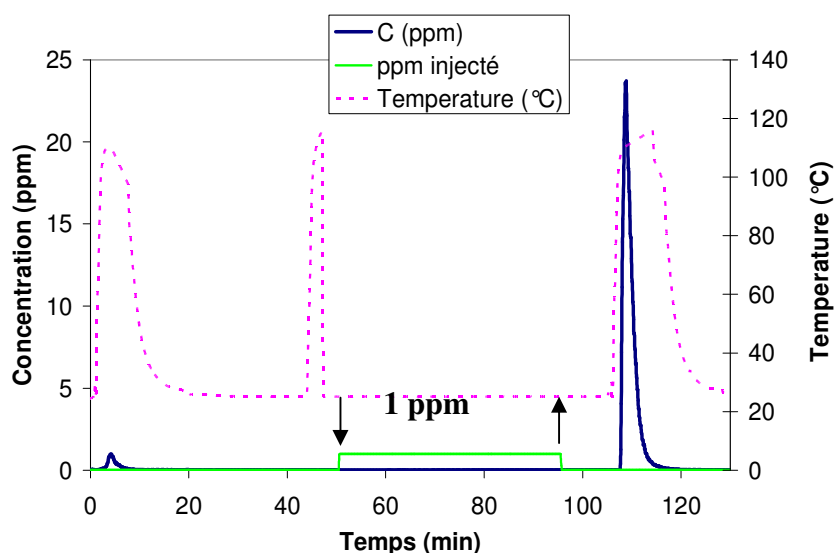


Figure VI- 17 : Pic de désorption après injection de 1 ppm de nitrobenzène pendant 45 min obtenu avec un μ -préconcentrateur rempli de polymère Tenax TA (160 °C/min).

III.2.3. Mélange benzène-xylène

La dernière série d'expériences de cette section a été consacrée aux expériences de préconcentration avec un mélange de plusieurs gaz polluants. La faculté du micro-

préconcentrateur de pouvoir discerner plusieurs COVs constituerait un atout de taille pour la détection de composés de toxiques ou explosives.

Ainsi, la préconcentration d'un mélange benzène-xylène a été réalisée avec un micro-préconcentrateur rempli d'environ un milligramme de carbone en injectant successivement 1 ppm de benzène et de xylène pendant cinq minutes chacun sous un débit de 10 L/h. Les deux injections sont séparées par un temps de 5 minutes. La désorption a été effectuée avec trois rampes de température différentes (160 °C/min, 100 °C/min et 50 °C/min) sous un débit de 2 L/h et les courbes obtenues sont représentées sur la figure VI-18.

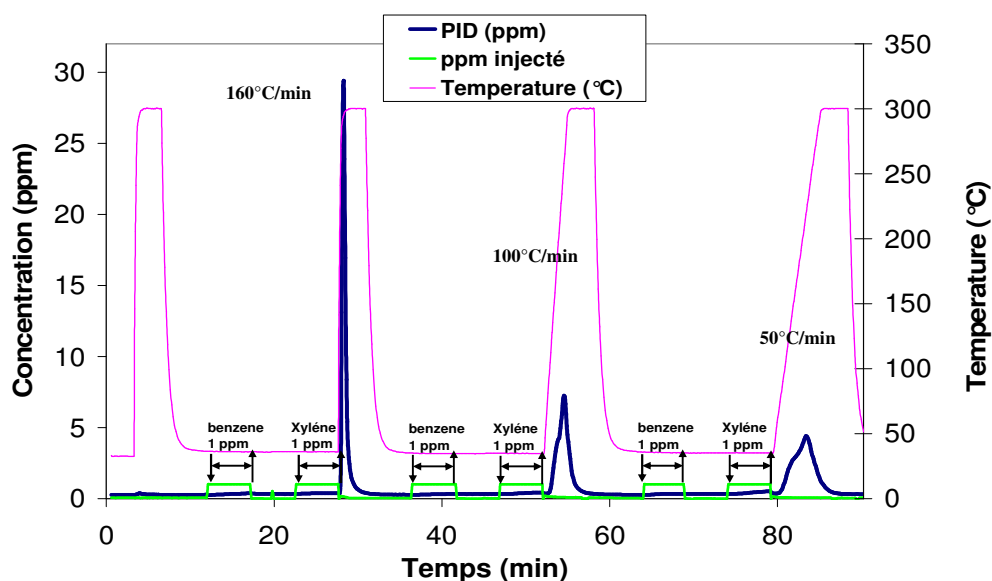


Figure VI- 18 : Pics de désorption à diverses rampes de température après injection de 1 ppm de benzène et xylène pendant 5 min obtenu avec un μ -préconcentrateur rempli de carbone activé.

A premier abord, on n'observe qu'un seul pic de désorption pour le mélange benzène-xylène à chaque rampe de température mais la forme de ces pics, surtout celui obtenu à 50 °C/min, suscitent un autre regard sur le déroulement de la désorption.

En effet, lorsque la vitesse de chauffage est très importante, par exemple 160 °C/min, le benzène et le xylène se désorbent en même temps puisque leurs maximums de désorption ne sont séparés que d'une cinquantaine de degrés correspondant à quelques secondes de chauffage. Mais dès lors qu'on baisse la vitesse de montée, le pic de désorption change de forme avec l'apparition d'un épaulement. Par exemple, le pic de désorption obtenu à 100 °C/min montre un recouvrement de deux de pic désorption successifs séparés d'une trentaine de secondes (Figure VI-19). En d'autres termes, il apparaît comme le produit de convolution de deux pics de désorption consécutifs correspondant respectivement au benzène et au xylène.

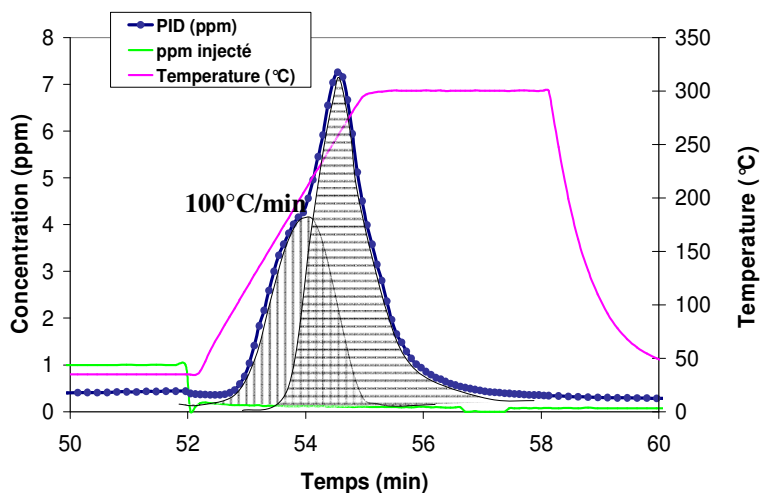


Figure VI- 19 : Pic de désorption pour une rampe de température de 100 °C/min après injection de 1 ppm de benzène et xylène pendant 5 min obtenu avec un μ -préconcentrateur rempli de carbone activé.

Cette tendance s'accroît lorsqu'on divise la vitesse de chauffage par deux c'est-à-dire à 50 °C/min. A cette vitesse de montée, on observe une nette séparation des deux pics de désorption donnant ainsi au produit de convolution une forme beaucoup plus étalée que celle obtenue avec du benzène ou du xylène seul (Figure VI-20).

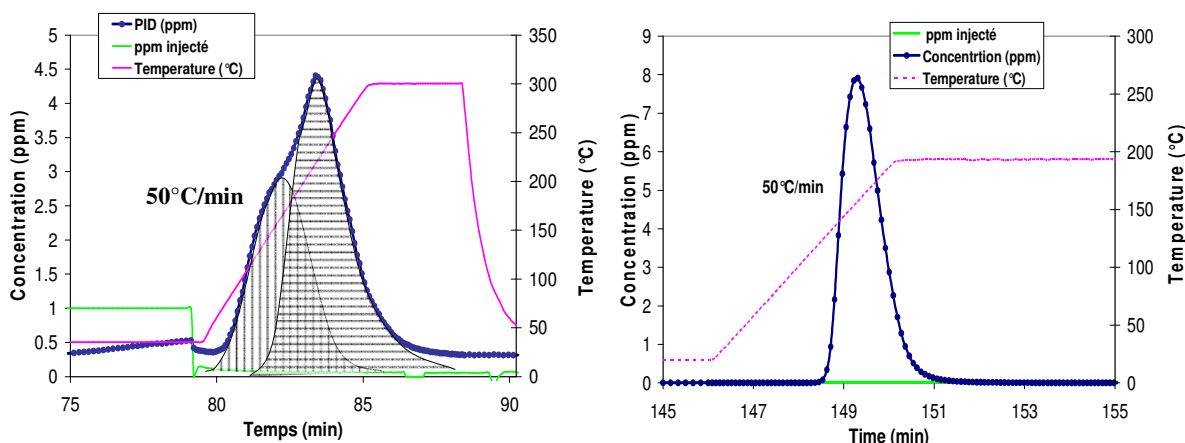


Figure VI- 20 : Comparaison entre pic de désorption du mélange benzène-xylène (gauche) et celui du benzène seul (droite) obtenus avec un μ -préconcentrateur rempli de carbone activé chauffé à 50 °C/min.

Il faut signaler que le premier pic de désorption correspond à celui du benzène qui, préalablement adsorbé sur du carbone, a une température de désorption sur du carbone moins élevée que celle du xylène. Il semble donc possible de dissocier les deux pics de désorption en réduisant suffisamment la vitesse de désorption du micro-préconcentration mais cela entraînera alors une perte de l'effet de préconcentration qui se traduira par une faible amplitude du pic de désorption.

On peut raisonnablement penser que, même si les 2 pics sont mal séparés, des algorithmes de déconvolution, ou de façon plus générale d'analyse multivariable, pourront permettre de quantifier les différentes espèces dans des conditions favorables.

III.3. Micro-préconcentrateurs en silicium poreux

III.3.1. Silicium poreux avec dépôt d'adsorbant

Le support de préconcentration constitue un élément non négligeable du processus de préconcentration. Non seulement, il apparaît comme une surface d'accroche des particules adsorbant mais aussi il est susceptible de modifier les phénomènes d'adsorption qui ont lieu à sa surface. L'étude comparative des différents supports de préconcentration tels que le silicium poreux et le silicium non poreux semble intéressante pour comprendre la physico-chimie de surface de nos micro-préconcentrateurs.

Ainsi, les premières expériences de préconcentration ont été réalisées avec un microcomposant en silicium non-poreux contenant 0,90 mg de carbone sous une concentration de 250 ppb de benzène. Lors de la phase de désorption, le microréacteur a été chauffé jusqu'à 200 °C avec une vitesse de chauffage de 160° C/min, et on obtient alors un pic de désorption du benzène donc le maximum observé à 196 °C est proche de 10 ppm. Toutefois cette désorption est loin d'être complète après 5 minutes de chauffage à 200°C car la réponse du détecteur reste élevée durant toute la phase de désorption et ne reviendra à sa ligne de base que pendant la période de refroidissement (Figure VI-21).

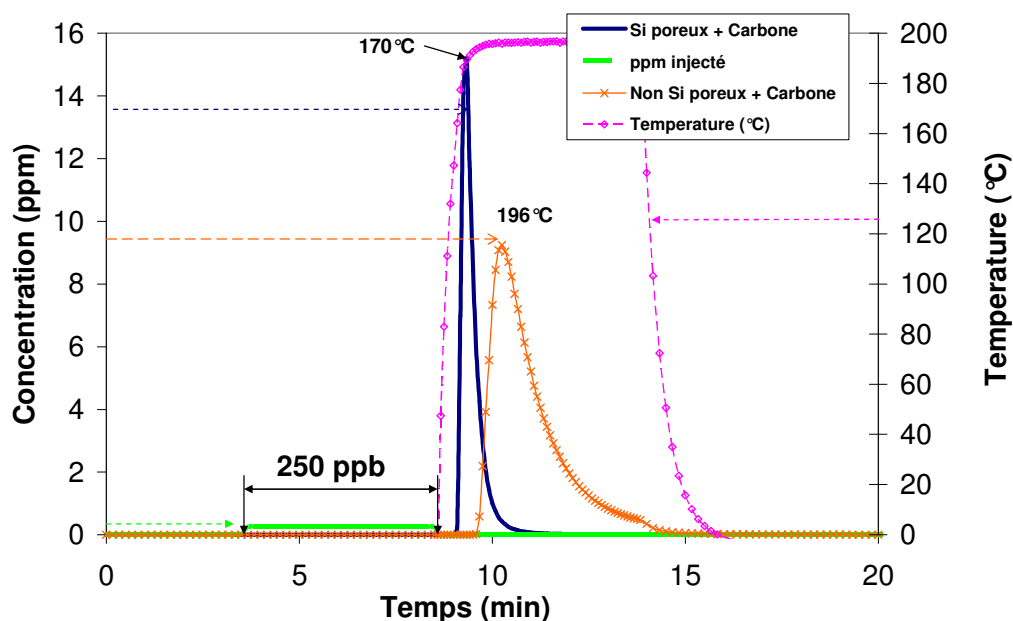


Figure VI- 21 : Comparaison des pics de désorption obtenus avec des μ -préconcentrateurs en silicium normal et poreux remplis de carbone activé pour une rampe de température de 160 °C/min.

Par la suite, un autre micro-préconcentrateur en silicium macroporeux (diamètres des pores de 0.9 à 2 μm) contenant 0,83 mg de carbone a été testé dans des conditions similaires. A l'instar du silicium non-poreux, aucun perçage n'est observé au cours de la phase d'adsorption mais dès que le micro-préconcentrateur est chauffé à 200 °C, on observe un pic de désorption de plus grande amplitude que celui du microcomposant en silicium non poreux avec un maximum à 170°C, soit 26 °C de moins (Figure VI-21).

De même, à l'opposé du micro-préconcentrateur en silicium normal, la désorption du micro-préconcentrateur en silicium poreux est presque achevée avant la fin du cycle de chauffage vu que le détecteur revient à sa ligne base normale bien avant la fin de la désorption.

En résumé, la présence des pores à la surface du silicium facilite la désorption du benzène sur du carbone en réduisant sa température de désorption comme le montre plus clairement la figure VI-22 obtenue dans les mêmes conditions mais avec une rampe de température de 5 °C/min.

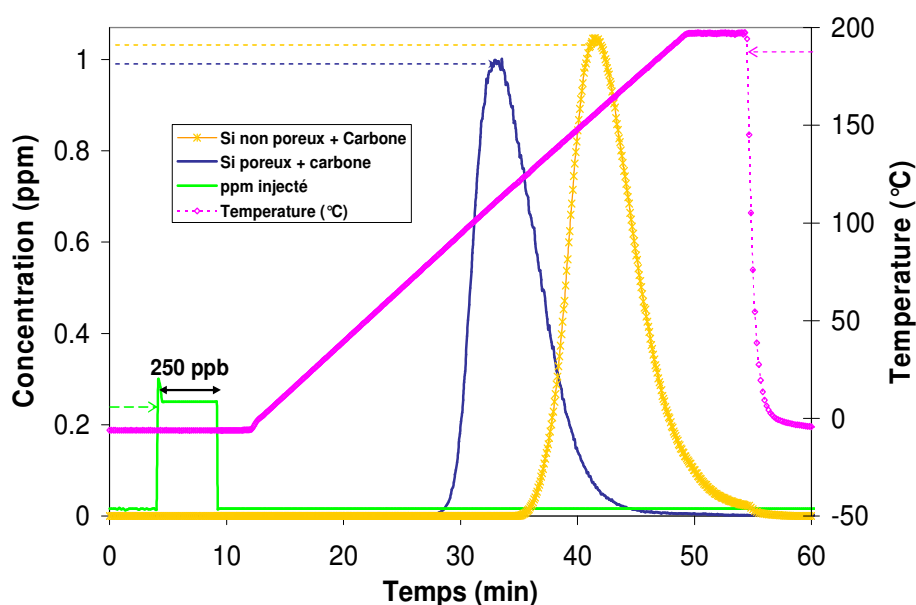


Figure VI- 22 : Comparaison des pics de désorption obtenus avec des μ -préconcentrateurs en silicium normal et poreux remplis de carbone activé pour une rampe de température de 5 °C/min.

Cet effet peut être interprété comme une diminution de l'énergie d'activation de désorption du couple silicium poreux-carbone/benzène comparée à celle du couple silicium-carbone/benzène (55 kJ contre 60), synonyme d'une plus lente désorption de ce dernier comparé au couple silicium poreux-carbone., mais nous ne pouvons pas donner d'explication satisfaisante du point de vue microscopique.

Ainsi, l'utilisation du silicium poreux comme support de préconcentration occasionne une baisse de la température du maximum de la désorption et devrait permettre la désorption de molécules moins volatiles.

III.3.2. Silicium poreux seul

L'autre avantage non moins intéressant du silicium poreux est lié à son utilisation possible comme matériau adsorbant. En effet, au cours des études macroscopiques réalisées précédemment, il a été montré que le silicium poreux avec sa grande surface spécifique, environ 30 à 50 m²/g, pouvait être utilisé comme matériau adsorbant pour la préconcentration de certains COVs (chapitre 2). A cet effet, un dispositif en silicium microporeux (diamètres des pores de 0.01 à 0.25 μm) sans dépôt de carbone a été testé pour la préconcentration du benzène (Figure VI-23). Au cours de la phase d'adsorption qui dure 5 minutes, une faible et incomplète adsorption a été observée après l'injection de 250 ppb de benzène dans les microcanaux. Mais dès que la température du micro-préconcentrateur commence à augmenter (désorption), on voit apparaître un pic de désorption qui témoigne de la faible adsorption du benzène sur le silicium poreux comme observée précédemment (faible énergie d'activation de désorption). Ainsi, cette désorption commence vers 40 °C avec un maximum à 80 °C. Néanmoins, malgré son facteur de préconcentration vis-à-vis du benzène peu élevé ($f_p = 8$), l'utilisation du silicium poreux en tant que matériau adsorbant pourrait présenter un intérêt non seulement à cause de sa faible température de désorption potentiellement intéressante pour des vapeurs moins volatiles que le benzène, mais aussi et surtout par le fait qu'il permet de réduire considérablement les étapes de mise en œuvre du micro-préconcentrateur puisqu'aucune étape de dépôt d'adsorbant n'est nécessaire. Par ailleurs, les pertes de charge seront alors plus faibles (de l'ordre d'une dizaine de millibars).

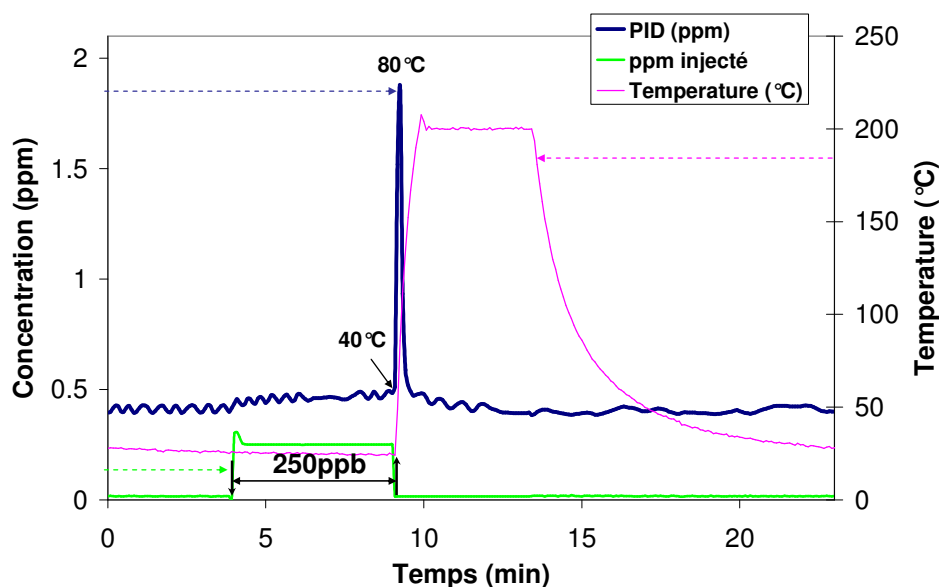


Figure VI- 23 : Pic de désorption obtenu avec un μ-préconcentrateur en silicium poreux sans dépôt d'adsorbant pour une rampe de température de 160 °C/min.

Conclusion

En résumé, l'utilisation du carbone comme matériau adsorbant n'est efficace qu'en absence d'humidité et pour la préconcentration de COVs ayant une tension de vapeur saturante élevée comme le benzène ou le xylène. L'utilisation des SWCNTs (tout comme celle du carbone pour la détection de COVs tels que le toluène et le nitrobenzène est par contre comprise à cause de la température de désorption élevée. Quant au polymère Tenax TA qui présente une faible affinité vis à vis de la vapeur, il conduit à de faibles températures de désorption quelque soit le gaz cible.

En plus, l'aspect poreux du substrat de préconcentration ainsi que l'augmentation du diamètre des capillaires utilisés comme connectique fluïdique constituent deux conditions essentielles pour accroître le facteur de préconcentration du dispositif.

Le tableau VI-1 résume l'ensemble des résultats de préconcentration obtenus à diverses atmosphères gazeuses et à différentes configurations adsorbant/support de préconcentration.

Tableau VI- 1 : récapitulatif des résultats de préconcentration sous divers gaz et à diverses conditions opératoires

Gaz →	Benzène	Xylène	Nitrobenzène
Adsorbant/Support ↓			
Carbone / Si	+++	++	—
Carbone / Si macroporeux	+++	++	+?
SWCNTs / Si	++	+	—
SWCNTs / Si macroporeux	+++	+++	—
Tenax TA / Si	++	++	++
Si microporeux	+	++	+++?

De manière générale, l'efficacité de la préconcentration est étroitement liée au gaz cible, au choix de l'adsorbant mais aussi et surtout à la nature du support de préconcentration. De fait, il serait intéressant de réaffirmer l'intérêt du silicium poreux en réalisant la préconcentration de composés nitroaromatiques tels que le nitrobenzène dans une configuration de type carbone/Si macroporeux ou tout simplement avec du Si microporeux sans dépôt d'adsorbant. Enfin, l'analyse d'un mélange de COVs semble possible dans des conditions favorables par l'utilisation d'algorithmes adéquats dont l'utilisation dépasse le cadre de ce travail.

Conclusion générale

Dans le but de pouvoir cerner les tenants et les aboutissants de cette thèse, nous rappelons que le principal objectif de ces travaux était de développer un système de préconcentration miniaturisé en silicium (poreux ou non) pour l'analyse de substances toxiques ou explosives en faible concentration dans l'air.

Vu le nombre croissant de groupes de recherche qui s'y intéressent, nous pouvons affirmer que la préconcentration reste un domaine en plein expansion car elle est associée autant à des méthodes d'analyses physiques que chimiques. Elle apparaît comme une solution aux problèmes de sélectivité et de sensibilité des détecteurs usuels surtout pour la quantification de certains composés toxiques ou explosifs où toute erreur peut avoir des conséquences préjudiciables.

Comme le choix de l'adsorbant reste un point déterminant sur des performances du micro-préconcentrateur, une étude préliminaire sur les matériaux adsorbants et sur le support de préconcentration a été effectuée dans le but de définir les orientations futures de cette étude. Ainsi, cette étude macroscopique réalisée en BET et en thermodésorption, nous révèle la nécessité d'avoir un adsorbant avec à la fois une importante capacité d'adsorption et une température de désorption pas trop élevée (<350 °C) afin de remplir les objectifs visés dans ces travaux. A cet effet, les SWCNTs ainsi que la nanopoudre de carbone semblent être conforme à ces exigences contrairement aux MWCNTs qui ont une température de désorption (500 °C) au-delà du domaine de fonctionnement normal de notre dispositif. Le Tenax, malgré sa faible surface spécifique, apparaît comme un matériau intéressant pour la préconcentration de COVs à faible tension de vapeur saturante à cause de sa température de désorption (120 °C) largement plus faibles que celle des autres adsorbants.

Quant à l'étude sur le support de préconcentration, elle montre que la présence de pores à la surface du substrat de silicium facilite la désorption du benzène adsorbé sur le carbone déposé. En plus, le silicium poreux possède lui-même une capacité d'adsorption assez importante vis à vis de certains gaz ; ce qui fait de lui un adsorbant potentiel.

La troisième phase de cette thèse a été consacrée à la fabrication des microcomposants. Différents dispositifs miniaturisés ont été fabriqués en technologie silicium à partir de gravure DRIE d'une à deux profondeurs. Ces microcomposants de trois types différents (séries 1, 2 et 3) ont été structurés de façon :

- à faciliter le dépôt du matériau adsorbant ;

- à rendre plus optimum la distribution du fluide à travaux les microcanaux ;
- et à pouvoir recevoir des capillaires métalliques comme connectiques fluidiques.

La réduction des dimensions du microcomposant IMT série 3 a été envisagée de façon à disposer d'un composant non seulement convenable pour le dépôt de faibles masses d'adsorbant mais aussi adéquat pour des désorptions rapides grâce la réduction de la surface à chauffer et au bon transfert thermique du silicium.

Quant à la mise en œuvre du micro-préconcentrateur, elle a nécessité une optimisation globale de l'ensemble des étapes d'élaboration allant du dépôt de l'élément chauffant jusqu'à la mise en places des micro-capillaires. Le choix du dépôt de la résistance chauffante par sérigraphie offre la possibilité d'élaborer des éléments chauffants utilisables à haute température ($\leq 400^\circ\text{C}$) et à moindre coût en temps et moyen matériel.

Deux méthodes ont été choisies pour le dépôt d'adsorbant dont l'une par voie fluide dans des microcomposants fermés à l'aide d'une pompe à vide et l'autre par imprégnation de la pâte d'adsorbant dans la chambre interne des dispositifs ouverts (capot de verre non scellé). A l'exception du polymère Tenax déposé par cette dernière méthode, les autres adsorbants à savoir le carbone activé et les nanotubes ont été déposés par voie fluide. Cette technique de dépôt par voie fluide semble plus intéressante à cause d'un meilleur accrochage de la couche déposée et d'une bonne étanchéité du microcomposant contraire à celle par imprégnation où la couche déposée est faiblement liée au support et le microcomposant peu étanche après collage à l'époxy ou à la pâte de verre. En plus, la colle utilisée peut engendrer des dégazages néfastes pour la préconcentration.

Les premiers tests de dépôt sur des morceaux de wafer ont montré globalement un meilleur accrochage des particules d'adsorbant sur des surfaces oxydées, poreuses et/ou prétraitées à la soude. Ces observations ont été confirmées lors du dépôt dans des microcomposants IMT 1, 2 et 3 par voie fluide. En effet, l'aspect poreux de la surface de dépôt est un facteur déterminant pour l'amélioration de l'accrochage des particules adsorbantes et l'augmentation de la quantité déposable grâce à l'incrustation des particules à l'intérieur des macropores du silicium.

Il faut noter aussi que la présence des structures (chicane, parallèle) au niveau de zone de préconcentration favorise une homogénéité du dépôt d'adsorbant et un accroissement de la masse déposée.

L'utilisation de micro-capillaires non scellés durant le dépôt par voie fluide permet de réduire les pertes de charge grâce à leur remplacement par des neufs lors de la mise en place finale des connectiques fluidiques. L'emploi de la laque de platine en plus de l'encre de verre

entraîne un scellage étanche des micro-capillaires après le dépôt d'adsorbant.

Les mesures de pertes de charge effectuées par la suite ont montré que ces dernières sont essentiellement dues aux micro-capillaires puisque les pertes de charge mesurées sur un microcomposant sans adsorbant sont identiques à celles obtenues avec un micro-capillaire nu. D'ailleurs, l'augmentation du diamètre hydraulique de ces micro-capillaires de 220 à 385 μm et de la profondeur de gravure des dispositifs de 325 à 500 μm (entrée/sortie et chambre interne) engendre une réduction d'un facteur 5 des pertes de charge générées par l'écoulement de l'air. Toutefois, en présence d'un dépôt d'adsorbant, ces pertes de charges deviennent fonction croissante de la masse d'adsorbant déposée quelque soit le diamètre de capillaire ou la profondeur de gravure du microcomposant.

Après l'étape d'implémentation du micro-préconcentrateur, un banc de test a été développé de façon à se rapprocher des mesures sur site avec un système de permettant de générer de faibles concentrations de l'ordre d'une centaine de ppb sous une humidité relative contrôlée (utilisation d'un système de condenseur). Ce banc de test comprend aussi :

- un système de chauffage permettant de réaliser des créneaux de température grâce à une combinaison de régulation PID et boucle ouverte ;
- et un système de détection composé d'un capteur potentiomètre de type FIGARO et d'un détecteur à ionisation photonique, tous calibrés en concentration afin de corriger l'erreur du débit sur la mesure.

Ce banc de test est entièrement piloté par un programme LabView permettant à la fois d'imposer des consignes de température, de concentration et de réaliser l'acquisition de données expérimentales.

En amont des tests de préconcentration, une optimisation globale du cycle de préconcentration complet a été effectuée à travers un ensemble de modélisations et simulations afin de définir non seulement les paramètres optimums lors des expérimentations mais aussi l'efficience des designs de microcomposant proposés. En effet, la modélisation du cycle de préconcentration nous a permis de déterminer les conditions idéales pour une maximalisation du facteur de préconcentration pratique à savoir :

- un débit d'adsorption important pour accumuler une importante quantité de molécules en un temps court (20 L/h dans notre cas) ;
- un débit de désorption optimal, ni trop important pour éviter une dilution importante de la quantité désorbée et ni trop faible pour éviter un effet filtre passe-bas du volume de détection (2 L/h) ;
- et enfin, un faible volume de détection comme dans le cas du capteur FIGARO où la

sortie du microcomposant est directement connectée à la grille d'encapsulation du capteur.

Comme conclusion de la simulation microfluidique sur COVENTOR, nous pouvons dire que la présence du réseau de canaux aux entrée/sortie des microcomposants IMT 2 et 3 contribue à une meilleure répartition du fluide à travers les micro-canaux. L'autre point notoire de cette simulation est que l'aspect circulaire de ce réseau de canaux sur les dispositifs IMT 3 favorise une réduction importante des pertes de charge générées et une meilleure irrigation de la zone de préconcentration.

A la suite de ces toutes étapes d'implémentation et d'optimisation du micro-préconcentrateur, des tests de préconcentration ont été effectués sous différentes atmosphères gazeuses et avec des micro-préconcentrateurs contenant divers matériaux adsorbants. Ces expériences ont confirmé les conclusions tirées de l'étude macroscopique sur les adsorbants en montrant une adéquation entre le choix du matériau adsorbant et le type d'application visée. Par exemple, en absence d'humidité, le carbone apparaît comme l'adsorbant idéal pour la préconcentration de COVs à tension de vapeur saturante élevée (benzène, toluène, xylène), tandis que les SWCNTs semblent plus appropriés en présence d'humidité à cause de leur faible affinité avec la vapeur d'eau. Quant à la préconcentration des COVs à faible pression de vapeur saturante comme le nitrobenzène, elle semble possible avec le polymère Tenax qui se présente comme le meilleur adsorbant du fait de sa température de désorption pas très élevée.

L'autre résultat important de cette thèse est le développement de micro-préconcentrateurs en silicium poreux qui, d'une part, contribue à l'accroissement de la quantité d'adsorbant déposée par voie fluïdique grâce aux pores qu'il contient et d'autre part, facilite la désorption des molécules de gaz adsorbées sur l'adsorbant déposé à sa surface grâce à une diminution de la température de désorption du couple adsorbant-adsorbat. Cet avantage pourrait aussi faciliter la détection de COVs à très faible pression de vapeur de saturante qui sont très difficiles à désorber. De plus, la capacité d'adsorption du silicium microporeux seul est, bien que faible, loin d'être inintéressante car ce dernier, grâce à ses faibles températures de désorption, pourrait probablement être directement utilisé comme matériau adsorbant pour certaines vapeurs comme le nitrobenzène.

Le facteur de préconcentration pratique obtenu, correspondant au rapport, en terme de concentration, entre le maximum du pic de désorption et la concentration de gaz injecté, est de l'ordre de 60 pour le couple carbone activé-benzène suivant les conditions expérimentales optimales définies précédemment par la modélisation du cycle de préconcentration.

Ce facteur de préconcentration élevé pour une injection de 250 ppb pendant 5 min, laisse

supposer une certaine marge de manœuvre pour réduire soit la durée de l'adsorption, soit la concentration du COV injecté. De plus, vu la limite de détection de nos détecteurs utilisés (PID-15 ppb et capteur avec capillaire-13 ppb) et le facteur de préconcentration pratique accessible, nous estimons la limite de détection de notre système de préconcentration miniaturisé à 300 ppt (part par trillion-ppt) pour le benzène.

Enfin, avec ce système de préconcentration, l'analyse d'un mélange de COVs est probablement possible dans des conditions favorables à l'utilisation d'algorithmes permettant de dissocier les différents pics de désorption.

Bien que l'objectif principal de cette thèse ait été atteint, il reste néanmoins quelques améliorations à effectuer afin d'accroître les performances du micro-préconcentrateur ainsi mis en œuvre. En effet, le dépôt par voie fluïdique reste la méthode la plus utilisée pour le dépôt de l'adsorbant mais celle-ci non seulement demande une certaine dextérité pour éviter la cassure ou l'obstruction des microcomposants mais aussi est confronté à la limitation de la quantité déposable liée au fait qu'au-delà d'un certain nombre de couches, l'adhésion des particules déposées devient critique. Le dépôt par imprégnation sur microcomposant ouvert apparaît comme une solution viable mais toutefois il nécessite une meilleure maîtrise du dépôt de l'adsorbant et de la fermeture du microcomposant par exemple en utilisant le système de dépôt par jet d'encre aussi bien pour l'adsorbant que pour la colle de fermeture. Cette colle doit aussi être choisie selon son étanchéité, sa tenue en température et son absence de dégazages durant les expérimentations.

L'autre problème majeur du présent système de préconcentration est lié à la régulation en température des dispositifs. Vu qu'il est impossible d'accéder à la température réelle à l'intérieur du microcomposant, nous avons choisi de réguler la température de nos dispositifs à partir de l'évolution de la résistance de platine. Mais ce choix peut engendrer des erreurs surtout qu'une différence de température de quelques degrés peut complètement modifier la cinétique de désorption des adsorbants. Afin de trouver une solution à ces problèmes de régulation il est nécessaire d'optimiser ce système de régulation avec :

- le re-design de l'élément chauffant pour une bonne homogénéité thermique ;
- la réduction de la taille des microcomposants comme dans le cas de la série IMT 3 pour réduire les pertes thermiques et la masse de matières à chauffer ;
- l'utilisation de siliciums non dopés ou oxydés lors de la fabrication des microcomposants pour remédier aux problèmes de conduction électrique observés au cours des expérimentations à plus de 300 °C ;

- une meilleure isolation thermique des microcomposants grâce à un boîtier d'isolation petit et plus performant ;
- et l'utilisation comme consigne d'un profil de tension à la place d'un profil de température pour mieux réguler la température du dispositif et éviter ainsi des profils de température en escalier.

La réduction du volume de détection de nos détecteurs apparaît comme un point crucial pour augmenter les performances du système de préconcentration. A cet effet, l'intégration du capteur au sein même du microcomposant est solution envisageable pour pallier à l'effet filtre passe-bas du volume de détection.

Et enfin, le silicium poreux affiche un certain intérêt pour l'efficacité du système de préconcentration. Il peut être utilisé sous forme de couche gravée par anodisation ou simplement sous forme de poudre poreuse déposable par voie fluïdique (avec ou sans autre adsorbant) pour faciliter la préconcentration de COVs à faible tension de vapeur saturante grâce à la réduction de la température de désorption de ces composés

Annexe 1

Sérigraphie

La sérigraphie est un procédé d'impression qui consiste à utiliser un écran constitué une toile tissée en acier ou en nylon qui sous l'effet d'une pression exercée par une raclette reproduit sur le substrat le motif défini par son maillage ^[1, 2]. En effet, le passage de la raclette, induisant une contrainte de cisaillement élevée, entraîne un transfert de masse sur le substrat à travers les mailles de l'écran (Figure A-1).

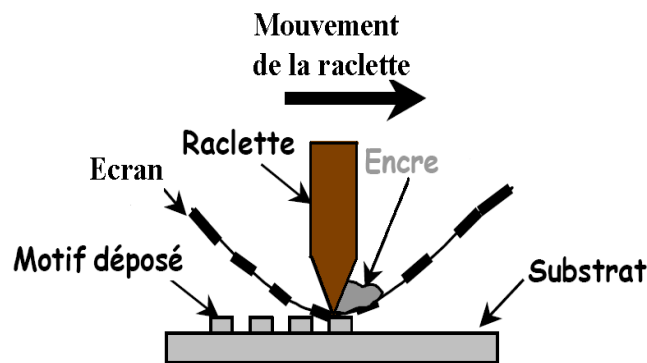


Figure A- 1 : Diagramme schématique du dépôt par sérigraphie ^[1].

Les étapes dépôt de la résistance de platine et celui des électrodes ont été réalisées sur un appareil de sérigraphie de la société Aurel de modèle C890. Cet appareil possède une mode d'impression automatique des couches à déposer et un réglage manuel aussi bien du positionnement du substrat que de la hauteur de la raclette.

L'épaisseur de la couche obtenue est de 10 à 100 μm selon le masque utilisé et la hauteur de raclette fixée.

La température de recuit est un paramètre important dans le procédé de sérigraphie puisque au cours de la montée et de la descente, différents phénomènes physico-chimiques ont lieu. Cette étape de séchage commence dès la mise à l'air de la couche et est accélérée en plaçant les échantillons de dépôt dans une étuve à 100 °C pendant 5 min à 15 min. Elle permet d'évaporer une grande partie du solvant ce qui permet de réaliser des dépôts multicouches ; tandis que le recuit donne aux couches leurs caractéristiques finales, en particulier une certaine continuité physique et une résistance mécanique. La majorité de ces traitements thermiques se fait entre 600 et 900 °C.

Certains industriels choisissent la plupart du temps des rampes de montée et de descente de l'ordre 30 à 20 °C/min pour permettre, d'une part, au liant organique de s'évaporer doucement sans fissurer la couche et au liant minéral de se solidifier sans trop de contrainte

mécanique et, d'autre part, d'éviter, lors de la descente en température, des chocs thermiques néfastes pour les propriétés finales de la couche épaisses telles que son adhésion au substrat.

Les avantages du dépôt par sérigraphie se résument en trois points à savoir :

- la facilité de mise en œuvre ;
- l'universalité de la technique car il est possible de déposer sur plusieurs types de supports (alumine, silicium, métal...) et avec différents matériaux (isolant, semi-conducteur, métal...);
- et le coût de la production : rentable pour les demandes de grand volume car les investissements de base sont la machine de sérigraphie, une étuve et un four.

Et enfin, le système de dépôt par sérigraphie peut être généralement adapté et intégré dans un procédé industriel déjà existant.

Annexe 2

Surface spécifique et capacité d'adsorption

I. Surface spécifique

Comme précisé dans le chapitre 2, la surface spécifique des matériaux utilisés dans ces travaux, a été évaluée à partir d'une machine BET incluant, en plus de la technique BET, d'autres méthodes telles que les méthodes α et t. cet appareil comprend deux colonnes de dégazage des échantillons dotées un système de chauffage, d'une ligne d'analyse et d'un système d'acquisition de données (Figure A-2).



Figure A- 2 : Photo de la machine BET utilisée pour l'évaluation de la surface spécifique de nos échantillons.

Avec cet appareil, la mesure de surface spécifique consiste, d'une part, à mettre dans une éprouvette une masse pas trop importante du composé à analyser (quelques milligrammes) et à faire un dégazage à vide grâce à un système de pompage primaire et secondaire. Cette mise à vide est basée sur le principe de piégeage de l'air aspiré par la pompe, à l'aide d'une colonne d'azote liquide ; mais parfois, celle-ci nécessite un chauffage pouvant aller au delà de 100 °C. A la fin du dégazage, l'éprouvette est remise à la pression atmosphère avant d'être placée sur le banc d'analyse.

D'autre part, on procède à l'enregistrement des paramètres d'analyse tels que masse du composé utilisée, la technique d'analyse choisie (méthode BET, α ou t) avant de lancer l'analyse proprement dite.

I.1. Méthode BET

Cette technique, essentiellement basée sur le recouvrement de la surface du matériau à étudier d'une couche de molécules adsorbées, a montré que les zéolites ainsi étudiées (4A, 5A, 13X) possèdent une grande surface spécifique à l'exception de la 4A (Tableau A-1).

Tableau A- 1 : Résultats des mesures de surface spécifique des zéolites par méthode BET sous Azote (N₂) et krypton (Kr).

Echantillon	Diamètre de particules (μm)	Gain size distribution (μm)	Surface spécifique sous N ₂ (m^2/g)	Surface spécifique sous Kr (m^2/g)	Δ [surface spécifique] (m^2/g)
4A	4 - 5 μm	0.1—10	3.69 - 2.29	1.39	± 0.41
5A (C<0)	4 - 5 μm	0.1—10	267-175	-----	± 15
13X (C<0)	3 μm	0.1—1	297-334	-----	± 18

Ces valeurs de surface spécifique mesurées sous azote n'ont pas été conformées sous krypton (comme gaz vecteur) peut-être à cause du fait que cette méthode classique, basée sur le recouvrement de la surface du composé par une monocouche moléculaire, n'est pas efficace pour l'analyse des solides microporeux pour lesquels certains molécules de gaz vecteur comme le krypton, du fait de leur taille, ne parviennent pas à accéder aux micropores du solide. On observe alors un écart considérable entre la valeur réelle et valeur obtenue. A cet effet, on a dû exploiter la méthode t afin d'obtenir des valeurs de surface spécifique beaucoup plus satisfaisantes.

I.2. Méthode < t >

La « méthode t » de De Boer consiste à comparer, aux mêmes pressions relatives, le volume adsorbé sur l'échantillon étudié aux épaisseurs t (t comme thickness) des couches adsorbées sur un solide de référence (non poreux), connu en surface spécifique et de préférence de nature chimique identique (même chaleur d'adsorption)^[3, 4].

Cette épaisseur t est fonction du rapport P_0/P et le diagramme t représentant le volume adsorbé expérimentalement en fonction de l'épaisseur t , est tracé à partir de la relation empirique $F(t)=\log (P/P_0)$; F est une fonction généralement choisie en fonction de la valeur de C de l'échantillon étudié obtenue selon l'équation $C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$. E_1 , E_L , R et T

désignent respectivement la chaleur différentielle d'adsorption, la chaleur latente de liquéfaction, la constante de Boltzmann et la température.

Les analyses effectuées avec cette méthode t sous azote confirment que la porosité de nos zéolites est essentiellement microporeuse puisque la surface spécifique des micropores compose 80% de la surface spécifique globale des zéolites étudiées (Tableau A-2) ; ce qui justifie la difficulté de mesurer ces surfaces spécifiques sous krypton.

Tableau A- 2 : Résultats des mesures de surface spécifique des zéolites par méthode t .

Echantillon	Volume microporeux (cm ³ /g)	Surface spécifique des micropores (m ² /g)	Surface spécifique globale (m ² /g)	Δ [surface spécifique] (m ² /g)
5A (C<0)	0.14	255.29	284	± 12
13X (C<0)	0.20	359.73	398	± 18

II. Capacité d'adsorption

L'évaluation de la capacité d'adsorption de nos matériaux a été effectuée, au début de ces travaux, par analyse thermogravimétrique (ATG).

II.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'ATG est une technique permettant de mesurer la variation de masse de l'échantillon lorsqu'il est exposé à un régime de température. Cette masse est déduite de l'indication de poids de l'échantillon fournie par l'organe de mesure. La thermogravimétrie n'a pas été développée pour la mesure de masse absolue ; c'est une technique orientée sur la mesure de variations de masse. La notion de régime de température est très large pour inclure les programmations linéaires, modulées ou autres. L'objectif étant la détermination de la masse variable de l'échantillon, l'organe de mesure doit être à même d'enregistrer en continu une indication de masse. Cette technique est souvent couplée à d'autres systèmes d'analyse tels que la spectrométrie de masse, la chromatographie à phase gazeuse ^[4].

II.2. Techniques couplées

Elles ont pour but de permettre la mesure d'autres grandeurs physiques que celle de la masse et de la température ^[4]. L'objectif consiste à recueillir le plus grand nombre de renseignements à partir d'un échantillon, au même instant. Un tel dispositif permet d'étudier différentes grandeurs physiques ainsi que leur synchronisme en fonction du temps et (ou) de la température.

II.2.1. Couplage ATG/spectrométrie de masse

La thermogravimétrie fournit une indication précise et globale quant à la masse des départs de matière, mais reste sans réponse sur la nature précise de ces départs. La spectrométrie de masse complète bien l'analyse thermogravimétrique car les indications fournies permettent de remonter aux masses molaires des molécules à l'origine des départs de masse mesurés. La connaissance des masses molaires des gaz dégagés, alliée à la connaissance chimique de l'échantillon, permet de déterminer quasi systématiquement la nature exacte de ces gaz. Des ambiguïtés peuvent apparaître en cas de composés de même masse molaire que le gaz vecteur (CO et N₂ de masses identiques 28 g/mol) ; il suffit alors de remplacer le gaz vecteur par un autre (hélium, par exemple)^[4].

II.2.2. Couplage ATG/chromatographie

La chromatographie (Gas Chromatograph-GC) est une autre technique de séparation qui est à même de fournir des informations complémentaires susceptibles d'aider à la compréhension des phénomènes physico-chimiques auxquels l'échantillon est soumis^[4].

Ce couplage ATG/GC facilite la séparation des différents pics de désorption proches thermiquement et intensifie le signal des produits de la désorption.

II.2.3. Autres techniques couplées

Il existe d'autres techniques utilisant une configuration standard de l'appareil et qui sont basées sur des modes de programmation non linéaires de la température ou sur un contrôle poussé des gaz régissant l'atmosphère de la chambre de mesure. Elles permettent des investigations détaillées sur des problèmes non résolus par des méthodes standards. Parmi ces techniques on peut citer^[4] :

- la thermogravimétrie à vitesse de perte de masse constante permettant la limitation des influences parasites des gradients thermiques et de la masse de l'échantillon sur le résultat mais aussi de mieux séparer les réactions relativement proches en température ;
- et la thermogravimétrie à température modulée (MTGA) qui consiste en un mode de programmation de la température constitué par la superposition d'une composante rectiligne ascendante et d'une composante alternative sinusoïdale et permet l'obtention des paramètres cinétiques durant la perte de masse.

II.3. Résultats expérimentaux

L'appareil de thermogravimétrie utilisée dans ces travaux de thèse est de type standard. Il constitué d'un four muni d'une porte-échantillon, d'une microbalance et d'un système d'acquisition (Figure A-3).



Figure A- 3 : Photo de la machine thermogravimétrique utilisée pour l'évaluation de la capacité d'adsorption de nos échantillons.

L'analyse thermogravimétrique est faite, dans notre cas, avec un pré nettoyage à une température supérieure ou égale à 100 °C sous flux d'azote afin de favoriser la désorption de l'eau et des impuretés adsorbées au moment du transfert. Quant à l'adsorption, elle est faite sous benzène à la température ambiante.

L'utilisation d'une thermobalance non symétrique nécessite l'acquisition d'un blanc qui n'est rien d'autre que la courbe prise dans les mêmes conditions expérimentales mais en l'absence du solide à étudier (Figure A-4). La comparaison de cette courbe avec celle obtenue en présence du composé permettra de remonter à la capacité d'adsorption du solide.

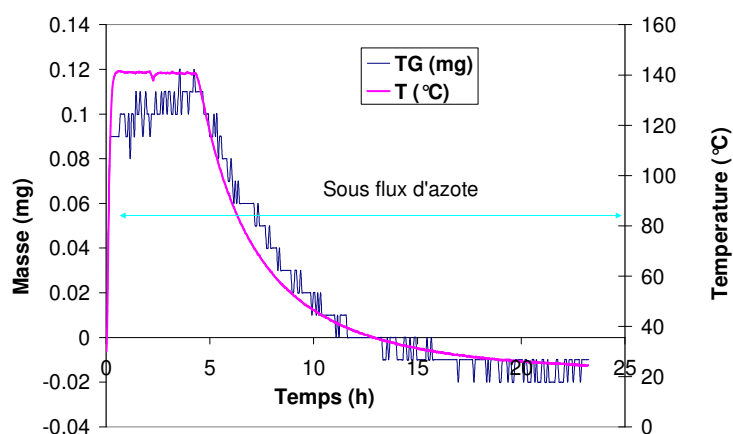


Figure A- 4 : Courbe d'ATG d'un blanc effectué à l'absence d'adsorbant.

Les expériences d'ATG des zéolites 4A et 5A ont été réalisées sous flux de benzène à 100 ppm après un pré nettoyage à 200 °C. Ces expériences montrent, d'une part, une perte de masse importante lors du pré-nettoyage témoignant d'une grande capacité d'adsorption et d'autre part, une prise de masse très rapide à partir de 50 °C sous azote (Figure A-5). Cette prise de masse même sous flux de gaz neutre confirme le manque de sélectivité de ces deux zéolites.

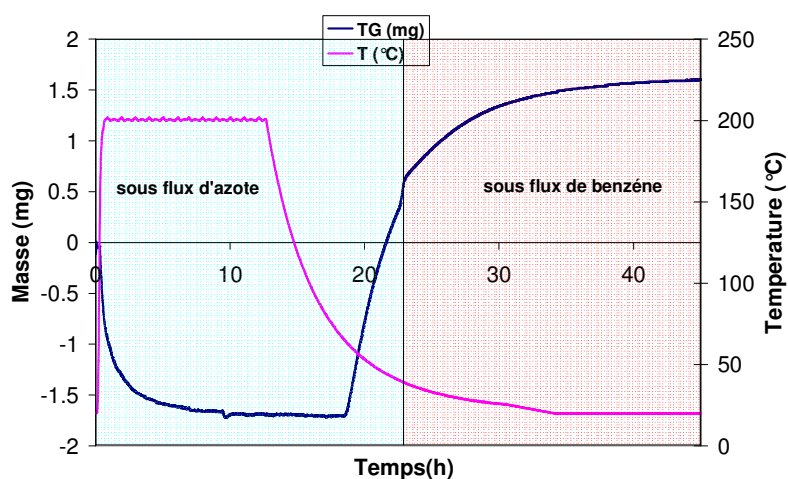


Figure A- 5 : Courbe d'ATG de la zéolite 4A sous benzène avec comme gaz vecteur l'azote.

De même que pour la zéolite 13X, on constate une augmentation asymptotique de la masse de la zéolite sous flux d'azote suffisamment importante pour saturer l'adsorbant (Figure A-6). Une explication plausible pourrait venir du fait que la zéolite possède une très grande surface spécifique, de l'ordre de 398 m²/g, et toutes impuretés présentes dans le circuit de gaz seraient adsorbées, ce qui entraînerait ainsi une prise de masse sous azote.

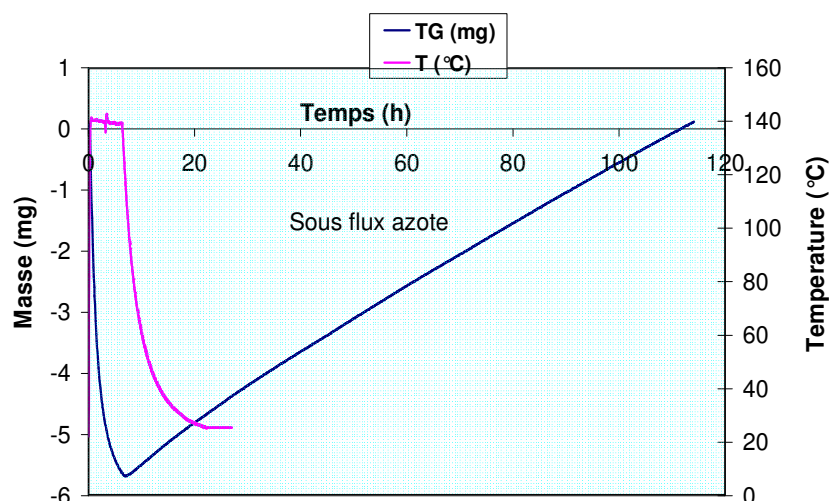


Figure A- 6 : Courbe d'ATG de la zéolite 13X avec comme gaz vecteur l'azote.

Malgré plusieurs expériences effectuées dans diverses conditions et avec les trois types de zéolites, on est toujours confronté au manque de sélectivité de ces dernières et cela pourrait

constituer un frein à son utilisation comme adsorbant dans un système de détection d'un gaz particulier.

En plus, le changement de gaz lors des expérimentations peut engendrer une perturbation de la balance qui se traduit par une montée brutale du signal pouvant être confondue à une prise de masse ; comme le montre la figure A-7. Sur cette figure, on note que le passage de l'hélium au benzène entraîne une prise de masse importante en l'absence de tout adsorbant. Il faut noter que l'hélium est le gaz inertie balayant la tête de la thermobalance.

Avec tous ces problèmes, la thermogravimétrie ainsi que les zéolites ont été abandonnées au profit respectivement de la thermodésorption et des composés carbonés et polymères.

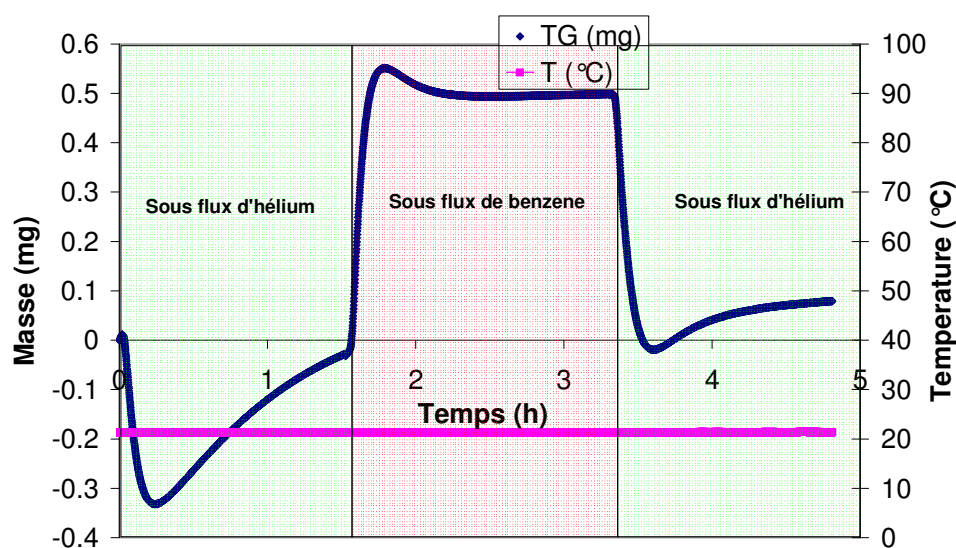


Figure A- 7 : Effet du changement de gaz sur la mesure de l'ATG.

Annexe 3

Elaboration des designs des dispositifs IMT

Trois types de microcomposant IMT (série 1, 2 et 3) ont été élaborés au cours de cette thèse. Ils ont été structurés de façon spécifique au dépôt par voie fluïdique en se basant sur d'anciens dispositifs (CEA-LETI) utilisés sur une thèse antérieure [2]. Les microcomposants IMT sont produits à partir de wafers de silicium de 525 μm et 1 mm d'épaisseur (en fonction de la profondeur visée), de type n ou p (selon le taille des pores de silicium poreux visés) et orientés en (100).

I. IMT série 1

I.1. Dimensionnement

Les microcomposants IMT série ont été fabriqués sur des wafers 4 pouces de 525 μm d'épaisseur avec des dimensions de l'ordre de 30 mm de long et 15 mm de large permettant de disposer de 10 microcomposants sur chaque wafer (Figure A-8).

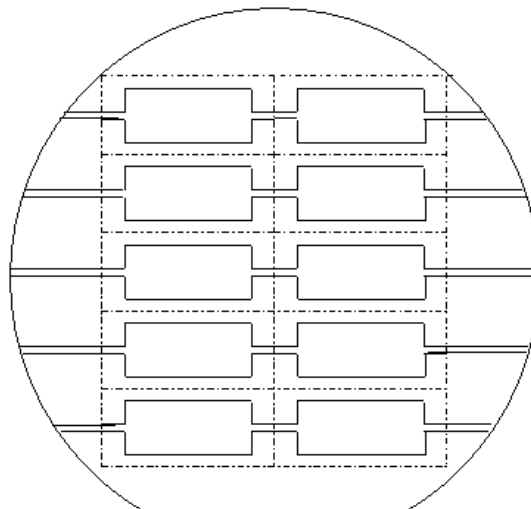


Figure A- 8 : Répartition des microcomposants IMT 1 sur un wafer 4 pouces.

La chambre interne des dispositifs a une longueur de 20 mm, une largeur de 10 mm et une profondeur de 120 μm . Tandis que les entrées et sorties doivent avoir une profondeur de 350 μm afin de pouvoir insérer une connexion microfluidique métallique. Vu ces deux profondeurs de gravure, la réalisation de ces dispositifs inclut 2 étapes de gravure :

- 1^{ère} gravure des entrées et sorties ;
- 2^{ème} gravure pour compléter la profondeur des entrées et sorties et graver en même temps zone du préconcentrateur à savoir la chambre interne.

I.2. 1^{er} niveau de gravure

Ce niveau contient uniquement les zones d'entrées des composants qui sont équivalentes pour tous les composants IMT. Ces canaux de 325 μm de large ont une longueur de 5000 μm , mais il est impératif de faire dépasser légèrement ce motif de 200 μm à l'extérieur pour permettre l'ouverture des canaux lors de la découpe. Ils ont été rétrécis à leur extrémité pour éviter que les micro-capillaires ne heurtent directement la paroi perpendiculaire (Figure A-9).



Figure A- 9 : Diagramme schématique du canal principal aux entrées et sorties des dispositifs IMT 1.

I.3. 2^{ème} niveau de gravure

La deuxième étape de gravure concerne la structuration de la chambre interne comportant les designs souhaités qui sont de deux types : "parallèle" et "écaille". Chacun de ces designs a été proposé afin d'accroître la surface d'accroches des particules adsorbantes.

I.3.1. Microcomposant "parallèle"

Le design de type parallèle correspond à un ensemble de murs parallèles agencés dans la chambre interne du microcomposant (Figure A-10).

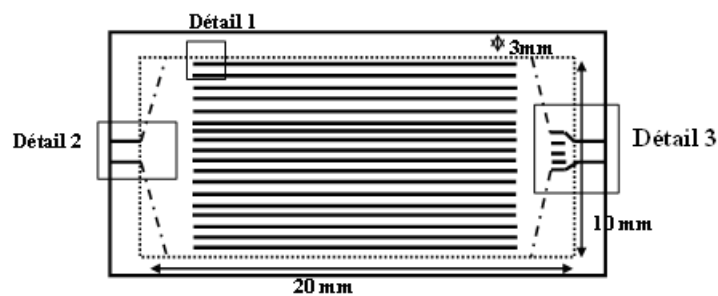


Figure A- 10 : Diagramme schématique du design « parallèle » des microcomposants IMT 1.

Les canaux d'entrée/sortie faisant 5 mm, sont séparés de 3 mm des murs constituant le design parallèle (Figure A-11).

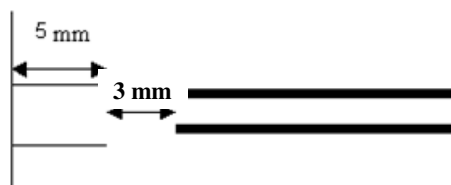


Figure A- 11 : Schéma de la distance séparant les murs du canal d'entrée principal (détail 1).

Quant aux murs parallèles, ils sont long de 14 mm et large de 50 μm et séparés les uns des autres de 500 μm (Figure A-12). Ces murs permettent, grâce à leurs surfaces, d'augmenter la quantité d'adsorbant déposée par accroissement de la surface d'accroche.

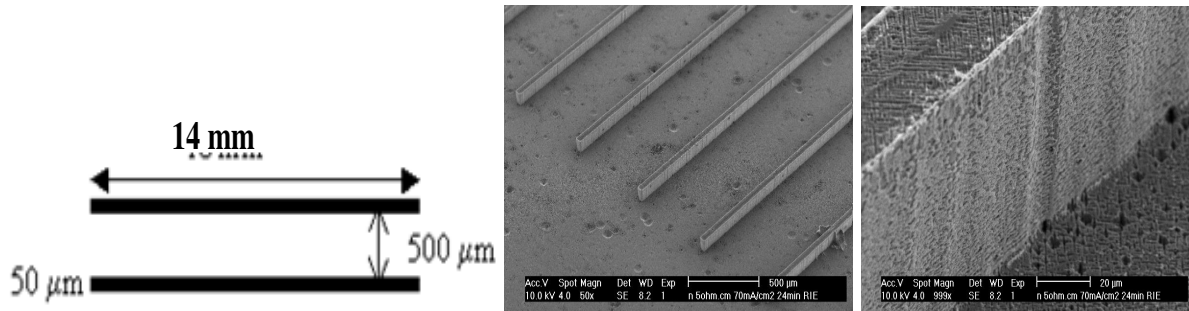


Figure A- 12 : Diagramme schématique des murs des μ -composants IMT 1 de design « parallèle » (gauche) et image MEB de ces murs (centre) avec grossissement de la paroi du mur (droite) (détail 2).

Un système de piliers a été structuré à la sortie de chaque microcomposant pour stopper la progression de l'adsorbant lors du dépôt par voie fluïdique. Ces piliers font 50 μm de large et sont distants de 50 à 80 μm (Figure A-13).

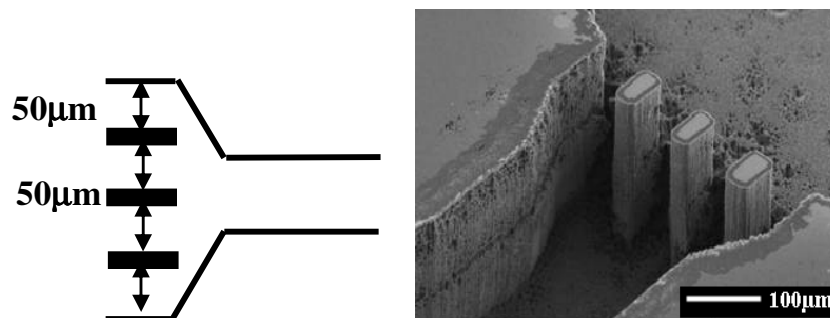


Figure A- 13 : Diagramme schématique (gauche) et MEB (droite) des piliers à la sortie des microcomposants IMT 1.

1.3.2. Microcomposant "écaille"

Le design "écaille" est constitué de structures en forme d'écailles disposées tout au long des murs parcourant la chambre interne du microcomposant (Figure A-14).

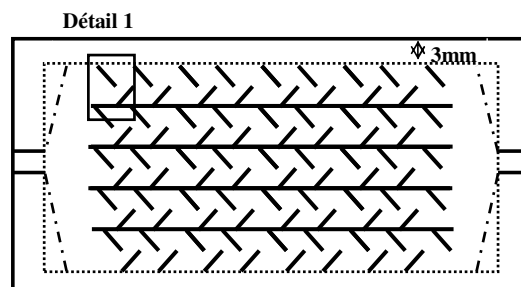


Figure A- 14 : Diagramme schématique du design « écaille » des microcomposants IMT 1.

Ces écailles ont un angle d'inclinaison d'environ 60° par rapport aux murs qui les supportent. Deux écailles successives d'une même branche sont séparées de 1 mm ; alors que les branches d'écailles sont distantes de 2 mm les unes des autres (Figure A-15).



Figure A- 15 : Diagramme schématique des structures en forme d'écaille dans les microcomposants IMT 1 de design « écaille » (détail 1)

II. IMT série 2

II.1. Dimensionnement

Les microcomposants IMT série 2 sont dimensionnés de façon identiques à ceux de IMT série c'est-à-dire 30 mm de long et 15mm de large mais contrairement à ces derniers, ils ont été gravés avec une profondeur unique de 325 μm aussi bien pour les entrées et sorties que pour la chambre interne et sont munis d'un réseau de canaux aux entrées/sorties (Figure A-16).

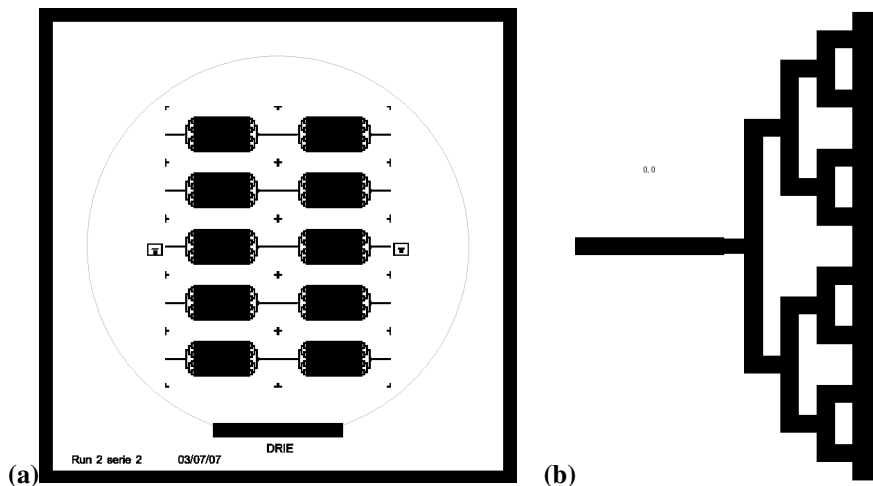


Figure A- 16 : (a) Masque DRIE et (b) réseau de canaux aux entrée/sortie des microcomposants IMT 2.

Le système de piliers aux sorties des précédents composants est maintenu sur ces nouveaux dispositifs mais avec un nombre de piliers plus importants (en fonction de la taille de particules à déposer) (Figure A-17).

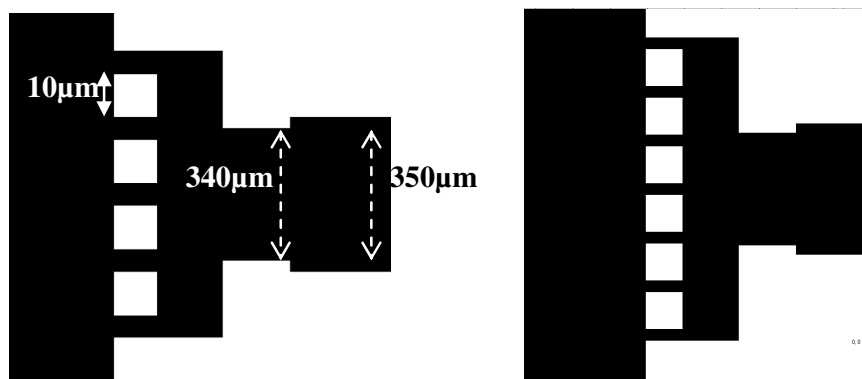


Figure A- 17 : Diagramme schématique de deux systèmes des piliers à 100 (gauche) et 50 μm (droite) de larges aux entrées/sorties des microcomposants IMT 2.

II.2. Microcomposant "parallèle"

Identique au précédent design « parallèle », les murs des microcomposants "parallèle" sont larges de $100\ \mu\text{m}$, longs de $14\ \text{mm}$ et distants les uns des autres d'environ $495\ \mu\text{m}$ (Figure A-18).

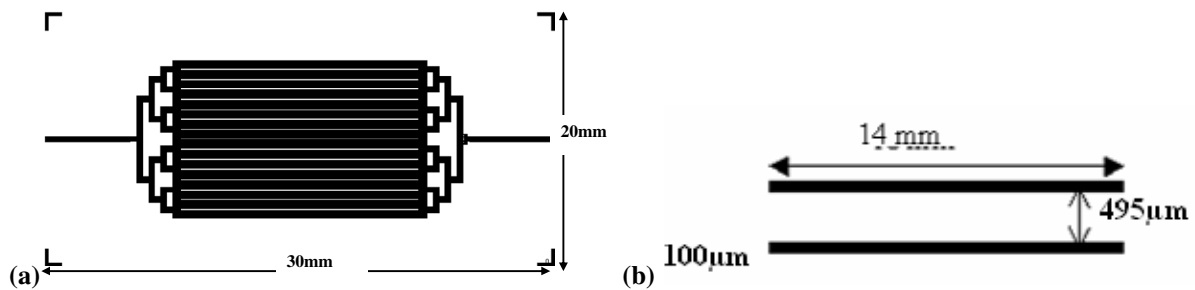


Figure A- 18 : Diagramme schématique (a) d'un microcomposant IMT 2 et (b) des murs d'un design « parallèle ».

II.3. Microcomposant "chicane"

Les structures en forme de V constituant le design « chicane » sont larges de $100\ \mu\text{m}$ avec un angle d'ouverture de 30° et distants de $300\ \mu\text{m}$ (Figure A-19).

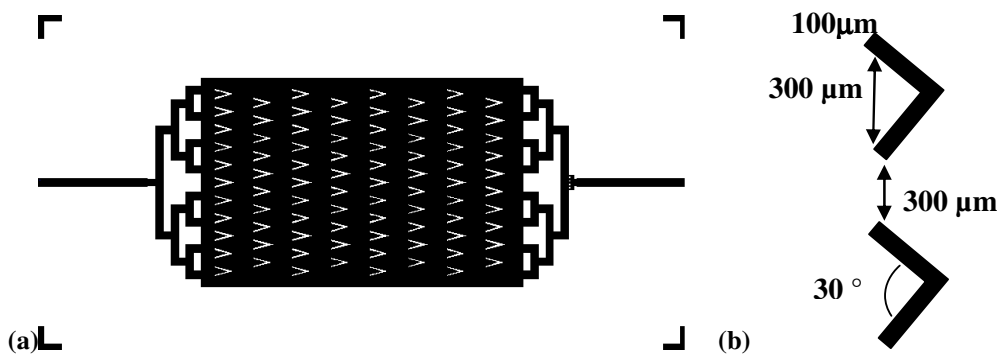


Figure A- 19 : Diagramme schématique (a) d'un microcomposant IMT 2 et (b) des formes en écaille d'un design « chicane ».

II.4. Microcomposant "neutre"

Le design neutre est de forme identique aux autres designs de cette série sauf qu'il ne contient aucune structure au niveau de la zone de préconcentration (chambre interne) (Figure A-20).



Figure A- 20 : Diagramme schématique d'un microcomposant IMT 2 de design « neutre ».

III. IMT série 3

III.1. Dimensionnement

La dernière série de dispositifs IMT est composée de microcomposants de taille plus petite que les précédents avec une longueur de 20 mm et une largeur de 8.5 mm. Cette réduction de taille permet de disposer de 32 dispositifs (contre 10 pour les précédents) sur un même wafer (Figure A-21).

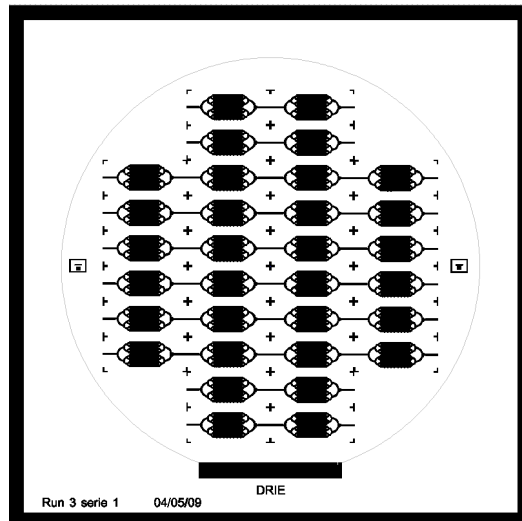


Figure A- 21 : Masque DRIE des microcomposants IMT série 3.

En plus, ces dispositifs plus optimums en circulation de fluide, sont dotés d'un réseau de canaux circulaires (au lieu de ceux en angle droit observés sur les précédents) et d'un système de piliers cylindriques à la sortie pour mieux réduire les forces de frottements (Figure A-22).

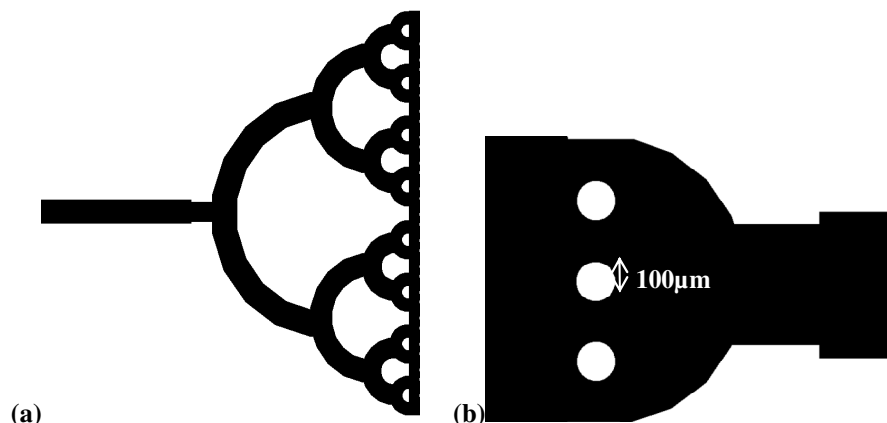


Figure A- 22 : Diagramme schématique du réseau de canaux aux entrée/sortie et du système de piliers à la sorties des microcomposants IMT série 3.

III.2. Microcomposant "chicane"

Dans les nouveaux dispositifs en chicane, les structures en V ont été remplacées par des formes en arc de cercle de diamètres interne $300\ \mu\text{m}$ et externe $200\ \mu\text{m}$ et distantes de $200\ \mu\text{m}$ (Figure A-23).

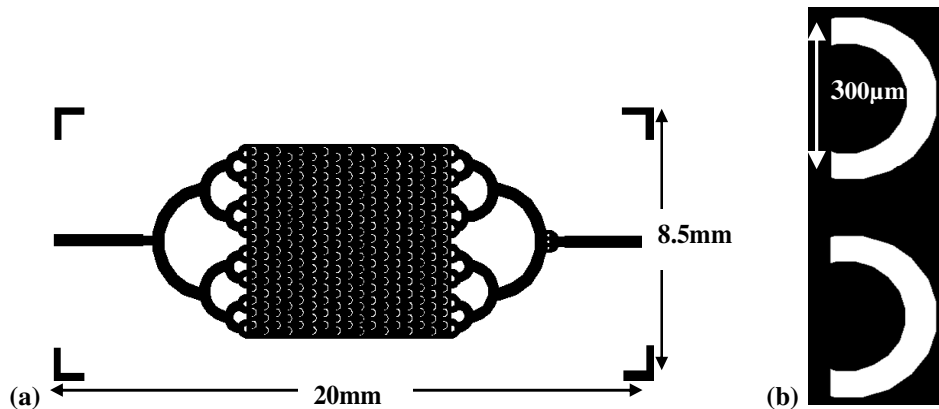


Figure A- 23 : Diagramme schématique (a) d'un microcomposant IMT 3 et (b) des formes en arc de cercle d'un design « chicane ».

III.3. Microcomposant "parallèle"

Les murs formant le design parallèle sont longs de 6.5 mm, larges de $100\ \mu\text{m}$ et distants les uns des autres de $300\ \mu\text{m}$ (Figure A-24).

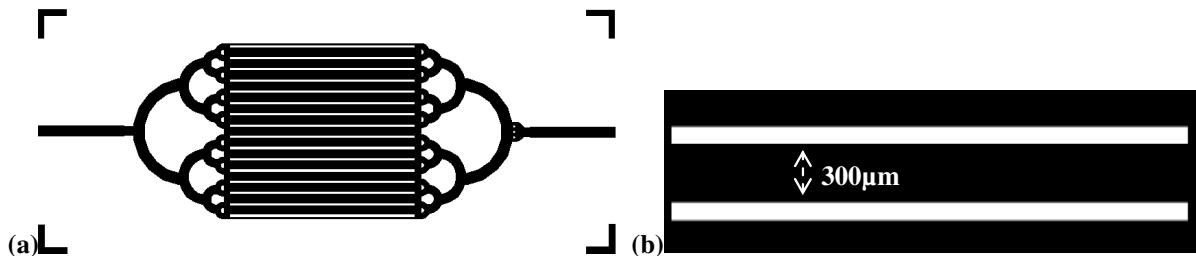


Figure A- 24 : Diagramme schématique (a) d'un microcomposant IMT 3 et (b) des murs d'un design « parallèle ».

III.4. Microcomposant "neutre"

Les composants neutres de cette série sont identiques à ceux de la série précédente à l'exception du réseau de canaux d'entrée/sortie et des piliers à la sortie (Figure A-25).

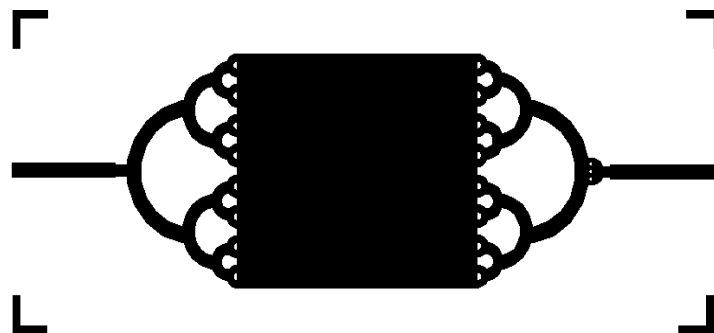


Figure A- 25 : Diagramme schématique d'un microcomposant IMT série 3 de design « neutre ».

Remarque : Dans le cas des microcomposants avec silicium poreux, le nombre de composants sur le wafers 4 puces est réduit à 6 pour les dispositifs IMT série 1 et 2 en raison de la dimension du support en téflon délimitant la zone à porosifier (chapitre 3, Figure III-6).

La fabrication de ces microcomposants s'avère très onéreuse en temps comme le montre la fiche de procédure décrivant les différentes étapes de fabrication des microcomposants IMT 2 avec silicium poreux gravés à 325 μ m de profondeur, fermés avec un capot de verre et sciés.

Fiche de procédure

Project : MICRO-DEVICES (Run5)

Operator : MCA

Created: 09.07.2007 Last revision: 24.07.2007

Substrates : silicon <100>, 100mm, 525um, single side, n type, 5 Ohmcm, run TS62

Step N°	Description	Equipment	Program / Parameters/Remarks	Target	Actual	Wafer numbers	Date
1	WAFER PREPARATION						
1.1	Stock out		4wafers 4NS-525-5/06			111, 112, 113, 118	09/07/2007
1.2	Check					111, 112, 113, 118	09/07/2007
2	NITRIDE DEPOSITION						
2.1	Cleaning1	Wet cleaning	H2SO4 (100%), 10min@120°C			111, 112, 113	09/07/2007
2.2	Rinsing	Wet cleaning				111, 112, 113	09/07/2007
2.3	Cleaning2	Wet cleaning	BHF(7:1), 1min@20°C			111, 112, 113	09/07/2007
2.4	Rinsing	Wet cleaning				111, 112, 113	09/07/2007
2.5	Cleaning3	Wet cleaning	HNO3 (70%), 10min@115°C			111, 112, 113	09/07/2007
2.6	Rinsing	Wet cleaning				111, 112, 113	09/07/2007
2.7	Drying	Semitool				111, 112, 113	09/07/2007
2.8	Si3N4 LPCVD deposition	LPCVD		5000A	5300A	111, 112, 113	09/07/2007
3	PHOTOLITHOGRAPHY - Mask: RIE POROUS SILICON						
3.1	HMDS	HMDS 1er	Prog1			111, 112, 113, 118	09/07/2007
3.2	AZ1518 coating	Spiner Süss 152	3s@500rpm, 40s@3000rpm	1.8um		111, 112, 113, 118	09/07/2007
3.3	Prebake	Hotplate Süss 152	100°C 1min			111, 112, 113, 118	09/07/2007
3.4	Exposure	Mask aligner AL-6 45	mask: RIE Porous Silicon, 55mJ/cm2, prog19			111, 112, 113, 118	09/07/2007
3.5	Development		AZ351B (1:4), 1min			111, 112, 113, 118	09/07/2007
3.6	Postbake		30min@125°C			111, 112, 113, 118	09/07/2007
3.7	Inspection	Microscope	Resolution			111, 112, 113, 118	09/07/2007
4	DRY ETCHING						
4.1	RIE Si3N4	RIE	Front side, etch stops on Si	5000A		111, 112, 113, 118	09/07/2007
4.2	Resist removal	Stripper Tepla 152	Prog1, 30min			111, 112, 113, 118	09/07/2007
4.3	Inspection	Microscope, Alphastep	Resolution and thickness			111, 112, 113, 118	09/07/2007

Project : MICRO-DEVICES (Run5)

Operator : MCa

Created: 09.07.2007 Last revision: 24.07.2007

Substrates : silicon <100>, 100mm, 525um, single side, n type, 5 Ohmcm, run TS62

Step N°	Description	Equipment	Program / Parameters/Remarks	Target	Actual	Wafer numbers	Date
5	PHOTOLITHOGRAPHY - Mask: DRIE						
5.1	HMDS	HMDS 1er	Prog1			111, 112, 113, 118	10/07/2007
5.2	AZ4562 coating	Spiner Süss 152	3s@1000rpm 40s@3000rpm	8um		111, 112, 113, 118	10/07/2007
5.3	Prebake	Hotplate Süss 152	10min@100°C			111, 112, 113, 118	10/07/2007
5.4	Exposure	Mask aligner AL-6 45	mask: DRIE, 120mJ/cm2, Prog14 Contact mode			111, 112, 113, 118	10/07/2007
5.5	Development	Chappelle rez	AZ351B (1:3), 2min			111, 112, 113, 118	10/07/2007
5.6	Postbake	Oven	2h@85°C			111, 112, 113, 118	10/07/2007
5.7	Descum	Stripper Tepla 152	Prog2, 2min			111, 112, 113, 118	10/07/2007
5.8	Inspection	Microscope	Resolution, alignment and thickness			111, 112, 113, 118	10/07/2007
6	DRY ETCHING						
6.1	DRIE Si	DRIE	Front side, etch stops on Si	325um		111, 112, 113, 118	11/07/2007
6.2	Resist removal	Stripper Tepla 152	Prog1, 30min			111, 112, 113, 118	11/07/2007
6.3	Inspection	Microscope, Alphastep	Resolution and thickness			111, 112, 113, 118	11/07/2007
7	WET THERMAL OXIDATION						
7.1	Cleaning1	Wet cleaning	H2SO4 (100%), 10min@120°C			111, 112, 113, 118	17/07/2007
7.2	Rinsing	Wet cleaning				111, 112, 113, 118	17/07/2007
7.3	Cleaning2	Wet cleaning	BHF(7:1), 1min@20°C			111, 112, 113, 118	17/07/2007
7.4	Rinsing	Wet cleaning				111, 112, 113, 118	17/07/2007
7.5	Cleaning3	Wet cleaning	HNO3 (70%), 10min@115°C			111, 112, 113, 118	17/07/2007
7.6	Rinsing	Wet cleaning				111, 112, 113, 118	17/07/2007
7.7	Drying	Semitool				111, 112, 113, 118	17/07/2007
7.8	Wet thermal oxide			250A		111, 112, 113, 118	17/07/2007
7.9	Inspection	SEM, Wyco	Resolution and thickness			111, 112, 113, 118	17/07/2007
8	POROUS SILICON FORMATION						
8.1	PS formation	IMT Z5/Ruvec iso HF	HF:EtOH=1:1, 15min@40mA/cm2	100um		111, 112, 113	18/07/2007
8.2	Rinsing	IMT Z5/Ruvec iso HF				111, 112, 113	18/07/2007
8.2	Inspection	SEM, Alphastep	Depth measurement			111, 112, 113	19/07/2007

Project : MICRO-DEVICES (Run5)

Operator : MCA

Created: 09.07.2007 Last revision: 24.07.2007

Substrates : silicon <100>, 100mm, 525um, single side, n type, 5 Ohmcm, run TS62

Step N°	Description	Equipment	Program / Parameters/Remarks	Target	Actual	Wafer numbers	Date
9	SILCON NITRIDE REMOVAL						
9.1	Si3N4 removal	RIE	TS61,TS62 le 25.04.2006	all		111, 112, 113	19/07/2007
10	INSPECTION						
10.1	SEM	SEM				111, 112, 113	19/07/2007
11	GLASS WAFER PREPARATION						
11.1	Stock out		6 wafers Borofloat (1wafer le 18.07.2007)			111, 112, 113, 118	20/07/2007
11.2	Check		(1wafer le 18.07.2007)			111, 112, 113, 118	20/07/2007
11.3	Cleaning1		VLSI acetone (1wafer le 18.07.2007)			111, 112, 113, 118	20/07/2007
11.4	Cleaning2		VLSI isopropanol (1wafer le 18.07.2007)			111, 112, 113, 118	20/07/2007
11.5	Rinsing		DI water (1wafer le 18.07.2007)			111, 112, 113, 118	20/07/2007
11.6	Drying	Semitoool	(1wafer le 18.07.2007)			111, 112, 113, 118	20/07/2007
11.7	Cleaning3		HNO3, 10min (1wafer le 18.07.2007)			111, 112, 113, 118	20/07/2007
11.8	Rinsing		DI water (1wafer le 18.07.2007)			111, 112, 113, 118	20/07/2007
11.9	Drying	Semitoool	(1wafer le 18.07.2007)			111, 112, 113, 118	20/07/2007
12	ANODIC BONDING						
12.1	Piranha		H2SO4 + H2O2, 5min (2wafers test le 26.04.2006)			111, 112, 113, 118	23/07/2007
12.2	Anodic bonding	Bonding EVG 45	30min, 200N, 700V, 400/425 °C(2wafers le 26.04.2006)			111, 112, 113, 118	23/07/2007
13	DICING						
13.1	Blue tape					111, 112, 113, 118	24/07/2007
13.2	Dicing					111, 112, 113, 118	24/07/2007
13.3	Blue tape removal					111, 112, 113, 118	24/07/2007

Références

- [1] M. Roumanie, Thèse : Microréacteur pour catalyse hétérogène. Application : stockage d'hydrogène dans les hydrocarbures et filtre pour capteur à gaz. ENSM-Saint-Etienne (2005).
- [2] B. Rouviere, Thèse : Optimisation du procédé de sérigraphie pour la réalisation de capteurs de gaz en couche épaisse Etude de la compatibilité avec la technologie microélectronique. ENSM-Saint-Etienne (2005).
- [3] F. Valdivieso, Caractérisation texturale des solides divisés par adsorption de gaz et porosimétrie. Ecole des mines de Saint-Etienne (2002) 1-15.
- [4] J.-L. Daudon, Thermogravimétrie. Techniques de l'Ingénieur, P1260-1 à 21.

Publications et conférences

Revue à comité de lecture

C. PIJOLAT, E. H. M. CAMARA, J. COURBAT, J.-P. VIRICELLE, D. BRIAND, N.F. DE ROOIJ

Application of carbon nano-powders for a gas micro-preconcentrator

Sensors and Actuators B, 2007, 127(1), 179-185.

C. PIJOLAT, M. CAMARA, J.P. VIRICELLE, G. TOURNIER, P. BREUIL, J. COURBAT, D. BRIAND

Développement d'un pré-concentrateur miniaturisé en technologie silicium pour la détection de substances chimiques à l'état de traces

Récents Progrès en Génie des Procédés, 2007, 96, 2-910239-70-5

E. H. M. CAMARA, P. BREUIL, D. BRIAND, L. GUILLOT, C. PIJOLAT, N. F. DE ROOIJ

Micro gas preconcentrator in porous silicon filled with a carbon adsorbent

Sensors and Actuators B, Soumis Mai 2009.

E. H. M. CAMARA, P. BREUIL, D. BRIAND, C. PIJOLAT, N. F. DE ROOIJ

Preconcentration Modeling for the Optimization of a Micro Gas Preconcentrator Applied to Environmental Monitoring.

Analytical chemistry, A soumettre Mars 2010.

E. H. M. CAMARA, P. BREUIL, D. BRIAND, C. PIJOLAT, N. F. DE ROOIJ

A Micro Gas Preconcentrator with improved performances for environmental monitoring.

Sensors and actuators, A soumettre Mars 2010.

Conférences avec actes

E. H. M. CAMARA, C. PIJOLAT, P. BREUIL

Preconcentration Modelling for the Optimization of a Micro Gas Preconcentrator Applied to Environmental Monitoring

Communication : EUROSENSORS XXIII, Lausanne, Suisse, 06 au 09 septembre 2009.

E. H. M. CAMARA, P. BREUIL, D. BRIAND, L. GUILLOT, C. PIJOLAT, N. F. DE ROOIJ

A micro gas preconcentrator with improved performances for environmental monitoring
Poster :TRANSDUCERS 2009 (15th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems)), Denver, Colorado, USA, 21 au 25 juin 2009

E. H. M. CAMARA, P. BREUIL, D. BRIAND, L. GUILLOT, C. PIJOLAT, J.-P. VIRICELLE, N. F. DE ROOIJ

Influence of the adsorbent material in the performances of a micro Gas preconcentrator
Poster : ISOEN 2009 (International Symposium on Olfaction and Electronic Nose), Brescia, Italie, 15 au 17 avril 2009

E. H. M. CAMARA, C. PIJOLAT, J. COURBAT, P. BREUIL, D. BRIAND, N.F. DE ROOIJ

Microfluidic channels in porous silicon filled with a carbon absorbent for gas preconcentration

Communication : TRANSDUCERS 07(14th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems), Lyon, 10 au 14 juin 2007

C. PIJOLAT, E. H. M. CAMARA, J.P. VIRICELLE, G. TOURNIER, P. BREUIL, J. COURBAT, D. BRIAND

Développement d'un pré-concentrateur miniaturisé en technologie silicium pour la détection de substances chimiques à l'état de traces.

Poster: SFGP 2007, Récents Progrès en Génie des Procédés, 96, 2-910239-70-5, Saint-Etienne, 9 au 11 octobre 2007.

C. PIJOLAT, E. H. M. CAMARA, J. COURBAT, J-P. VIRICELLE, D. BRIAND, NF. DE ROOIJ

Applications of carbon « nano » powders and porous silicon for gas preconcentration.

Poster: EUROSENSORS XX, Göteborg, Suède, 17 au 20 septembre 2006.

Conférences sans acte

E. H. M. CAMARA, P. BREUIL, D. BRIAND, L. GUILLOT, C. PIJOLAT, N. F. DE ROOIJ

Development of Micro Gas Preconcentrator for pollution monitoring.

Poster : SFGP 2009, Marseille, 14 au 16 octobre 2009.

E. H. M. CAMARA, C. PIJOLAT, P. BREUIL, L. GUILLOT, D. BRIAND

Développement d'un pré-concentrateur miniaturisé en technologie silicium pour la détection de substances chimiques à l'état de traces.

Poster: Journée de la Recherche de l'Ecole Doctorale de Saint Etienne, 29 avril 2008

E. H. M. CAMARA., C. PIJOLAT, P. BREUIL, L. GUILLOT, D. BRIAND

Micro-preconcentrator for the detection of chemical substances in trace level

Communication: CMC2 & IBERNAM Conference, Toulouse, 16 et 17 octobre 2008.

C. PIJOLAT, E. H. M. CAMARA, D. BRIAND

Application of carbon « nano » powders and porous silicon for gas pre-concentration.

Workshop: GOSPEL Selectivity Enhancement Sampling & Preconcentration Technologies, L'Isle d'Abeau, 5 au 7 février 2007.

