

COMMENT DÉTECTER LE CO₂ AVEC DES MICRO-CAPTEURS ?

Anthony Pichard, Andrée Harari, Jean-Claude Bernier

D'après l'article *Micro-capteurs à semi-conducteurs pour la détection du CO₂* de Lionel Presmanes publié dans l'ouvrage « Chimie et technologies de l'information » EDP Sciences, 2014, ISBN : 978-2-7598-1184-7

POURQUOI DES CAPTEURS À CO₂ ?

La présence du CO₂ dans l'air

Le dioxyde de carbone est une molécule linéaire de formule CO₂. Ce gaz est incolore, inodore, il a une saveur légèrement piquante. Il est non-inflammable et naturellement présent dans l'air car il est produit par différents processus : la combustion, la fermentation des liquides, la respiration des êtres vivants, et aussi la décomposition des végétaux. Il n'est pas considéré comme un gaz polluant (1). Cependant, le dioxyde de carbone fait partie des gaz à effet de serre comme la vapeur d'eau, le méthane et les oxydes d'azote : ils absorbent les rayonnements infrarouges de la Terre vers l'espace et il est possible que l'augmentation de sa concentration contribue au réchauffement de la planète. Les données recueillies sur le site de Mauna Loa, un observatoire qui

enregistre la teneur en CO₂ depuis les années 1960, montrent son augmentation continue avec de légères variations saisonnières (Figure 1).

Impact du dioxyde de carbone sur la santé

La concentration en dioxyde de carbone, mesurée en ppm donne des indices sur la qualité de l'air. (Elle se mesure en ppmv « partie par million en volume », 1 ppmv représente donc 1 millionième en volume.) Plusieurs normes définissent une qualité de l'air acceptable pour une concentration de CO₂ en dessous de 1 500 ppm. Au-delà de 1 500 ppm, on commence à ressentir de la fatigue, des difficultés de concentration, une baisse de la capacité d'apprentissage et de la productivité. Lorsque l'on atteint le niveau des *pourcents* on observe une augmentation de la fréquence cardiaque, de violents maux de tête, des vertiges, des troubles visuels, des tremblements

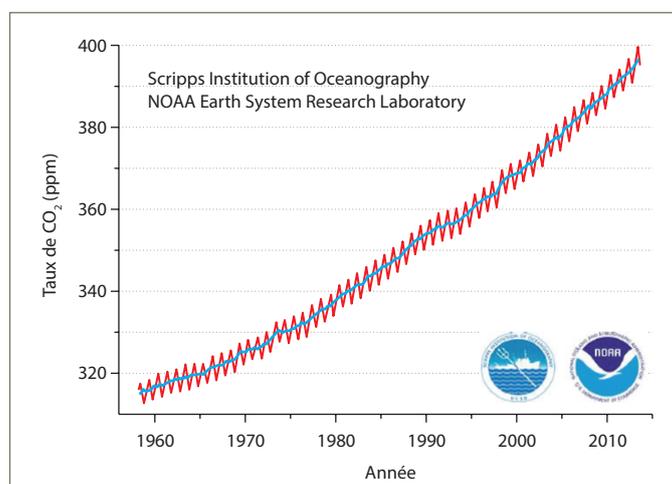


Figure 1 – Évolution du taux de CO₂ atmosphérique [enregistré à l'observatoire de Mauna Loa, Hawaï, septembre 2013]. Source : www.esrl.noaa.gov.

et des pertes de connaissance. À des taux de 20 % apparaissent des convulsions, le coma (2) et, à terme, le décès. Ces symptômes ne sont pas forcément dus au seul CO₂, mais sa présence sert de marqueur.

Les êtres humains passant 90 % de leur temps à l'intérieur des bâtiments, la norme EN13779 a été créée afin de définir la qualité de l'air (3) : elle est excellente si la concentration en CO₂ est inférieure à 800 ppm, de qualité moyenne entre 800 et 1 000 ppm, de qualité modérée pour une valeur comprise entre 1 000 et 1 400 ppm, de mauvaise qualité au-delà de 1 400 ppm de teneur totale en CO₂.

Les bâtiments modernes sont construits avec des normes thermiques très strictes qui conduisent à quasiment supprimer les échanges d'air avec l'extérieur. Aujourd'hui, on se rend compte à quel point un bâtiment est malsain s'il n'est pas aéré. L'aération des bâtiments pose des problèmes de consommation énergétique l'été avec la climatisation, ou en hiver lorsque l'air pris à l'extérieur doit être réchauffé. La façon la plus économique de gérer la ventilation consiste à mesurer la teneur de dioxyde de carbone dans les salles, qui varie en fonction du nombre de personnes présentes. On développe petit à petit la ventilation contrôlée à la demande, c'est-à-dire la ventilation en fonction du taux de CO₂, ce qui permet de maintenir un air de bonne qualité tout en faisant des économies (4).

Sans entrer dans le détail, le domaine de l'automobile est aussi très concerné par les capteurs de CO₂ dans les habitacles, pour les mêmes problématiques que celles rencontrées dans les bâtiments.

La sécurité des personnes

Les capteurs sont utilisés pour la sécurité des personnes comme, par exemple, pour la surveillance des sites de stockage du CO₂. Pour réduire les émissions de CO₂ dans l'atmosphère, on envisage le stockage dans des réservoirs géologiques. Si ces réservoirs sont situés près d'agglomérations, il pourrait y avoir des fuites, des émanations, et même si le danger n'existe qu'au-delà de plusieurs

pourcents, il faut pouvoir multiplier le nombre de capteurs autour de ces sites.

Un autre exemple n'est pas lié directement au ressenti du CO₂ : les détecteurs d'incendie donnent malheureusement souvent de fausses alertes, dues à de fausses détections de fumée de cigarettes ou de chaleur. Comme on a montré qu'un incendie commence toujours par une émanation de CO₂, laquelle peut être détectée quasiment deux fois plus vite que l'émission de fumée, on pourrait concevoir des détecteurs intelligents dans lesquels des capteurs de CO₂ seraient insérés (Figure 2).



Figure 2 – Les capteurs de CO/CO₂ sont efficaces pour détecter les incendies sans fausse alerte.

LES CAPTEURS À CO₂ : LES DIFFÉRENTS TYPES DE DÉTECTION

Deux techniques de détection sont fréquemment utilisées : les capteurs infrarouges et électrochimiques.

Les capteurs infrarouges

La lumière est constituée d'ondes électromagnétiques, classées selon leur longueur d'onde λ (Figure 3) ou selon leur fréquence f (inverse de la longueur d'onde). Le domaine des ondes infrarouge couvre des longueurs d'onde globalement comprises entre 1 et 100 microns (1 micron = 10⁻⁶ m) (5).

Lorsque le dioxyde de carbone est éclairé par un rayonnement infrarouge, on observe qu'il absorbe une partie du rayonnement pour la longueur d'onde caractéristique $\lambda = 4,25$ microns... Ce phénomène est utilisé pour fabriquer un capteur de CO₂. Le gaz à analyser traverse un cylindre éclairé par une source de rayons infrarouges puis un filtre qui ne laisse passer que la longueur d'onde de 4,25 microns

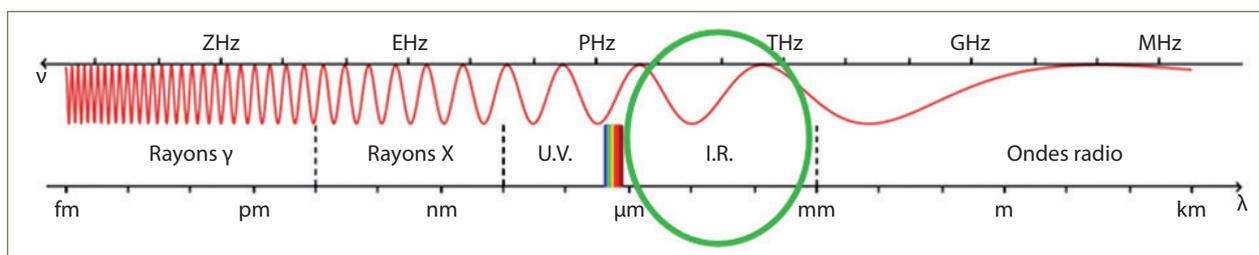


Figure 3 – Le domaine de l'infrarouge (entouré en vert).

et, enfin, un photodétecteur mesure l'intensité de lumière (Figure 4). Comme l'intensité lumineuse est proportionnelle à la concentration en CO₂, on peut donc la déterminer.

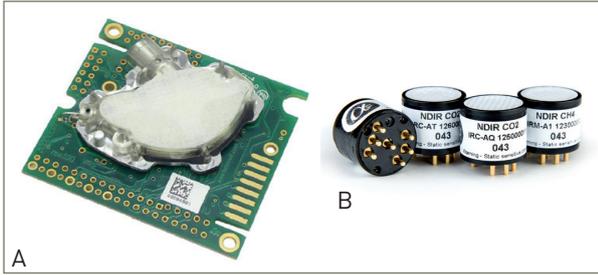


Figure 4 – Exemples de capteurs optiques de CO₂ industriels (Figaro, CDM30K [A] et Alphasense, IRCA1 [B]). Sources : A) www.figaro.co.jp ; B) www.alphasense.com.

Les capteurs de CO₂ à infrarouge sont performants, mais avec l'inconvénient d'un coût élevé (au-delà de la centaine d'euros) et d'une taille relativement importante.

Les capteurs électrochimiques

Les capteurs électrochimiques sont en fait des piles (6). En choisissant les matériaux qui les composent, leur tension électrique dépend de la température et de la pression de CO₂. À partir de la pression en CO₂, on peut retrouver la concentration en gaz. Ces capteurs fonctionnent à une température relativement élevée de l'ordre de plusieurs centaines de degrés grâce à une plateforme chauffante représentée en rouge. Les capteurs industriels de ce type fonctionnent bien et sont peu onéreux (de l'ordre de 10€) (Figure 5), mais leur durée de vie est moyenne, de deux à cinq ans.



Figure 5 – Exemples de capteurs électrochimiques industriels (Figaro, CDM + TGS4160 [A] et Alphasense, CO2-D1 [B]). Sources : A) www.figaro.co.jp ; B) www.alphasense.com.

LA MINIATURISATION DES CAPTEURS

La demande en capteurs de CO₂ autonomes, avec une cellule photovoltaïque et une connectivité WiFi, croît pour les habitations. Ce type de capteur doit avoir une faible consommation énergétique, ce qui nécessite de miniaturiser la quantité de matière à chauffer.

Principe des capteurs à semi-conducteurs

Les capteurs à semi-conducteurs sont la meilleure réponse à cette demande de miniaturisation. Ils sont réalisés à partir d'un matériau semi-conducteur (7), dont on mesure le changement de résistance sous l'effet d'un gaz qui se fixe à sa surface. Les réactions chimiques de surface dépendent de la nature du gaz étudié et du type de semi-conducteur utilisé.

Pour que les échanges soient efficaces, il faut travailler à haute température (de 150 à 500 °C). Cependant, si on chauffe trop, ce sont les réactions inverses de la fixation qui prennent place. Il y a donc une température optimale de fonctionnement pour chaque gaz, ainsi que pour chaque composition chimique du semi-conducteur. Comme plusieurs gaz peuvent être captés à la fois, il faut, dans le cas d'un mélange, jouer sur la température pour sélectionner le gaz que l'on choisit de détecter. Une autre solution consiste à jouer sur la composition du semi-conducteur pour favoriser la détection de l'un ou l'autre gaz.

Des réactions parasites peuvent également se produire : certaines participent au phénomène de détection tandis que d'autres réactions parasites peuvent compliquer l'analyse. Il est donc nécessaire d'étalonner les capteurs.

Exemples de micro-capteurs semi-conducteurs

Un micro-capteur industriel est un véritable « nez électronique » qui imite le nez de l'être humain, puisqu'il capte plusieurs gaz à la fois. Il est difficile d'avoir un capteur très sélectif, on utilise donc simultanément plusieurs capteurs dans lesquels des programmes informatiques peuvent repérer un gaz parmi d'autres. Il existe des capteurs à quatre puces et des capteurs à six puces permettant de détecter quatre ou six gaz dans un mélange. En revanche, à l'échelle industrielle, il n'existe pas encore de matériau semi-conducteur permettant la détection du CO₂, hormis un composite CuO-BaTiO₃ qui donne des résultats intéressants.

DE NOUVEAUX MATÉRIAUX NANO-COMPOSITES POUR MICRO-CAPTEUR DE CO₂

Le laboratoire (CIRIMAT) travaille sur la recherche de nouveaux matériaux semi-conducteurs adaptés à la détection du CO₂ : sur les détecteurs, des couches sensibles sont élaborées sous forme de couches minces, par la technique de pulvérisation cathodique afin d'en contrôler la composition et la structure à l'échelle du nanomètre (8).

Dans une enceinte sous très faible pression, du gaz argon Ar est ionisé sous forme de plasma, c'est-à-dire sous forme d'un mélange d'atomes Ar, d'ions argon Ar⁺ et d'électrons. Ces ions positifs Ar⁺ sont attirés par une cible, chargée négativement, constituée de l'élément que l'on veut déposer dans la couche mince. Les ions argon, comme des boules de billard, viennent bombarder les atomes de la cible qui se retrouvent éjectés et se déposent en couche mince (Figure 6). Des capteurs à couche mince avec des grains de quelques dizaines de nanomètres ont ainsi été obtenus.

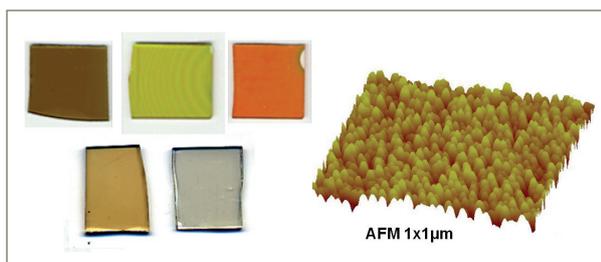


Figure 6. (À gauche) – Couches minces nanostructurées obtenues par pulvérisation cathodique ; (à droite) taille des grains à l'échelle nanométrique. Source : CIRIMAT.

Les importants besoins en micro-capteurs de gaz nécessitent d'accomplir des progrès en développant différents matériaux avec des propriétés complémentaires, à l'échelle nanométrique.

POUR EN SAVOIR PLUS

- (1) Le CO₂ matière première de la vie (Chimie et... Junior) <http://www.mediachimie.org/node/1755>
- (2) Les enjeux de la chimie dans la connaissance du cerveau et les espoirs pour demain <http://www.mediachimie.org/node/1078>
- (3) La qualité de l'air intérieur : enjeu de santé publique <http://www.mediachimie.org/node/338>
- (4) Pollution de l'air intérieur en milieu urbain : diagnostiquer et traiter <http://www.mediachimie.org/node/1609>
- (5) Identification d'une molécule organique par IR et RMN (vidéo) <http://www.mediachimie.org/node/431>
- (6) Electrochimie et nanosciences <http://www.mediachimie.org/node/1883>
- (7) Toujours plus petit ! (Chimie et... Junior) <http://www.mediachimie.org/node/1278>
- (8) Couches minces et énergie (vidéo) <http://www.mediachimie.org/node/346>

Jean-Claude Bernier, professeur émérite de l'Université de Strasbourg, ancien directeur scientifique des sciences chimiques du CNRS

Andrée Harari, ingénieur ENSCP, directeur de recherches honoraire au CNRS, spécialité de recherches : science des matériaux

Anthony Pichard, professeur de physique chimie

Grégory Syoën, professeur agrégé, chef de projet Mediachimie-Fondation de la maison de la chimie