

# CAMIGAZ

## Capteurs Autonomes Miniatures communicants pour la détection de GAZ de combats

Lucie ORDRONNEAU, Alexandre CARELLA, Jean-Pierre SIMONATO

CEA-Liten, DTNM/LCRE, 17 Avenue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex

[jean-pierre.simonato@cea.fr](mailto:jean-pierre.simonato@cea.fr)

**Résumé** – Projet de détecteurs de gaz innovants à base de nanomatériaux, accepté dans l'appel à projet CSOSG 2010.

L'avènement du terrorisme international implique de se prémunir au mieux des attaques potentielles, et notamment de celles utilisant des gaz de combat qui sont parmi les plus simples à mettre en œuvre.

Il existe aujourd'hui divers dispositifs sensibles aux gaz toxiques, mais ceux-ci souffrent de défauts réduisant considérablement leur intérêt dans certains types de surveillance ou d'intervention. Il n'existe pas à ce jour de capteurs miniatures autonomes ultrasensibles et spécifiques qui puissent communiquer leur message d'alerte à distance.

En s'appuyant sur une preuve de concept très récente de capteurs à base de nanofils de silicium fonctionnalisés (EP2154525), le projet *Camigaz* vise à développer un **démonstrateur issu des nanotechnologies**, en rupture avec les systèmes d'alerte existant à ce jour pour la détection d'armes chimiques gazeuses. L'utilisation de nanofils de silicium fonctionnalisés par des récepteurs chimiques moléculaires permet dans une configuration transistor la détection immédiate et très sélective de composés toxiques. Cela a déjà été démontré pour les composés organophosphorés (famille du *sarin*). Deux fonctionnalisations supplémentaires seront développées en vue d'obtenir un capteur sensible également à l'acide cyanhydrique (*HCN*) et à l'ypérite (*gaz moutarde*).

Au cours du projet deux générations de **capteurs autonomes** seront développées. Les **dispositifs sensibles à 3 gaz** seront in fine intégrés dans un démonstrateur de **seulement quelques dizaines de cm<sup>3</sup>** avec une électronique simple, qui sera **autonome en énergie** et qui **pourra communiquer toute alerte** au moyen d'une **liaison radiofréquence**.

**Abstract** – The advent of international terrorism implies to prevent potential attacks, and in particular those using toxic gases, which are among the simplest materials to use (as already seen for instance during the attack of Tokyo's subway in 1995). Some sensors are commercially available to detect warfare gases, however they suffer from some intrinsic defects that reduce significantly their interest in specific kinds of operation. Up to now, there is still a lack of supersensitive and specific autonomous miniature sensors which can communicate their alert message by wireless means. Based on a recent proof of concept using sensors made of functionalized silicon nanowires (EP2154525), the Camigaz project aims at developing a demonstrator resulting from the nanotechnologies, a real breakthrough when compared to existing technologies for the detection of warfare gases.

The use of silicon nanowires functionalized by selective molecular chemical receptors allows in a transistor configuration the immediate and very selective detection of toxic compounds. That was already shown for the organophosphorus compounds (family of the sarin). Two different functionalizations will be developed within the project in order to obtain a sensor also sensitive to hydrocyanic acid (HCN) and yperite (mustard gas). These three types of gas appear among the most dangerous ever known. Nonetheless, they are potentially accessible and easy to handle by any terrorist group. During the project two generations of autonomous sensors will be developed. The first will include relatively simple devices with simple alerting functionalities based on visual and sound alarms. This will allow to validate the three types of sensors developed for the three targeted gases.

Tests under gas will be carried out initially on simulants of toxic gases, and then on real gases: one partner can handle HCN, and other tests will be subcontracted to an authorized european agency. The sensitive devices will then be integrated in a demonstrator of a few tens of cm<sup>3</sup> with a simple electronics. It will be autonomous in energy and will be able to communicate any alarm by means of a wireless system. The final wireless sensor will thus be able to alert on the presence of any of the three toxic gases.

# 1. Présentation du projet

## 1.1 Contexte

Le maintien du plan Vigipirate au niveau rouge témoigne de la gravité de la situation quant au risque avéré d'attaques terroristes. L'utilisation d'armes NRBC par des terroristes est une réalité pouvant toucher en nombre les populations civiles. Plus particulièrement, le plan Piratox qui est un volet spécialisé du plan gouvernemental Vigipirate comprend une partie prévention et vigilance face à une menace terroriste de nature chimique. Parmi les différentes attaques envisageables, celle utilisant des produits chimiques est particulièrement facile à mettre en œuvre car elle ne requiert pas de connaissances extrêmement poussées. Ce type d'attaque peut facilement induire une déstabilisation sociale et politique marquée, avec des effets psychologiques profonds et un impact médiatique fort comme en témoigne la tristement célèbre attaque au Sarin



dans le métro de Tokyo (1995).

Lors de cet attentat qui a fait 12 morts et des milliers de personnes intoxiquées, c'est du gaz Sarin qui avait été utilisé.<sup>[a]</sup> Ce gaz, même sous forme impure telle qu'employée à Tokyo, présente une toxicité extrême ( $LCt_{50} \sim 100 \text{ mg}\cdot\text{min}/\text{m}^3$ ). Il peut être produit assez simplement, la secte incriminée ayant pour l'occasion établi un laboratoire dédié à sa synthèse. L'accès à des gaz toxiques est relativement aisé, certains produits étant commerciaux ou facilement synthétisables à partir de produits disponibles dans le commerce. Il est également probable que certains produits puissent être achetés sur le marché parallèle auprès de divers pays politiquement instables.

La réponse rapide à des attaques aux gaz de combat nécessite l'existence de capteurs permettant une fonction d'alerte extrêmement rapide et spécifique au type de gaz utilisé afin de pouvoir procéder immédiatement aux procédures d'intervention et de prise en charge des blessés.<sup>[b]</sup>

Il existe aujourd'hui un certain nombre de techniques disponibles pour détecter les agents chimiques toxiques. Bien que performants, ces systèmes souffrent encore de limitations (temps de réponse, portabilité, taux de faux-positifs) qui peuvent restreindre leur pertinence ou leur

efficacité selon les concepts d'emplois envisagés. Un état de l'art exhaustif ne peut bien entendu pas être réalisé en une page, mais une évaluation récente très complète des dispositifs commerciaux démontre que le type de capteur tel que nous l'envisageons n'est encore pas disponible à ce jour.<sup>[c]</sup>

A titre d'exemple parmi les techniques d'alerte les plus connues et utilisées, on peut citer :

- Le Moniteur de vapeurs chimiques – CAM

La technique de détection la plus répandue est sans doute la spectroscopie de mobilité ionique (IMS). Les principaux avantages de cette technique résident en une relativement grande simplicité de fabrication et d'utilisation. Néanmoins la sélectivité observée est relativement médiocre en raison du processus d'ionisation non discriminant, et conduit à de nombreux faux-positifs.

- La photométrie de flamme

Un des appareils les plus connus pour la détection de gaz toxiques est l'AP2C. Il est basé sur la photométrie de flamme par émission : les dérivés organophosphorés et soufrés contenus dans l'air émettent chacun une radiation de couleur différente, après passage de l'air dans une flamme air-hydrogène. Cet appareil est très performant mais il est relativement encombrant, et il est très sensible à toute présence de trace de phosphore ce qui peut s'avérer problématique car il existe un grand nombre de composés organophosphorés utilisés dans les produits de consommation. De même la présence de  $\text{SO}_2$  dans les fumées de moteur à explosion peut générer des faux positifs (produit soufré).



D'autres techniques physiques telles que par exemple la photométrie IR, les ondes acoustiques de surface, la photoionisation, la spectroscopie Raman, la chromatographie en phase gazeuse, la spectrométrie de masse donnent également des systèmes performants, mais qui ne sont pas compatibles avec le type de capteur visé dans ce projet.

Il existe également d'autres systèmes de détection de types chimique ou enzymatique :

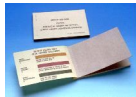
- Le détecteur de vapeurs neurotoxiques (NAVD)

Le procédé utilisé est à base de réaction enzymatique dont la réponse requiert 4 minutes. Si ce composant peut être utile, il ne réagit pas à tout et son temps de réaction est rédhibitoire pour une détection rapide. L'analyse est similaire pour la trousse américaine M256 dont le temps d'analyse est de 15 minutes.



- Le papier détecteur triple usage

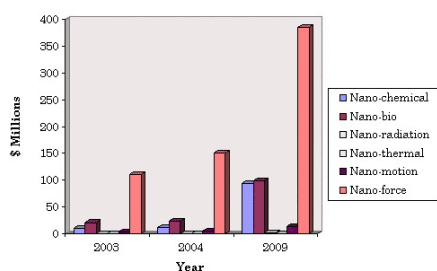
Ce système de détection des vésicants/neurotoxiques est basé sur une technique chromogénique. Il n'est utilisable que sur les liquides et génère des faux positifs.



- On peut également citer d'autres systèmes commerciaux tels PDF1, DETINDIV, Hazcat Kit, M8/M9, LODITOX, etc, qui se rapprochent des techniques susmentionnées.

A côté des produits actuellement disponibles sur le marché, des nouvelles méthodes de détection sont aujourd'hui étudiées, notamment dans le cadre du développement des nanosciences et nanotechnologies.

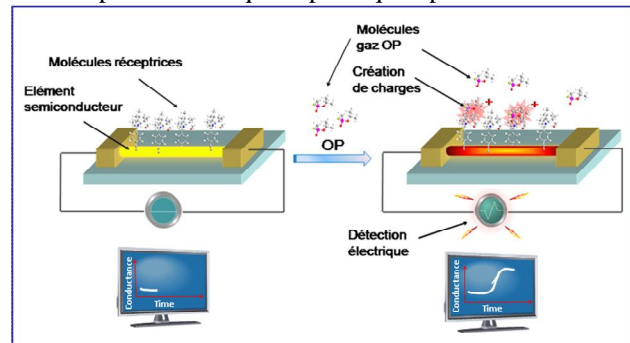
U.S. Nanosensor Market by Application, through 2009



Source: BCC, Inc.

Le marché des capteurs a énormément augmenté en 10 ans et devrait connaître une croissance encore bien supérieure dans les années à venir (tendance unanime, mais estimations très variables selon les sources !). Parmi ces capteurs, ceux développés pour la mesure de composants chimiques volatiles connaissent un essor remarquable, notamment par l'apport significatif des avancées récentes en nanosciences et nanotechnologies.<sup>[d,e]</sup> Le passage des capteurs issus du domaine exploratoire des nanotechnologies vers les produits industriels va permettre des applications ou concepts d'emplois nouveaux, de part les propriétés intrinsèques des nanomatériaux et les nouvelles possibilités offertes en termes de réalisations technologiques. Le fait que la plupart des grandes sociétés telles que Samsung, IBM, BASF, Mitsubishi et bien d'autres ainsi qu'un nombre remarquable de start-ups (Nanoplex, Nanomix, Alpha Szensor, KWJ..) surfent sur cette vague témoignent de l'engouement actuel pour aller vers la rupture « nanotechnologique », et vers les capteurs communicants.<sup>[f]</sup>

Très récemment, une preuve de concept sur l'utilisation de nanofils de silicium fonctionnalisés pour la détection d'OPs a été obtenue par des partenaires du projet Camigaz.<sup>[g, h]</sup> Les résultats démontrent que des systèmes simples à base de nanofils de silicium fonctionnalisés par des récepteurs chimiques spécifiques peuvent conduire à



des capteurs miniatures très sensibles et sélectifs.

C'est ce travail qui est à l'origine du projet de recherche industrielle proposé ; Camigaz se place au-delà de la preuve de concept et va permettre de passer d'une découverte de laboratoire à un démonstrateur opérationnel.

Le consortium réuni pour la réalisation du projet Camigaz a pour but de développer un capteur de gaz toxiques en rupture avec l'existant. Les quatre partenaires sont parfaitement complémentaires dans leurs savoirs et savoir-faire pour mener à bien ce projet.

Les objectifs scientifiques et techniques du projet sont multiples, et convergent vers la mise à disposition d'un démonstrateur opérationnel en fin de projet, dont les spécifications et concepts d'emplois auront été définis dans le cadre de la tâche 2, en tenant compte des remarques du comité de suivi qui comporte des utilisateurs finaux du produit. Il est à noter que la société NBCsys, qui est le partenaire du projet en charge de cette tâche, est spécialisée dans les systèmes de protection NRBC depuis plus de 50 ans et vend des systèmes de détection (PDF1, Detindiv). Sa participation active dans ce projet est donc un gage de sérieux et de fiabilité, avec in fine un objectif de commercialisation d'un dispositif issu de celui développé dans le projet Camigaz. Les membres du comité de suivi (LCPP et Pompiers) discuteront des orientations stratégiques avec les différents partenaires du projet et s'assureront de l'adéquation du développement du projet en rapport aux besoins opérationnels.

La mise sur le marché de capteurs innovants présentant un encombrement minime (quelques dizaines de cm<sup>3</sup> au plus), et une faible consommation (donc aisément portables et autonomes) avec une bonne sensibilité et une excellente sélectivité à un coût acceptable serait une avancée indéniable dans le cadre de la protection anti-terroriste. Ces capteurs pourraient être intégrés dans les vêtements des pompiers ou de tout intervenant sur des zones sinistrées. Ils pourraient également être placés en sortie de filtres pour alerter de la saturation de ceux-ci. Ils pourraient aussi être placés dans des zones sensibles (gares, stades, aéroports, centres commerciaux...) ou des drones pour alerter sur la présence de gaz toxiques. Outre une fonction d'alerte locale (visuelle et/ou sonore), ces capteurs pourraient idéalement alerter de la présence de gaz toxiques au moyen d'une communication radiofréquence.

C'est ce type de capteurs miniatures, sensibles, spécifiques, autonomes et communicants (sans fil) qui sera développé dans le cadre du projet ANR CSOSG *Camigaz*.

## 1.2 Etude proposée

Le consortium établi pour la réalisation du projet Camigaz a pour but de développer un capteur de gaz toxiques en rupture avec l'existant.

Il est clairement affiché dans les objectifs du projet de réaliser des capteurs de très petite taille, autonomes et communicants, pour la détection sélective de trois gaz de combat parmi les plus répandus, donc susceptibles d'utilisation lors d'une attaque terroriste.

Les principaux objectifs du projet peuvent être déclinés comme suit, avec les verrous potentiels associés :

1 Maîtrise de la fabrication des nanofils de silicium aux performances reproductibles

Ce point ne présente pas de verrou technique significatif car les technologies mises en œuvre sont bien maîtrisées.

2 Synthèse de 3 précurseurs organiques pour les 3 types de gaz ciblés

Concernant les organophosphorés, les molécules ont déjà été développées et brevetées. Les autres récepteurs pour l'HCN et l'ypérite seront développés en début de projet pour être ensuite intégrés sur un dispositif équivalent. Le capteur final comprendra 3 sous-unités chacune sensible à un type de gaz. Un verrou potentiel consisterait à ne pas obtenir une reconnaissance optimale des gaz visés, et donc un spectre d'analyse restreint du capteur. En réponse à cela, d'autres récepteurs que ceux initialement choisis pourraient être développés par la suite pour améliorer sensiblement ces défauts (plusieurs possibilités en modulant la structure organique ou/et la composition du matériau et de la surface des nanofils). Il est à noter que même si ce verrou était significatif et mettait un peu de temps à être résolu, tout le développement des capteurs miniatures autonomes et communicants pourrait quand même être réalisé avec pour cible le gaz Sarin et assimilés.

3 Caractérisation fine des dispositifs, compréhension des phénomènes chimiques et physiques de transduction du capteur, simulation du transport dans les nanofils en rapport à la réaction des gaz avec les molécules sensibles greffées

Il n'y a pas vraiment de verrou technique ici. C'est le fonctionnement du dispositif final sur gaz réels qui validera la technologie.

4 Evaluation des capteurs sur des simulants et étude des paramètres principaux

Les simulants peuvent ne pas être assez représentatifs des toxiques ciblés. Néanmoins, pour les OPs, les simulants choisis sont très proches. Pour le gaz moutarde, des simulants décrits dans la littérature seront utilisés. Pour l'HCN, des essais seront réalisés directement sur ce gaz chez NBCsys.

5 Validation sur gaz réels

Afin d'éviter tout problème, il faudra veiller à rendre le système compatible avec le banc de test du sous-traitant. Pour cela, il est prévu de mettre en place une nappe depuis les capteurs vers le boîtier électronique, ce qui permettra de déporter ce dernier hors atmosphère viciée.

6 Intégration des nanofils dans un dispositif comprenant la source d'énergie, un traitement du signal et un moyen d'alerte

Le procédé d'intégration des capteurs est simple et robuste. Un risque potentiel peut venir du traitement des données. Les performances obtenues lors de la preuve de concept laissent néanmoins présager un traitement d'électronique bas niveau. Selon les réponses des capteurs aux autres gaz, il faudra peut-être intégrer un traitement du signal différent, mais qui restera relativement simple.

7 Prise en compte de l'aspect « communication sans fil » du capteur

Le projet n'a pas vocation à développer cette fonctionnalité plus que nécessaire. Il s'agira de transmettre l'alerte détectée par le capteur par communication radiofréquence un moyen d'un système émetteur-récepteur relativement simple (portée > 50m), système ayant déjà été travaillé par Id3.

## 1.3 Partenaires du projet

CEA – Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives, Institut LITEN

CNRS – IEMN : Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie

NBC-Sys : filiale de Nexter Systems qui développe, réalise et commercialise des systèmes de détection, protection (individuelle et collective) et décontamination contre les agressions NRBC pour ses clients civils et militaires.

Id3 : Société spécialisée dans la conception et le développement de composants, de systèmes électroniques et d'applications dans les domaines de la Radiofréquence, de la Biométrie et du Sans contact (RFID). Id3 capitalise ses années d'expérience en fournissant ses produits sous formes de lecteurs, de briques technologiques ou de composants.

## 1.4 Avancement du projet

L'avancement du projet est conforme au planning initial. Néanmoins, il est apparu nécessaire de développer une cellule de test adaptée à la réalisation de tests sous gaz toxiques réels tels que le Sarin, HCN et autres toxiques de guerre. Pour ce faire, une cellule comportant une partie fluïdique et une partie électronique développées

spécifiquement est en cours de fabrication. Les tests sous gaz réels sont prévus en 2013.

## 2. Conclusions

Après 2 ans de travail, ce projet suit un cheminement conforme à ce qui avait été prévu. Les retombées scientifiques, techniques et économiques du projet Camigaz sont particulièrement prometteuses grâce à la structuration du projet et à la complémentarité des partenaires. Les résultats obtenus jusqu'à présent sont confidentiels et feront l'objet de prise de brevets et/ou de publications dans l'année à venir.

## Références

- [a] Robyn Pangi. "Consequence Management in the 1995 Sarin Attacks on the Japanese Subway System." BCSIA Discussion Paper 2002-4, ESDP Discussion Paper ESDP-2002-01, John F. Kennedy School of Government, Harvard University, February 2002.
- [b] T. De Revel, P. Gourmelon, D. Vidal, C. Renaudeau, Menace terroriste Approche Médicale, 2005, Ed. John Libbey Eurotext, Montrouge.
- [c] [http://www.dsto.defence.gov.au/publications/scientific\\_record.php?record=9902](http://www.dsto.defence.gov.au/publications/scientific_record.php?record=9902)
- [d] Sensor Markets 2008, Intechno Consulting
- [e] Nanosensors: a market opportunity analysis, a report from NanoMarkets, 2006
- [f] Wireless Sensor Networks 2010-2020, IdTechEx, 2010
- [g] Carella A., Simonato JP., EP2154525, priorité du 29/07/2008
- [h] Clavaguera S., Carella A., Caillier L., Celle C., Pécaut J., Lenfant S., Vuillaume D., Simonato JP., *Angewandte Chemie Int. Ed.*, 2010, 49, 4063-6.