

RAPPORT D'ÉTUDE
N° DRA-15-149138-06078A

28/07/2015

**Evaluation des performances des équipements
et systèmes de sécurité**

Etat de l'art des détecteurs d'hydrogène

INERIS

maîtriser le risque
pour un développement durable

Evaluation des performances des équipements et systèmes de sécurité

Etat de l'art des détecteurs d'hydrogène

Liste des personnes ayant participé à l'étude : Ahmed ADJADJ, Véronique DEBUY, Pierre SUREAU.

PRÉAMBULE

Le présent rapport a été établi sur la base des informations fournies à l'INERIS, des données (scientifiques ou techniques) disponibles et objectives et de la réglementation en vigueur.

La responsabilité de l'INERIS ne pourra être engagée si les informations qui lui ont été communiquées sont incomplètes ou erronées.

Les avis, recommandations, préconisations ou équivalents qui seraient portés par l'INERIS dans le cadre des prestations qui lui sont confiées, peuvent aider à la prise de décision. Etant donné la mission qui incombe à l'INERIS de par son décret de création, l'INERIS n'intervient pas dans la prise de décision proprement dite. La responsabilité de l'INERIS ne peut donc se substituer à celle du décideur.

Le destinataire utilisera les résultats inclus dans le présent rapport intégralement ou sinon de manière objective. Son utilisation sous forme d'extraits ou de notes de synthèse sera faite sous la seule et entière responsabilité du destinataire. Il en est de même pour toute modification qui y serait apportée.

L'INERIS dégage toute responsabilité pour chaque utilisation du rapport en dehors de la destination de la prestation.

	Rédaction	Relecture	Vérification		Approbation
NOM	Pierre SUREAU	Ahmed ADJADJ	Valérie DE-DIANOUS	Frédéric MERLIER	Sylvain CHAUMETTE
Qualité	Ingénieur Unité QRIB Direction des Risques Accidentels	Responsable de programme Unité QRIB Direction des Risques Accidentels	Responsable d'unité Unité QRIB Direction des Risques Accidentels	Délégué Appui à l'Administration Direction des Risques Accidentels	Responsable du Pôle AGIR Direction des Risques Accidentels

TABLE DES MATIÈRES

1. INTRODUCTION.....	5
2. GENERALITES SUR LES DETECTEURS DE GAZ	7
2.1 Définition d'un détecteur de gaz	7
2.2 Composition d'un détecteur de gaz fixe.....	7
2.3 Retour d'expérience (REX).....	8
3. ETAT DES LIEUX DES DETECTEURS D'HYDROGENE.....	11
3.1 Technologie catalytique.....	11
3.1.1 Pellistor	11
3.1.2 Détecteur thermoélectrique.....	12
3.2 Technologie catharométrique (conductivité thermique)	12
3.3 Technologie électrochimique.....	13
3.3.1 Ampérométrie	14
3.3.2 A potentiométrie.....	15
3.4 Technologie à résistance semi-conductrice.....	15
3.4.1 A oxyde métallique semi-conducteur (MOx)	15
3.4.2 A résistance métallique.....	16
3.5 Technologie basée sur une « fonction de travail »	17
3.5.1 Les diodes « Schottky » (MS, MIS ou MOS).....	18
3.5.2 Le transistor à métal semi-conducteur isolant (MISFET ou MOSFET)	19
3.5.3 Le condensateur métal semi-conducteur isolant.....	20
3.6 Technologie optique	21
3.6.1 Mesure par réflectivité sur micro miroirs	21
3.6.2 Mesure interférométrique.....	22
3.6.3 Mesure de la résonance plasmonique de surface (SPR).....	22
3.6.4 Mesure de l'interaction d'un champ évanescent	23
3.6.5 Mesure par réseau de Bragg (FBG).....	23
3.6.6 Mesure par réflectométrie optique temporelle (OTDR)	24
3.7 Technologie acoustique.....	24
3.7.1 Microbalance à cristal de quartz (QCM).....	24
3.7.2 Capteur d'onde acoustique de surface (SAW).....	25
3.7.3 Mesure de la vitesse du son / ultrasonique.....	25
3.8 Caractéristiques et limites de fonctionnement	26
3.9 Niveau de développement.....	32

3.10 Conclusion	32
4. IDENTIFICATION DES INDICATEURS CARACTÉRISTIQUES DE LA PERFORMANCE	33
4.1 Définition générale des indicateurs de performance permettant d'apprécier la fiabilité ou l'efficacité des détecteurs étudiés.....	33
4.2 Définition des conditions ambiantes : étape essentielle à la définition du besoin.....	34
5. ANALYSE COMPARATIVE DES TECHNOLOGIES DE DÉTECTION D'HYDROGÈNE DISPONIBLES	35
5.1 Lecture des tableaux des matrices de comparaison des technologies.....	35
5.2 Matrices de comparaison des technologies de détection d'hydrogène disponibles	35
5.3 Conclusions de l'analyse comparative	42
6. CONCLUSION GENERALE	43
7. LISTE DES ANNEXES	45

1. INTRODUCTION

Afin de surveiller et contrôler la concentration en hydrogène, il est nécessaire de mettre en place des systèmes de détection qui soient rapides, précis et spécifiques dans divers domaines industriels, notamment la pétrochimie, le nucléaire, la métallurgie, l'aéronautique, l'industrie automobile ou encore l'industrie agro-alimentaire.

La détection et la mesure permanente des fuites d'hydrogène sont essentielles pour maîtriser tout risque ATEX, quel que soit le type d'activités des installations industrielles : production, stockage ou transport de l'hydrogène.

L'utilisation adaptée des détecteurs de gaz est donc primordiale pour garantir la sécurité des personnes et des biens. Premiers éléments des systèmes instrumentés de sécurité, ces appareils de mesure détectent la présence de vapeurs ou de gaz à l'origine de nombreux phénomènes dangereux tels que les explosions, les départs d'incendie, les rejets toxiques ou encore la déficience en oxygène.

Par ailleurs, il ne faut pas confondre les détecteurs de gaz avec les analyseurs de gaz, appareils dédiés essentiellement aux mesures et non conçus pour détecter les seuils de danger. Les analyseurs sont plus précis, plus sensibles mais néanmoins plus fragiles, plus volumineux et plus chers que les détecteurs de gaz. Les analyseurs de gaz ne font pas l'objet de cette étude.

Il existe deux types de détecteurs ; les détecteurs fixes et les détecteurs portables.

Ce livrable a pour objet de présenter l'état de l'art des technologies des détecteurs fixes de gaz d'hydrogène, d'évaluer leur performance et d'orienter les industriels lors du choix du système de détection de gaz.

Il est structuré selon les étapes suivantes :

- Les détecteurs fixes de gaz seront d'abord présentés de manière générale ainsi qu'un retour d'expérience sur les principaux problèmes liés à la détection de gaz.
- La présentation des différentes technologies de détection d'hydrogène existantes à travers leurs principes de fonctionnement, leurs avantages et inconvénients principaux. Une recherche bibliographique a été réalisée à partir de différentes sources documentaires scientifiques et techniques et de documents de référence fournis par les constructeurs.
- Enfin, une analyse comparative des technologies de détection et de leur performance est effectuée selon une méthode préalablement présentée.

2. GENERALITES SUR LES DETECTEURS DE GAZ

2.1 DÉFINITION D'UN DÉTECTEUR DE GAZ

Dispositifs à bas coûts et robustes, les détecteurs de gaz sont notamment utilisés dans les milieux confinés ; ce qui explique leur miniaturisation.

Ces appareils de mesure fournissent en temps réel une indication sur la concentration d'un gaz en un point donné de l'atmosphère et pour une zone déterminée. Ces détecteurs alertent l'utilisateur du dépassement éventuel du seuil de concentration d'un gaz dans une plage de détection déterminée par avance.

Chaque appareil utilisé est spécifique du/des gaz indiqués par le fabricant. Les détecteurs peuvent être monogaz ou multigaz selon leur mode de fabrication et d'utilisation. Un étalonnage périodique réalisé à l'aide du/des gaz que le détecteur identifie est nécessaire pour son bon fonctionnement.

2.2 COMPOSITION D'UN DÉTECTEUR DE GAZ FIXE

Un détecteur de gaz fixe est composé d'un capteur, c'est-à-dire un élément sensible au gaz à détecter et d'une électronique qui permet de transformer la concentration du gaz étudié en un signal électrique reconnaissable. Ce signal permet de déclencher une alarme visuelle et/ou sonore ou bien de générer, par le biais d'un système de traitement, une action directe sur l'installation utilisée : arrêt d'un procédé, fermeture d'un équipement/élément du procédé...

Les éléments constitutifs d'un détecteur de gaz sont décrits ci-après (voir Figure 1) :

- un capteur de mesure de la concentration du gaz à détecter ;
- un transmetteur qui traite le signal électrique envoyé par le capteur ;
- une/des alarmes qui se déclenchent en cas de défaut ;
- un afficheur qui indique la concentration (ou d'autres informations utiles) sur un cadran ;
- des signaux visuels destinés à indiquer le bon fonctionnement ou un défaut de l'appareil ;
- une sortie 0-20 mA ou 4-20 mA ;
- dans certains cas, une interface de maintenance de l'appareil ;
- et une centrale d'acquisition, dans le cas d'utilisation de plusieurs détecteurs dans un même espace.

Les détecteurs fixes fonctionnent en continu sur une alimentation ou sur le secteur. Réalisé tout autour du capteur, l'échantillonnage s'effectue par diffusion du gaz à l'intérieur du capteur ou à l'aide d'une pompe électrique.

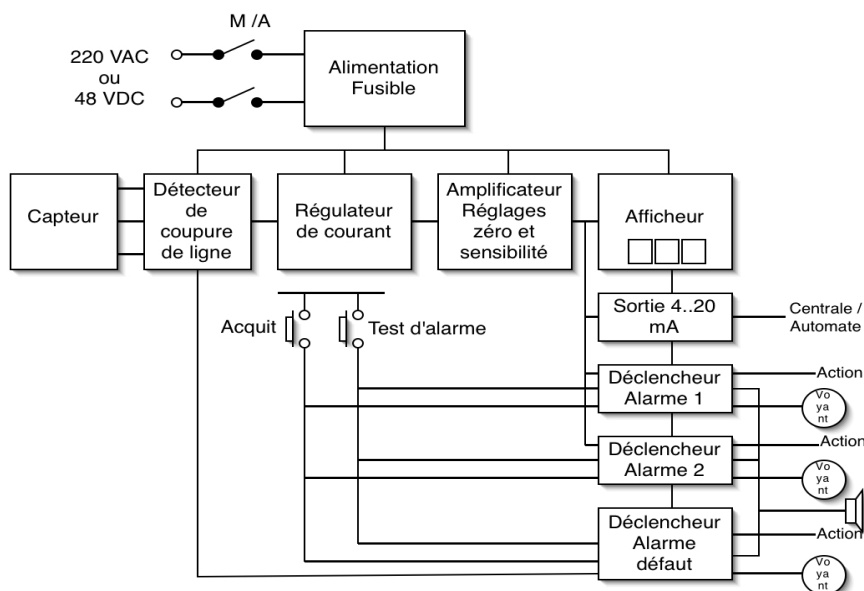


Figure 1 : Représentation schématique d'un détecteur de gaz fixe [1]

2.3 RETOUR D'EXPÉRIENCE (REX)

Le BARPI¹ a publié deux études spécifiques [30] [31] sur l'exploitation des résultats de la base ARIA sur le rôle des capteurs au niveau des incidents ou accidents recensés.

Le document de synthèse [31] précise que les détecteurs de phénomènes anormaux (gaz, flamme, etc.) sont impliqués dans 29% des accidents liés à des capteurs. Ils arrivent en deuxième position, après ceux mesurant des paramètres physiques (température, pression, etc.) avec 43% (voir Figure 2).

Il précise également le rôle et l'importance des détecteurs de gaz dans la prévention et la réduction de la gravité des accidents majeurs. Leurs défaillances conduisent, en général, aux phénomènes dangereux ayant les effets les plus importants.

¹ Bureau d'Analyse des Risques et Pollutions Industriels

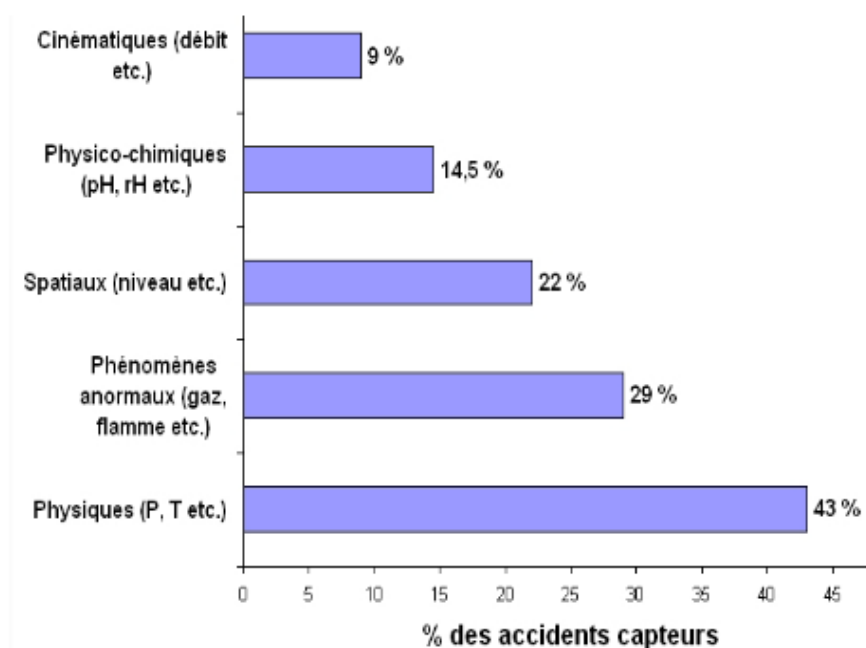


Figure 2: Répartition des accidents de capteurs par famille [31]

Dans le cas d'incidents ou d'accidents mettant en cause le système de détection du gaz², les causes de défaillance des détecteurs font partie de la liste suivante (non exhaustive) :

- Défaillance du système de détection,
- Mauvais positionnement du détecteur,
- Non-détection ou détection tardive,
- Mauvais suivi dans le temps du détecteur (pas d'étalonnage ou de maintenance),
- Mauvaise définition du besoin du client au moment du choix de la technologie.

Le retour d'expérience montre aussi que les facteurs influençant la performance des détecteurs de gaz sont multiples et varient selon le type de gaz étudié :

- Choix de la technologie (plage de mesure, localisation, contraintes extérieures) ;
- Nombre et positionnement du/des détecteurs ;
- Conditions optimales et limites de fonctionnement (température, pression, humidité relative, poussière) ;
- Sensibilité aux interférents (poisons) ;
- Tests et maintenance effectués sur les détecteurs.

² La liste des accidents industriels est disponible sur la base ARIA, retours d'expériences sur accidents technologiques : <http://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/>

3. ETAT DES LIEUX DES DETECTEURS D'HYDROGENE

Ce paragraphe présente le principe de fonctionnement des différentes technologies de détecteurs d'hydrogène présents sur le marché.

3.1 TECHNOLOGIE CATALYTIQUE

La détection de type catalytique est basée sur la mesure de la chaleur de combustion du gaz en présence d'oxygène à la surface d'un capteur catalytique. L'augmentation de température à la surface du catalyseur qui en résulte permet d'estimer la concentration de gaz associée à cette réaction.

Il existe deux sortes de détecteurs catalytiques : le Pellistor et le détecteur thermoélectrique, qui sont présentés dans les paragraphes suivants.

3.1.1 PELLISTOR

Le détecteur catalytique appelé « Pellistor » est constitué de deux bobines de platine qui agissent à la fois comme dispositif de chauffage et comme résistance électrique. Ces bobines sont composées d'un catalyseur représenté par une perle catalytique poreuse (perle pellistor) qui est chauffée par effet Joule pour mesurer la puissance électrique du système. Le circuit électrique sur lequel les bobines sont montées se nomme « Pont de Wheatstone » (cf. Figure 3, [1], [2]).

La première bobine est utilisée comme élément « détecteur » : le catalyseur est activé par un métal noble en platine ou en palladium. La seconde bobine est l'élément « compensateur » : le catalyseur est inactivé chimiquement. Il agit alors comme élément de compensation pour s'affranchir de l'influence des paramètres environnementaux tels que l'humidité relative, la température ou la conductivité thermique du gaz ambiant.

La combustion des molécules d'hydrogène (réaction exothermique de chimisorption) à la surface du « détecteur » engendre une élévation de sa température et par conséquent une variation de sa résistance électrique. La modification de cette résistance crée un déséquilibre dans le pont de Wheatstone et un signal est alors envoyé au transmetteur. La concentration du gaz dans l'air est observée selon l'importance du déséquilibre du pont.

En l'absence de gaz, les deux bobines subissent des variations de résistance électrique identiques et le pont de Wheatstone est maintenu à l'équilibre.

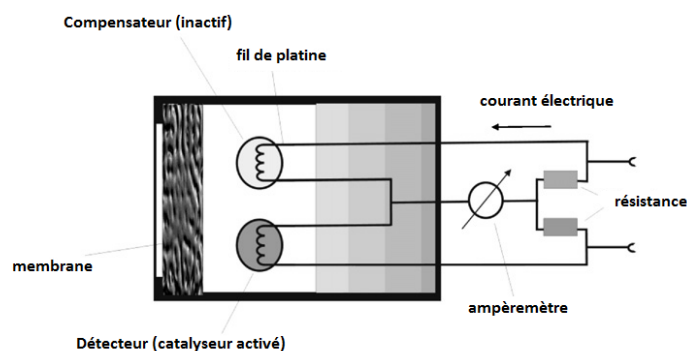


Figure 3 : Schéma de principe d'un détecteur catalytique [2]

3.1.2 DÉTECTEUR THERMOÉLECTRIQUE

Les détecteurs thermoélectriques sont également des détecteurs catalytiques qui utilisent un signal électrique basé sur la réaction exothermique de catalyse de l'hydrogène (cf. 3.1.1, [2]). Cependant, c'est par effet thermoélectrique que le signal électrique est généré. Cet effet thermoélectrique appelé aussi « effet Seebeck » se base sur la différence de température entre deux matériaux conducteurs ou semi-conducteurs de nature différente. Comme ces deux matériaux sont reliés en deux points de jonction, lorsque la différence de température est appliquée, cela entraîne l'apparition d'une différence de potentiel qui génère le signal électrique (cf. Figure 4).

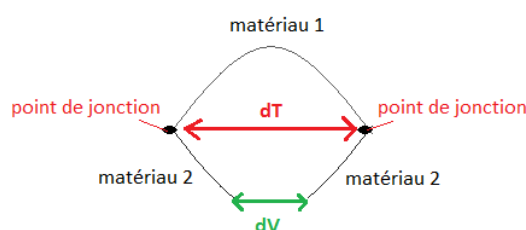


Figure 4 : Représentation simplifiée du montage thermoélectrique [2]

3.2 TECHNOLOGIE CATHAROMÉTRIQUE (CONDUCTIVITÉ THERMIQUE)

Le fonctionnement des technologies catharométriques est basé sur la mesure de la variation de conductivité thermique de l'atmosphère engendrée par la présence de l'hydrogène dans l'air ambiant. C'est donc une perte de chaleur d'un corps chaud mesurée dans l'atmosphère ([1], [2]).

Il existe deux variantes à cette technologie.

La première utilise un capteur Pellistor, composé de deux perles à thermo-résistance intégrée. La résistance de ces perles est inerte et similaire à la perle de compensation (« compensateur ») présente dans le pellistor catalytique. Ces perles sont chauffées électriquement.

La résistance de détection (« détecteur ») est exposée au gaz à mesurer tandis que la résistance de référence ou « compensateur » est scellée dans une cellule fermée contenant un gaz de référence (en général de l'air à température constante).

De plus, les perles sont reliées à un circuit à pont de Wheatstone (cf. Figure 5). Lorsque les deux résistances sont exposées au même gaz, leur perte de chaleur est identique et se traduit par une lecture zéro du détecteur. En revanche, lorsque la résistance de détection est exposée au mélange de l'air et du gaz cible, la perte de chaleur varie en fonction de la conductivité thermique du gaz détecté. Par exemple, si la conductivité thermique du gaz environnant est supérieure à celle de l'air de référence présent dans la cellule fermée du compensateur, la température de l'élément de détection diminue.

Par conséquent, lorsqu'une diminution ou une augmentation de la température de la perle de détection apparaît, la variation de sa résistance est mesurée comme un déséquilibre du pont de Wheatstone. Un signal est alors envoyé au transmetteur. Les variations obtenues sont reliées à la concentration en gaz dans l'atmosphère.

La seconde utilisation est plus moderne car elle n'exige pas l'utilisation d'une cellule de référence. Deux éléments, un « chaud » et un « froid » maintiennent une différence de température connue constante. La chaleur se transmet de l'élément « chaud » vers le « froid » par conduction thermique à travers le gaz cible étudié. La puissance requise pour maintenir l'élément « chaud » à température constante équivaut à la mesure directe de la conductivité du gaz détecté. Cette mesure est directement liée à la concentration du gaz dans l'atmosphère.

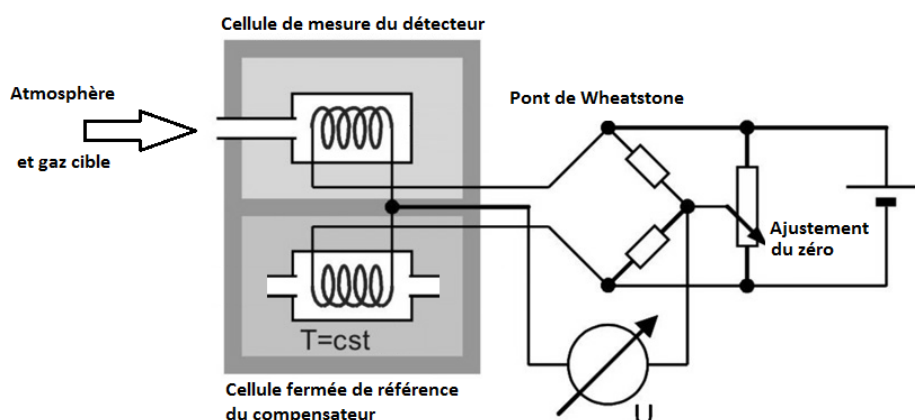


Figure 5 : Schéma simplifié du principe d'un détecteur catharométrique [2]

***Remarque** : La conductivité thermique relativement élevée de l'hydrogène (0,174 W/mK à 20°C) par rapport à l'air (0,026 W/mK à 20°C) rend cette technologie adaptée à la mesure de la concentration d'hydrogène dans l'air.*

3.3 TECHNOLOGIE ÉLECTROCHIMIQUE

Les détecteurs électrochimiques sont utilisés pour détecter la présence de petites fuites d'hydrogène à de très faibles concentrations de l'ordre de la ppm.

3.3.1 AMPÉROMÉTRIQUE

La technologie ampérométrique se base sur une réaction d'oxydoréduction à température ambiante. Ce type de détecteur dispose d'une interface solide-liquide où le gaz étudié est adsorbé à la surface d'un catalyseur. Le gaz réagit ensuite avec les ions d'une solution présente dans le capteur. La loi de Faraday est notamment utilisée pour estimer le taux d'hydrogène dans l'air ([2]).

Les trois principaux constituants d'un capteur ampérométrique, appelé aussi cellule électrochimique, sont : les électrodes, l'électrolyte et une couche de diffusion perméable aux gaz.

Les électrodes permettent le transfert d'électrons et sont généralement composées d'un métal noble, le plus souvent du platine, qui agit également comme catalyseur dans la réaction d'oxydation de l'hydrogène.

Selon le modèle de détecteur, deux ou trois électrodes sont immergées dans un électrolyte. L'électrode de travail et l'électrode auxiliaire servent à mesurer la concentration. La dernière électrode est l'électrode de référence qui peut être ajoutée pour éviter toute dérive dans la mesure de concentration liée au défaut de mobilité des ions. Grâce à un potentiostat électrique, l'électrode de référence (de couple oxydo-réducteur O_2/H_2O) force l'électrode de travail à garder un potentiel constant par rapport au sien. Les détecteurs ampérométriques fonctionnent donc à tension constante (cf. Figure 6).

Les capteurs ampérométriques sont composés d'un électrolyte solide ou liquide permettant le transport d'ions entre les électrodes. Dans le cas de l'hydrogène, l'électrolyte est généralement un matériau conducteur protonique. Ainsi, l'électrolyte liquide est un acide aqueux concentré comme l'acide sulfurique qui est le plus couramment utilisé. L'électrolyte solide s'utilise avec des matériaux céramiques ou des polymères tels que le Nafion et empêche les fuites, la corrosion et la volatilisation ce qui n'est pas le cas des électrolytes liquides.

Enfin, une couche perméable aux gaz, mais pas aux liquides, couvre l'entrée de l'électrode de détection et limite la diffusion du gaz dans la cellule électrochimique. C'est l'étape déterminante de la vitesse de diffusion. Cette couche protège des fuites et du dessèchement de l'électrolyte. Elle est constituée d'un polymère perfluoré comme par exemple du Téflon.

A travers cette couche, l'hydrogène gazeux se diffuse et s'oxyde sur l'électrode de travail (correspondant à l'anode) selon l'équation suivante : $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$. Il en résulte un changement du potentiel de l'électrode de travail. A l'électrode auxiliaire (ou cathode), c'est une réduction de l'oxygène qui se déroule comme suit : $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$. Le flux d'électrons de l'anode vers la cathode forme alors un courant électrique. C'est donc par un courant de diffusion que le signal électrique est obtenu.

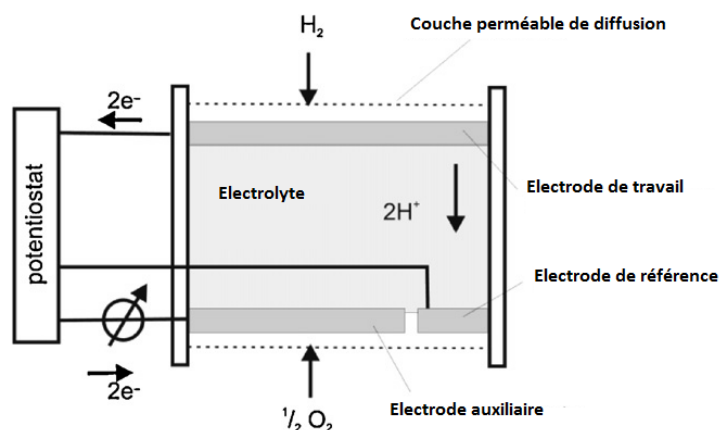


Figure 6 : Schéma simplifié du principe de détection ampérométrique [2]

3.3.2 A POTENTIOMÉTRIE

Contrairement aux ampérométries, les méthodes potentiométriques reposent sur des mesures préférentiellement à courant nul. La grandeur mesurée correspond à la différence de potentiel (ou force électromotrice) entre l'électrode de travail sensible aux composés/ions de la solution étudiée et l'électrode de référence. La valeur du potentiel obtenue est liée à la concentration du gaz d'hydrogène et se traduit par la relation de Nernst [2].

Les composants d'un capteur potentiométrique sont semblables à ceux du capteur ampérométrique : avec trois électrodes (de travail, auxiliaire et de référence) en contact avec l'électrolyte. Les électrodes sont fabriquées avec des éléments nobles tels que le platine, le palladium, l'or ou encore l'argent.

La mesure du potentiel est réalisée par un voltmètre spécial à haute impédance appelé potentiomètre. A très bas courants, le transfert de charge à l'interface électrode/solution est très faible et un équilibre thermodynamique est établi entre les électrodes et la solution. Les procédés de diffusion et de réaction chimique sont donc à l'équilibre et le capteur envoie un signal précis au transmetteur.

3.4 TECHNOLOGIE À RÉSISTANCE SEMI-CONDUCTRICE

3.4.1 A OXYDE MÉTALLIQUE SEMI-CONDUCTEUR (MOx)

Contrairement aux détecteurs catalytiques, le matériau support utilisé dans les détecteurs à résistance semi-conductrice n'est pas un métal mais un oxyde métallique semi-conducteur. Il en existe de nombreuses sortes telles que les oxydes d'étain (SnO_2), de zinc (ZnO), de titane (TiO_2), de fer (FeO) ou encore de nickel NiO ; et ils sont classés en type p ou n ([19]). La conduction du matériau est due à un manque d'oxygène (oxydes non stœchiométriques). En effet, les propriétés des oxydes métalliques changent lorsqu'ils sont exposés à des gaz réducteurs. ([1], [2]).

Un film d'oxyde métallique semi-conducteur est déposé sur un substrat isolant et relié à deux électrodes (deux contacts électriques). Le substrat le plus souvent utilisé est l'alumine Al_2O_3 ceci s'explique par sa résistance électrique élevée, sa stabilité thermique ainsi que sa capacité d'adhésion à de nombreux oxydes métalliques. Entre le substrat et le film d'oxyde de métal, une couche isolante contenant des éléments chauffants (comme le platine) est disposée (cf. Figure 7). Le film peut alors être chauffé à une température élevée pour favoriser la réaction d'oxydoréduction avec l'hydrogène et éliminer l'eau formée à la suite de cette réaction (voir formule ci-dessous).

La modification de la résistivité du matériau résulte d'une variation du nombre de porteurs de charge à sa surface, c'est-à-dire un gain d'électron suite aux réactions d'adsorption ou d'oxydoréduction entre l'hydrogène et l'oxygène adsorbé. Les réactions de surface se réalisent en deux étapes : l'oxygène est, tout d'abord, chimisorbé à la surface de l'oxyde métallique de par la relation suivante : $\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^-_{\text{ads}}$, ce qui diminue la conductivité de surface. Ensuite, l'hydrogène réagit avec l'oxygène adsorbé pour aboutir à la relation d'oxydoréduction suivante : $\text{H}_2 + \text{O}^-_{\text{ads}} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$.

Tout comme les perles catalytiques, le matériau est chauffé mais dans ce cas, la mesure s'établit au niveau de la variation de la résistance du matériau lui-même et non d'un élément chauffant. Les variations de la résistance peuvent ainsi être reliées à la valeur de la concentration du gaz étudié.

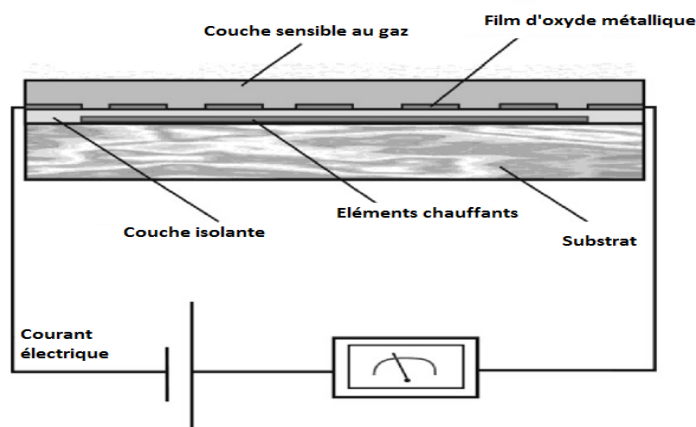


Figure 7 : Schéma simplifié du principe d'un capteur à oxyde métallique semi-conducteur [2]

3.4.2 A RÉSISTANCE MÉTALLIQUE

Les détecteurs dits à résistance semi-conductrice de type métallique sont des détecteurs composés de capteurs chimiques résistifs. Le fonctionnement de ce type de capteur est basé sur la capacité d'un matériau, ici un matériau métallique, à interagir avec les molécules gazeuses dont on cherche à mesurer la concentration. L'adsorption de l'hydrogène, molécule cible dans ce cas de figure, à la surface d'un métal va engendrer une variation de la résistance électrique du matériau. La mesure du changement de conductivité qui en résulte permet de détecter une variation de la concentration en hydrogène.

Le palladium est couramment utilisé dans les capteurs commercialisés en tant que matériau sensible. En effet, le palladium purement métallique, en présence d'hydrogène gazeux, se transforme en un mélange palladium/hydrogène appelé hydrure de palladium. Une fois l'hydrogène absent de l'atmosphère de mesure, une réaction de désorption intervient pour donner à nouveau le palladium initial.

D'autres métaux sont également utilisés dans la fabrication de ce type de détecteur, soit le nickel, le magnésium ou le lanthane.

A des températures de l'ordre de 100°C, les capteurs doivent donc être alimentés en courant en permanence, les cinétiques de conversion sont très rapides. Schématiquement, la conversion du métal en hydrure requiert deux étapes successives, à savoir l'adsorption dissociative de l'hydrogène à la surface du palladium puis la diffusion d'hydrogène atomique dans la structure du palladium. Le temps de réponse du capteur est donc fonction de la vitesse de diffusion de l'hydrogène qui correspond en fait à l'étape de conversion en hydrure.

Aussi, différents paramètres peuvent intervenir dans le fonctionnement du capteur tel que la sensibilité du capteur qui est accrue par la température de l'élément sensible ou le temps de réponse qui est fonction de la vitesse de diffusion.

Certaines impuretés telles que l'oxygène, l'eau et le monoxyde de carbone sont susceptibles de bloquer les sites d'adsorption de l'hydrogène sur le palladium ; ce sont donc des capteurs sensibles à l'empoisonnement.

3.5 TECHNOLOGIE BASÉE SUR UNE « FONCTION DE TRAVAIL »

Les technologies utilisant des capteurs avec « fonction de travail » sont généralement caractérisées par une structure en triple couche métallique appelée « MOS ».

Cette structure est composée :

- d'un métal catalytique sensible à l'hydrogène ;
- d'un isolant mince correspondant à une couche d'oxyde ;
- d'une couche de substrat semi-conducteur.

La fonction de travail de ces capteurs est mesurée en électrons volts (eV) et correspond à l'énergie minimale nécessaire pour arracher un électron à la surface de la structure.

Le principe de ces technologies repose sur :

- l'adsorption des molécules d'hydrogène sur la surface du métal catalytique ;
- la dissociation des molécules en atomes d'hydrogène (les atomes occupent les sites interstitiels du réseau métallique) et la diffusion de ces atomes à travers le métal ;
- l'adsorption des atomes à l'interface des couches métal/oxyde ;
- la polarisation des atomes d'hydrogène.

La polarisation de ces atomes entraîne la formation d'une couche dipolaire et, par conséquent, la modification des niveaux d'énergie au niveau de l'interface métal/oxyde, ainsi que la modification de la fonction de travail du métal. Cette couche dipolaire engendre alors un changement de tension V dans le signal du capteur. La mesure du changement de la fonction de travail peut être corrélée à la mesure de la concentration en hydrogène.

Trois dispositifs peuvent être utilisés pour mesurer le changement de la fonction de travail :

- les diodes « Schottky » ;
- le transistor à métal semi-conducteur isolant ;
- le condensateur métal semi-conducteur isolant.

Ces dispositifs sont décrits dans les paragraphes 3.5.1, 3.5.2, 3.5.3 suivants.

3.5.1 LES DIODES « SCHOTTKY » (MS, MIS ou MOS)

Deux types de capteurs à diodes Schottky existent :

- la structure MS : le métal est en contact avec un matériau semi-conducteur ;
- la structure MIS/MOS : le métal est en contact avec un isolant mince (ou couche oxyde) lui-même en contact avec une couche de matériau semi-conducteur. [2]

Les métaux le plus souvent usités sont le palladium (Pd) et le platine (Pt). D'autres métaux peuvent également être utilisés dans les diodes tels que le nickel (Ni), l'or (Au), l'argent (Ag) ou le ruthénium (Ru).

Le choix du matériau semi-conducteur dépend de la température de fonctionnement du capteur. Par exemple, le silicium (Si) est limité à des températures inférieures à 250 °C. A des températures plus élevées, des matériaux comme le *carbure* de silicium (SiC), le *phosphure* d'indium (InP) ou le nitrure de gallium (GaN) sont plus adaptés. Les isolants minces sont généralement fabriqués avec les oxydes : de silicium (SiO₂), de gallium (Ga₂O₃), de tungstène (WO₃) ou d'hafnium (HfO₂).

Lorsqu'un métal est mis en contact avec un matériau semi-conducteur, leur fonction de travail est modifiée selon la répartition des électrons entre les deux. C'est la notion de « niveau de Fermi ».

Le niveau de Fermi correspond au niveau d'énergie maximale qu'un électron peut atteindre et détermine la répartition des électrons dans le système en fonction de la température choisie. Lorsque la température augmente, le niveau de Fermi augmente aussi.

Le niveau de Fermi sert donc à déterminer la nature du matériau utilisé : conducteur ou isolant. La notion de « bandes de conduction et de valence » est alors employée pour définir la nature du matériau :

- dans la bande de conduction : les électrons se déplacent librement d'atome à atome. Le matériau est dit « conducteur » ;
- dans la bande de valence : les électrons sont piégés dans chaque atome. Le matériau est alors « isolant ».

Le niveau de Fermi détermine si un électron peut passer ou non dans la bande de conduction.

Un semi-conducteur est ainsi un isolant à basse température et devient peu à peu conducteur lorsque la température augmente.

Lors de la mise en contact du métal avec le matériau semi-conducteur (structure MS ou MOS décrite dans la Figure 8), le niveau de Fermi du semi-conducteur s'adapte au niveau de Fermi du métal d'une quantité d'énergie égale à la différence des deux fonctions de travail : cela s'appelle la « hauteur de barrière Schottky ». Plus précisément, c'est la différence d'énergie entre le niveau du vide (électron libre pouvant s'extraire de l'atome) et le niveau de Fermi.

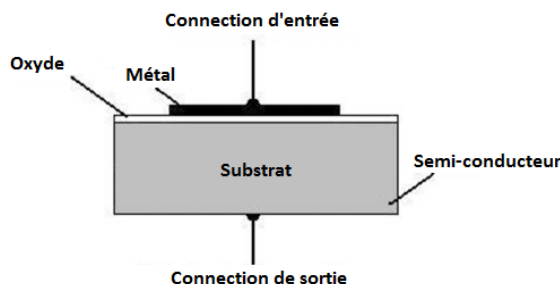


Figure 8 : Schéma simplifié d'une diode Schottky [2]

Selon le principe des technologies à fonction de travail décrit au-dessus, une couche dipolaire se forme dans la structure et entraîne une modification de la fonction de travail du métal. Ce changement engendre ensuite la modification de la hauteur de barrière Schottky. Cela provoque alors un décalage dans la mesure du courant-tension (I-V) et modifie les caractéristiques de la réponse du capteur. C'est la mesure de variation de tension (lorsque le courant de polarisation de la diode est maintenu constant) qui est identifiée et corrélée à la mesure de la concentration en hydrogène.

3.5.2 LE TRANSISTOR À MÉTAL SEMI-CONDUCTEUR ISOLANT (MISFET OU MOSFET)

Les transistors à métal semi-conducteur isolant sont des transistors à effet de champ (MISFET ou MOSFET), c'est-à-dire qu'ils utilisent un champ électrique pour contrôler la forme et la conductivité d'un matériau semi-conducteur. Ce sont des transistors unipolaires qui fonctionnent avec un seul type de charge : les électrons. [2]

La technologie utilisée consiste à transformer la fonction de travail d'une grille métallique catalytique en présence d'hydrogène pour créer un signal électrique en corrélation avec la concentration du gaz.

La structure des transistors est en triple couche :

- une grille métallique aux propriétés catalytique pour le gaz cible. Le palladium, le platine et des alliages de ces deux métaux sont couramment utilisés ;
- une couche d'oxyde isolant, le plus souvent en SiO_2 ;
- un substrat/matériau semi-conducteur (majoritairement en silicium (Si)) avec deux régions opposées l'une de l'autre et implantées d'ions : la source (zone d'entrée des électrons) et le drain (zone de sortie des charges).

La Figure 9 ci-dessous schématise la structure d'un transistor à métal semi-conducteur isolant à effet de champ.

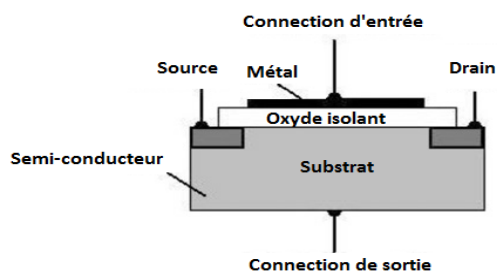


Figure 9 : Schéma simplifié d'un transistor à effet de champ [2]

En appliquant une polarisation positive au niveau de la grille métallique, une couche d'inversion, appelé « canal », est créée à la surface du matériau semi-conducteur entre la source et le drain. Les deux régions étant alors raccordées, un courant peut circuler entre les deux. La conductivité du matériau semi-conducteur est alors modifiée. Un signal électrique est ensuite transmis.

En faisant varier le potentiel de l'électrode de la grille métallique, la conductivité peut être modulée entre la source et le drain. La concentration en hydrogène est alors estimée en fonction du signal électrique émis.

Les transistors fonctionnent généralement à température ambiante mais peuvent être chauffés jusqu'à des températures modérées d'environ 150 °C. Cela permet d'accélérer la réponse du capteur et d'augmenter la sensibilité pour d'autres métaux utilisés comme l'iridium.

3.5.3 LE CONDENSATEUR MÉTAL SEMI-CONDUCTEUR ISOLANT

Les condensateurs à métal semi-conducteur isolant sont des condensateurs à effet de champ (MIS/MOS) utilisant un changement de capacité pour la mesure de la concentration en hydrogène.

Les métaux utilisés sont en platine ou en palladium.

La structure de ces condensateurs est similaire aux diodes Schottky avec pour seule différence une couche d'oxyde plus épaisse pour empêcher la conduction du courant et faciliter l'accumulation de charges sur les côtés (cf. Figure 10, [2]).

L'adsorption de l'hydrogène et les réactions chimiques à l'interface métal/oxyde engendrent un changement de la courbe capacité/tension (C-V) et donc un décalage de tension proportionnelle à la concentration du gaz. La chimie de surface de la couche isolante influence la réponse du capteur à l'hydrogène.

Divers matériaux isolants peuvent être mis en place tels que : l'oxyde de silicium (SiO_2), l'alumine (Al_2O_3), le nitrure de silicium (Si_3N_4) ou l'oxyde de tantale (Ta_2O_5).

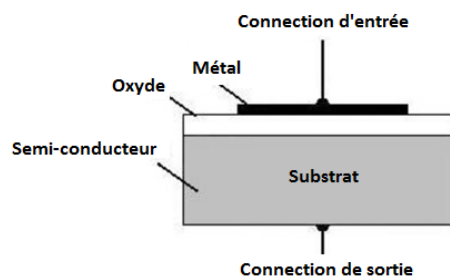


Figure 10 : Schéma simplifié d'un condensateur MIS/MOS [2]

3.6 TECHNOLOGIE OPTIQUE

Dans le cas de la technologie optique, les capteurs de détection de l'hydrogène sont basés sur deux types de revêtement :

- en films minces de palladium ;
- par des oxydes « électrochromes » : capables de changer de couleur selon leur degré d'oxydation, comme les oxydes de tungstène.

Le revêtement est généralement réalisé sur la pointe ou le long du matériau utilisé, le plus souvent le long de la fibre optique.

Les capteurs à fibre optique sont couramment appelés « optrodes ou optodes ». Les fibres optiques sont des guides d'ondes de lumière constituées de deux couches concentriques appelées « cœur de la fibre » et « gaine optique ». La lumière est véhiculée au cœur de la fibre optique par des mécanismes de réflexions internes à l'interface cœur/gaine. Les propriétés des fibres optiques dépendent des dimensions du cœur et des longueurs d'onde utilisées, ces fibres sont donc « monomode » ou « multimode » selon que la propagation se fait par un ou plusieurs modes optiques ([20]) ou trajets lumineux.

Pour rendre un détecteur sélectif à un gaz donné, il est nécessaire d'associer la fibre optique à un matériau sensible nommé également « transducteur ». Le transducteur a pour rôle de convertir un signal physique, tel qu'un changement de température ou encore une contrainte mécanique en un autre type de signal, électrique par exemple.

De multiples technologies de détection optique existent et sont décrites dans les paragraphes 3.6.1 à 3.6.6 suivants. Ces technologies varient selon le type de matériaux optiques utilisés, selon le type de transducteurs ou encore selon le type d'ondes choisies pour la détection de l'hydrogène.

3.6.1 MESURE PAR RÉFLECTIVITÉ SUR MICRO MIROIRS

Cette technologie de détection optique se base sur le phénomène de réflectivité d'un matériau sensible utilisé comme transducteur dans le capteur. Ce transducteur est sous la forme d'une mince couche de matériau de détection, le plus souvent en palladium, qui est déposée sur l'extrémité clivée d'une fibre optique. Cette couche de palladium joue le rôle de micro miroir vis-à-vis de la lumière qui pénètre dans la fibre optique (cf. Figure 11, [2]).

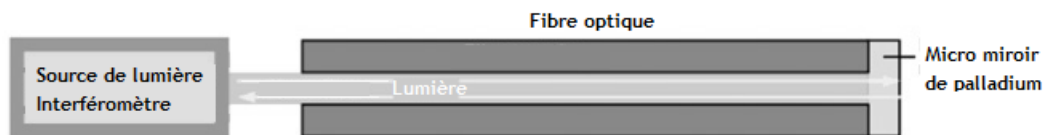


Figure 11 : Schéma simplifié de la mesure par réflectivité sur micro miroir [2]

Au contact de l'hydrogène présent dans l'atmosphère, la variation de réflectivité de la couche de palladium est mesurée et ensuite corrélée à la concentration en hydrogène. [2]

3.6.2 MESURE INTERFÉROMÉTRIQUE

Les capteurs interférométriques utilisent des méthodes de mesure des interférences entre plusieurs ondes cohérentes entre elles. Ces mesures se basent sur le changement de dimension du matériau utilisé ou du changement de son indice de réfraction. Par conséquent, cela entraîne un changement de longueur d'onde dans le faisceau de lumière du matériau utilisé.

Certains capteurs interférométriques utilisent, comme matériau, la fibre optique revêtue en partie par du palladium. Ainsi, lors du contact entre le palladium et l'hydrogène, l'expansion de la couche de palladium engendre l'extension de la fibre optique. La variation de la longueur d'onde effective du chemin optique est alors mesurée par interférométrie. [2]

3.6.3 MESURE DE LA RÉSONANCE PLASMONIQUE DE SURFACE (SPR)

Les plasmons de surface sont des ondes électromagnétiques de surface qui se propagent parallèlement à une interface métal/diélectrique et sont sensibles aux variations de la structure de la surface du métal.

L'excitation des plasmons se réalise grâce à l'utilisation de coupleurs de prismes, de coupleurs à réseau ou de guides d'ondes optiques comme par exemple, les fibres optiques. [2]

Seuls certains matériaux supportent les SPR. Les matériaux couramment utilisés sont : l'or, l'argent et le palladium (ceci s'explique par son interaction sélective à l'hydrogène).

La mesure des variations de l'indice de réfraction des SPR est détectée grâce au :

- changement de la longueur d'onde résonnante ;
- changement de l'angle de résonance de l'onde de lumière incidente ;
- changement de l'intensité de la lumière réfléchie.

3.6.4 MESURE DE L'INTERACTION D'UN CHAMP ÉVANESCENT

Les détecteurs à ondes évanescentes se basent sur une méthode de mesure de la modulation d'intensité, c'est-à-dire sur l'interaction directe entre l'hydrogène et une onde électromagnétique véhiculée au cœur de la fibre optique. Même si l'onde lumineuse est guidée dans le cœur de la fibre optique, une partie de cette lumière traverse l'interface cœur/gaine et pénètre à l'intérieur de la gaine optique. Cette interface est appelée « champ évanescent ». [20]

Un champ évanescent est donc un champ électromagnétique formé à la limite de certains types de milieu comme dans le cas du cœur des fibres optiques. L'amplitude d'une onde évanescente décroît exponentiellement avec la distance à la source (au cœur, cf. Figure 12).

La gaine qui entoure la fibre optique est enlevée pour recouvrir le cœur de la fibre avec une couche de détection sensible à l'hydrogène.

L'interaction de l'hydrogène avec la couche de détection entraîne une modification de son indice de réfraction, qui provoque ensuite une modification des ondes dans le champ évanescent (similaire à un changement de transmittance, [2]). La perte d'intensité lumineuse observée est proportionnelle à la concentration en hydrogène détectée.

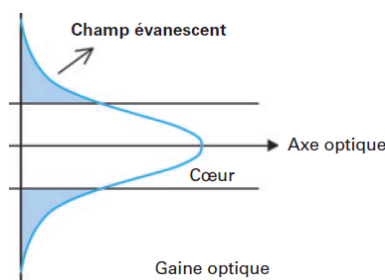


Figure 12 : Champ évanescent d'une fibre optique [20]

3.6.5 MESURE PAR RÉSEAU DE BRAGG (FBG)

Les réseaux de Bragg sont des réseaux de diffraction gravés au cœur de la fibre optique pour moduler périodiquement l'indice de réfraction le long de l'axe de propagation. C'est une structure dans laquelle s'alternent des couches de deux matériaux d'indices de réfraction différents. Ces réseaux sont, le plus souvent, enrobés avec du palladium pour être davantage sensibles à l'hydrogène (cf. Figure 13, [2]).

Pour deux matériaux ayant un indice de réfraction différent, l'un faible et l'autre fort, la réflectivité maximale entre les deux matériaux est obtenue pour la longueur d'onde dite de Bragg. Le réseau de Bragg se comporte comme un miroir sélectif en longueur d'onde et dépend de la longueur et de l'amplitude de la modulation formée (cf. Figure 13, [2], [20]).

Le réseau réfléchit la lumière d'une longueur d'onde de Bragg donnée et pour une température donnée. Au contact de l'hydrogène, l'expansion du palladium entraîne un changement de cette longueur d'onde de Bragg et le capteur émet un signal.

Un réseau de référence est également utilisé pour compenser la longueur d'onde de Bragg changée lors du signal du capteur.

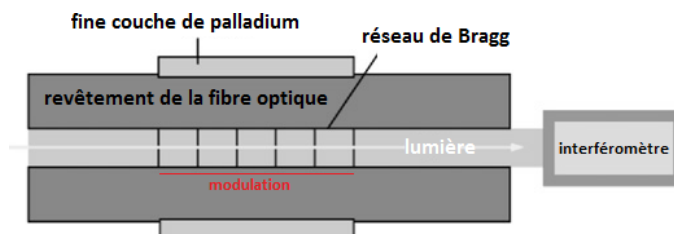


Figure 13 : Schéma simplifié d'un capteur à réseau de Bragg [2]

3.6.6 MESURE PAR RÉFLECTOMÉTRIE OPTIQUE TEMPORELLE (OTDR)

Un réflectomètre optique temporel (OTDR : Optical Time Domain Reflectometer) est un instrument optoélectronique qui est utilisé pour la mesure de la réflectance le long d'un câble à fibre optique.

La détection est ainsi possible sur une grande surface (tout le long du câble et non en un point) et par résolution spatiale.

L'appareil envoie une série d'impulsions lumineuses dans la fibre testée à la rencontre d'un élément perturbateur (défaut, angle brusque...). Une partie du signal sera alors réfléchi et mesurée par OTDR sous forme de pic linéaire.

Les OTDR analysent la lumière réfléchi par rapport à celle qui a été émise. La différence observée correspond à la mesure faite par l'OTDR qui envoie par la suite un signal. [2]

3.7 TECHNOLOGIE ACOUSTIQUE

Les capteurs de gaz acoustiques se basent sur la détection des changements de propriétés des ondes acoustiques engendrés par l'utilisation d'un adsorbat sur la surface d'un matériau piézoélectrique.

Trois types de technologies acoustiques sont décrits dans les paragraphes 3.7.1 à 3.7.3 suivants.

3.7.1 MICROBALANCE À CRISTAL DE QUARTZ (QCM)

Les microbalances à cristal de quartz sont les dispositifs les plus anciens et les plus simples des technologies acoustiques. Ces microbalances sont des cas particuliers de microbalance piézoélectrique dans lequel le matériau/substrat utilisé est du quartz. Elle se compose d'un disque mince de quartz (substrat piézoélectrique) avec de part et d'autre, des électrodes conductrices pour produire une déformation du cristal et le faire résonner.

Le principe de base de la microbalance est la perturbation des conditions du résonateur, dans le cas présent l'épaisseur effective du substrat dans laquelle est confinée l'onde acoustique est concernée.

La fréquence de résonance est sensible à l'accumulation de la masse à la surface du cristal et est mesurée comme indication de la concentration de gaz dans le milieu ambiant. La fréquence est également influencée par la température et doit être compensée par un élément de référence.

En déposant un matériau (polymère, métal) sur une microbalance, l'épaisseur est augmentée et la fréquence de résonance du dispositif est décalée.

Les microbalances sont très vulnérables à l'ingérence des gaz car elles ont une haute sensibilité de masse.

L'oxydation catalytique de l'hydrogène sur la surface du cristal entraîne une augmentation de la température et donc une augmentation de la fréquence de résonance du cristal. [2]

3.7.2 CAPTEUR D'ONDE ACOUSTIQUE DE SURFACE (SAW)

Les capteurs d'onde acoustique de surface sont générés au moyen d'un substrat piézoélectrique et de deux ensembles de transducteurs inter-digités (IDT), déposé au-dessus du substrat.

Une couche sélective à l'hydrogène est revêtue sur le substrat entre les deux IDT.

Un des deux transducteurs convertit un signal d'entrée électrique en une onde acoustique. L'autre convertit cette onde en un signal électrique de sortie (cf. Figure 14, [2]).

Les ondes de Rayleigh sont les plus courantes (faciles à être générées) : ce sont des ondes acoustiques qui se propagent le long de la surface d'un solide et sont localisées à l'intérieur d'une ou de deux longueurs d'ondes acoustiques de surface.

Ces capteurs sont très sensibles aux perturbations de surface. L'amplitude des ondes décroît avec la profondeur du substrat.

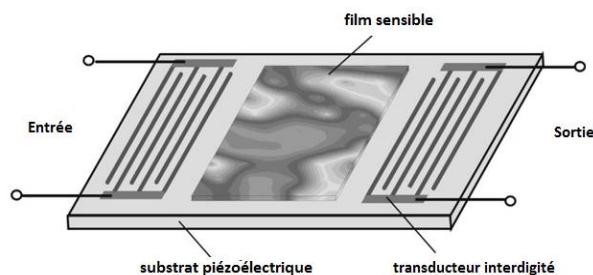


Figure 14 : schéma simplifié d'un capteur d'onde acoustique de surface (SAW) [2]

3.7.3 MESURE DE LA VITESSE DU SON / ULTRASONIQUE

La vitesse du son dans l'hydrogène (1 300 m/s à 298 K) est très élevée par rapport à l'air, dont la vitesse vaut 346 m/s à 298 K.

La génération d'ondes acoustiques dans le milieu gazeux est réalisée par irradiation laser. Des impulsions ultrasonores sont envoyées vers le matériau utilisé pour être ensuite réfléchies par la surface de ce matériau.

Le temps de propagation de ces ondes est alors fonction de la concentration en hydrogène.

La vitesse de l'onde dépend de la densité du matériau et des contraintes de variations de température ou de déformation.

3.8 CARACTÉRISTIQUES ET LIMITES DE FONCTIONNEMENT

Pour les différentes technologies de détecteurs d'hydrogène, le tableau 1 présente leurs avantages et limites et le tableau 2 présente des informations sur leurs caractéristiques techniques.

Les informations des ces deux tableaux sont issues d'une revue bibliographique et de fiches techniques délivrées par les fournisseurs.

Pour certaines technologies, nous n'avons pas trouvé d'informations, elles ne sont donc pas présentées dans ces tableaux.

Type de technologie	Spécificité	Gamme de mesure	Avantages	Limites
Catalytique	Pellistor [1]	0-100 % LIE	Stable sur le long terme Peu d'influence de la température et de l'humidité Large plage de température Robuste Durée de vie longue	Sensible aux poisons (Silicones, composés soufrés et phosphorés) Sensible au monoxyde de carbone et aux hydrocarbures Non sélectif à l'hydrogène (ne différencie par les gaz combustibles) Influence possible de la pression barométrique Présence obligatoire d'oxygène pour faire fonctionner le détecteur Besoin de chauffer le système (ex : 550 °C) Condensation
Conductivité thermique [1]		0-100 % v/v	Résistant aux poisons Stable sur le long terme Peu d'influence de la température Temps de réponse rapide Fonctionne en l'absence d'oxygène Utilisation possible en présence d'azote Large plage de détection Détection de très hautes concentrations Robuste	Sensibilité moindre Non sélectif à l'hydrogène Influence de la pression et de l'humidité Réaction avec d'autres gaz inflammables Imprécision aux limites de détection (LIE, LSE) Condensation

Type de technologie	Spécificité	Gamme de mesure	Avantages	Limites
Electrochimique	Ampérométrie [2]	Variable	Bonne sensibilité Résistant aux poisons Peu d'influence de la température et de l'humidité Détection de faibles concentrations Pas nécessaire de chauffer le capteur Fonctionnement possible à température élevée	Sensible au monoxyde de carbone et aux hydrocarbures Sensible aux interférents non inflammables Sélectivité modérée Influence de la pression barométrique Présence obligatoire d'oxygène pour faire fonctionner le détecteur Temps de réponse lent Durée de vie restreinte Etalonnage régulier Vieillessement rapide Dessèchement de l'électrolyte possible à basse hygrométrie Plage de température restreinte à cause de l'électrolyte liquide Ne peut s'utiliser en atmosphère contenant de l'azote ou des gaz inertes Condensation
Résistance semi-conductrice	Oxyde métallique semi-conducteur (Mox) [2]	Variable (ppm) 0-100 % LIE 0-100 % v/v	Haute sensibilité Temps de réponse rapide Large plage de température Détection de très faibles concentrations Durée de vie moyenne	Sensible aux composés en silicium Non sélectif à l'hydrogène Influence de la température (non affecté à haute température) et de l'humidité (vapeur d'eau) Présence obligatoire d'oxygène pour faire fonctionner le détecteur Vieillessement rapide Ne peut s'utiliser en atmosphère contenant de l'azote ou des gaz inertes Condensation
	Résistance métallique [2]	Variable (ppm) 0-100 % LIE 0-100 % v/v	Sélectif à l'hydrogène Stable sur le long terme Temps de réponse rapide Large plage de détection Fonctionne en l'absence d'oxygène	Sensible aux poisons (SO₂, H₂S) Influence de la température Vieillessement Condensation

Type de technologie	Spécificité	Gamme de mesure	Avantages	Limites
Avec fonction de travail	diode Schottky [2]			Dérive possible
	transistor à métal semi-conducteur isolant (MOSFET) [2]		Haute sensibilité Très sélectif à l'hydrogène Temps de réponse très rapide Précision des mesures Peu d'influence de la température, de la pression et de l'humidité Fonctionne en l'absence d'oxygène	Dérive possible Hystérésis (reste dans un même état) Saturation à de modestes concentrations
	condensateur à métal semi-conducteur isolant [2]		Haute sensibilité Très sélectif à l'hydrogène	Temps de réponse lent Dérive possible Hystérésis (reste dans un même état)
Optique	optrode [11]	0-100 %	Bonne sensibilité Stable sur le long terme Fonctionne en l'absence d'oxygène Réversible (si présence d'O ₂) Aucune source d'inflammation dans les atmosphères explosives Non affecté par les interférences électromagnétiques	Sensible aux poisons (SO ₂ , H ₂ S, COV) Interférence de la lumière ambiante Influence de la température, de la pression et de l'humidité Temps de réponse lent Dérive due au vieillissement
	fibre de bragg [8]		Bonne sensibilité Sélectif à l'hydrogène Temps de réponse rapide Pas d'hystérésis dû au temps de réponse Détection à faibles concentrations	Variation du seuil de détection selon la longueur de la fibre ou la variation de l'humidité
	fibre optique avec onde évanescence [10]		Bonne sensibilité Temps de réponse rapide (reproductible)	Influence de l'humidité Temps de récupération lent Nécessité de chauffer (400 °C) Besoin de N ₂ et d'air pour l'évacuation du gaz Irréversible

Type de technologie	Spécificité	Gamme de mesure	Avantages	Limites
Acoustique	Microbalance à cristal de quartz piézoélectrique (QCM) [2]		Très haute sensibilité Fonctionne à température ambiante de 100 °C Fonctionne en l'absence d'oxygène	Influence de la température et de l'humidité Dérive possible
	Onde acoustique de surface (SAW) [2]		Haute sensibilité Fonctionne à température ambiante Fonctionne en l'absence d'oxygène	Influence de la température et de l'humidité Instable à haute température
	Ultrasonique [2]	Intégralité spectre sonore	Stable sur le long terme Temps de réponse très rapide (fraction de seconde) Très large plage de détection Durée de vie longue Mesure en ligne Fonctionne en l'absence d'oxygène	Manque de connaissance des propriétés acoustiques des matériaux

Tableau 1 : Avantages et limites des différentes technologies de détection de l'hydrogène

Ce tableau 2 présente des exemples de caractéristiques des différentes technologies de détecteurs d'hydrogène issues d'une revue bibliographique et de fiches techniques délivrées par les fournisseurs.

Type de technologie	Spécificité	Plage de mesure de la concentration en hydrogène	Temps de réponse (t90) (en s)	Incertitude de mesure (en %)	Durée de vie (en années)	Conditions d'utilisations		
						Température ambiante (en °C)	Pression (en kPa)	Humidité relative (en %)
Catalytique [2]	pellistor	< 4 %vol. ³	< 30 (le plus rapide : 8 s)	≤± 5	3 à 5	-20 à 70	70 à 130	5 à 95
Catharométrie [2]	conductivité thermique	1 à 100 %vol.	< 10	± 0,2	5	0 à 50	80 à 120	0 à 95
Electrochimique [2]	ampérométrie	< 4 % vol.	< 90	≤± 4	2	-20 à 55	80 à 110	5 à 95
Résistance semi-conductrice [2]	oxyde métallique semi-conducteur	< 2 %vol.	< 20	± 10 à 30	> 2	-20 à 70	80 à 120	10 à 95
	résistance métallique	0,1 à 100 %vol.	< 15	≤± 5	< 10	0 à 45	> 700	0 à 95
Avec fonction de travail [2]	condensateur	< 5 %vol.	< 60	≤± 7	10	-20 à 40	80 à 120	0 à 95
	transistor	< 4,4 %vol.	< 2	≤± 7	10	-40 à 110	70 à 130	5 à 95
Optique [2]	optrode	0,1 à 100 %vol.	< 60	± 0,1	> 2	-15 à 50	75 à 175	0 à 95
Electrochimique [16]		2000 ppm	50	± 5	2	-20 à 50	-	15 à 90
Electrochimique [15]		2000 ppm ou 2 %vol	t50 = 50	± 1,5	2	-20 à 50	-	10 à 95
Ultrasonique [21]		40 à 120 dB	instantané < 1	-	> 2	-40 à 85	-	0 à 100
Ultrasonique [22]		40 à 120 dB	instantané < 1	± 3 dB	> 2	-40 à 60	-	10 à 95

Tableau 2 : Exemples de caractéristiques des différentes technologies de détection de l'hydrogène (données constructeurs)

³ 4 % vol. en mélange avec l'air soit 100 % de la LIE.

3.9 NIVEAU DE DÉVELOPPEMENT

Les technologies de détecteurs d'hydrogène les plus usitées sont des technologies connues depuis quelques décennies : catalytique, catharométrique, électrochimique ou encore à résistance semi-conductrice. Elles sont majoritairement produites avec les métaux de palladium et de platine.

Cependant de nouvelles technologies utilisant d'autres matériaux de pointe se développent de plus en plus, comme notamment les détecteurs à fibre optique ou à acoustique.

De nouvelles technologies sont en cours de développement, en particulier des matériaux sensibles fait de nanofils de palladium. En réduisant, à l'échelle nanométrique, les dimensions de ces fils de palladium, le temps de diffusion à travers le matériau sensible est fortement réduit. Par conséquent, le temps de réponse du capteur est beaucoup plus rapide.

Les technologies de détection constituées à partir de matériaux de taille nanométrique sont donc des innovations à venir en termes d'amélioration des performances des détecteurs.

3.10 CONCLUSION

Les performances des différents modèles de détecteurs d'hydrogène sont très variables selon le type de technologie employée dans ces détecteurs. Les paramètres les plus couramment décrits dans les textes relatifs aux détecteurs d'hydrogène sont : la sensibilité, la sélectivité, la stabilité, le temps de réponse, la précision des mesures ou encore la durée de vie du capteur.

A partir de l'ensemble de ces données, il est alors possible d'évaluer quel modèle de détecteur est le plus adapté à tel ou tel milieu industriel.

4. IDENTIFICATION DES INDICATEURS CARACTÉRISTIQUES DE LA PERFORMANCE

4.1 DÉFINITION GÉNÉRALE DES INDICATEURS DE PERFORMANCE PERMETTANT D'APPRÉCIER LA FIABILITÉ OU L'EFFICACITÉ DES DÉTECTEURS ÉTUDIÉS

Plusieurs indicateurs sont identifiés afin d'apprécier la performance des différentes technologies.

Les indicateurs de performances identifiés sont les suivants :

- Sensibilité : capacité du détecteur à fournir un signal plus ou moins important en fonction de la concentration donnée du gaz cible ;
- Sélectivité : capacité du détecteur à mesurer la concentration du gaz cible indépendamment des variations de concentration d'autres gaz susceptibles d'être présents dans l'atmosphère ;
- Stabilité : caractérisation de la dérive dans le temps du signal du détecteur, les conditions d'utilisation et l'utilisation sur le long terme entraînent un vieillissement du détecteur et par conséquent, une dérive ;
- Précision : informations relatives à la plage de détection (données sur la gamme de mesure, la détection de faibles ou de fortes concentrations, la plage de température optimale ...) ;
- Temps de réponse : temps nécessaire pour atteindre 90 % de la réponse du détecteur après mise en contact avec le gaz cible.

Lorsque les données sont disponibles, les informations de ces cinq indicateurs de performances seront précisées dans la matrice de comparaison des technologies. En plus de ces indicateurs, des caractéristiques complémentaires (CC) peuvent être apportées en vue de nuancer l'analyse comparative. Ces caractéristiques complémentaires correspondent aux critères suivants :

- Durée de vie : espérance de vie/longévité, temps cumulé avant que le détecteur ne cesse de fonctionner ;
- Chauffage nécessaire : (réponse attendue dans la matrice : Oui ou Non) est-il nécessaire de faire chauffer le gaz à détecter dans le détecteur en amont du capteur pour que la mesure soit réalisée ;
- Consommation d'énergie : estimation par une échelle de valeur qualitative de l'énergie nécessaire pour faire fonctionner le détecteur ;

- Coût : estimation par une échelle de valeur qualitative du prix du détecteur ;
- Miniaturisation : la miniaturisation du détecteur est-elle possible, est-elle développée sur le marché et facilement accessible ;
- Niveau de développement : le détecteur est-il en cours de développement ou commercialisé : sa présence sur le marché est-elle étendue ou encore peu développée.

Lorsque les données sont disponibles, les informations de ces différents critères seront également précisées dans la matrice de comparaison des technologies.

4.2 DÉFINITION DES CONDITIONS AMBIANTES : ÉTAPE ESSENTIELLE À LA DÉFINITION DU BESOIN

En matière de détection de gaz et de gestion du risque industriel, les conditions ambiantes de la zone d'étude sont à prendre en considération car elles impactent directement l'efficacité et la fiabilité d'un détecteur en un point donné.

Afin de faciliter la prise en compte des conditions ambiantes dans l'identification d'une technologie, les caractéristiques suivantes ont été regroupées dans une partie intitulée « Conditions ambiantes » :

- la température,
- la pression,
- l'humidité relative,
- la présence d'oxygène : besoin d'oxygène pour faire fonctionner le détecteur,
- l'empoisonnement : poisons susceptibles d'endommager le système,
- l'empoussièrement.

Lorsque les données sont disponibles, les informations liées aux « conditions ambiantes » seront précisées dans la matrice de comparaison des technologies.

Aussi, il convient de rappeler que dans la démarche d'identification d'une technologie, il est impératif de définir le cadre dans lequel le détecteur a vocation à être installé afin d'obtenir le niveau de performance attendu.

5. ANALYSE COMPARATIVE DES TECHNOLOGIES DE DÉTECTION D'HYDROGÈNE DISPONIBLES

5.1 LECTURE DES TABLEAUX DES MATRICES DE COMPARAISON DES TECHNOLOGIES

La matrice de comparaison proposée est composée de deux parties :

La première partie (Tableau 4 et 5) présente pour toutes les technologies de détection de gaz étudiées le récapitulatif des conditions ambiantes, des indicateurs de performance ainsi que des caractéristiques complémentaires.

La seconde partie (Tableau 6) présente à la fois des indicateurs de performance impactant directement la fiabilité/efficacité des détecteurs et des données qualitative sur le temps de réponse (t_{90}).

Le Tableau 3 suivant attribue chaque indicateur de performance à la fiabilité ou à l'efficacité du détecteur.

FIABILITE	Stabilité
	Précision
EFFICACITE	Sensibilité
	Sélectivité
	Temps de réponse

Tableau 3 : Indicateurs de performance de la fiabilité ou de l'efficacité d'un détecteur

Pour la consommation d'énergie et le coût des détecteurs, une échelle de valeur est choisie allant de : faible – à important ++.

Lorsque des données quantitatives sont disponibles, elles sont précisées en italique dans les tableaux de la matrice de comparaison. Si plusieurs informations quantitatives concernent la même technologie, la moyenne de ces valeurs est alors choisie.

Lorsque dans les tableaux des matrices de comparaison une case contient un tiret – (sauf coût et consommation d'énergie), cela signifie qu'aucune donnée n'a pu être trouvée dans les informations issues d'une revue bibliographique et de fiches techniques délivrées par les fournisseurs.

5.2 MATRICES DE COMPARAISON DES TECHNOLOGIES DE DÉTECTION D'HYDROGÈNE DISPONIBLES

Les données des tableaux ci-après sont majoritairement des données constructeur présentées à titre d'exemple et peuvent donc varier selon les modèles de détecteurs.

TECHNOLOGIES DE DETECTION DES GAZ														
		Catalytique	Catharométrique	Electrochimique	Résistance semi-conductrice		Avec fonction de travail		Optique			Acoustique		
		Pellistor	Conductivité thermique	Ampérométrie	Oxyde métallique semi-conducteur	Résistance métallique	Condensateur	Transistor	Optrode	Fibre de bragg	Fibre optique avec onde évanescente	Microbalance à cristal de quartz	Onde acoustique de surface	Ultrasonique
CONDITIONS AMBIANTES	Température ambiante (0 à 30 °C)	Peu d'influence	Peu d'influence	Peu d'influence (sauf températures extrêmes)	Forte influence	Forte influence	-	Peu d'influence	Forte influence	-	-	Forte influence	Forte influence	-
	Pression ambiante	Forte influence	Forte influence	Forte influence	-	-	-	Peu d'influence	Forte influence	-	-	-	-	-
	Humidité relative ambiante	Peu d'influence	Forte influence	Peu d'influence	Forte influence	-	-	Peu d'influence	Forte influence	Forte influence	Forte influence	Forte influence	Forte influence	-
	Présence d'oxygène	Obligatoire	Non obligatoire	Obligatoire	Obligatoire	Non obligatoire	-	Non obligatoire	Non obligatoire	-	-	Non obligatoire	Non obligatoire	Non obligatoire
	Empoisonnement	Aux composés de soufre, de phosphore, de silicates, au monoxyde de carbone et aux hydrocarbures	Résistant aux poisons Utilisation possible en présence d'azote	Au monoxyde de carbone, aux hydrocarbures et aux interférents non inflammables Ne peut s'utiliser en présence d'azote et de gaz inertes	Aux composés de silicates Ne peut s'utiliser en présence d'azote et de gaz inertes	Au dioxyde de soufre et à l'hydrogène sulfuré	-	-	Au dioxyde de soufre, à l'hydrogène sulfuré et aux composés organiques volatils et à l'interférence de la lumière ambiante Non affecté par les interférences électromagnétiques	-	-	Très vulnérables à l'ingérence de gaz	-	-
PERFORMANCE	Sensibilité	Moyenne Perte dans le temps	Faible	Bonne	Haute	Haute	Haute	Haute	Bonne	Bonne	Bonne	Très haute	Haute	-
	Sélectivité	Non sélectif	Non sélectif	Modérée	Non sélectif	Sélectif	Très sélectif	Très sélectif	-	Sélectif	-	-	-	-
	Temps de réponse	Rapide	Rapide	Lent	Rapide	Rapide	Lent	Très rapide	Lent	Rapide	Rapide	-	-	Très rapide
	Stabilité	Stable sur le long terme	Stable sur le long terme	-	Peu stable sur le long terme	Stable sur le long terme	Dérive possible, hystérésis	Dérive possible, hystérésis	Stable sur le long terme	Pas d'hystérésis (dû au temps de réponse)	-	Dérive possible	Stable sur le long terme	Stable sur le long terme
	Précision	Large plage de détection	Large plage de détection Détection de très hautes concentrations, imprécision aux limites de détection (LIE, LSE)	Détection de faibles concentrations Plage de température restreinte à cause de l'électrolyte liquide mais fonctionnement possible à température élevée	Large plage de température et de détection Détection de très faibles concentrations	Large plage de détection	-	Mesures précises Saturation à de modestes concentrations	Large plage de détection	Détection de faibles concentrations	Besoin d'azote et d'air pour évacuer le gaz	Détection à température ambiante	Détection à température ambiante Imprécis à hautes températures	Très large plage de détection

Tableau 4 : Matrice de comparaison des critères de conditions ambiantes et de performance des technologies de détection de l'hydrogène

		TECHNOLOGIES DE DETECTION DES GAZ												
		Catalytique	Catharométrie	Electrochimique	Résistance semi-conductrice		Avec fonction de travail		Optique			Acoustique		
		Pellistor	Conductivité thermique	Ampérométrie	Oxyde métallique semi-conducteur	Résistance métallique	Condensateur	Transistor	Optrode	Fibre de bragg	Fibre optique avec onde évanescente	Microbalance à cristal de quartz	Onde acoustique de surface	Ultrasonique
CARACTERISTIQUES COMPLEMENTAIRES	Durée de vie	Longue	Longue	Courte, vieillissement rapide	Moyenne, vieillissement rapide	Très longue	Très longue	Très longue	Moyenne	-	-	-	-	Longue
	Chauffage nécessaire	Oui (hautes températures)	Oui	Non	Oui	-	Possible	Possible	Non	-	Oui (hautes températures)	Possible	Non	-
	Consommation d'énergie	++	-	-	+									-
	Coût	++	-	-	++	++	-	-	-			-		
	Miniaturisation	Développée sur le marché	Possible	Développée sur le marché	Possible	En cours de développement	-	-	-	En cours de développement	En cours de développement	-	-	-
	Niveau de développement	Commercialisation importante	Commercialisation importante	Commercialisation importante	Commercialisation importante	En cours de développement	-	-	Commercialisation moyenne	Commercialisation moyenne	En cours de développement	En cours de développement	En cours de développement	En cours de développement

Tableau 5 : Matrice de comparaison des caractéristiques complémentaires des technologies de détection de l'hydrogène

Type de technologie	Spécificité	Fiabilité	Efficacité
Catalytique	Pellistor	Stabilité : stable sur le long terme Précision : large plage de détection	Sensibilité : moyenne, perte dans le temps Sélectivité : non sélectif Temps de réponse : rapide
Catharométrique	Conductivité thermique	Stabilité : stable sur le long terme Précision : large plage de détection : très hautes concentrations, imprécision aux limites de détection (LIE, LSE)	Sensibilité : faible Sélectivité : non sélectif Temps de réponse : rapide
Electrochimique	Ampérométrie	Précision : détection de faibles concentrations, plage de température restreinte à cause de l'électrolyte liquide mais fonctionnement possible à température élevée	Sensibilité : bonne Sélectivité : modérée Temps de réponse : lent
Résistance semi-conductrice	Oxyde métallique semi-conducteur	Stabilité : peu stable sur le long terme Précision : Large plage de température et de détection, détection de très faibles concentrations	Sensibilité : haute Sélectivité : non sélectif Temps de réponse : rapide
	Résistance métallique	Stabilité : stable sur le long terme Précision : Large plage de détection	Sensibilité : haute Sélectivité : sélectif Temps de réponse : rapide
Avec fonction de travail	Condensateur	Stabilité : dérive possible, hystérésis	Sensibilité : haute Sélectivité : très sélectif Temps de réponse : lent
	Transistor	Stabilité : dérive possible, hystérésis Précision : mesures précises, saturation à de modestes concentrations	Sensibilité : haute Sélectivité : très sélectif Temps de réponse : très rapide
Optique	Optrode	Stabilité : stable sur le long terme Précision : large plage de détection	Sensibilité : bonne Temps de réponse : lent
	Fibre de Bragg	Stabilité : pas d'hystérésis (dû au temps de réponse) Précision : détection de faibles concentrations	Sensibilité : bonne Sélectivité : sélectif Temps de réponse : rapide
	Fibre optique avec onde évanescente	Précision : besoin d'azote et d'air pour évacuer le gaz	Sensibilité : bonne Temps de réponse : rapide
Acoustique	Microbalance à cristal de quartz	Stabilité : dérive possible Précision : à température ambiante	Sensibilité : très haute
	Onde acoustique de surface	Stabilité : stable sur le long terme Précision : à température ambiante, imprécis à hautes températures	Sensibilité : haute
	Ultrasonique	Stabilité : stable sur le long terme Précision : Très large plage de détection	Temps de réponse : très rapide

Tableau 6 : Matrice de comparaison des critères de performance des technologies de détection de l'hydrogène

5.3 CONCLUSIONS DE L'ANALYSE COMPARATIVE

Dans le cas des détecteurs à hydrogène, les technologies les plus représentatives du marché international sont les technologies : catalytique, catharométrique, électrochimique et à résistance semi-conductrice. Ce sont des technologies développées depuis des décennies et qui ont fait leurs preuves en tant que détecteur d'hydrogène.

Certaines technologies sont plus avantageuses que d'autres du fait de la présence ou non d'oxygène pour faire fonctionner le détecteur, de la sensibilité aux poisons, du temps de réponse plus ou moins rapide ou du coût de développement.

Les technologies avec fonction de travail (MOS, MIS, MOSFET, MISFET) sont très prometteuses en termes de sensibilité, sélectivité, temps de réponse ou durée de vie mais restent encore peu développées par les constructeurs de détecteurs à hydrogène.

Les technologies basées sur des méthodes optiques et acoustiques sont très récentes sur le marché des détecteurs et encore peu commercialisées. Peu d'informations sont disponibles sur les performances de ces détecteurs mais les premières recherches montrent des résultats très probants vis-à-vis de la détection de l'hydrogène.

Un nombre important de technologies a été développé et démontré dans le cas de la détection de l'hydrogène. Plusieurs d'entre elles sont commercialisées depuis des années par différents constructeurs tandis que d'autres sont encore, à l'heure actuelle, en cours de développement.

D'autre part, les développeurs des détecteurs d'hydrogène se penchent de plus en plus sur la miniaturisation de certaines technologies pour améliorer les performances des détecteurs en termes de sensibilité, stabilité, temps de réponse ou encore de consommation d'énergie.

6. CONCLUSION GENERALE

Les détecteurs d'hydrogène jouent un rôle important en tant que barrières de sécurité dans la réduction du risque ATEX et la sécurité des personnes et des biens. C'est pourquoi la définition des priorités et des besoins de chaque acteur potentiel est primordiale pour identifier la technologie de détection de gaz la plus adaptée. Ainsi, la mise à disposition aux utilisateurs des données d'évaluation par des indicateurs de performance est nécessaire pour choisir le détecteur de gaz le plus approprié.

Les conditions d'ambiance jouent un rôle essentiel dans la performance des détecteurs de gaz. Elles doivent être correctement définies dans le cahier des charges et clairement spécifiées au fournisseur.

Pour être considéré comme fiable et efficace, un détecteur de gaz doit pouvoir répondre, en fonction de l'environnement où celui-ci sera installé, aux critères de performance suivants :

- Une bonne sensibilité au gaz cible,
- Une bonne stabilité de ses propriétés dans le temps selon les conditions ambiantes et les conditions d'utilisation,
- Peu de sensibilité aux gaz interférents (bonne sélectivité),
- Un temps de réponse rapide,
- Une durée de vie longue.

La maturité et le niveau de développement de la technologie de détection est également un critère important à prendre en compte dans le choix d'un détecteur de gaz.

La durée de vie d'un détecteur peut également être un critère important car elle conditionnera sa politique de test et maintenance.

Bien qu'elles soient peu développées en France, les technologies de mesures optiques et acoustiques sont très prometteuses car elles sont, à priori, moins sensibles aux phénomènes de dérive et d'interférences et répondent davantage aux performances attendues pour les détecteurs de gaz.

Par ailleurs, certains fabricants de détecteurs développent de plus en plus des détecteurs personnalisés à chaque type de besoins, c'est-à-dire qu'ils adaptent leurs technologies aux conditions limites d'un type de secteur spécifique, comme, par exemple, le cas du refroidissement de gaz. D'autres fabricants utilisent des détecteurs combinés en couplant plusieurs technologies de détection pour palier aux défauts et/ou limites de chaque technologie utilisée. Il est alors possible d'utiliser ces détecteurs sur de plus grandes gammes de mesure et d'obtenir de meilleures performances en termes de fiabilité et d'efficacité des détecteurs. Les appareils de mesure tendent à utiliser de nouveaux matériaux toujours plus performants et à être de plus en plus miniaturisés.

Cette étude a permis de définir les critères à considérer lors du choix d'un détecteur d'hydrogène à partir d'une analyse bibliographique.

7. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation	Nombre de pages
1	Glossaire et définitions	3
2	Caractéristiques physico-chimiques de l'hydrogène	2
3	Bibliographie	2

ANNEXE 1

GLOSSAIRE ET DÉFINITIONS

GLOSSAIRE ET DEFINITIONS

Atmosphère explosive (ATEX) : Mélange avec l'air, dans les conditions atmosphériques, de substances inflammables sous forme de gaz, vapeurs, brouillards ou poussières, dans lequel, après inflammation, la combustion se propage à l'ensemble du mélange non brûlé [Directive 1999/92/CE].

Comburant : C'est l'élément qui provoque et entretient l'oxydation du combustible. Le comburant est, le plus souvent, l'oxygène présent dans l'air ambiant (on parle alors de combustion dans le cas où le comburant est l'air ou d'oxycombustion lorsque le comburant est de l'oxygène). D'autres comburants existent comme les halogènes, le soufre, le phosphore... qui peuvent générer notamment des réactions d'incompatibilités chimiques.

Combustible : toute substance réductrice susceptible de s'oxyder en présence d'un comburant en présence d'une énergie d'activation (étincelle, chaleur). Le terme carburant est également utilisé pour désigner le combustible qui alimente un moteur thermique.

Combustion : réaction exothermique d'oxydoréduction entre un combustible et un comburant, donnant naissance à des « produits de combustion ». Lorsque le combustible est en mélange avec l'oxygène de l'air, dans des proportions adéquates et en présence d'une source d'inflammation active, la réaction chimique est appelée la combustion chimique. La réaction chimique s'accompagne également d'un dégagement de chaleur.

Domaine d'inflammabilité : une explosion peut se produire lorsque la concentration d'une substance inflammable, mélangée en quantité suffisante avec l'air, dépasse une valeur minimale déterminée (limite inférieure d'explosivité, LIE). Lorsque la concentration est supérieure à une valeur maximale déterminée (limite supérieure d'explosivité, LSE), l'explosion du mélange n'est plus possible.

Élément sensible : capteur/partie du détecteur en contact direct avec l'atmosphère. En présence du gaz à détecter, les caractéristiques électriques ou physico-chimiques du capteur sont modifiées.

Explosion : réaction brusque d'oxydation ou de décomposition exothermique entraînant une élévation de température, de pression ou les deux simultanément. [EN 1127-1].

Interférent : gaz parasite qui réagit sur le détecteur de gaz en engendrant une sous-estimation ou une surestimation de la concentration du gaz à détecter. Ils peuvent provoquer des déclenchements intempestifs.

Limite inférieure d'explosivité (LIE) : concentration minimale au-dessus de laquelle un gaz ou une vapeur inflammable peut être enflammé en présence d'air. Sous cette LIE, le mélange est trop pauvre en substance inflammable pour amorcer une réaction d'oxydo-réduction en présence avec de l'air. La LIE s'exprime en pourcentage du volume de gaz inflammable dans le volume total du mélange.

Limite supérieure d'explosivité (LSE) : concentration maximale au-dessous de laquelle un gaz ou une vapeur inflammable peut être enflammé en présence d'air. Au-dessus de cette LSE, l'excès de substance inflammable empêche l'inflammabilité du mélange. La LSE s'exprime en pourcentage du volume de gaz inflammable dans le volume total du mélange.

Partie par million (ppm) : au sens strict, un ppm correspond à un rapport de 10^{-6} et s'utilise pour des taux volumiques faibles. La relation ppm/pourcentage est donnée par : $1\ \% = 10\ 000\ \text{ppm}$. C'est-à-dire qu'un taux de 1 ppm de gaz équivaut à un cm^3 de gaz présent dans 1 million de cm^3 de mélange de gaz.

Poison : produit ou substance (solvants, lubrifiants, etc.) qui contamine et endommage provisoirement, voire définitivement, les détecteurs de gaz.

Sélectivité : aptitude à détecter le gaz cible de manière indépendante des autres gaz. Le capteur fournit des valeurs mesurées de la concentration du gaz cible indépendamment des variations de concentrations des autres gaz présents.

Temps de réponse : intervalle de temps entre la sollicitation (mise en contact avec le gaz) et l'exécution de la fonction de sécurité demandée (détection du gaz). Il sert à quantifier la rapidité du détecteur et s'exprime en secondes.

T90 : intervalle de temps entre le moment où une variation instantanée du rapport volumique se produit à l'entrée du détecteur et le moment où la réponse atteint 90 % de l'indication finale. Il correspond au temps mis par le détecteur pour atteindre 90 % de la concentration du gaz étalon injecté (donc pour une concentration donnée).

Valeur limite d'exposition (VLE) : concentration dans l'air que peut respirer une personne pendant un temps déterminé (sur une durée de 15 minutes) sans risques néfastes d'altération de la santé (Ministère chargé du Travail). Sa valeur est exprimée en volume (ppm ou partie par million), en poids (mg/m^3) ou en fibres par unité de volume (f/m^3).

Valeur moyenne d'exposition (VME) : concentration maximale admissible pour une substance donnée et dans l'air du lieu de travail où le travailleur est amené à travailler pendant 8 heures par jour (sur 5 jours par semaine). Sa valeur est exprimée en volume (ppm ou partie par million), en poids (mg/m^3) ou en fibres par unité de volume (f/m^3).

ANNEXE 2

CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'HYDROGÈNE

CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'HYDROGENE

Premier dans la table périodique des éléments, l'atome d'hydrogène a pour symbole H et pour numéro atomique 1. Élément le plus léger de la table, il présente également la structure atomique la plus simple de tous les éléments chimiques : son noyau est constitué d'un unique proton, chargé positivement, autour duquel gravite un seul électron chargé négativement. Il possède trois isotopes : le protium, le deutérium et le tritium.

L'hydrogène est l'élément le plus abondant de l'univers et l'un des principaux composés de l'eau et de nombreuses molécules organiques du monde vivant.

L'hydrogène n'est pas une source d'énergie primaire mais un vecteur énergétique : autrement dit l'énergie que cet élément recèle nécessite une dépense énergétique avant d'en être extraite.

Dans les conditions normales de température et de pression, l'hydrogène est à l'état gazeux et sous sa forme moléculaire diatomique appelée « H₂ ».

L'hydrogène est un gaz incolore, inodore et insipide qui ne peut donc pas être détecté par les sens humains. De par sa très faible densité soit 0,0899 kg/m³, ce gaz occupe, à masse égale, un volume bien plus grand qu'un autre gaz (exemple du dioxygène) ; ce qui impose des contraintes de transport et de stockage. Il a une grande facilité de diffusion à travers les parois métalliques, soit 0,61cm²/s dans l'air pour une température d'ébullition de 20,39 K et d'effusion à travers les substances poreuses.

Très stable thermiquement, l'hydrogène n'est pas une substance très réactive à basse température, à moins d'amorcer une réaction à chaud ou d'utiliser un catalyseur approprié. Néanmoins, à des températures élevées, il devient fortement réactif.

Cet élément est un agent réducteur puissant de nombreuses substances chimiques. Il réagit notamment avec les oxydes et les chlorures de beaucoup de métaux pour produire des métaux libres, ramène des sels à leur état métallique et réagit, le plus souvent, avec l'oxygène pour former de l'eau et produire de l'énergie.

Les caractéristiques de combustion de l'hydrogène sont les suivantes :

- domaine d'inflammabilité large : 4 à 75 % ;
- faible énergie d'inflammation à la stœchiométrie : 0,017 mJ (10 fois inférieure à celle des hydrocarbures classiques) ;
- température d'auto-inflammation élevée : 500 °C ;
- forte chaleur de combustion : 142 MJ/Kg H₂ ;
- flamme de combustion quasi-invisible.

Ces propriétés font de l'hydrogène un gaz très inflammable. Comme de nombreux combustibles (ou carburant), l'hydrogène au contact de l'air peut s'enflammer en présence d'une source d'inflammation. Des mesures rapides et précises de la concentration en H₂ sont nécessaires pour alerter les personnes en cas de survenue d'un niveau de concentration de H₂ dans l'air proche de la plage d'explosivité du mélange air/H₂. De nombreuses précautions doivent donc être prises lors de l'utilisation de cette substance dans les milieux industriels.

NB : Dans la littérature, le terme hydrogène est en fait généralement employé pour désigner la molécule dihydrogène H_2 , ce terme sera donc utilisé dans ce livrable pour désigner la molécule de dihydrogène également.

ANNEXE 3

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- [1] INERIS-DRA-08-86244-13727B, Ω 22 – Principes et techniques pour la détection des gaz, 26 Janvier 2009.
- [2] Hubert, T., L. Boon-Brett et al., "Hydrogen sensors - A review [REVIEW].", Sensors and Actuators B-Chemical 157(2): 329-352, 2011.
- [3] Bahrami, B., A. Khodadadi et al., "Enhanced CO sensitivity and selectivity of gold nanoparticles-doped SnO₂ sensor in presence of propane and methane.", Sensors and Actuators B: Chemical 133(1): 352-356, 2008.
- [4] ABB, Fiche technique DS/LS4000-FR Rév. C, Analyseur au laser à diode ajustable.
- [5] ABB, Fiche technique SS/ZFG2-F_11, Sonde d'oxygène au zirconium.
- [6] Buttner, W. J., M. B. Post et al., "An overview of hydrogen safety sensors and requirements.", International Journal of Hydrogen Energy 36(3): 2462-2470, 2011.
- [7] Boon-Brett, L., J. Bousek et al., "Identifying performance gaps in hydrogen safety sensor technology for automotive and stationary applications.", International Journal of Hydrogen Energy 35(1): 373-384, 2010.
- [8] Caucheteur, C., M. Debligny et al., "Catalytic fiber Bragg grating sensor for hydrogen leak detection in air.", IEEE Photonics Technology Letters 20(1-4): 96-98, 2008.
- [9] Fergus, J. W., "Solid electrolyte based sensors for the measurement of CO and hydrocarbon gases [REVIEW].", Sensors and Actuators B-Chemical 122(2): 683-693, 2007.
- [10] Okazaki, S., H. Nakagawa et al., "Sensing characteristics of an optical fiber sensor for hydrogen leak.", Sensors and Actuators B: Chemical 93(1-3): 142-147, 2003.
- [11] Kazemi, A. A., J. W. Goepp et al., Fiber optic microsensor hydrogen leak detection system on Delta IV launch vehicle, Sensors and Systems for Space Applications II. R. T. Howard and P. Motaghedi. Bellingham, SPIE-Int Soc Optical Engineering. 6958, 2008.
- [12] Aroutiounian V., "Metal oxide hydrogen, oxygen, and carbon monoxide sensors for hydrogen setups and cells.", International Journal of Hydrogen Energy 32(9): 1145-1158, 2007.
- [13] SIMTRONICS Fire & Gas, Notice technique capteurs toximètre et oxygénomètre - NOSP14535-02, mai 2011.
- [14] OLDHAM The Fixed Gas Detection Experts, Détecteur de gaz analogique OLC 10 et OLCT 10 - NPO10FR.
- [15] OLDHAM The Fixed Gas Detection Experts, Détecteur de gaz analogique CTX 300 - NP300FR, 2014.
- [16] OLDHAM The Fixed Gas Detection Experts, Détecteur de gaz OLC(T) 100 - OLCT100_Lit_FR, 9 décembre 2013.
- [17] Honeywell. Sensing and Control, GMS-10 RVS Series Oxygen Sensors, juillet 2011.
- [18] Techniques de l'ingénieur, in6 Nanofils de palladium pour détecteurs à hydrogène, 10 octobre 2002.
- [19] Techniques de l'ingénieur, r2385 Capteurs de gaz semi-conducteurs, 10 septembre 2006.
- [20] Techniques de l'ingénieur, r2391 Capteurs de gaz à fibres optiques – Prévention industrielle, détection précoce de fuites, 10 septembre 2012.
- [21] Emerson Process Management, Incus Ultrasonic Gas Leak Detector, novembre 2014.
- [22] Gassonic Observer-i, Détecteur de fuites de gaz à ultrasons

- [23] Emerson Process Management, ST3 XChem Toxic Gas Sensors, avril 2013.
- [24] Techniques de l'ingénieur, Réglementation ATEX-Evaluation analytique des risques se3250, 10 avril 2012.
- [25] Techniques de l'ingénieur, Traitement biologique des déchets g2060, 10 janvier 2010.
- [26] Techniques de l'ingénieur, Traitements biologiques anaérobies des effluents industriels g1305, 10 août 2009.
- [27] Ministère de l'agriculture et de la pêche / INERIS, Règles de sécurité des installations de méthanisation agricole.
- [28] ADEME Angers, Bastide G., Fiche technique Méthanisation, février 2014.
- [29] ADEME Angers / IFIP, Thual J., Méthanisation dans la filière porcine, séparation de phases, séchage et normalisation d'un digestat – rapport final de projet, août 2010.
- [30] MEDDE / DGPR / SRT / BARPI, Accidentologie de automatismes industriels - Partie 1/3 : Le capteur, un allié de la sécurité ?, 2012
- [31] MEDDE / DGPR / SRT / BARPI, Fiche thématique : Les défaillances de capteurs, avril 2013



INERIS

*maîtriser le risque |
pour un développement durable*

Institut national de l'environnement industriel et des risques

Parc Technologique Alata
BP 2 - 60550 Verneuil-en-Halatte

Tél. : +33 (0)3 44 55 66 77 - Fax : +33 (0)3 44 55 66 99

E-mail : ineris@ineris.fr - Internet : <http://www.ineris.fr>