

La zirconone, matériau phare contre la pollution des échappements automobiles

Francis Ménéil est directeur de recherche au CNRS, au Laboratoire d'Intégration des Matériaux aux Systèmes (IMS) de l'Université de Bordeaux.

Ce chapitre est essentiellement centré sur la chimie des capteurs utilisés pour la dépollution des échappements automobiles et sur les applications d'un matériau fonctionnel : la zirconone.

La zirconone est un dioxyde de zirconium ZrO_2 comme matériau de base. C'est un réfractaire qui présente l'intérêt de résister aux atmosphères corrosives, en particulier aux oxydes d'azote et aux hydrocarbures imbrûlés qui sont présents en échappement automobile. Il résiste également à des températures très élevées, supérieures à

1 000 °C, ce qui convient aux gaz d'échappement automobile. De plus, ce matériau peut, s'il est préparé dans des conditions *ad hoc*, avoir une très bonne résistance mécanique. De surcroît, c'est un matériau fonctionnel, et la propriété qui sera utilisée sera sa **conductivité ionique**.

1 Les matériaux fonctionnels : quelques exemples

Un matériau fonctionnel est un matériau qui sera choisi pour avoir une fonction. On utilise parfois le terme de matériau

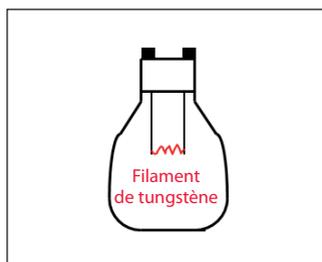


Figure 1

Ampoule électrique à incandescence.

intelligent, ou encore de matériau avancé, bien que ces deux dernières appellations ne soient pas très claires sur le plan scientifique. La fonction que l'on veut obtenir est la première étape qui guide le choix du matériau, elle dépend bien sûr de ses propriétés.

La deuxième étape sera d'optimiser au maximum la fonction de ce matériau par rapport au dispositif et à l'utilisation que l'on veut en faire.

Et la dernière étape sera d'intégrer le matériau que l'on a fonctionnalisé dans le dispositif.

Pour mieux comprendre, un exemple simple connu de tous est l'ampoule à incandescence (Figure 1). Le matériau fonctionnel est le filament de tungstène. Pourquoi le tungstène ? Parce qu'il a la propriété d'émettre de la lumière blanche quand il est porté à incandescence, et de fondre à très haute température. Le rendre fonctionnel consiste donc simplement à calculer sa résistance pour qu'il émette un maximum de lumière sans fondre. Pour l'intégrer dans l'ampoule, il faut faire le vide ou mettre un gaz rare pour qu'il ne s'oxyde pas à la température d'incandescence.

Un autre exemple, plus proche de l'électronique, est celui des substrats chauffants. Ces substrats sont en alumine avec une piste de platine sérigraphiée (Figure 2). Pourquoi le platine ? Parce que c'est un matériau qui ne s'oxyde pas à 500-600 °C, et de surcroît c'est un matériau métallique peu conducteur, ce qui convient pour en faire une résistance chauffante.

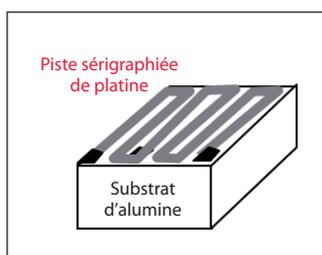
Le troisième exemple, plus élaboré, est un capteur de méthane dans lequel on a toujours la résistance chauffante en platine sur une face du substrat. Sur l'autre face sont déposées des électrodes d'or interdigitées (appelées peignes du fait de leurs formes caractéristiques), puis une couche semi-conductrice d'oxyde d'étain dont la résistivité varie en présence de méthane et qui est par conséquent la couche fonctionnelle (Figure 3). L'or est un métal bon conducteur et convient donc pour des électrodes. Leur géométrie en peignes interdigités facilite la mesure de la résistance de la couche fonctionnelle d'oxyde d'étain, dont la résistivité est relativement élevée.

La Figure 4 décrit le dernier exemple du transistor à effet de champ. Le matériau fonctionnel utilisé est du silicium. Si l'on prend une plaque semi-conductrice de silicium, on en tire un usage limité ; en revanche, si on la dope intelligemment en ajoutant du phosphore ou du bore, on peut fabriquer des diodes, et *in fine* le transistor.

Ces différents exemples de matériaux fonctionnels conduisent à celui qui nous concerne, la zircone, qui est conditionnée sous forme d'un doigt de gant en céramique (Figure 5). On dispose sur cette céramique une électrode de chaque côté. L'électrode à l'intérieur du doigt sera en contact avec l'air ; celle à l'extérieur sera exposée aux gaz d'échappement. L'ensemble constitue une sonde lambda (Figure 5).

Figure 2

Résistance chauffante.



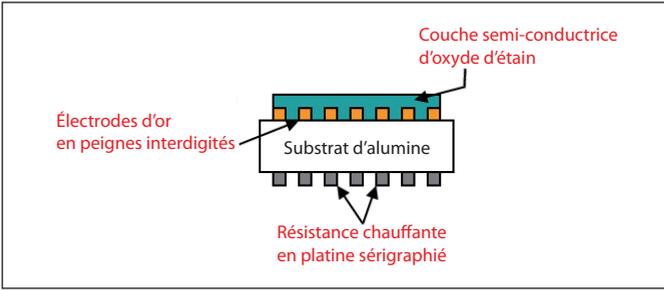


Figure 3

Capteur de méthane.

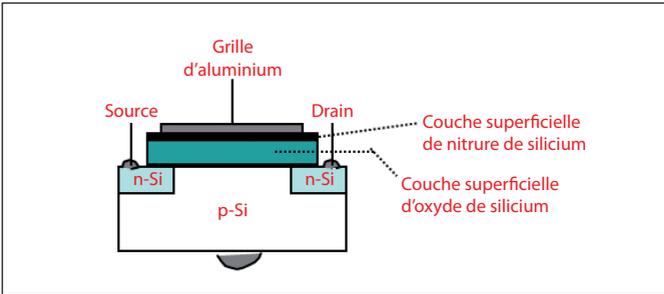


Figure 4

Transistor à effet de champ.

2 La zircone : un matériau fonctionnel

Il est d'abord nécessaire de faire subir à la zircone en poudre un frittage par cuisson à haute température, nécessaire pour la tenue mécanique du dispositif et permettant également une mise en forme appropriée au capteur comme dans l'exemple précédant de la sonde lambda (**Figure 5**).

On peut également, pour faire des capteurs planaires, réaliser une cuisson de multicouches pressées qui sont obtenues par coulage en bande (**Figure 6**). On prépare des sortes de films sur support plastique qui peuvent être coupés. On peut y percer un trou pour créer un conduit d'air, et sérigraphier ou imprimer des électrodes de chaque côté. Une couche de catalyseur peut éventuellement

Figure 5

Sonde lambda.

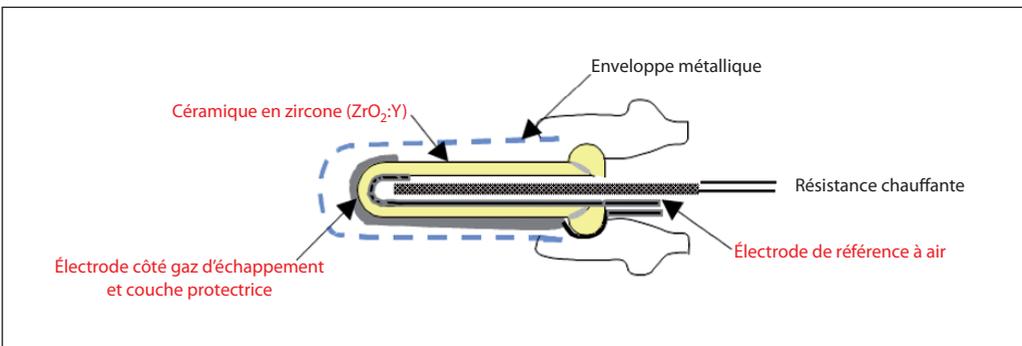
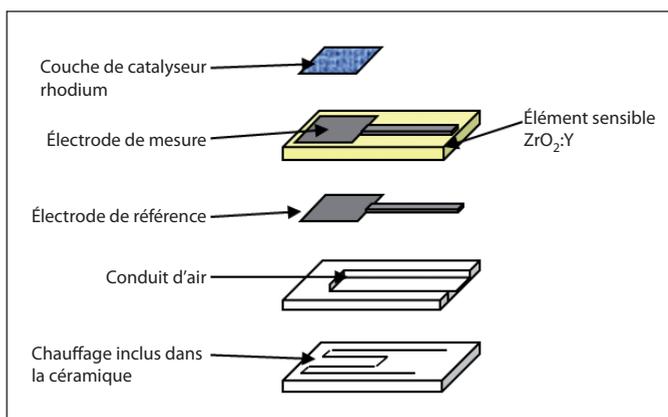


Figure 6

Comment rendre une zirconne fonctionnelle : un capteur planaire.



être ajoutée. Puis toutes ces couches sont pressées ensemble et cuites à haute température pour conduire à un dispositif planaire.

Comme on a intérêt à avoir une conductivité ionique aussi importante que possible pour la zirconne, il faut la doper à l'yttrium (Y), c'est-à-dire remplacer quelques atomes de zirconium tétravalent dans le dioxyde de zirconium par de l'yttrium trivalent.

3 La conductivité ionique, une fonction clé de la zirconne

3.1. La conductivité électronique : quelques rappels

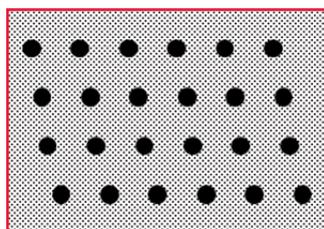
On peut schématiquement dire que la conductivité électronique des matériaux est assurée par les électrons de conduction, qui constituent un continuum autour des atomes du réseau tridimensionnel (Figure 7). Ces électrons assurent donc la conductivité électronique du matériau ; leur déplacement sous l'effet d'un champ électrique est facile dans le continuum.

Il faut distinguer trois cas :

- celui des métaux dans lesquels les électrons de conduction existent dès le zéro absolu. La conductivité du métal est alors d'autant plus élevée que le nombre d'électrons croît. Ainsi, la conductivité croît dans l'ordre : aluminium, or, cuivre. La conductivité des métaux diminue avec la température ;
- dans les semi-conducteurs, aucun électron n'est disponible au zéro absolu où la résistance est infinie. Il faut une activation thermique, et la conductivité augmente avec la température. On peut cependant augmenter la conductivité des semi-conducteurs par dopage ; par exemple en remplaçant du silicium par du phosphore, on apporte des électrons dans le continuum. La conductivité résultant du dopage est de très loin supérieure à la conductivité intrinsèque du matériau non dopé ;
- un isolant est un semi-conducteur intrinsèque avec très peu d'électrons dans le continuum. L'alumine et la zirconne sont des isolants électroniques. Mais la zirconne n'est

Figure 7

La conductivité électronique dans les matériaux est assurée par les électrons : de manière très schématisée, on a un continuum autour des atomes du réseau tridimensionnel constitué par les électrons de conduction issus des atomes.

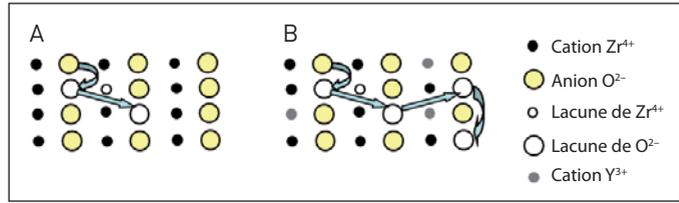


pas un isolant électrique car nous allons voir qu'elle peut avoir une conduction ionique.

3.2. La conduction ionique de la zircone dopée à l'yttrium

La conductivité ionique de la zircone est significative dès 300 °C, et, contrairement à la conductivité électronique, elle est assurée par les ions. Le réseau de la zircone est représenté sur la **Figure 8A** : il est constitué de cations Zr^{4+} et d'anions oxygène O^{2-} . On a un réseau tridimensionnel dans lequel il existe à l'état naturel des lacunes d'anions O^{2-} et de cations Zr^{4+} . Les anions O^{2-} ont la possibilité de se mouvoir dans le réseau en sautant de lacune d'oxygène en lacune d'oxygène, ce qui constitue la conductivité ionique intrinsèque de la zircone.

On peut augmenter la conductivité ionique de la zircone par dopage. Si l'on remplace quelques pourcents d'ions zirconium tétravalents par des ions yttrium trivalents, pour respecter la neutralité électrique de l'ensemble du réseau, il faut diminuer la charge négative en introdui-



sant des lacunes d'oxygène supplémentaires, ce qui augmente considérablement les possibilités de déplacement des ions O^{2-} au sein du réseau tridimensionnel (**Figure 8B**). **La conductivité ionique extrinsèque, obtenue par ce dopage, sera donc très supérieure à la conductivité ionique intrinsèque.**

Figure 8

Déplacement des ions O^{2-} dans la conductivité ionique. A) Réseau schématisé de ZrO_2 (conductivité intrinsèque) ; B) réseau schématisé de $ZrO_2:Y$ (conductivité extrinsèque).

4 Application aux capteurs embarqués

4.1. Capteurs potentiométriques d'oxygène

Le schéma de principe est très simple (**Figure 9**) : considérons un tube d'alumine séparé de manière étanche en deux parties par un disque constitué par une pastille de zircone dopée à l'yttrium, avec de chaque côté de la zircone une électrode en platine poreux. De chaque côté, au contact

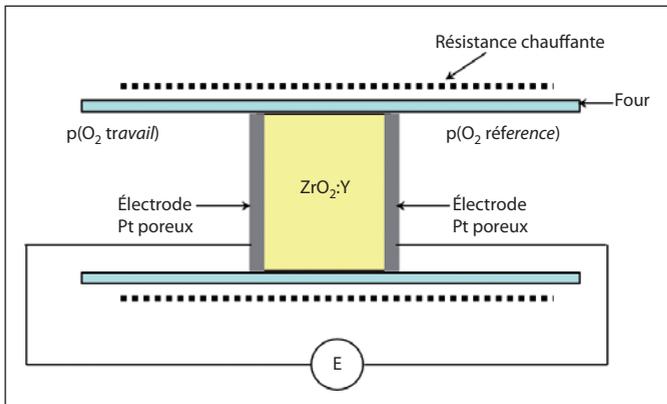


Figure 9

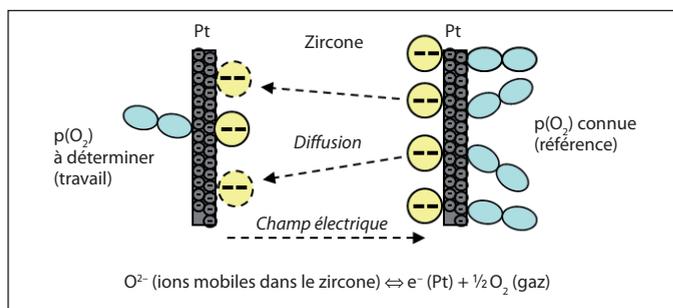
Premier dispositif basé sur la zircone : schéma de principe d'un capteur potentiométrique d'oxygène.

de l'électrode, on aura de l'oxygène à la pression partielle $p(\text{O}_2)$ (l'équivalent d'une concentration) : d'un côté, dans le mélange de gaz étudié : $p(\text{O}_2 \text{ travail})$, de l'autre côté dans l'air, la pression partielle d'oxygène est connue (200 mbar) et sert de pression partielle de référence. Le mélange gazeux étudié sera par exemple le gaz d'échappement, et $p(\text{O}_2 \text{ travail})$ sera donc la pression partielle de l'oxygène dans le gaz d'échappement. Les deux pressions partielles d'oxygène étant différentes, il en résulte une force électromotrice entre les deux électrodes de platine.

Le principe de fonctionnement est expliqué sur la **Figure 10** : on a un équilibre à chaque électrode entre d'une part le gaz oxygène, les électrons de l'électrode en platine et les ions O^{2-} à l'intérieur de la zirconite. La différence de pression partielle d'oxygène au contact des électrodes de platine poreux entraîne donc une différence de concentration en ions O^{2-} dans la zirconite à l'interface avec chaque électrode. Par conséquent, les ions O^{2-} tendront à diffuser d'une interface vers l'autre, et il apparaît un champ électrique au sein de la zirconite qui s'oppose à ce processus de diffusion.

Figure 10

Équilibre à chaque électrode.



De l'existence de ce champ électrique résulte l'apparition d'une force électromotrice donnée par la **loi de Nernst (Figure 11)**, proportionnelle au logarithme du rapport des deux concentrations en oxygène de part et d'autre de chaque électrode. Comme la pression partielle de référence est celle de l'oxygène dans l'air et a donc une valeur connue, et comme T est la température de fonctionnement du capteur, également connue, on peut en déduire la pression partielle d'oxygène dans le mélange de gaz d'échappement.

La sonde lambda représentée sur la **Figure 12** est un capteur potentiométrique d'oxygène qui fonctionne sur le principe qui vient d'être décrit. La céramique en zirconite à cette forme particulière en doigt de gant pour pouvoir être introduite facilement dans la ligne d'échappement. L'aspect extérieur ressemble à une bougie, et d'ailleurs autrefois, on l'appelait la cinquième bougie. L'air extérieur sert de référence, et la sonde lambda fournit une réponse logarithmique à la pression partielle d'oxygène dans le gaz d'échappement.

Pourquoi veut-on mesurer l'oxygène contenu dans un gaz d'échappement ? La réponse est que la sonde lambda n'a d'intérêt que parce qu'elle est associée à un pot catalytique dont l'objectif est d'éliminer les oxydes d'azote, le monoxyde de carbone et les hydrocarbures imbrulés (voir le **Chapitre de J.-P. Brunelle**). Les études ont commencé dans les années 60, et tous les véhicules en Europe produits depuis 1995 sont

obligatoirement équipés de pots catalytiques. Le rôle du pot catalytique est de catalyser la réaction ci-dessous (qui n'est pas équilibrée), où le monoxyde de carbone (CO) et les hydrocarbures (HC) sont oxydés, tandis que les oxydes d'azote (NO_x) sont réduits : $\text{CO} + \text{HC} + \text{NO}_x + \text{air} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 + \text{O}_2$.

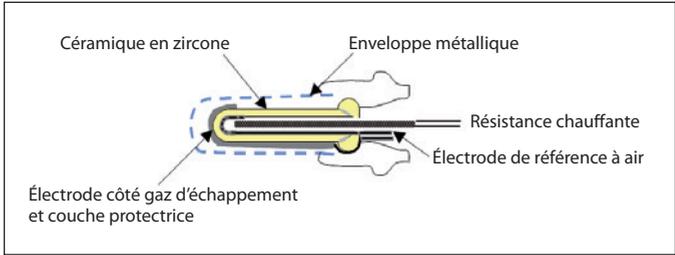
H₂O, N₂ et O₂, qui ne sont pas polluants, sont produits en sortie de pot. Le dioxyde de carbone est considéré maintenant comme polluant à cause de l'effet de serre, mais il n'est pas toxique. Ce catalyseur trois voies nécessite de l'essence sans plomb, car le plomb empoisonne le catalyseur.

Pour que cette réaction se fasse correctement, il est impératif que le mélange d'admission, c'est-à-dire le rapport d'air et d'essence, soit réglé parfaitement à la stœchiométrie (14,6 en valeur pondérale). Si l'on a un excès d'air (auquel cas on a des moteurs dits à mélange pauvre), les oxydes d'azote ne seront pas réduits en azote et en oxygène puisqu'on sera en milieu oxydant. À l'inverse, si l'on a un excès d'essence (donc on sera en mélange riche), le monoxyde de carbone et les hydrocarbures auront du mal à être oxydés en dioxyde de carbone et en eau puisqu'on sera en milieu réducteur. C'est donc à ce niveau qu'intervient la sonde lambda, puisque la concentration d'oxygène dans le gaz d'échappement sera excessivement dépendante du milieu - oxydant ou réducteur - de ce gaz et donc de la nature du mélange d'admission -

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{p(\text{O}_{2,fr})}{p(\text{O}_{2,ref})} \right)$$

Figure 11

Le potentiel de Nernst.



pauvre ou riche. Elle variera de plusieurs ordres de grandeurs au franchissement de la stœchiométrie du mélange d'admission avec comme conséquence une forte variation de la force électromotrice (**Figure 13**).

Figure 12

Sonde lambda : capteur d'oxygène potentiométrique.

Moteurs à mélange stœchiométrique (moteurs à essence traditionnels)

La sonde lambda est associée au pot catalytique. Sa réponse logarithmique est bien adaptée aux moteurs à mélange d'admission stœchiométrique puisque dès que l'on franchit la stœchiométrie, on a une très forte modification de la pression partielle d'oxygène et une variation importante de la force électromotrice. Il est

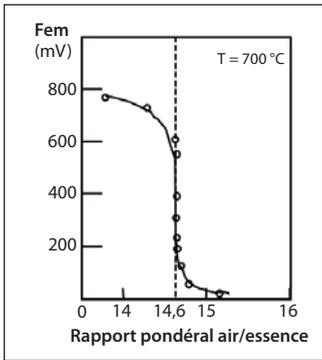


Figure 13

La réponse est très adaptée aux variations de la concentration d'oxygène dans le gaz d'échappement.

alors facile de renvoyer un signal de « feedback » pour régler le mélange d'admission. À ceci près que les carburateurs n'étant pas suffisamment précis, ils ont dû être remplacés par les systèmes à injection.

Considérons maintenant le cas des moteurs à mélange pauvre (moteurs Diesel)

Dans les moteurs à mélange stœchiométrique (moteurs à essence traditionnels), la grande majorité des polluants sont éliminés (CO , HC , NO_x), mais l'on produit du dioxyde de carbone, considéré maintenant comme un polluant en tant que gaz à effet de serre. La diminution d'émission de CO_2 passe évidemment par la réduction de consommation de carburant. Un moyen est de fonctionner en excès d'oxygène (mélange pauvre) afin d'assurer la combustion totale du carburant et ne plus avoir aucun hydrocarbure imbrulé.

Deux problèmes surgissent, le premier est la régulation puisque si l'on utilise la sonde lambda, on voit que sa réponse logarithmique, dans le domaine des rapports air/essence élevés (**Figure 13**), n'est pas très adaptée à réguler dans cette zone de sur-stœchiométrie où elle est imprécise. On aurait donc intérêt à avoir un capteur à réponse linéaire plutôt qu'un capteur à réponse logarithmique et la solution sera d'utiliser un **capteur ampérométrique**.

Le second problème est que pour les rapports air/essence élevés, le pot catalytique devient inefficace pour éliminer les oxydes d'azote, et il faut trouver un autre moyen pour

réduire ces émissions, soit en injectant du carburant, soit de l'urée. Pour contrôler cette réaction et savoir à quel moment il faut enclencher ce processus d'injection, il faudra donc un **capteur d'oxydes d'azote**.

4.2. Les capteurs d'oxygène ampérométriques

Dans un capteur d'oxygène ampérométrique, on utilise toujours une pastille de zircon en contact avec deux électrodes en platine poreux, mais cette fois, on impose une tension entre les deux électrodes qui entraîne le passage d'un courant dans la zircon (électrolyse), qui dans ces conditions va fonctionner comme une pompe à oxygène : c'est-à-dire que l'oxygène de l'atmosphère que l'on veut mesurer, qui arrive sur la cathode, va être réduit en ions O^{2-} selon l'équation : $\text{O}_2 + 4e^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}$. Ces ions vont diffuser à travers la zircon, et à l'anode les ions O^{2-} sont ré-oxydés en oxygène gazeux, évacués à l'extérieur (**Figure 14A**) : $2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2 + 4e^-$.

Au-dessus de la cathode, on limite le flux du gaz dans lequel on veut mesurer la concentration d'oxygène parce qu'on appelle un volume restreint associé à un orifice de diffusion. Il existe une autre version qui utilise à la place de ce trou une couche poreuse dont le rôle est également de limiter le flux gazeux qui arrive à la cathode (**Figure 14B**).

On a donc un pompage de l'oxygène de l'anode vers la cathode, et le courant qui en résulte est donné par la loi de Faraday. Ce pompage

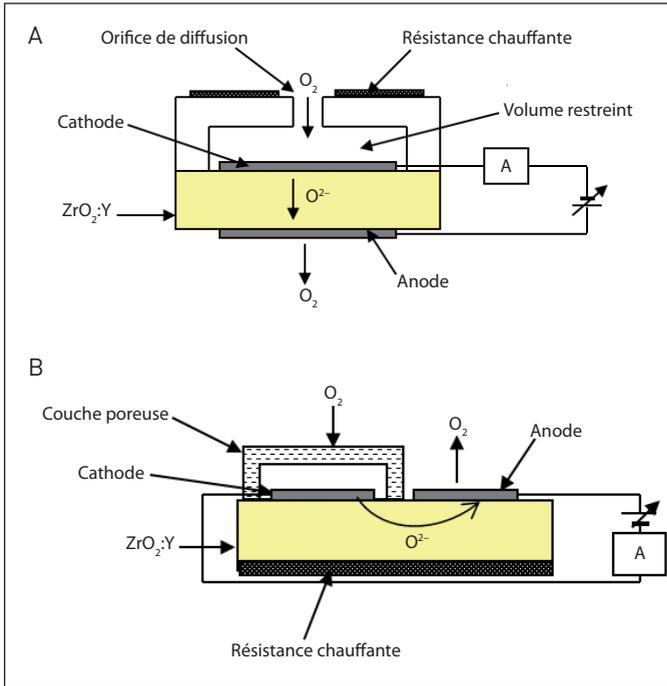


Figure 14

Schéma de principe d'un capteur ampérométrique d'oxygène, avec orifice de diffusion (A) ou sans orifice de diffusion (B).

a pour effet de diminuer la concentration d'oxygène, donc sa pression partielle dans le volume restreint.

Le flux d'oxygène qui traverse le volume restreint, puis la zircone, est donné par la loi de diffusion : il est proportionnel à la différence de pression partielle d'oxygène entre l'extérieur du capteur (l'atmosphère à analyser) et le volume restreint. Il est donné par la formule : $D(O_2) = [p(O_2) - p(O_2)_{VR}]$.

La **Figure 15** représente les courbes du courant en fonction de la tension appliquée entre les deux électrodes de la sonde. Si la tension appliquée est suffisante, tout l'oxygène du volume restreint va être consommé à la cathode et $p(O_2)_{VR}$ va tendre vers zéro. Le courant va donc cesser d'augmenter, on observe un courant limite de diffusion. La hauteur

de ce plateau est proportionnelle à la concentration en oxygène dans l'atmosphère à analyser : $I_{limite} \propto D(O_2) p(O_2)$.

On a donc un capteur qui donne une réponse linéaire avec la pression partielle d'oxygène dans le mélange

Figure 15

Variation linéaire et non logarithmique du courant limite de diffusion I_{limite} avec la pression d'oxygène $p(P_{O_2})$: $I_{limite} \propto D(O_2) p(O_2)$.

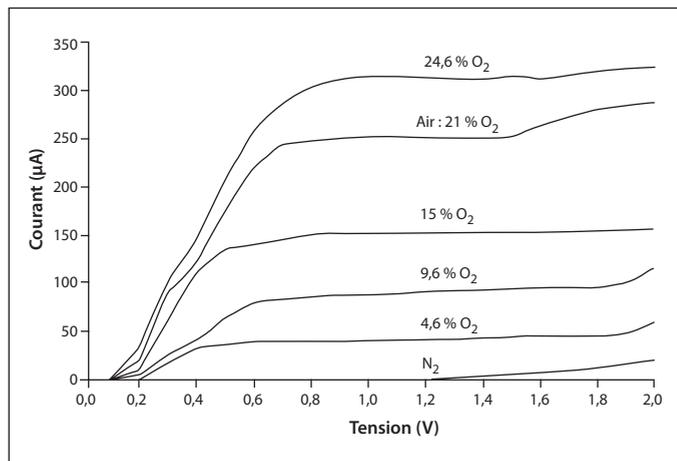




Figure 16

Capteur ampérométrique planaire à oxygène pour échappement automobile. Sonde planaire Bosch.

étudié. Dans ce cas, il est clair que la totalité du capteur sera immergée dans le flux de gaz d'échappement (pas de référence air comme pour le capteur potentiométrique).

La **Figure 16** montre un exemple d'une sonde planaire fabriquée par Bosch et réalisée par une technologie de cuisson multicouche : on peut voir le trou de diffusion, et l'on devine en dessous les pistes pour amener le courant. Un certain nombre de couches sont superposées pour réaliser la sonde.

4.3. Les capteurs d'oxydes d'azote NO_x

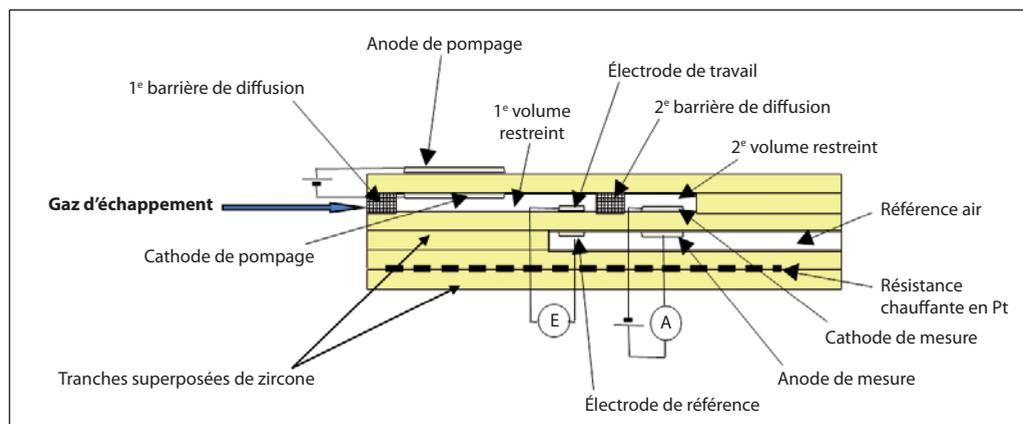
Ces capteurs sont réalisés à partir de tranches de zircon superposées (en jaune, **Figure 17**), qui sont préparées par des technologies multicouches. Un trou a été réalisé dans ces couches pour constituer une référence air (troisième à partir du bas de la **Figure 17**) de capteur potentiométrique. De même, dans la cinquième couche à partir du bas, un trou a été fait pour créer deux volumes restreints accessibles au gaz d'échappement à travers des barrières

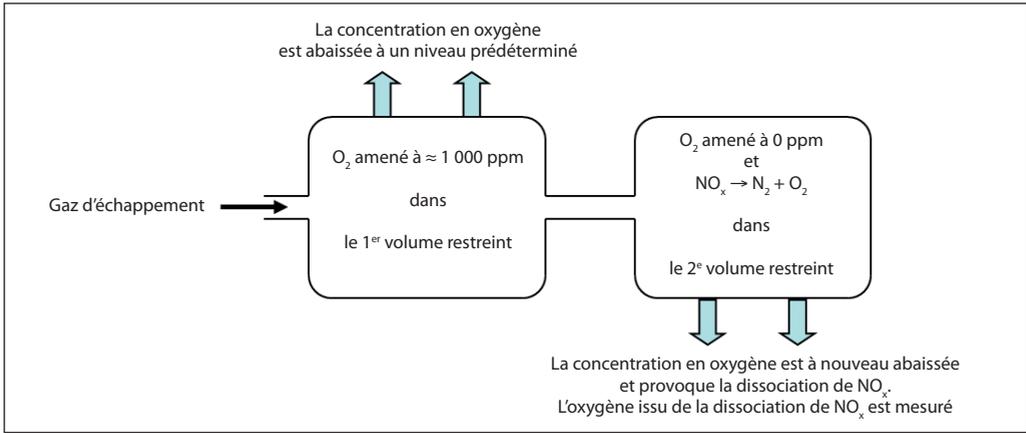
de diffusion qui seront utilisées dans des capteurs ampérométriques.

Le principe de fonctionnement est le même que pour les capteurs à oxygène précédemment décrits. Le gaz d'échappement arrive ; il passe une première barrière de diffusion et l'on pompe l'oxygène dans le premier volume restreint, comme dans le capteur ampérométrique que nous venons de voir, à ceci près que l'on n'amène pas la concentration d'oxygène à zéro mais à 1 000 ppm, pour ne pas réduire dès ce premier volume les oxydes d'azote. Ce niveau d'oxygène est stabilisé à 1 000 ppm grâce à un second capteur cette fois potentiométrique dont une électrode va être placée dans le volume restreint et l'autre dans le trou accessible à l'air. Ces 1 000 ppm d'oxygène restants, ainsi que les oxydes d'azote, passent ensuite au travers de la seconde barrière de diffusion dans le deuxième volume restreint, où l'on a un troisième capteur ampérométrique, qui va pomper tout le reste d'oxygène jusqu'à zéro, c'est-à-dire

Figure 17

Schéma d'un capteur de NO_x .





les 1 000 ppm issus du premier volume restreint, et également ceux qui résultent de la dissociation des NO_x en oxygène et en azote (l'élimination de l'oxygène déplace l'équilibre de dissociation des NO_x : NO_x → N₂ + O₂). Le courant limite de diffusion mesuré par ce second capteur ampérométrique est proportionnel à la concentration d'oxygène dans le 2^e volume restreint, c'est-à-dire aux 1 000 ppm d'oxygène résiduels du premier volume

et à l'oxygène résultant de la dissociation des NO_x. Sa valeur permet donc de remonter à la concentration en NO_x dans le gaz d'échappement.

Ce système multi-capteurs pour l'analyse des NO_x est donc composé de trois dispositifs (**Figure 18**) : un dispositif de pompage, un capteur potentiométrique et un capteur ampérométrique, le tout réalisé avec de la zircone et en utilisant toujours sa propriété de conducteur ionique.

Figure 18

Schéma de principe du capteur de NO_x.

L'avenir de la zircone dans l'automobile

Depuis trente ans, l'utilisation de la zircone a contribué à réduire très notablement la pollution par les hydrocarbures imbrulés, le monoxyde de carbone et les oxydes d'azote. La technologie de la sonde lambda est une technologie mature et d'une très bonne fiabilité en échappement automobile. La sonde ampérométrique proportionnelle est une technologie plus récente, peut-être légèrement moins fiable. Quant au capteur de NO_x présenté dans

ce chapitre, sa complexité entraîne pour l'instant une fiabilité nettement moins bonne. Même si ses nombreux paramètres peuvent être pilotés relativement facilement avec un ordinateur de bord, on recherche néanmoins, en parallèle à une amélioration de la fiabilité de ce capteur, des solutions alternatives plus simples.

Des recherches ont été aussi menées il y a quelques années pour analyser d'autres polluants tels que le dioxyde de carbone, l'ammoniac et même la suie sur la base de capteurs en zircone dopée, mais la transposition de l'analyse de l'oxygène à celle de ces polluants est loin d'être toujours automatique.

Pour conclure et montrer l'intérêt de la conductivité ionique de la zircone non seulement en échappement automobile mais de manière plus générale dans les moteurs, notons que c'est la même propriété qui est utilisée dans les piles à combustible pour les moteurs à hydrogène.