

Demande d'Allocation de recherche

THESE

Titre du travail de thèse :

Développement et optimisation de capteurs à ondes élastiques de surface dédiés à la détection de gaz toxiques et particules fines présents dans l'environnement.

Localisation : FEMTO-ST/ Département Temps-Fréquence / Equipe COSYMA (Besançon)
UMR 6174 - 26, Chemin de l'Épitaphe 25000 Besançon

Directeur principal : Virginie Blondeau-Patissier (50%)

Co-directeurs : Pr Claude Gros (30%) (ICMUB) et DR. Sylvain Ballandras (20%) Directeur de freq|n|sys

Unités de recherche associées au projet :

Université de Bourgogne – Equipe P2DA – Pr Claude Gros (Co-directeur)

mots clés :

Capteurs, gaz et particules, SAW (ondes élastiques de surface)

Descriptif de la demande de financement de thèse

La pollution de l'air représente un risque environnemental majeur pour la santé et l'on estime qu'à l'échelle mondiale, elle est à l'origine d'environ deux millions de décès prématurés par an. Le contrôle de l'environnement nécessite la mesure de différentes espèces de gaz et particules. Il ne peut donc pas être effectué par un seul capteur mais un ensemble de capteurs spécifiques et sélectifs.

Notre environnement est constitué de nombreuses particules micro et nanométriques en suspension dans l'air pouvant entraîner des conséquences plus ou moins importantes pour la santé. Cela peut se traduire par une intoxication dans le cas du monoxyde de carbone ou par des problèmes pulmonaires dans le cas du formaldéhyde, classé comme gaz cancérigène pour l'homme par l'Agence Internationale de Recherche sur le Cancer (IARC). D'autres gaz, comme l'hydrogène, ont pour effet d'entraîner des risques d'explosion, pourtant ils peuvent être intéressants comme source d'énergie dans de nombreuses applications. Le dioxyde de carbone est un gaz inoffensif pour l'homme à faible concentration mais peut être émis dans de très grandes quantités lors de combustions naturelles comme les éruptions volcaniques ou les incendies. Il est également issu du secteur des transports (combustion de carburants), de l'industrie (utilisation d'énergies fossiles) et de l'habitat (utilisation d'énergie pour le chauffage, l'éclairage, ...). Il serait responsable de 26 % de l'effet de serre à l'œuvre dans notre atmosphère, où l'augmentation de sa concentration serait en partie responsable du réchauffement climatique constaté à l'échelle de notre planète depuis les dernières décennies du XXe siècle. Enfin, les particules fines notées PM10 et PM2.5 pénètrent en profondeur dans les poumons et peuvent être à l'origine d'inflammations et de l'aggravation de l'état de santé des personnes atteintes de maladies cardiaques et pulmonaires. Tous ces gaz ou microparticules sont utilisés ou émis de façon relativement banale quotidiennement.

Pourtant, ils peuvent présenter un réel danger pour la santé quand leur concentration atteint un seuil critique.

Les dispositifs à ondes élastiques de surface (SAW) sont actuellement à l'étude pour la détection de faibles concentrations de gaz ou particules. En effet, ils sont de haute sensibilité, de petite taille, peuvent être réalisés à faible coût et présentent une grande robustesse. Le principe de ceux-ci est basé sur les variations de propriétés de propagation des ondes de surface provenant de couches sensibles déposées sur les capteurs et ce, en fonction de la quantité de gaz présent dans l'environnement. Les phénomènes d'adsorption et de désorption peuvent ainsi être suivis de façon simple par ces capteurs. Des techniques de suivis in-situ associées sont alors nécessaires pour le développement des capteurs industrialisables.

Description du travail de thèse et intégration dans le projet général

Le contrôle de l'environnement nécessite la mesure de différentes espèces de gaz et particules fines. Il ne peut donc pas être effectué par un seul capteur mais un ensemble de capteurs spécifiques et sélectifs.

De premières études ont permis de montrer, qu'un résonateur de type ligne à retard fonctionnalisées à l'aide de couches sensibles capable de "stocker" une molécule de gaz spécifique, était capable de détecter des concentrations de l'ordre du ppm. Différents gaz ont déjà fait l'objet de travaux au sein de l'équipe COSYMA (H₂, CO, HF, aldéhydes...) dans des conditions classiques de laboratoires. Le travail de thèse porte sur la conception, fabrication puis caractérisation de capteurs SAW fonctionnalisés permettant la détection précise de faibles concentrations de gaz toxiques et particules fines. Pour cela, une partie du travail de thèse portera sur la conception et surtout l'optimisation d'un banc de mesure, dans des conditions proches des conditions réelles d'utilisation, afin d'obtenir leurs limites et les améliorer de manière à les rendre concurrentiels et commercialisables.

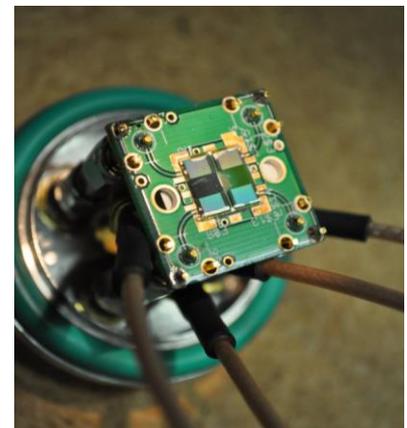


Figure 1 : capteur SAW (ligne à retard)

Travaux de recherche :

Ce travail de thèse consisterait donc à développer un système complet de mesure de gaz toxiques et particules fines ; ceux-ci étant à risques pour la santé (cf figure 2).

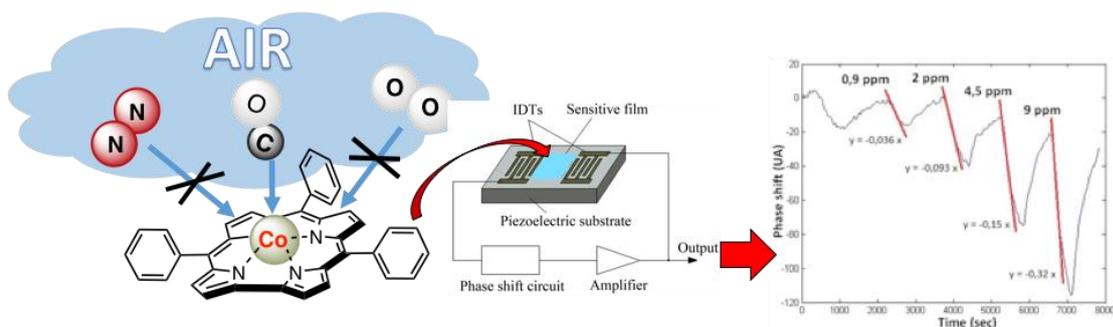


Figure 2 : Schéma récapitulatif du projet de recherche

Les différentes tâches à réaliser seraient :

- Développement, réalisation et montage d'un banc de mesure permettant de recréer toutes les conditions réelles d'utilisation des capteurs (T° , taux d'humidité contrôlé, mélange de gaz, présence d'interférents, ...)

- Mise en place d'un système précis de dépôt de matière organique par spray et/ou spin coating (épaisseur et état de la surface maîtrisée, reproductibilité...). Il s'agit de développer une méthode reproductible et contrôlée de fonctionnalisation des capteurs SAW de manière à les rendre sélectif aux gaz à détecter.

- L'une des parties de ce travail consisterait à développer un dispositif pour la détection précise de faibles variations de mono et dioxyde de carbone dans l'air environnant. La première étape de cette étude consisterait en la caractérisation des couches sensibles et leur capacité à "stocker" ces molécules, propriété indispensable pour le fonctionnement sélectif du système. Pour atteindre cet objectif, le corrole de cobalt sera greffé sur une surface d'or, elle-même déposée sur la structure vibrante du capteur. Les corrolles envisagés sont porteurs d'une terminaison thiol ($-SH$) afin d'établir une liaison directe avec la surface d'or. La spectrométrie de photoélectrons X est une technique de caractérisation idéale pour vérifier la présence et l'accroche de cette mono-couche. La capture du CO et CO₂ sera vérifiée expérimentalement par cette couche sensible en quantifiant la quantité de gaz adsorbée pour différentes conditions opératoires recréant ainsi l'environnement de travail du futur capteur.

Dans la poursuite du travail, le projet consisterait à développer nous nouvelle génération de capteurs CO/CO₂ pour une application automobile en s'appuyant sur la convergence des recherches fondamentales et des motivations industrielles. Pour cela un autre type de fonctionnalisation serait développé également en partenariat avec l'équipe P2DA encadrée par le Pr. Claude Gros spécialisée dans la synthèse de molécules organiques.

La technologie proposée pour le développement de ce futur capteur intégré CO / CO₂ ouvrirait la voie à la détection efficace des polluants nocifs dans l'habitacle automobile. Le capteur de gaz sélectif double ouvre de nouvelles fonctions de surveillance intégrées qui ne peuvent pas être obtenues avec des capteurs automobiles standards.

Une autre voie pourrait également être explorée au niveau de la spécificité du capteur. En effet, il serait intéressant de pouvoir le rendre interrogeable à distance. En effet, notre environnement est constitué de nombreuses substances susceptibles d'être toxiques, notamment le monoxyde et dioxyde de carbone qui peut être la cause d'intoxications mortelles. Un réel besoin existe de développer des capteurs interrogeables à distance capables de détecter et de suivre précisément de petites concentrations de CO ou CO₂ dans l'air et dans des endroits difficiles d'accès ou conditions difficiles (haute T° par exemple). La possibilité de construire des systèmes de mesure sans fil a récemment ouvert une activité très intense dans le domaine du contrôle environnemental et des milieux à risques. Après avoir validé les différentes fonctionnalisations et vérifié le comportement des capteurs en conditions réelles, il pourrait être intéressant d'évaluer la possibilité de fabriquer un système de détection de CO/CO₂ complet interrogeable à distance. La société Frec/n/Sys pourrait mettre au service du doctorant son savoir-faire et ses capacités de réalisation de composants industriels pour tester les molécules qu'il développera dans le cadre de sa thèse, fournissant ainsi une évaluation effective de leur applicabilité pour des cas concrets de détection de molécules d'intérêt. La complémentarité des équipes en termes de recherche et développement, associé aux laboratoires académiques, et la possibilité de transférer la technologie complète pour la fabrication en grande série de ces capteurs, associé à un industriel (Sté Frec/n/Sys), est un atout essentiel et un point fort de ce projet. La complémentarité très forte des 2 équipes en termes de recherche et développement **est un atout essentiel** pour la réalisation de ce travail.

Intégration dans le projet général

Le sujet de thèse proposé se déroulera dans l'équipe COSYMA du département Temps-Fréquence participant au projet (Directeur de thèse : Virginie Blondeau-Patissier) en collaboration avec l'équipe P2DA de l'Université de Bourgogne (co-encadrant Pr. Claude Gros) pour la synthèse des molécules organiques et la société franc-comtoise freq|n|sys (Dr Sylvain Ballandras). Les réalisations technologiques seront effectuées au sein de la salle blanche MIMENTO, une des centrales nationales de technologie dont la spécialité est l'acoustique.

Liste des publications, des brevets et des actions de transfert de technologie les plus significatifs des participants au programme des 3 dernières années

- Development of Acoustic Devices Functionalized with Cobalt Corroles or metalloporphyrines for the Detection of Carbon Monoxide at Low Concentration, M. Vanotti, V. Blondeau-Patissier, D. Rabus, J.Y. Rauch, J.M. Barbe, S. Ballandras, *Sensors and Transducers Journal*, vol. 14-1, Special Issue, (2012) p.197-211.
- Reconstitution of a protein monolayer on thiolates functionalized GaAs surface, A. Bienaimé, T. Leblois, G. Lucchi, V. Blondeau-Patissier and C. Elie-Caille, *International Journal of Nanoscience*, vol. 11, No. 4 (2012) 1240018 (5 pages).
- SAW devices exploiting Palladium layer properties for selective detection of hydrogen, M. Vanotti, V. Blondeau-Patissier, D. Rabus, L. Richard, S. Ballandras, *Sensordevices*, 2012(9) p. 143-147.
- Selective detection of hydrogen with surface acoustic wave devices using palladium layer properties, M. Vanotti, V. Blondeau-Patissier, D. Rabus, S. Ballandras, *Sensors and Transducers Journal*, vol. 18 (2013) p. 84-91.
- Effects of high frequency ultrasound irradiation on doping level and electroactivity of conducting polymers: influence of OH• radicals, A Et Taouil, F. Lallemand, J-Y Hihn, L. Hallez, V. Blondeau-Patissier, *Polymer Degradation and Stability*, 98 (2013) p.1413-1418.
- A high sensitivity open loop electronics for gravimetric acoustic wave-based sensors, D. Rabus, J.M. Friedt, S. Ballandras, G. Martin, E. Carry, V. Blondeau-Patissier, *IEEE Transactions*, vol. 60, Issue 6 (2013) p. 1219-1226.
- Analysis of Palladium and Yttrium-Palladium alloy layers used for Hydrogen detection with SAW device, M. Vanotti, V. Blondeau-Patissier, V. Moutarlier, S. Ballandras *Sensors and Actuators B, Chemical*, Elsevier, 2015, 217, p.30-35
- Electrosynthesis of Poly(alanine)-like Peptides in Concentrated Alanine Based Electrolytes, Characterization Coupled to DFT Study and Application to pH Proton Receptor, T. Alhedabi, G. Herlem, H. Cattey, V. Blondeau-Patissier, T. Gharbi *J. Phys. Chem. C of physical chemistry* 118, 43 (2014) p. 25041-25050
- Surface acoustic wave sensors for PM2.5 and PM10 concentration, L. Djoumi, V. Blondeau-Patissier, M. Vanotti, J.C. Appert-Collin, D. Thomas, *Eurosensors XXX 2016*, Budapest, accepted for *Procedia Engineering*.
- Surface Acoustic Wave Sensors for fine particle detection air quality monitoring, The Seventh International Conference on Sensor Device Technologies and Applications, *Sensordevices 2016*, L. Djoumi, V. Blondeau-Patissier, E. Quivet, D. Buiron.