THESE DE DOCTORAT DE L'ECOLE POLYTECHNIQUE

Spécialité : Physique

Présentée par :

Olivier Guaïtella

Directeur de thèse : Antoine Rousseau

Pour obtenir le grade de Docteur de l'Ecole Polytechnique

Nature de la synergie plasma-photocatalyseur pour la destruction d'un composé organique volatil type : l'acétylène

composition du jury :

- Hassouni Khaled, Professeur à l'université Paris XIII (LIMHP)
- Laux Christophe, Professeur à l'école centrale Paris (EM2C)
- Jurgen Roepcke, Professeur à l'INP Greifswald (Allemagne)
- Herman Jean-Marie, DR CNRS à l'université Lyon 1 (LACE)
- Tatibouët Jean-Michel, DR CNRS à l'université de Poitiers (LACCO)
- Bourdon Anne, CR CNRS à l'école centrale Paris (EM2C)
- Cartry Gilles, MCF à l'université de Provence (LPIIM)
- Rousseau Antoine, directeur de thèse et DR CNRS à l'école Polytechnique (LPTP)

Laboratoire de physique et technologie des plasmas

Table des matières

Introduction générale 1

Chapitre I : Introduction, état de l'art et objectifs 5

1. Introduction 5

2. Le contexte environnemental 6

2.1 Qu'est-ce que la pollution atmosphérique ? 6
2.2 La réglementation 7
2.3 Qu'est-ce qu'un COV ? 8

3. comment réduire les émissions de COV ? 9

3.1 Les procédés de DeCOV 9
3.1.1 Les procédés de piégeage 9
3.1.2 Les procédés destructifs 9
3.2 Intérêts et contraintes des plasmas froids 10
3.3 les sources de plasmas froids envisagées pour la dépollution de l'air 11
3.1.3 Les faisceaux d'électrons 11
3.1.4 Les plasmas thermiques ou intermédiaires 12
3.1.5 Les décharges micro-ondes 12
3.1.6 Les décharges couronnes 13
3.1.7 Les décharges à barrière diélectrique (DBD) 14

4. Physico-chimie d'une DBD 18

4.1 La DBD, un plasma filamentaire 18
4.2 Townsend mis en défaut 19
4.3 De l'avalanche au « streamer » 21
4.3.1 Les avalanches électroniques 21
4.3.2 Charge d'espace et onde d'ionisation 22
4.3.3 Les principales incertitudes 25
4.4 Effets d'une barrière diélectrique sur les filaments 26
4.5 Le filament : un mini réacteur chimique 29

5. Le couplage DBD/catalyseur 33

5.1 Les réacteurs de couplage 33
5.2 Nature des catalyseurs et apport du couplage 34
5.3 Les COV dégradés dans des réacteurs de couplage 35
5.4 Mécanismes de la synergie plasma/catalyseur 36
5.4.1 Nettoyage de la surface du catalyseur par le plasma 36
5.4.2 Utilisation des radicaux du plasma par le catalyseur 36
5.4.3 Effet de la porosité de la surface sur la chimie du plasma 36
5.4.4 Les décharges de surface 37
5.4.5 Utilisation des radiations UV du plasma 37

6. Le couplage DBD/photocatalyseur 38

6.1 Les photocatalyseurs, le TiO_2 38
6.1.1 Mécanismes fondamentaux de la photocatalyse 38
6.1.2 Le dioxyde de titane (TiO_2) 41
6.1.3 La dépollution par TiO_2 irradié 42
6.2 Dépollution par plasma/TiO_2 43

7. bilan sur l'association plasma/TiO_2 et objectifs 46

7.1 Les certitudes 46
7.1.1 Gain du couplage plasma/TiO_2 46
7.1.2 Adsorption vs réactivité de surface 47
7.2 Pertinence des comparaisons avec et sans catalyseur 47
7.3 L'approche adoptée 48
7.4 Intérêt d'une décharge DC pulsée à basse pression 50
7.4.1 Présentation des décharges DC 50
7.4.2 Développement de la décharge 50
7.4.3 Pourquoi une décharge pulsée ? 51

Chapitre II : Dispositifs expérimentaux 53

1. Introduction 53

2. dispositif expérimental de la DBD 54

2.1 Géométrie retenue 54
2.2 Descriptif du réacteur 54
2.3 Circuit de gaz 57
2.4 Le COV : L'acétylène (C_2H_2) 57
2.5 Le photocatalyseur : TiO_2 59
2.6 Circuit électrique et diagnostics électriques : 61
2.6.1 Circuit de la DBD 61
2.6.2 Dimensionnement de la sonde de courant 62
2.6.3 Comparaison du shunt inductif et de l'anneau de Rogowsky 64
2.7 Diagnostics chimiques 65
2.7.1 Le chromatographe en phase gaz 65
a. Principe de la chromatographie en phase gaz 65
b. Le système utilisé 67
2.7.2 Piégeage, extraction, et analyse HPLC 71
a. Le piégeage par bullage (acides carboxyliques) 71
b. Le piégeage sur cartouches imprégnées de DNPH (aldéhydes) 71
c. L'extraction des acides carboxyliques adsorbés 72
d. L'analyse des solutions par chromatographie en phase liquide (HPLC) 72
2.7.3 Mesure d'ozone par absorption UV 73

3. dispositif expérimental de la décharge DC pulsée (basse pression) 75

3.1 Le réacteur et le circuit de gaz 75
3.2 Spécificités du montage : le volume tampon, les lampes UV 76
3.3 Le circuit électrique 78

3.4 Spectroscopie d'absorption IR : le laser à diodes à sel de plomb 81
3.4.1 Raies d'absorption des niveaux vibrationnels : cas du C_2H_2 81
3.4.2 Calcul de la concentration 83
3.4.3 Le dispositif expérimental du laser 85
a. Les diodes à sel de plomb et la tête froide 86
b. La ligne optique : miroir parabolique, monochromateur, réacteur 89
c. L'acquisition : détecteur, carte d'acquisition, logiciel TDL Wintel 89
3.5 Spectroscopie d'émission : méthode d'actinométrie 91
3.5.1 L'actinométrie 92
3.5.2 Le dispositif expérimental 92
3.5.3 La technique PIF (Pulse Induced Fluorescence) 93

Chapitre III : Influence du TiO_2 sur la DBD 97

1. Introduction 97

2. Influence du plasma sur le TiO_2 98

2.1 Modification du matériau après irradiation plasma 98
2.2 Effet du champ électrique appliqué sur le TiO_2 100
2.3 Spectre d'émission de la DBD/spectre d'absorption du TiO_2 103

3. Influence du TiO_2 sur la décharge 105

3.1 Position du problème 105
3.2 Mesure de l'énergie injectée : méthode de Manley 106
3.2.1 Principe 106
3.2.2 Equations de Manley 108
3.3 Caractérisation électrique globale de la DBD : mesure de l'énergie injectée 111
3.3.1 Influence du diamètre de l'électrode interne 111
3.3.2 Influence de la longueur de la contre-électrode 114
3.3.3 Influence de la composition du gaz : 117
a. De l'azote, de l'oxygène : de l'air ! 117
b. Effet du C_2H_2 119
3.3.4 Effets du TiO_2 120
3.4 Caractérisation des filaments de plasma : maxima et fonction de distribution en amplitude des pics de courant 121
3.4.1 Mesures d'extrema 121
3.4.2 Le paradoxe des extrema 122
a. Diamètre de l'électrode interne 122
b. Longueur de la contre-électrode 123
c. Composition du mélange gazeux 123
d. Effet de la tension appliquée 125
e. Effet du TiO_2 127
3.4.3 Etude à puissance fixée, fonction de distribution en amplitude des pics de courant 128
a. Extrema à puissance fixée 128
b. Fonction de distribution en amplitude des pics de courant résolue en temps (FDA) 129
c. Caractéristiques des grands pics de l'alternance positive 131
d. Un scénario possible : les « effets collectifs » 132

e. Explication de l'évolution temporelle des FDA pendant M+Q- grâce aux effets collectifs 136
3.4.4 Confrontation de l'hypothèse des effets collectifs avec les différentes conditions expérimentales 138
a. Influence de la composition du gaz 138
b. Influence du C_2H_2 et des UV externes 138
c. Influence d'une surface poreuse et du TiO_2 140
d. Conditions favorables aux effets collectifs 142
3.5 Expérience petit plan métallique/grand plan diélectrique 144
3.5.1 Dispositif expérimental 144
3.5.2 Mesures dans l'air 144
3.5.3 Comparaison des cycles de Lissajous 146
3.6 Conclusions et implications pour l'étude de la chimie du milieu 147

Chapitre IV : Mécanismes d'oxydation de C_2H_2 en couplage DBD/TiO_2 157

1. Introduction 151

2. l'oxydation du C_2H_2 par le plasma 152

2.1 Quel est l'oxydant de C_2H_2 ? 153
2.2 Schémas réactionnels 165

3. Effet d'un matériau poreux 171

3.1 Effet de la micro et de la nano porosité : 171
3.2 Bilan carbone et sélectivité 175
3.3 Intermédiaires réactionnels 176
a. Acides détectés phase gaz 176
b. Nature des acides détectés en surface de Si40 176
c. Schéma réactionnel en phase adsorbée : étude des petits acides 178

4. Effet du TiO_2 181

4.1 Influence de la nature chimique de la surface, sans activation UV 181
4.2 Effet des UV externes avec TiO_2 : Existence de la synergie plasma/TiO_2 182
4.3 Intermédiaires réactionnels dans les réactions photocatalytiques 184
a. Rôle du TiO2 par rapport à Si40 (sans UV) 188
b. Rôle des UV sur la nature et la concentration des acides adsorbés 189
c. Conclusions des mesures d'acides adsorbés sur Si20Ti20 190

5. Porosité, photocatalyse et rôle de l'ozone 191

5.1 Effet de la porosité sur O_3 191
5.2 Rôle de O_3 dans les processus photocatalytiques (mesures avec UV externes) 198

6. Conclusions sur les mécanismes d'oxydation de C_2H_2 par combinaison plasma/TiO_2 204

Chapitre V : Etude de l'interaction plasma/TiO_2 à basse pression 207

1. Introduction 207

2. Récapitulatif des expériences à basse pression 208

3. Cinétique de O atomique en plasma DC pulsé 209

3.1 Préambule sur la méthode d'actinométrie 209
3.2 Application et validité de l'actinométrie dans nos conditions 210
3.2.1 Expression de [O] 210
3.2.2 Calcul des coefficients d'excitation : 213
3.2.3 Quantification de l'excitation dissociative 214
3.2.4 Bilan sur la technique d'actinométrie 216
3.3 Production de O pendant un pulse plasma 216
3.3.1 Résultat expérimental 216
3.3.2 Processus de création et de perte de O 217
3.3.3 Cinétique simple de O atomique 219
3.3.4 Comparaison des valeurs expérimentales et théoriques 220
3.4 destruction de O en post décharge temporelle 222
3.4.1 Mise en œuvre de la technique « Plasma Induced Fluorescence » (PIF) 222
3.4.2 Calcul de γ après les pulses plasma 224
3.5 Cinétique de O pendant une série de pulses 226
3.5.1 Expressions de O pendant et ente les pulses 226
3.5.2 Concentration de O et énergie injectée 227
3.6 Effet du C_2H_2 sur la cinétique de O 230

4. Cinétique de destruction de C_2H_2 231

4.1 Etude dynamique : avec flux de gaz 232
4.1.1 Décroissance de C_2H_2 avec l'énergie injectée 232
4.1.2 Cinétique d'oxydation de C_2H_2 233
4.1.3 Comparaison du modèle cinétique et des mesures expérimentales 236
4.2 Etude statique : série de pulses plasma sans flux de gaz 238

5. Interactions plasma/TiO_2 241

5.1 Modifications de la cinétique de O engendrée par le TiO_2 241
5.1.1 Adaptation de la méthode d'actinométrie 241
5.1.2 Production de O en présence de TiO_2 242
5.1.3 Différentiation de l'effet de SiO_2 et de TiO_2 244
5.1.4 Etude du pic de désorption de O 247
5.1.5 Evolution de O en post décharge en présence de matériau 249
5.2 Concentration moyenne de C_2H_2 en présence de TiO_2 : Etude en flux de gaz 251
5.3 Destruction de C_2H_2 sans flux de gaz : étude statique 253
5.3.1 Evolution de la concentration pendant une série de pulses avec une surface saturée de C_2H_2 253
5.3.2 Adsorption de C_2H_2 sans plasma sur une surface nettoyée 257
5.3.3 Destruction de C_2H_2 à l'amorçage d'un long pulse plasma : synergie plasma/TiO_2 à basse pression 259
5.3.4 Origine de la synergie plasma/TiO_2 à basse pression 262

6. Conclusions, comparaison avec les mesures à pression atmosphérique 263

Conclusions 267

Annexes 271
Annexe 1 : sonde de courant 271
Annexe 2 : montage à trois colonnes du chromatographe en phase gaz 275
Annexe 3 : abaque de l'étalon au Ge 277
Annexe 4 : principes de l'actinométrie 282
Annexe 5 : procédure de dépouillement des cycles de Manley 290
Annexe 1 : procédure de mesure des FDA 293
Annexe 1 : résultats complémentaires sur les acides adsorbés 296

Production scientifique 297

Références bibliographiques 301

Introduction générale

Le développement de systèmes combinant un plasma à pression atmosphérique et un catalyseur est un sujet en pleine expansion dans l'industrie. Les très bons rendements énergétiques de ces réacteurs en font l'une des pistes privilégiées pour répondre aux nouvelles normes environnementales. Quelques systèmes sont d'ores et déjà commercialisés en particulier au Japon, mais l'amélioration de leur rendement énergétique ainsi que leur adaptation à la diversité des sources de pollution requiert une meilleure compréhension des mécanismes qu'ils impliquent.

Une des déclinaisons de ces systèmes consiste à utiliser dans la décharge plasma un type de catalyseur très spécifique : les photocatalyseurs, et particulièrement le dioxyde de titane (TiO_2). Le TiO_2 est réputé pour les excellents taux de conversion en CO_2 obtenus avec les hydrocarbures qu'il est capable de dégrader. La réalisation de réacteur de couplage plasma/TiO_2 est donc naturellement un axe d'investigation prometteur.

L'étude de l'association plasma/TiO_2 n'en est toutefois qu'à ses balbutiements. Les recherches sur cette thématique, principalement entamées au Japon depuis cinq ans seulement, ne sont pas encore en mesure d'expliquer les effets constatés de l'association plasma/TiO_2. Aussi, même si les motivations pour étudier ce type de réacteur de couplage sont très pragmatiques et d'ordre industrielles, les résultats présentés ici se situent en amont par rapport aux applications éventuelles. Les choix des réacteurs installés, du photocatalyseur utilisé et de la molécule organique testée rentrent tous dans une logique académique, visant à identifier et étudier les différents mécanismes mis en jeu dans ce type de système, sans jamais prétendre optimiser l'efficacité d'un réacteur.

La compréhension des mécanismes fondamentaux de l'interaction plasma/TiO_2 nécessite des compétences diverses de physique des plasmas, d'électrotechnique, de chimie en phase gaz et en surface, de physique du solide etc… Pour répondre à la variété des questions soulevées, différents laboratoires français se sont regroupés autour de cette problématique dans le GDR CATAPLASME. Le travail effectué durant cette thèse s'inscrit dans ce tissu collaboratif.

Le début de cette thèse coïncide avec l'arrivée d'Antoine Rousseau au Laboratoire de Physique et Technologie des Plasmas (LPTP) à l'école polytechnique en 2003, et la création du groupe Plasma Energie Environnement (PEE). Elle a été menée en étroite collaboration avec un des laboratoires du GDR CATAPLASME : le Laboratoire d'Application de la Catalyse à l'Environnement (LACE, groupe de Chantal Guillard) de l'université Claude Bernard à Lyon. Une partie des expériences réalisées durant cette thèse a été choisie en concertation avec le LACE

afin d'assurer une complémentarité entre les approches adoptées pour ce travail et pour la thèse de Frédéric Thévenet au LACE.

Par ailleurs, une autre collaboration forte a été entretenue avec l'Institüt fur Niedertemperatur Plasma Physic (INP) à Greifswald en Allemagne. Cette fois la collaboration a porté sur les diagnostics lasers infrarouges et a suscité plusieurs campagnes de mesures, soit à Greifswald même, soit au LPTP.

Fort de ces liens collaboratifs, la complexité des mécanismes d'interaction plasma/TiO_2 a pu être appréhendée sous différents angles, en particulier avec une double approche, à pression atmosphérique et à pression réduite (de l'ordre du mbar).

Le premier chapitre du manuscrit permet de resituer le contexte de ces recherches, et surtout justifie la légitimité de la double approche expérimentale, haute et basse pression, au regard des certitudes et des lacunes apparaissant dans la littérature sur les différents sujets attenants au couplage plasma/TiO_2. Au-delà du contexte environnemental, législatif et économique présenté en introduction, ce chapitre I expose d'une part les acquis relatifs à la physique des « streamers », à leur chimie, à l'action du couplage avec un catalyseur, et d'autre part liste les phénomènes encore sujets à discussion afin de fixer les objectifs qui ont été ceux de ce travail de thèse. C'est de ces objectifs qu'émerge la nécessité d'employer une décharge DC pulsée en tant qu'outil d'investigation des phénomènes d'interaction plasma/surface.

L'ensemble des dispositifs expérimentaux utilisés (décharge à barrière diélectrique et décharge DC pulsée), réacteurs et diagnostics, ainsi que la justification des choix de géométries ou de molécules testées sont décrits dans le chapitre II

Le chapitre III traite de l'influence du TiO_2 sur la décharge à barrière diélectrique. En effet, si la finalité des réacteurs de couplage consiste à obtenir une réactivité chimique plus efficace, les interactions entre le plasma et le TiO_2 ne se bornent pas à la modification des espèces chimiques produites. Après avoir rappelé les modifications structurelles que pourrait subir le TiO_2 lorsqu'il est exposé au plasma, l'impact du photocatalyseur sur le développement de la décharge est étudié. Au-delà de l'augmentation de l'énergie injectée dans le plasma, conséquence connue de l'ajout de catalyseur dans une décharge, une étude approfondie du mode de transfert de l'énergie est réalisée au travers de l'étude de la dynamique des pics de courant. La coexistence de deux modes d'amorçage est mise en évidence. Un scénario d'amorçage des filaments (appelé « effets collectifs ») a dû être établit pour rendre compte du comportement de la décharge sans catalyseur ainsi que des modifications induites par le TiO_2. Cette hypothèse est étayée par un faisceau de présomption fondé sur l'influence de nombreux paramètres (nature du gaz, géométrie du réacteur, ajout de matériau poreux, effets d'UV externes…) sur les pics de courant. Une fois

décrit l'impact du TiO_2 sur le développement de la décharge, les modifications sur la chimie d'oxydation d'une molécule test sont abordées.

L'objet du chapitre IV (« mécanismes d'oxydation du C_2H_2 par le couplage plasma/TiO_2 ») est d'identifier les différentes contributions à l'origine de la plus grande efficacité d'oxydation du couplage plasma/TiO_2. Un schéma réactionnel simplifié de l'oxydation du C_2H_2 par le plasma est d'abord établit en s'appuyant sur les quantités de C_2H_2, CO, CO_2 mais aussi de O_3 et de quelques intermédiaires réactionnels mesurés en sortie de DBD. Ce schéma peut alors être comparé aux résultats obtenus avec catalyseur. L'effet d'un matériau poreux sans activité photocatalytique est distingué de celui du TiO_2. L'existence d'une réelle activité photocatalytique du TiO_2 exposé au plasma peut ensuite être prouvée, en particulier lorsque le TiO_2 est irradié par des UV externes. L'origine de cette synergie est recherchée à partir de mesures d'intermédiaires adsorbés à la surface du TiO_2, puis le rôle de l'ozone dans les mécanismes d'oxydation en surface est discuté. La compréhension des mécanismes d'interaction dans une DBD reste toutefois bridée par les contraintes expérimentales imposées par les filaments de plasma (échelles de temps et d'espace très petites, typiquement 10 ns et 100 μm). Une approche originale est alors développée au chapitre V.

Une décharge DC pulsée à basse pression (~1 mbar) est mise en œuvre pour profiter de la simplicité relative de ce type de décharge ainsi que de la plus grande maîtrise expérimentale des paramètres du plasma. Cette décharge étant très différente d'une DBD, l'objectif n'est pas une comparaison directe des deux systèmes. Le but recherché est de prouver l'existence de certaines interactions entre le plasma et le TiO_2, puis d'en préciser les mécanismes, grâce à des mesures directement réalisées dans la décharge et non plus en sortie de réacteur comme l'impose la DBD. L'influence du TiO_2 sur la cinétique de O atomique, l'une des principales espèces oxydantes, ainsi que sur la destruction de C_2H_2 est suivie par actinométrie et absorption laser IR. Ces mesures résolues en temps donnent accès au comportement de la surface photocatalytique pendant les pulses plasma aussi bien que entre les pulses. Une synergie chimique est prouvée entre la décharge DC et la photocatalyse, justifiant de la pertinence de l'approche à basse pression. L'impact d'un matériau poreux inerte est comparé à celui du TiO_2, laissant apparaître les spécificités du TiO_2 vis-à-vis de l'adsorption et de l'augmentation du temps de vie de O atomique en surface, ainsi que de l'adsorption très forte de C_2H_2. Ces caractéristiques du TiO_2 confortent les hypothèses formulées lors des chapitres précédents pour expliquer l'origine de la synergie plasma/TiO_2.

Avant de s'intéresser aux résultats expérimentaux, revenons sur le contexte des recherches concernant le couplage plasma/TiO_2.

1. Introduction

Si les plasmas constituent l'état de la matière le plus répandu dans l'univers, une différence fondamentale existe entre les plasmas naturels et ceux de laboratoire : un réacteur possède des parois ! Quel que soit le moyen utilisé pour générer un plasma, l'interaction entre le plasma et les surfaces du réacteur est toujours un phénomène qui influence fortement le comportement du plasma lui-même. Ainsi, pour toutes les sources plasma étudiées, des plasmas chauds (comme ITER), aux sources de plasmas froids visant à limiter les contacts avec les parois (réacteurs ICP), la compréhension des phénomènes de surface est au cœur des problématiques de recherche. Cependant ces phénomènes d'interaction diffèrent grandement d'un plasma à l'autre, et d'une surface à l'autre. Les spécificités de l'étude de l'interaction entre un plasma et un photocatalyseur sont avant tout des conséquences de la complexité d'une surface photocatalytique :

- La surface est sensible aux rayonnement UV donc à la lumière émise par le plasma lui-même
- Il s'agit d'une surface poreuse de géométrie complexe
- La surface possède une réactivité chimique propre, contrairement à des matériaux inertes comme le verre par exemple

Cette surface active est de plus couplée à un plasma d'air à pression atmosphérique encore mal maitrisé aujourd'hui. Le cumul de toutes ces contraintes est rendu nécessaire uniquement par l'application visée : la dépollution de l'air.

C'est en effet cette problématique qui justifie de travailler dans l'air à pression atmosphérique, en employant une surface capable d'aider l'oxydation de molécules organiques, dotée d'une large surface d'échange avec la phase gaz (d'où la porosité), et aidée par l'efficacité de destruction d'un plasma. Revenons rapidement sur le contexte qui a conduit à imaginer ce couplage plasma/photocatalyseur comme solution potentielle pour la dépollution atmosphérique.

Ce premier chapitre commence par expliquer l'intérêt porté à l'étude du couplage plasma/catalyseur à partir du contexte environnemental et législatif. Après avoir rapidement listé les différents procédés de dépollution envisagés, un état de l'art des différentes thématiques nécessaires dans cette thèse est développé :

i) Les polluants traités par décharge à barrière diélectrique

ii) Le développement d'un filament de plasma

iii) La chimie générée dans un filament

iv) Les réacteurs de couplages plasma/catalyseur

v) La photocatalyse, en particulier le TiO_2 et enfin son association aux DBD

Sur chacune de ces thématiques, les points controversés sont soulignés afin de dresser un bilan des connaissances, et donc les objectifs de ce travail de thèse. Ce sont ces objectifs, définis au § 7 de ce chapitre qui justifient l'approche expérimentale à basse pression en parallèle de l'étude plus conventionnelle d'une décharge à barrière diélectrique.

2. Le contexte environnemental

2.1 Qu'est-ce que la pollution atmosphérique ?

La formule « pollution de l'air » désigne en fait de nombreux phénomènes très différents. Les molécules polluantes peuvent avoir une toxicité directe pour l'homme. Il peut s'agir de polluants immédiatement mortels (CO qui remplace O_2 sur les molécules d'hémoglobine) ou a plus long terme (le benzène qui est cancérigène). Dans tous les cas, des systèmes de piégeages ou de destruction de ces molécules sont nécessaires pour éviter l'exposition des personnes à ces gaz, en particulier dans les atmosphères confinées. Il peut également s'agir de molécules ayant un impact néfaste sur l'environnement. Les principaux effets possibles sont les pluies acides, l'eutrophisation des sols et des eaux, la pollution photochimique, l'augmentation de l'effet de serre ou l'appauvrissement de l'ozone stratosphérique. Chacun de ces phénomènes est lié à des classes de polluants différents.

- Le SO_2 et les NOx se transforment en sulfates et nitrates ou en acide sulfurique et acide nitrique créant de l'eau de pluie ayant un pH pouvant descendre jusqu'à 3 dans certaines régions.
- L'excès d'azote apporté par les NOx et le NH_3, déstabilise les équilibres biologiques et sont responsables de l'eutrophisation.
- Les NOx et les Composés Organiques Volatil (COV) soumis aux radiations UV sont les précurseurs de chaînes réactionnelles complexes aboutissant à la création d'espèces oxydantes dans les basses couches atmosphériques. C'est en particulier une source importante de création d'ozone du fait de la rupture du cycle de Chapman qui équilibre normalement la création et la perte de O_3.

- L'émission de gaz absorbant les rayonnements infrarouges (CO_2, CH_4, H_2O, O_3, N_2O, CFC) augmente « l'effet de serre », c'est-à-dire empêche les rayonnements IR émis par le sol de s'échapper de l'atmosphère terrestre, ce qui augmente la température moyenne.
- Les CFC (aujourd'hui interdits mais encore présents dans l'environnement), ou OH, Cl, Br, HO_2 peuvent se retrouver dans la haute atmosphère et consomment l'ozone qui permet en haute altitude de stopper les UV durs du soleil.

2.2 La réglementation

Les alertes scientifiques répétées ont fini par transformer ces problématiques environnementales en préoccupations politiques et économiques. Petit à petit les normes d'émissions de nombreux polluants atmosphériques sont renforcées. Le protocole de Kyoto du 11 décembre 1997 visant à réduire les émissions des gaz à effet de serre, est le témoin d'une prise de conscience mondiale même si elle n'est pas unanime. L'Europe qui faisait partie des défenseurs du protocole de Kyoto s'est elle-même appliquée des restrictions au travers du protocole de Göteborg (1999) établissant les objectifs de diminution d'émission d'oxydes d'azote (NOx), d'ammoniaque (NH_3), de dioxyde de soufre (SO_2), et de composés organiques volatils (COV) (Fig 1). Ces seuils doivent être atteints avant 2010.

Pays	Nox		COV		NH3		SO2	
	Kt	%change	Kt	%change	Kt	%change	Kt	%change
Autriche	107	-37%	159	-33%	66	-7%	39	-15%
Belgique	181	-42%	144	-48%	9674	-27%	106	-50%
Danemark	127	-44%	85	-36%	72	-28%	55	-28%
France	860	-46%	1100	-41%	780	-4%	400	-50%
Allemagne	1081	-36%	995	-42%	550	-13%	550	-48%
Irlande	65	-46%	55	-52%	116	-8%	42	-76%
Italie	1000	-37%	1159	-34%	419	-4%	500	-51%
Luxembourg	11	-35%	9	-30%	7	0%	4	0%
Pays Bas	266	-37%	191	-36%	128	-25%	50	-53%
Espagne	847	-29%	669	-73%	353	-31%	774	-48%
Royaume Uni	1181	-31%	1200	-37%	297	-15%	625	-60%
Rep. Tchèque	286	-30%	220	-8%	101	+20%	283	-36%
Croatie	87	+12%	90	+12%	30	+22%	70	-22%
Hongrie	198	-2%	137	-3%	90	+18%	550	-8%
Pologne	879	-11%	800	+8%	468	+20%	1397	-26%
Slovaquie	130	0%	140	+37%	39	+11%	110	-38%
Slovénie	45	-29%	40	0%	20	0%	27	-78%
Suisse	79	-24%	144	-16%	63	-8%	26	0%

Fig 1 : niveaux d'émission tolérés pour 2010 par le protocole de Göteborg (1999)

La tendance en France est bien à la baisse pour les quatre familles de polluants citées dans ce protocole cependant les seuils sont loin d'être atteints et plus les niveaux d'émissions sont bas, plus il est difficile de diminuer encore les rejets. La Fig 2 montre ce qu'il en est pour les Composés Organiques Volatils.

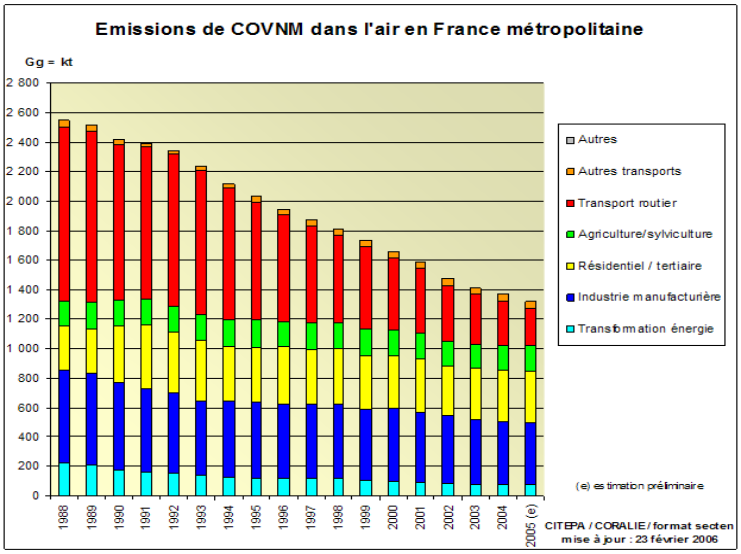


Fig 2 : évolution des émissions de COV en France depuis 1988 jusqu'en 2005 et les proportions relatives des différentes sources (source : CITEPA 2006)

Seule cette famille de molécules sera évoquée dans la suite de ce manuscrit.

2.3 Qu'est-ce qu'un COV ?

Les normes européennes se déclinent au niveau national par de multiples directives. Celle du 11 mars 1999 définit les molécules appelées COV :

« Un Composé Organique concerne tout composé contenant au moins l'élément carbone, et un ou plusieurs des éléments suivants : hydrogène, halogène, oxygène, soufre, phosphore, silicium ou azote, à exception des oxydes de carbone et des carbonates et bicarbonates inorganiques. Un Composé Organique Volatil (COV) concerne tout composé organique ayant une pression de vapeur de 0,01 KPa ou plus, à une température de 293,15 K ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières. »

Les plantes sont en fait la principale source de ces molécules, en particulier via les émissions naturelles d'isoprène et de terpène qui augmentent avec la température. Cependant le surplus d'émission de COV d'origine anthropogénique contribue pour certain d'entre eux à l'effet de serre, ce qui aggrave l'émission naturelle. Cette famille de molécules est surtout la principale responsable de la pollution par photo chimie et en conséquence des pics de pollution à l'ozone de plus en plus fréquents par forte chaleur. Certains COV sont, de plus, directement toxiques pour l'homme. En fait, la définition des COV recouvre tant de molécules et de sources (cf. Fig 2) que le problème de leur traitement ne peut être résolu par un seul procédé. Le seul point commun de toutes ces molécules est la présence d'au moins un atome de carbone. Développer un procédé de « DeCOV » signifie donc trouver un moyen de piéger les atomes de carbone issus de ces molécules sous une forme qui ne soit nocive ni pour l'homme ni pour l'environnement.

3. comment réduire les émissions de COV ?

3.1 Les procédés de DeCOV

Diminuer les émissions de COV peut consister simplement à réduire l'importance des sources (diminuer les quantités de solvants dans les peintures par exemple), mais l'utilisation des COV n'est malheureusement pas toujours facultative. Lorsqu'il faut traiter des effluents gazeux plusieurs solutions existent possédant chacune leurs avantages et leurs inconvénients. Ces procédés se divisent en deux groupes : les systèmes de piégeages et les systèmes réellement capables de détruire les molécules polluantes.

3.1.1 Les procédés de piégeage

Les procédés de piégeages (ou de « récupération ») consistent toujours à concentrer les COV dans une autre phase que l'air qui doit être traité. Il peut s'agir de procédés d'absorption dans une phase liquide en jouant sur les tensions de vapeur des molécules, d'adsorption en fixant les COV sur un solide (charbons actifs par exemple), de condensation en diminuant la température jusqu'à pouvoir récupérer les COV sous forme liquide, ou encore de séparation membranaire en faisant passer le gaz de part et d'autre d'une membrane retenant les COV. Dans tous les cas, ces procédés nécessitent régulièrement un entretien pour régénérer ou nettoyer le milieu qui récolte les COV.

3.1.2 Les procédés destructifs

Les autres procédés sont dits « destructifs » car ils oxydent les COV pour obtenir uniquement du CO_2 et H_2O. Ces molécules sont toutes deux inoffensives pour l'homme mais le CO_2 est l'un des gaz à effet de serre (GES) les plus abondamment émis par les activités humaines. Il peut donc paraître surprenant de prétendre faire de la dépollution en produisant du CO_2. Le problème est de trouver le moyen le plus simple et le moins coûteux de piéger les atomes de carbones des COV sans augmenter la toxicité. Le CO_2 n'est pas toxique, il n'intervient pas dans les cycles responsables des pollutions à l'ozone dans les grandes villes, et même si c'est un GES, certains COV ont des pouvoirs d'absorption dans l'infrarouge bien plus forts que le CO_2. Les conséquences des COV même en faible concentration sont donc bien plus graves et nombreuses que le fait de les remplacer par la même quantité de CO_2. Oxyder un COV étant par ailleurs le moyen le plus « simple » de détruire ces molécules, il est par conséquent légitime de chercher les meilleures méthodes pour réaliser cette oxydation.

Là encore les procédés sont nombreux, mais les plus utilisés aujourd'hui sont le traitement biologique (biofiltration), l'oxydation thermique et l'oxydation catalytique.

- *la biofiltration*

Certains micro-organismes sont capables d'utiliser les COV comme source d'énergie. Il ne reste plus alors des COV que du CO_2 et de l'eau, avec bien sûr une augmentation de la biomasse des organismes utilisés. La plupart du temps ces organismes se développent en milieu aqueux ce qui nécessite donc une première phase d'absorption des COV, mais le plus contraignant avec cette méthode reste l'entretien du système. Il faut en effet assurer les meilleurs conditions de vie possible aux micro-organismes ce qui nécessite un habitat (tourbe, compost…) ainsi qu'un contrôle des conditions de température et de concentration des COV.

- *l'oxydation thermique*

Le principe de l'oxydation thermique (combustion) est simplement de chauffer le gaz jusqu'à atteindre des températures où les COV sont intégralement brûlés. En fonction des COV à traiter et de leur concentration il faut donc adapter la température de fonctionnement (en général > 800°C) et le temps de résidence dans l'incinérateur. Une partie de la chaleur dissipée par l'incinérateur peut être récupérée pour préchauffer les gaz entrant mais malgré cela, le coût énergétique de cette méthode est très important. Afin de limiter la dépense énergétique des catalyseurs peuvent être utilisés.

- *l'oxydation catalytique*

L'oxydation catalytique joue ainsi sur le fait que le catalyseur permet d'abaisser l'énergie d'activation des réactions d'oxydation pour les différents COV. En fonction des COV et des catalyseurs employés (métaux précieux, oxydes métalliques), les températures de fonctionnement ne sont plus alors que de 200 à 500 °C.

Ces deux derniers procédés sont efficaces au sens où ils ne produisent que du CO_2 et de l'eau mais pour y parvenir ils nécessitent de chauffer l'ensemble du gaz. En particulier, une grande partie de l'énergie est gaspillée à chauffer N_2 qui n'a aucune utilité pour l'oxydation des COV. Pour gagner sur le coût énergétique il faut réussir à mieux cibler les espèces qui sont excitées. C'est dans ce but que les recherches sur la dépollution par plasmas froids ont débutées il y a maintenant plus de 30 ans.

3.2 Intérêts et contraintes des plasmas froids

Un plasma froid est un gaz ionisé dans lequel les électrons ont beaucoup plus d'énergie que les ions et les particules neutres. Pour obtenir un tel milieu, il faut réussir à transférer une énergie suffisante aux électrons pour partiellement ioniser le gaz, mais simultanément éviter l'emballement de l'ionisation. La faible masse des électrons ne leur permet pas de transférer des

quantités d'énergie cinétique importantes au gaz. Tant que le taux d'ionisation reste faible, les ions ne chauffent pas le gaz, et l'action des électrons se cantonne à ioniser, dissocier les molécules, et exciter certaines espèces. Le résultat est un milieu dans lequel les espèces neutres restent à température ambiante ou presque, mais enrichi en radicaux et espèces excités dont la réactivité chimique est grandement supérieure aux molécules neutres.

Les électrons peu nombreux mais énergétiques des plasmas froids permettent donc d'obtenir une chimie très efficace tout en gardant le gaz à température ambiante, d'où leur intérêt pour la dépollution. Il n'est toutefois pas toujours facile de rester hors équilibre thermodynamique avec deux populations de particules de température T_e (pour les électrons) et T_g (pour les ions et particules neutres) très différentes. En effet, les collisions des électrons avec les autres particules du gaz vont ioniser, exciter, et finalement chauffer le gaz. L'écart à l'équilibre thermodynamique peut être quantifié par l'écart entre T_e et T_g. Dans le cas des décharges électriques, l'énergie des électrons vient d'un champ électrique appliqué E qui oriente les électrons dans une direction privilégiée. L'écart entre T_e et T_g peut alors s'exprimer comme le rapport entre l'énergie dirigée accumulée par un électron (charge e) sur une distance égale à son libre parcours moyen λ_e, et l'énergie thermique dissipée (équation (1))

$$\frac{T_e - T_g}{T_e} = \frac{m_g}{4m_e} \frac{\left(\lambda_e eE\right)^2}{\left(3kT_e/2\right)^2} \qquad (1)$$

Avec k la constante de Boltzmann, m_e et m_g respectivement les masses de l'électron et la masse moyenne des molécules (et/ou atomes) du gaz. Cette relation montre que pour favoriser l'obtention d'un plasma froid il faut avoir un champ électrique fort, et une pression (ou une densité) faible pour augmenter le libre parcours moyen. Cela explique la difficulté à créer des plasmas froids à pression atmosphérique. Ce sont pourtant ces plasmas qui seront privilégiés pour la dépollution atmosphérique, afin de s'affranchir du coût d'une installation de gaz sous vide.

3.3 les sources de plasmas froids envisagées pour la dépollution de l'air

3.1.3 Les faisceaux d'électrons

Dans un plasma froid, les collisions avec les électrons énergétiques sont la source de toute la chimie du système. Il est donc naturel d'essayer d'utiliser simplement un faisceau d'électrons pour traiter le gaz.

L'application des faisceaux d'électrons aux traitements d'effluents gazeux a été initiée au début des années 70 par la société EBARA au Japon, puis s'est développée dans les années 80 en Allemagne et aux Etats-Unis. Un canon à électrons permet d'accélérer une population d'électrons monocinétiques de grande énergie (100 keV à 1 MeV) qui pénètre dans le gaz à traiter sur une profondeur qui dépend des sections efficaces avec les molécules présentes. Pour améliorer cette profondeur de pénétration et donc le volume traité, la pression est parfois diminuée dans la chambre de traitement. Des pilotes industriels existent notamment pour la destruction de NOx et SO_2 mais ces systèmes sont délicats à mettre en place, avec des contraintes de protection lourdes et un coût de maintenance des canons élevé. Leur efficacité comparée à celle des décharges électriques est de plus parfois controversée en raison des méthodes de mesure de l'énergie injectée qui diffèrent dans les deux cas. A titre d'exemple, Penetrante soutient une plus grande efficacité des faisceaux d'électrons [Penetrante 96] tandis que Mizuno accorde deux fois plus d'efficacité à une décharge couronne pulsée [Mizuno 98].

Les autres méthodes consistent à créer les électrons directement en ionisant le gaz à dépolluer grâce à des décharges électriques. Les décharges testées pour la dépollution sont très nombreuses : les arcs électriques, glidarcs [Fridman 98], torches à plasma, les décharges micro-ondes [Rousseau 04], ou encore les décharges couronnes [Wang 04] et les décharges à barrière diélectrique [Rosocha 92]…

3.1.4 Les plasmas thermiques ou intermédiaires

Les arcs électriques utilisent de très forts courants et ne sont donc pas énergétiquement intéressants car trop consommateurs en courant. Les glidarcs sont des arcs contraints à « glisser » le long de deux électrodes divergentes. Ces décharges sont intermédiaires entre un véritable arc (plasma thermique) et un plasma froid, avec des températures de gaz pouvant atteindre 4000°C. Les torches à plasma sont elles aussi fortement ionisées et consommatrices d'énergie. Bien que coûteuses, ces techniques ont été testées pour la dépollution [Martinie 00]. Cependant, les décharges nécessitant de plus basses énergies furent l'objet d'études plus nombreuses.

3.1.5 Les décharges micro-ondes

Les décharges micro-ondes ont été testées dès la fin des années 70 aux Etats-Unis [Bailin 78]. L'efficacité de destruction des COV par ce type de décharges est très bonne [Rousseau 04] mais la température du gaz y est trop élevée favorisant une production importante de NOx dans l'air. Cet inconvénient relègue aujourd'hui ce type de décharge à des applications très spécifiques comme la destruction de composés halogénés en micro électronique [Moisan 01], [Rostaing 00], ou au niveau académique la destruction de NO dans une atmosphère de N_2 pur [Baeva 2001].

Finalement les décharges les plus prometteuses, et de fait les plus couramment utilisées pour la dépollution, sont les décharges couronnes et les décharges à barrière diélectriques.

3.1.6 Les décharges couronnes

Les décharges couronnes permettent de rester dans un régime de plasma non thermique grâce à une dissymétrie géométrique des électrodes. Les configurations courantes sont constituées d'une pointe et d'un plan, ou d'un fil et d'un plan, le but étant de créer un champ fort au voisinage de l'électrode ayant le plus petit rayon de courbure. Ce faisant, les électrons sont plus énergétiques à proximité de cette électrode, permettant d'avoir une zone où l'ionisation prédomine sur l'attachement des électrons. Au contraire, en s'éloignant de l'électrode à faible rayon de courbure, le champ électrique devenant plus faible les pertes d'espèces chargées deviennent supérieures à leur création. Le plasma disparaît donc lentement dans cette zone avant d'atteindre la contre électrode plane, ce qui empêche le passage à l'arc électrique. Ce type de décharge s'observe parfois dans la nature et est fréquemment produite autour des lignes haute-tension, la terre jouant le rôle de contre-électrode éloignée.

L'avantage des décharges couronnes est de pouvoir fonctionner avec tous les types d'alimentation électrique, y compris DC. Leurs performances sont toutefois dépendantes des caractéristiques de l'alimentation (DC, sinusoïdale, à créneaux, impulsionnelle) notamment de sa fréquence pouvant aller jusqu'à quelques kHz. Ces décharges atteignent de bons rendements de conversion des NOx et SOx notamment [Kohno 94], [Odic 98]. Si les décharges couronnes peuvent fonctionner en régime DC, elles restent néanmoins assez instables dans ce mode. De plus, les faibles courants drainés en DC ne permettent de traiter que de faibles volumes de gaz et la réactivité est dépendante de la polarité appliquée. Pour palier ces problèmes, il est plus efficace d'utiliser une alimentation pulsée, en particulier avec des impulsions courtes ($< 1\ \mu s$) [Korzekwa 98], [Jarrige 06].

L'appellation « décharge couronne » correspond à un type de réacteur, mais en fonction de la géométrie du réacteur et des paramètres fréquence, tension et polarité appliquées, différents types de plasmas apparaissent dans ces configurations, et peuvent même coexister.

Les différences et les passages d'un mode à l'autre de décharge couronne ne sont pas encore toujours bien compris. Bien que ces décharges soient intéressantes, tant d'un point de vue fondamental que pour leur réactivité chimique, elles restent néanmoins plus difficiles à mettre en place et a priori d'une diversité phénoménologique plus grande que les décharges à barrière diélectrique. Cette diversité devient une gêne potentielle lorsqu'il s'agit d'effectuer les premières investigations sur l'interaction entre un plasma et le TiO_2.

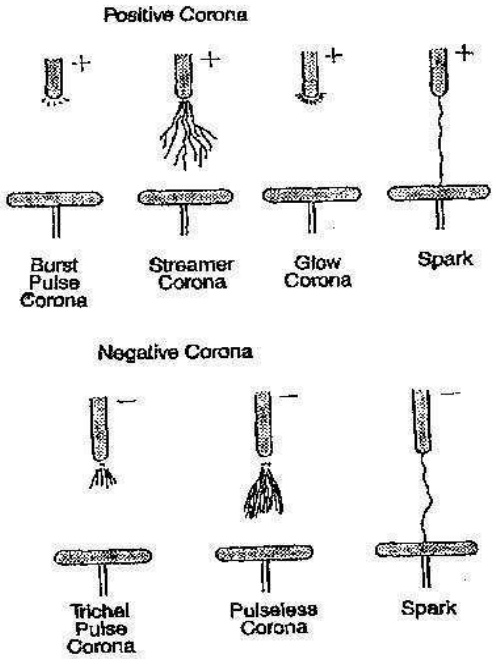


Fig 3 : schémas représentant les différents types de décharges pouvant exister dans un réacteur de type "décharge couronne" (extrait de [Chang 91])

La suite de ce travail se focalise donc uniquement sur les décharges à barrière diélectrique.

3.1.7 Les décharges à barrière diélectrique (DBD)

Dans les décharges à barrière diélectrique, le passage à l'arc électrique est cette fois empêché grâce à un isolant placé entre les électrodes. Il n'est donc pas nécessaire d'avoir une géométrie d'électrodes dissymétriques pour rester dans un régime de plasma froid, contrairement aux décharges couronnes. En revanche, l'alimentation électrique ne peut pas être continue car dans ce cas un dépôt de charge sur le diélectrique vient écranter le champ électrique appliqué et la décharge s'éteint tout de suite.

Les avantages des DBD sont nombreux. La barrière diélectrique permet une plus grande sécurité et une meilleure distribution spatiale du plasma (cf. mécanisme des filaments de plasma au paragraphe 4.4). Ce type de réacteur peut être agrandi sans difficulté pour être adapté aux volumes exigés dans l'industrie et l'utilisation de la barrière isolante permet éventuellement d'avoir une circulation de fluide refroidissant au cœur même du réacteur. Ces arguments ajoutés à l'intérêt de travailler à pression atmosphérique (pas de système de pompage et vitesses de procédé augmentés par les densités de molécules) font des DBD l'un des types de réacteur les plus utilisés industriellement, ou en passe de l'être. La production d'ozone est la plus ancienne des applications des DBD mais aujourd'hui elles sont utilisées aussi bien dans le traitement de surface, la génération d'ultra-violet dans les lampes excimères, et d'infrarouge dans les lasers CO_2,

que comme cellules élémentaires des écrans plasma. De très nombreuses géométries de DBD ont donc été imaginées pour répondre aux différentes applications.

- *géométrie des réacteurs de DBD*

Dans tous les cas il y a une ou deux barrières diélectriques, en contact ou non avec les électrodes (Fig 4).

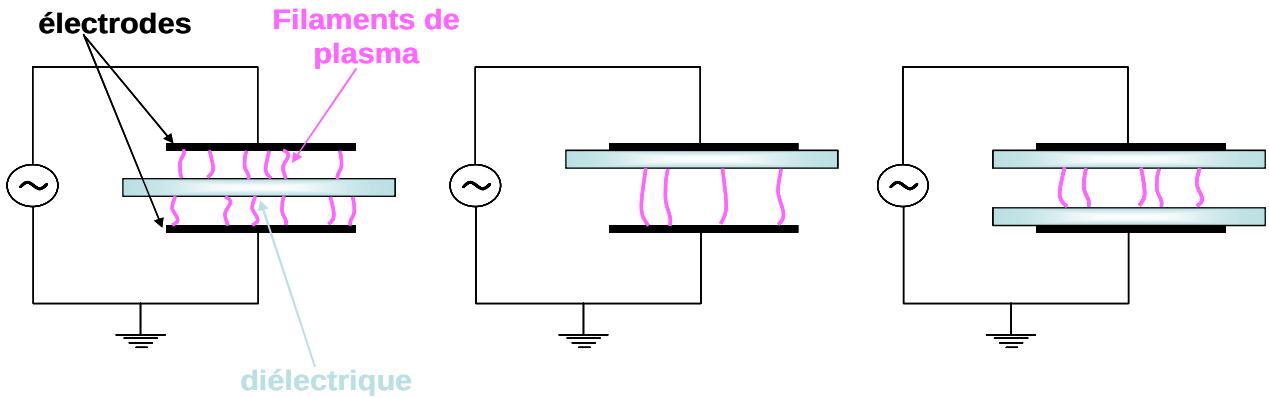


Fig 4 : configurations existantes de décharges à barrière diélectrique dans lesquelles le plasma doit traverser un espace gazeux.

Ces trois alternatives, présentées en version plan/plan sur la Fig 4, peuvent se décliner avec des géométries d'électrodes dissymétriques : pointe/plan, multi-pointes/plan, fil/cylindre, coaxiale, etc…Dans tous les cas, si le gaz contenu est de l'air à pression atmosphérique avec une distance inter-électrodes de l'ordre du centimètre, le plasma est constitué d'une succession de filaments très petits (~ 100 µm) qui traversent l'espace gazeux sur des temps très courts (~ 10 ns). D'autres géométries induisent des différences fondamentales de comportement du plasma : lorsque les deux électrodes sont en contact avec la même barrière diélectrique, le plasma se développe alors le long de la surface isolante.

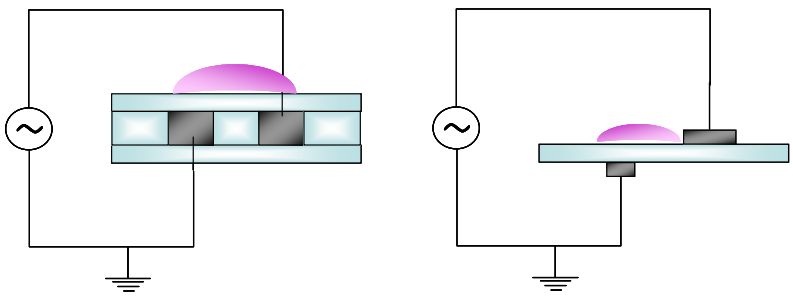


Fig 5 : géométrie de DBD générant des décharges de surface, utilisées dans les écrans plasma (gauche) ou pour les actuator (droite)

Dans ce cas, le bombardement ionique sur la surface est très important et alimente la décharge en électrons secondaires ce qui modifie grandement les caractéristiques de chaque filament de

plasma. Ces géométries se rencontrent en particulier dans les cellules d'écran plasma. Ce type de DBD permet également de générer des vents ioniques lorsque les électrodes sont dissymétriques ce qui permet de contrôler des écoulements fluides dans des réacteurs souvent appelés « actuator ».

- *Les DBD et la dépollution :*

Les DBD sont connues depuis l'invention de l'ozoneur par Werner Von Siemens en 1857. Le réacteur proposé à l'époque avait déjà une géométrie cylindrique.

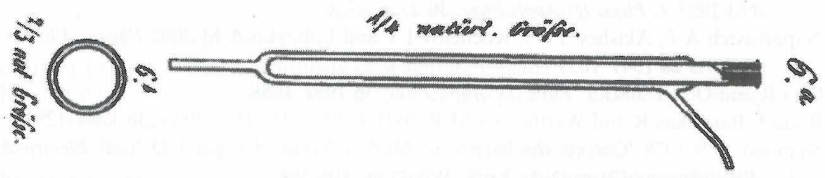


Fig 6 : schéma de l'ozoneur de Siemens en 1857. Il s'agit d'un réacteur de DBD cylindrique [Siemens 57]

Elles ont depuis toujours été utilisées comme source d'espèces réactives pour engendrer une chimie efficace dans le volume de l'espace inter électrode gazeux. Initialement considérées comme un cas particulier d'électrolyse, les DBD furent très vite utilisées pour la synthèse ou la destruction de molécules : synthèse de l'acétylène (C_2H_2) et réduction du benzène par Berthelot (1869 et 1876), synthèse de N_2H_4 (Besson 1911) ou encore de la glycine (Loeb 1913) et surtout destruction de N_2O (Joshi 1927) ou de quelques CFC (N.V. Thomton 1933). La destruction de polluant par plasma est donc une idée centenaire mais les difficultés rencontrées pour comprendre ce type de décharge ont longtemps limité leur utilisation à la simple production d'ozone à des fins médicales à la fin du 19ème siècle ou pour le traitement de l'eau depuis le début du 20ème. Ce n'est qu'avec le développement de diagnostics rapides tels que les cameras à défilement de fente (« streak camera »), en parallèle de l'intérêt grandissant pour les problématiques environnementales, que les DBD sont revenues en force dans les activités de recherche dans un but de dépollution.

Outre quelques travaux sur les gaz à vocation militaire, l'essentiel des recherches a porté sur la destruction des NOx [Chen 02], [Fresnet 00], [Orlandini 04], des SOx ([Sardja 1989], [Chang 1992], [Sun 1996]) et des COV (cf. ci-après). Le panel d'applications potentielles des DBD pour la dépollution est très large, des échappements de voiture aux traitements d'odeurs, et par conséquent les molécules de COV testées dans les DBD sont très nombreuses, particulièrement depuis 10 ans. Mêmes l'effet sur des suies a été étudié [Dorai 00]. Une liste non exhaustive de ces travaux est donnée dans le Tableau 1. Il est à noter que les études en plasma seul sont essentiellement antérieures à 1998 car la plupart des équipes se sont par la suite orientées vers des

réacteurs de couplage plasma/catalyseur. Les références postérieures à 2000 citées dans le tableau ci-dessus sont souvent des comparaisons avec et sans catalyseur.

famille	nom	formule	références
alcanes	méthane	CH_4	[Ogata 98], [Larkin 01]
	butane	C_4H_{10}	[Futamura 98]
alcènes	propène	C_3H_6	[Hsiao 96]
cycles aromatiques	benzène	C_6H_6	[Ogata 99], [Cal 01], [Ogata 02]
	toluène	$C_6H_5CH_3$	[Sjöberg 99], [Yamamoto 96], [Delagrange 05]
aldéhydes	formaldéhydes	HCHO	[Storch 93]
	acétaldéhyde	CH_3CHO	[Lee 01]
alcool	propanol	C_3H_7OH	[Falkenstein 97]
	phénol	C_6H_6O	[Roland 02]
composés chlorés	dichlorométhane	CH_2Cl_2	[Penetrante 97], [Fitzsimmons 00]
	chlorobenzène	C_6H_5Cl	[Snyder 98]

Tableau 1 : liste non exhaustive de COV testés dans des DBD dans l'air et références associées

Toutes les fonctions les plus courantes des molécules organiques ont ainsi déjà été détruites avec succès dans les DBD, comme le soulignent Bogaerts et al [Bogaerts 02], et Oda et al [Oda 03], à l'exception des triples liaisons C≡C et des composés fluorés.

Chaque filament de plasma dans une DBD est un mini réacteur chimique qui produit des espèces radicalaires ou excitées telles que $N_2^*(A^3\Sigma_u^+)$, $N_2^*(B^3\Pi_g)$, $O_2^*(a^1\Delta_g)$, $O(^1D)$, $O(^3P)$ et $N(^4S)$. Ces espèces, associées à l'ozone formé en quantité importante, forment un milieu globalement oxydant. La chimie radicalaire est privilégiée à une réactivité ionique pour expliquer l'oxydation des COV par les DBD, en raison des temps de vie très courts des ions dans une DBD. Cependant, il est encore à ce jour très difficile de déterminer exactement les espèces intervenant dans l'oxydation efficace due aux plasmas à tel point que Yan et al préconisent simplement de travailler avec l'énergie injectée la plus grande possible [Yan 98] ! Les différences de réactivité du plasma en fonction de la structure du polluant ont néanmoins été étudiées par Futamura et al dès 1995 [Futamura 95], puis approfondie en 1997 [Futamura 97], [Yamamoto 97]. Par la suite, nombre d'études tentent de détailler véritablement les mécanismes d'oxydation des COV. C'est le cas de Kinoshita et al qui analysent de nombreux intermédiaires réactionnels intervenant dans la dégradation de la fumée de cigarette, avant d'ajouter un catalyseur dans la décharge [Kinoshita 97].

Pour mieux comprendre la réactivité d'une DBD il est nécessaire de décrire le développement des filaments de plasma créés dans ces réacteurs.

4. Physico-chimie d'une DBD

4.1 La DBD, un plasma filamentaire

En 1860, Andrews proposa le nom de « décharge silencieuse » pour désigner les DBD, soulignant par là les différences phénoménologiques existant entre ce plasma et les arcs électriques déjà connus à l'époque. Toutefois, outre l'utilisation à des fins chimiques des DBD, il fallu attendre 1932 que Buss décrive le plasma généré dans une DBD plan/plan dans l'air comme une succession d'un très grand nombre de pics de courant de durée très courte [Buss 32]. Il obtint également les premières photographies des empreintes des filaments sur le diélectrique (figures de Lichtenberg), montrant ainsi l'individualité des filaments de plasma et leur répartition sur toute la surface du diélectrique.

La tendance d'un plasma à pression atmosphérique est en effet de former naturellement des filaments, notamment parce que le coefficient de diffusion des espèces chargées diminue avec la pression. Par ailleurs, la barrière diélectrique oblige chacun de ces filaments à s'éteindre très rapidement. En effet, les charges transférées par un filament ne peuvent traverser la barrière isolante. Elles se retrouvent donc à la surface du diélectrique, étalées sur une zone relativement limitée visible sur les figures de Lichtenberg. Une fois sur la surface isolante, ces charges écrantent le champ électrique extérieur. Privé de leur source d'énergie, les électrons ne peuvent plus accélérer et le filament de plasma s'éteint. A l'endroit où un filament de plasma est déjà passé, le champ est quasi nul et donc aucun filament ne peut se réamorcer. Les autres filaments de plasma s'amorcent donc nécessairement à côté, ce qui permet une répartition spatiale spontanée des filaments de plasma.

La pression et la nature du gaz (l'air) sont à l'origine de la nature filamentaire du plasma. La barrière diélectrique empêche elle le développement d'un fort courant en coupant rapidement chaque filament, et contraint les filaments à se répartir spatialement sur toute la surface des électrodes. L'amorçage des filaments est donc aléatoire dans le temps et dans l'espace mais sur un temps suffisamment long, toute la surface des électrodes est atteinte par un filament (Fig 7) [Kogelschatz 03].

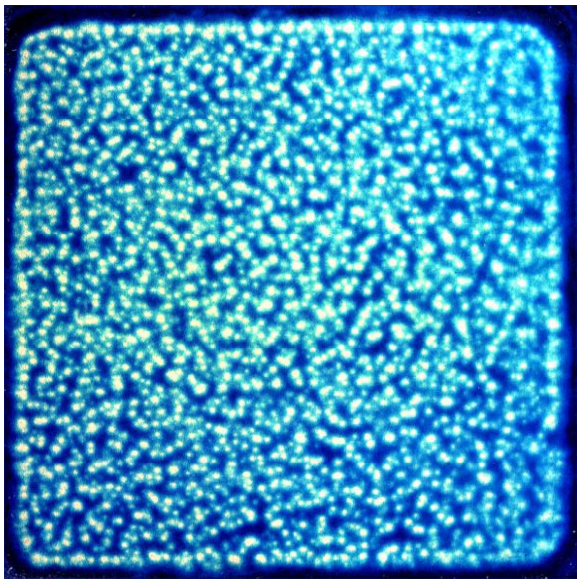


Fig 7 : les filaments s'amorcent aléatoirement dans le temps et l'espace mais en moyenne ils recouvrent toute la surface des électrodes. Filaments obtenus avec des électrodes carrées de 6 cm de coté. [Kogelschatz 03]

Les filaments de plasma observés dans les DBD possèdent des caractéristiques singulières qui ne peuvent s'expliquer avec les théories classiques fondées sur les mécanismes de Townsend.

4.2 Townsend mis en défaut

Les ouvrages de références sur les plasmas ([Raizer 91]) développent tous le classement des décharges à partir de leur caractéristique courant/tension. La théorie de Townsend sur les décharges auto entretenues y est également détaillée car elle pose les principes de base des décharges plasma. Lorsqu'une tension suffisante est appliquée aux bornes de deux électrodes, le plasma devient capable de compenser les pertes d'espèces chargées (aux parois et/ou en volume du gaz) par bombardement ionique et photo-extraction sur la surface de la cathode. Dans ce cas la décharge n'a plus besoin que des charges additionnelles soient injectées de l'extérieur pour persister et le courant électronique i à une distance x de la cathode est lié au courant i_0 à la cathode par la relation

$$i = i_0 \frac{e^{\alpha x}}{1-\gamma\left(e^{\alpha x}-1\right)} \qquad (2)$$

où α est le premier coefficient de Townsend correspondant au taux d'ionisation par impact électronique sur les molécules de gaz et γ est le second coefficient de Townsend correspondant au taux d'extraction d'un électron de la surface. Cette formule montre que la décharge est dépendante du bombardement ionique sur la cathode et du matériau constituant la cathode via le

coefficient γ. La formule (2) traduit le fait que les électrons créés par une avalanche sur la distance inter électrode doivent permettre, une fois collectés à l'anode, de générer un bombardement suffisant pour extraire au moins un électron de la surface afin de recréer une avalanche. Ce mécanisme ne se vérifie que pour des valeurs du produit de la pression par la distance caractéristique (produit P.d) de la décharge suffisamment petit. Pour des valeurs de P.d supérieure à 200 torr.cm environ, des faits expérimentaux observés sur les filaments de plasma contredisent la théorie de Townsend :

- La tension de claquage des filaments ne dépend pas ou très peu du matériau utilisé pour les électrodes
- Le temps de vie des filaments (de l'ordre de 100 ns) est beaucoup trop court pour que les ions puissent dériver jusqu'à la cathode et générer des électrons secondaires
- La structure multi filamentaire des décharges à pression atmosphérique et en particulier les ramifications de filaments qui peuvent apparaître pour des espaces inter électrode de l'ordre du centimètre ne peuvent être expliquées par la théorie de Townsend
- La vitesse de propagation des filaments (10^7 à 10^8 $cm.s^{-1}$) est beaucoup trop grande pour être expliquée par la simple propagation d'une avalanche électronique

Pour expliquer ce comportement, les travaux de Loeb sur des décharges couronnes et de Rather sur une décharge plan/plan ont été essentiels. Ils parvinrent à mettre en évidence l'existence de séries d'impulsions de courant (de 1 à 100 mA durant environ 100 ns) peu lumineuses juste avant le passage à l'arc électrique. Dans des décharges couronnes, ces filaments ont par la suite été observés se propageant y compris dans la zone de champ faible, où le taux d'ionisation est en principe trop faible pour qu'un plasma puisse exister. Le seul moyen d'expliquer ce fait était de concevoir que le champ entretenant ces filaments n'était pas le champ extérieur, mais un champ créé de l'intérieur par une charge d'espace.

4.3 De l'avalanche au « streamer »

4.3.1 Les avalanches électroniques

A pression atmosphérique comme à basse pression, l'amorçage du plasma débute par une avalanche électronique.

Les quelques électrons présents naturellement dans le gaz (du fait des rayonnements cosmiques entre autre) sont accélérés par le champ extérieur appliqué. Les électrons acquièrent de l'énergie tant qu'ils ne rentrent pas en collision avec une molécule du gaz. La distance moyenne sur laquelle un électron ne rencontre pas de molécule, s'appelle le libre parcours moyen et dépend de la pression du gaz. Pour qu'une avalanche électronique soit possible il faut que l'électron puisse acquérir grâce au champ appliqué, une énergie au moins égale à l'énergie d'ionisation du gaz sur la longueur de son libre parcours moyen. Pour une distance inter-électrode donnée et un gaz donné, cela signifie qu'il faut appliquer une tension minimale pour que les collisions électroniques puissent augmenter le nombre de porteurs de charge. Cette tension s'appelle la tension de claquage et a été mesurée à maintes reprises dans la littérature (Fig 8)

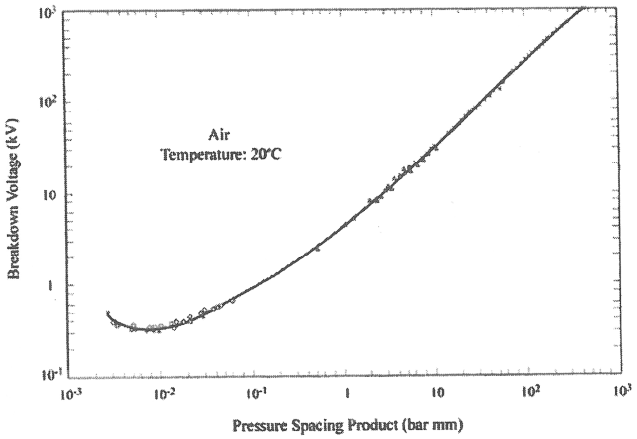


Fig 8 : tension de claquage dans l'air sec en fonction du produit pression x distance inter-électrode d'après Dakin et al [Dakin 74]

Lorsque le champ appliqué est suffisant, l'ionisation par collision électronique amplifie exponentiellement la quantité de porteurs de charge dans le milieu. Le nombre d'électrons N créé à partir d'un seul électron initial est ainsi donné par :

$$N = e^{(\alpha-\eta)x} \tag{3}$$

où α est le coefficient d'ionisation, η le taux d'attachement (important dans l'air du fait de l'électronégativité de O_2), et x la distance à la cathode. Le développement d'une avalanche est

totalement contrôlé par la différence $(\alpha - \eta)$, dont la dépendance en fonction du champ réduit (champ électrique divisé par la densité du gaz) est donnée sur la Fig 9.

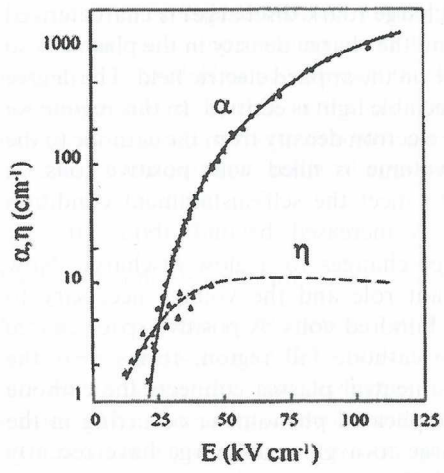
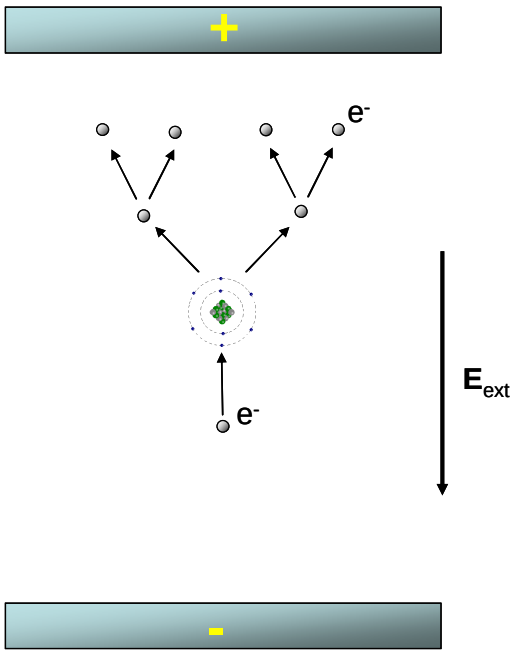


Fig 9 : évolution des coefficients d'ionisation et d'attachement dans l'air sec en fonction du champ réduit [Raizer 91]

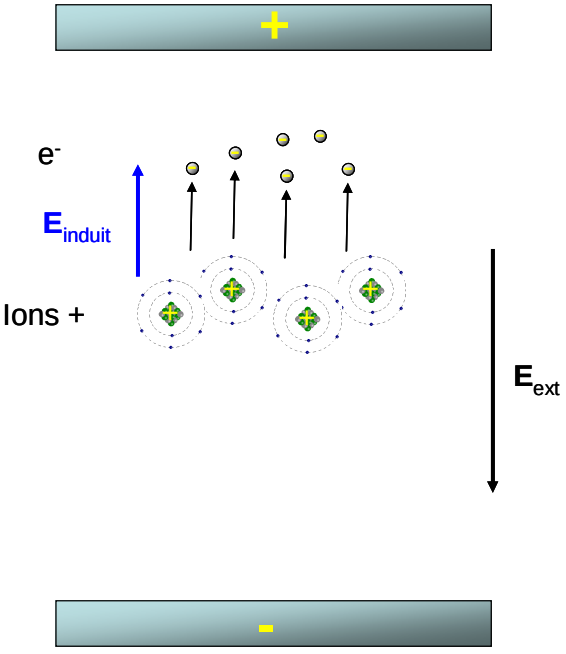
Si l'avalanche est suffisamment efficace, la quantité d'électrons créés est telle qu'une charge d'espace très forte peut se créer.

4.3.2 Charge d'espace et onde d'ionisation

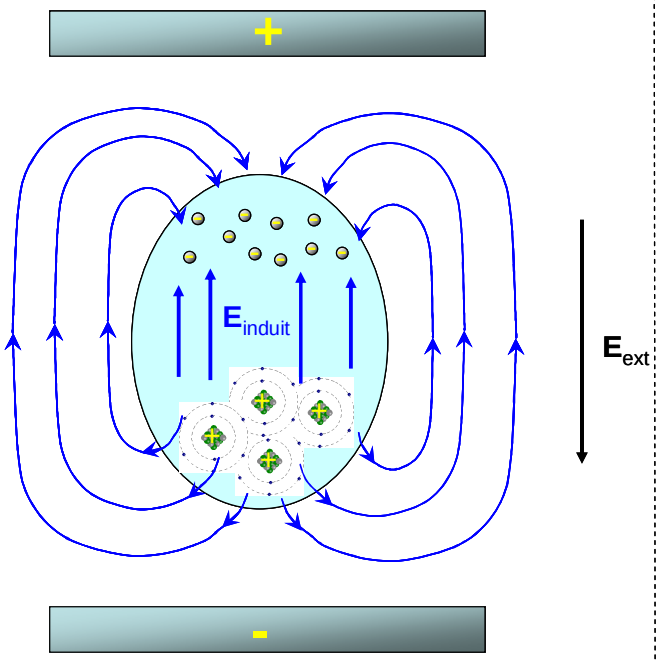
Les électrons ayant une masse plus de 1000 fois plus faible que les molécules du gaz, ils sont beaucoup plus mobiles que les ions créés dans les avalanches. Soumis au champ extérieur, les électrons vont dériver beaucoup plus vite que les ions. Les charges positives et négatives vont par conséquent se séparer (étape 2 sur la Fig 10) en créant un champ induit opposé au champ extérieur. L'avalanche électronique se développant, la quantité de charges est de plus en plus grande. Lorsque la quantité de charge atteint 10^8 e^- (soit 10^{-11}C), le champ induit devient du même ordre de grandeur que le champ appliqué (critère de Meek). Une fois ce champ établi, la zone de séparation de charge va pouvoir se propager en sens inverse des électrons, créant un filament appelé « streamer ». En effet, la zone de séparation de charge qui devient dès lors « la tête du streamer » constitue un dipôle électrique. Les lignes de champs de ce dipôle renforcent localement le champ électrique appliqué au voisinage immédiat de la tête (cf. étape 3 sur la Fig 10). Les électrons présents entre la tête du streamer et la cathode, sont alors fortement accélérés. Ces avalanches secondaires en amont du streamer permettent de créer de nouvelles charges qui à leur tour vont régénérer la charge d'espace un peu plus près de la cathode. Les électrons des avalanches secondaires dérivent et viennent neutraliser les charges positives à l'emplacement initial de la charge d'espace.



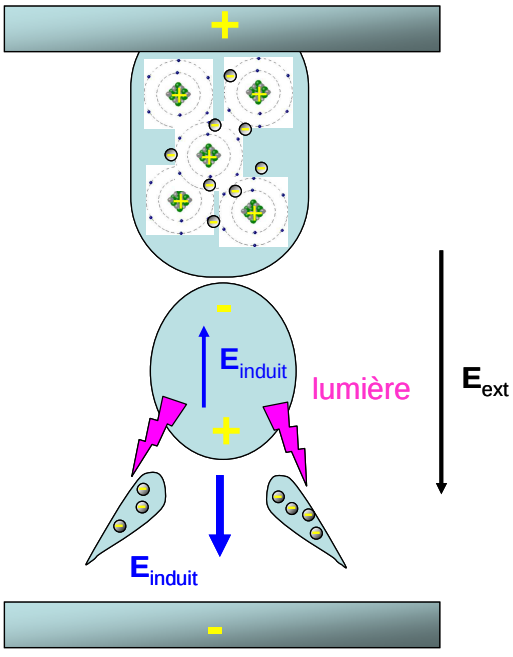
1) l'avalanche électronique



2) Les électrons sont plus mobiles que les ions



3) Le champ créé par la zone de séparation de charge est égal au champ extérieur



4) Le champ induit renforce les avalanches en amont. La photo-ionisation ensemence en e-

Fig 10 : schématisation des étapes du développement d'un filament de plasma à pression atmosphérique

Par conséquent la tête du streamer a progressé vers la cathode et un canal globalement neutre mais constitué d'électrons et d'ions subsiste en aval de la tête. Ce canal conducteur permet finalement de rapprocher le potentiel de l'anode de plus en plus près de la cathode. Dans une décharge couronne, si le canal conducteur parvient à relier les deux électrodes alors il y a court circuit et plus rien n'empêche le passage à l'arc électrique. Dans une DBD, le canal conducteur se propage jusqu'à la surface du diélectrique de sorte que la totalité du champ extérieur se retrouve appliqué simplement aux bornes du diélectrique. Le champ dans le gaz devient alors nul et le filament s'éteint. Ce mécanisme de propagation permet d'expliquer les grandeurs caractéristiques de filaments qui sont aujourd'hui validées tant expérimentalement que numériquement (Tableau 2).

paramètre	valeur	références
temps de propagation de la tête	5-10 ns	[Wagner 04]
temps de vie du canal conducteur	100-200 ns	[Kozlov 03]
densité électronique	10^{14} -10^{15} cm^{-3}	[Kogelschatz 88]
charge transférée	0,1 -1 nC	[Kogelschatz 88]
énergie	1 µJ	[Becker 05]
largeur de la zone de chute de potentiel cathodique	10 µm	[Kozlov 03]
champ maximum dans la tête	250 à 1000 Td	[Becker 05]
échauffement du gaz	< 10°C	[Becker 05]

Tableau 2 : grandeurs caractéristiques d'un filament de plasma dans une DBD

La propagation de l'onde d'ionisation est extrêmement rapide (de l'ordre de 10 ns). Au bout de 100 ns il reste des électrons mais le courant chute car le champ électrique est déjà écranté et la dérive des électrons devient très lente. Les conditions atteintes dans la tête du streamer sont si extrêmes qu'elles restent sujettes à discussions. Le champ qui y règnent peut atteindre 900 voire 1000 Td dans les modèles. Des mesures expérimentales de champ ont été obtenues par Wagner [Wagner 04] et leurs valeurs ne semblent pas excéder 200 à 300 Td mais ces valeurs sont peut-être un peu sous-estimées en raison de la résolution spatiale de ces mesures. Malgré ces champs très élevés, le temps de vie très court des filaments permet de limiter le chauffage du gaz à quelques degrés seulement ce qui renforce l'intérêt des DBD pour la dépollution.

Si le mécanisme de streamer proposé par Meek et Loeb en leur temps semble aujourd'hui très solide, certains points ne font pas encore l'unanimité.

4.3.3 Les principales incertitudes

- *Comment atteindre le critère de Meek ?*

Au sens strict, un streamer est l'onde d'ionisation qui apparaît lorsque 10^8 électrons sont produits à partir d'un seul, ce qui crée dans un volume très restreint une charge d'espace suffisante pour le départ d'une onde d'ionisation (critère de Meek [Meek 53]). Compte tenu de l'attachement sur O_2 très important dans l'air, le facteur d'amplification d'un électron sur la longueur des espaces inter électrodes classique d'une DBD (entre 1 et 15 mm) ne suffit pas à ce qu'une seule avalanche vérifie le critère de Meek avant que l'avalanche n'ait traversé complètement l'espace inter électrode. Les ondes d'ionisation sont pourtant observées expérimentalement dans les DBD. Cela signifie que la densité de charge critique est nécessairement atteinte grâce à plusieurs électrons germes initiaux. L'origine exacte de ces électrons primaires reste à déterminer précisément. L'extraction de charges de la surface du diélectrique est peut être en cause, ou la désorption de charges (cf. paragraphe 4.4 ci-après), mais aucune certitude n'existe. La propagation des streamers dans les codes numériques requiert déjà une grande vigilance pour ne pas introduire d'artefact numérique [Bourdon 05], mais l'initiation des filaments dans ces codes est encore plus problématique. Les codes streamer sont la plupart du temps initiés avec une quantité arbitraire de charges placées à proximité du diélectrique pour réussir à faire partir numériquement un filament

- *la photo-ionisation*

Le mécanisme de propagation développé précédemment au paragraphe 4.3.2 permet d'expliquer les faibles courants des filaments de plasma, leur courte durée de vie, ainsi que leur vitesse élevée puisque ce ne sont pas réellement les espèces chargées qui se propagent mais une onde d'ionisation. Cependant ce scénario nécessite la présence d'électrons germes en amont de la tête du streamer. Pour expliquer cela, l'immense majorité des publications invoque aujourd'hui le phénomène de photo ionisation. La tête du streamer émet de la lumière qui aurait suffisamment d'énergie pour ioniser des molécules du gaz en amont du streamer. Cette hypothèse séduisante permet en outre d'introduire un phénomène isotrope dans le mécanisme (la lumière est diffusée dans toutes les directions) nécessaire pour comprendre l'apparition des phénomènes de branchement des filaments. Toutefois cette explication reste l'objet de nombreuses discussions. Il est très difficile de la mettre en évidence expérimentalement et les modèles peinent à prendre en compte cette contribution qui nécessite le calcul d'un transfert d'énergie sur de longues distances incompatibles avec les maillages fins nécessaire à la modélisation de la tête du streamer [Ségur 06]. L'un des écueils majeurs de la photo ionisation est son incapacité à expliquer ce qui se passe dans des gaz purs. En effet, comment des photons émis par des états excités de l'argon par exemple, pourraient avoir suffisamment d'énergie pour ioniser ces mêmes atomes d'argon ? Si

certains auteurs avancent des explications fondées sur la présence d'impuretés dans le gaz ou sur des processus multi-photons, d'autres évoquent des sources d'électrons supplémentaires dans les décharges répétitives, comme l'accumulation d'ions O_2^- entre deux streamers [Pancheshnyi 05]. La question reste aujourd'hui encore ouverte.

- *Les phénomènes d'interaction entre les filaments*

Si le plasma obtenu dans l'air est nécessairement filamentaire, des plasmas homogènes de « grands » volumes ont été obtenus avec des DBD d'abord dans He [Donohoe 79], [Bartnikas 68], puis dans N_2 [Bartnikas 71], [Kanazawa 87], [Massine 92] et même dans Ar en ajoutant des cétones [Okazaki 91]. Ces plasmas homogènes sont obtenus dans des conditions très particulières. La fréquence de l'alimentation doit être de quelques kHz, la concentration de O_2 doit être inférieure à 400 ppb et l'espace inter électrode doit être inférieur à 2 mm. Ces plasmas homogènes sont particulièrement intéressants pour le traitement de surface et ont donc suscité une intense recherche sur la transition entre un régime filamentaire et un régime homogène. Il semblerait que la transition puisse se faire lorsque les filaments sont suffisamment proches pour se superposer. Finalement, si l'ensemble du volume du gaz est ensemencé en espèce chargée, le plasma peut occuper tout le volume. Cette idée se retrouve dans les décharges photo déclenchées [Richeboeuf 99]. Initialement utilisé dans les lasers à gaz, le principe est d'irradier le volume du gaz par un flash UV ou une décharge auxiliaire qui pré-ionise partiellement le gaz. Les espèces chargées ainsi créées sont réparties de manière homogène dans le gaz et aident les filaments à diffuser radialement et finalement à créer un plasma homogène. L'attachement trop fort dû à O_2 empêche ce processus en consommant tous les électrons qui ne sont pas dans une zone de champ fort.

Ces études signifient que des espèces créées par un filament peuvent aider la propagation d'autres filaments. Les champs très forts créés dans la tête des streamers pourraient aussi influencer leur voisinage [Friedman 05]. Au-delà des espèces chargées, la chimie engendrée par un filament modifie le milieu dans lequel les filaments suivants s'amorcent. Toutes ces interactions restent mal connues. La plus flagrante d'entre elles concerne le dépôt de charges sur les diélectriques qui contraint les filaments à se répartir sur toute la surface isolante.

4.4 Effets d'une barrière diélectrique sur les filaments

Si le mécanisme de propagation d'un streamer peut dans certaines conditions être le même dans une décharge couronne que dans une DBD, la barrière diélectrique joue un rôle essentiel dans les processus d'extinction puis d'amorçage des filaments dans une DBD.

- *extinction d'un filament*

Une DBD est nécessairement alimentée par une alimentation périodique sinon, elle s'éteint. Ceci est dû au fait que lorsque les filaments parviennent à la surface du diélectrique, les charges qu'ils transportent se déposent en surface et écrantent le champ extérieur Fig 11 .

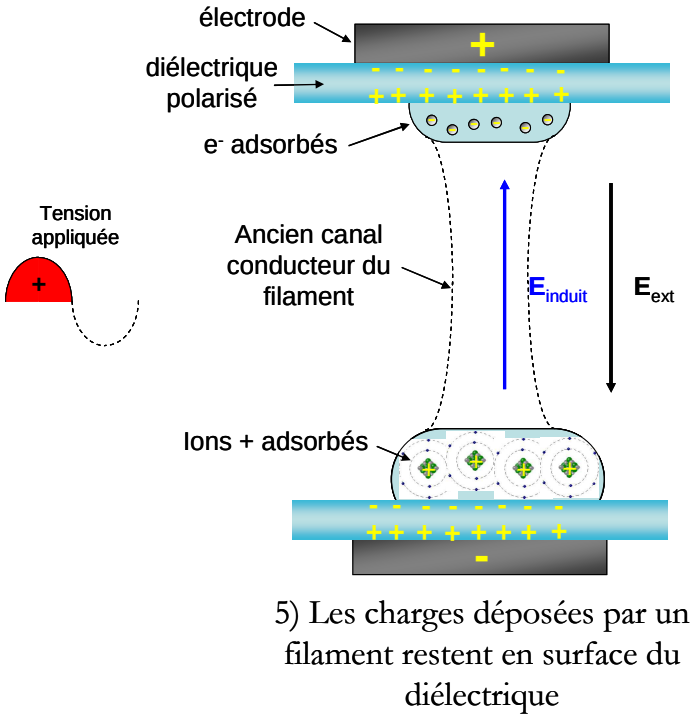


Fig 11 : après le passage d'un filament, les charges restent adsorbées sur la surface du diélectrique car elles ne peuvent pas traverser la barrière. Le champ induit écrante localement le champ extérieur dans l'espace gazeux.

Ce dépôt de charge annihilant le champ dans l'espace gazeux, éteint rapidement les filaments ce qui explique leur temps de vie très court dans une DBD. Ce temps de vie correspond en effet simplement au temps d'arrivée des électrons sur le diélectrique. Les charges adsorbées sur le diélectrique peuvent être observées grâce aux figures de Lichtenberg comme sur les photos de la Fig 12. Une fois adsorbées, les charges ne diffusent pas sur la surface du diélectrique et peuvent rester plusieurs minutes, voire plusieurs heures, sur le diélectrique, tant que rien ne vient les recombiner. La présence d'eau dans le gaz diminue par exemple le temps de vie des charges adsorbées mais malgré cela, les charges peuvent être observées simplement en saupoudrant la surface du diélectrique de fines particules après avoir pris le temps de démonter le réacteur [Bertein 73] ce qui prouve la relative stabilité des charges en surface.

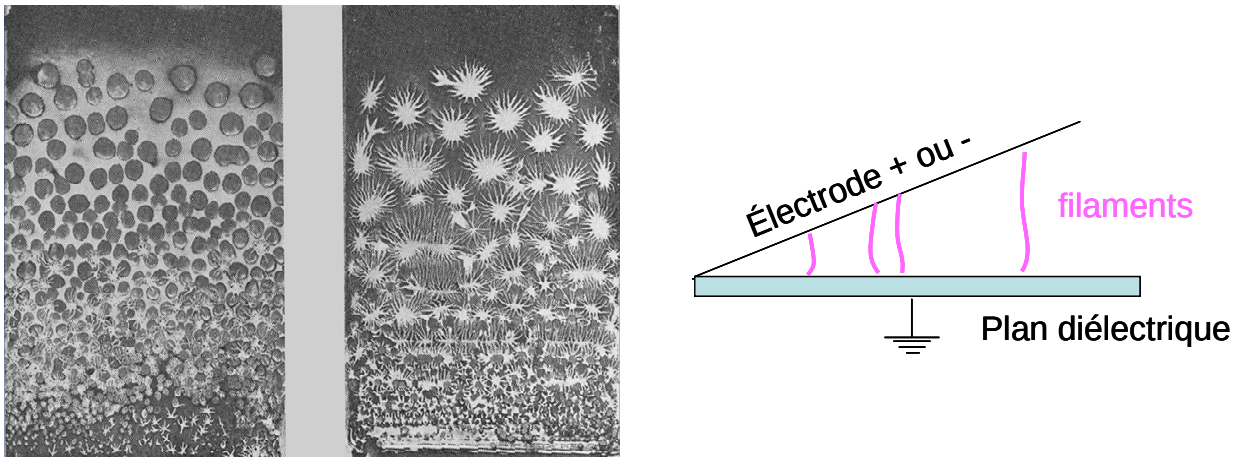


Fig 12 : figures de Lichtenberg obtenues par H. Bertein [Bertein 73]. Les charges sont collectées sur un plan diélectrique re lié à la masse. L'électrode opposée est négative à gauche et positive à droite. Les deux électrodes sont en plans inclinés de sorte que l'espace inter-électrode est plus grand en haut qu'en bas.

- *amorçage des filaments*

Le rôle des charges adsorbées ne s'arrête pas à l'extinction des filaments. Quelle que soit l'alimentation utilisée, les charges restent suffisamment longtemps sur la surface isolante pour être encore présentes lorsque l'alimentation change de polarité. Le champ qu'elles induisent vient alors renforcer le champ extérieur appliqué (Fig 13).

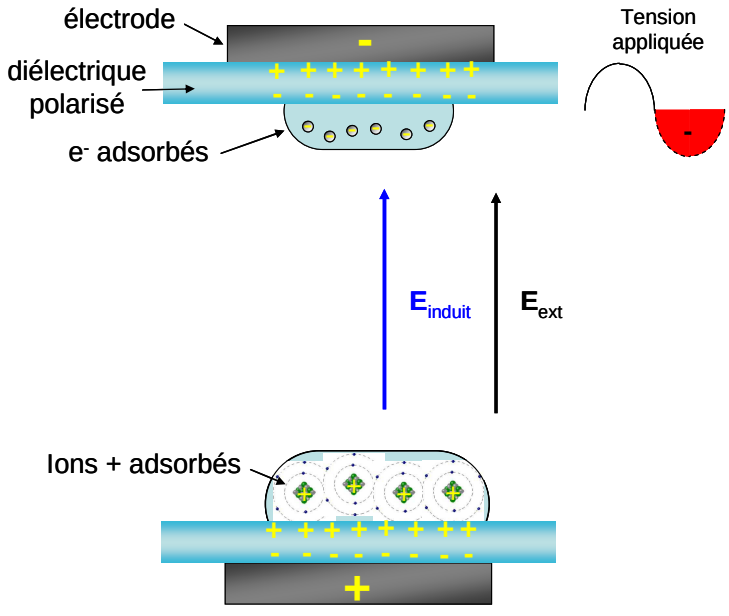


Fig 13 : effet des charges adsorbées lorsque la polarité de l'alimentation s'inverse.

L'effet mémoire est en partie dû à la modification de la composition du gaz d'une alternance à l'autre de l'alimentation mais il est surtout une conséquence des charges adsorbées. Cet effet est très important dans une DBD. C'est lui qui explique que des filaments puissent être amorcés à des tensions appliquées bien inférieures à la tension de claquage normalement requise dans l'air (donné à la Fig 8). Cet effet mémoire est connu depuis longtemps et pris en compte dans les analyses électrocinétiques des DBD comme l'avait déjà fait Manley en 1943 [Manley 43]. L'action microscopique de ces charges n'est pourtant pas encore très claire. Des mesures obtenues par Wagner et Kozlov avec une technique de « cross correlation spectroscopy » montrent une augmentation progressive de la densité de charges pendant plusieurs microsecondes avant le départ des filaments au voisinage immédiat de la surface diélectrique et pas du tout au milieu de l'espace gazeux, suggérant que les charges adsorbées puissent jouer un rôle dans le mécanisme d'amorçage [Kozlov 03]. Le rôle de ces charges adsorbées est discuté en détail dans le chapitre III à la lumière des résultats expérimentaux de ce travail.

Au niveau modélisation ce problème de l'amorçage est aussi l'un des plus ardus. Les codes de streamer sont souvent initiés par une « allumette », c'est-à-dire une quantité de charges introduites artificiellement au début de la simulation à proximité de la surface. L'émission électronique de la surface est, quant à elle, la plupart du temps prise en compte par un coefficient d'émission γ fixé arbitrairement, mais dont les valeurs surpassent en général les valeurs qui seraient obtenues à partir de l'énergie d'extraction d'un électron dans le verre par exemple.

Si la propagation des streamers commence à être comprise, les phénomènes de surface restent un problème clé tant expérimentalement que dans les modélisations. Cette difficulté est d'autant plus importante que les surfaces peuvent également modifier la chimie engendrée par les filaments, qui elle-même influe sur l'amorçage des filaments ultérieurs du fait de la création d'espèces à longue durée de vie.

4.5 Le filament : un mini réacteur chimique

La cinétique d'un plasma moléculaire est déjà complexe à basse pression car outre les espèces formées, il est nécessaire de prendre en compte une multitude d'états ionisés ou excités qui peuvent avoir une réactivité très importante, ou être des sources essentielles de dissipation d'énergie. Dans un plasma d'air, les états vibrationnels de N_2 jouent par exemple un rôle crucial dans le chauffage du gaz et l'état $O_2(^1\Delta)$ est un réservoir d'énergie très important. A pression atmosphérique le problème se complique encore car les collisions à trois corps peuvent se produire avec des probabilités non négligeables, ce qui augmente d'autant le nombre de réactions à prendre en compte pour avoir un modèle réaliste. Les modèles cinétiques 0 D c'est-à-dire ne

prenant en compte aucune évolution spatiale, dans l'air pur (80% N_2, 20 %O_2) nécessitent déjà de prendre en considération des dizaines d'espèces (ou états) et des centaines de réactions. Ces modèles permettent d'expliciter les espèces produites durant et après le passage d'un filament en estimant les temps de vie de chaque espèce (Fig 14).

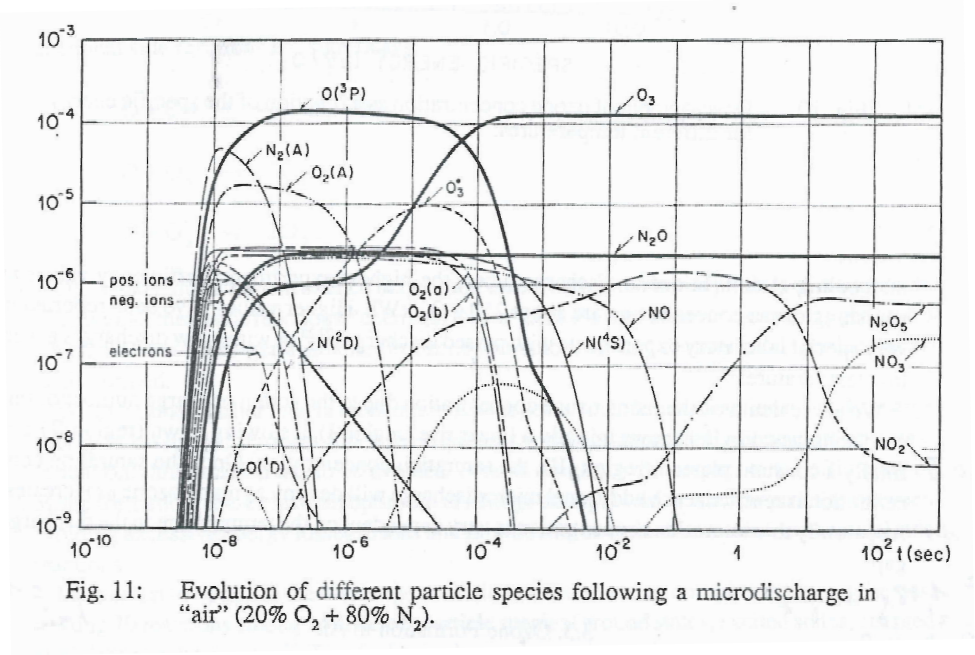


Fig. 11: Evolution of different particle species following a microdischarge in "air" (20% O_2 + 80% N_2).

Fig 14 : résultat de simulations obtenues avec des codes cinétiques 0 D dans l'air pur. L'ordonnée est en nombre de particules normalisé par le nombre total de particules du gaz. [Kogelschatz 88]

Les premières espèces créées sont des espèces chargées qui constituent le plasma (O_2^+, O^-, O_2^-, N^+, N_2^+) et des états excités ($N_2(A)$, $O_2(A)$). Des radicaux sont très vite produits également au premier rang desquels $O(^3P)$ dans le fondamental qui possède un temps de vie beaucoup plus long que $O(^1D)$ et dont le rôle est incontournable dans la production d'ozone. L'ozone est en effet produit à partir de la réaction à trois corps suivante :

$$O + O_2 + M \quad \rightarrow \quad O_3 + M$$

Le troisième corps M qui est le plus souvent O_2 ou N_2 est nécessaire pour évacuer le surplus d'énergie qui sinon dissocie instantanément l'ozone.

Les codes comme celui de la Fig 14 ont donné de bons résultats pour prédire les concentrations d'ozone et de NOx produites dans les ozoneurs. Cependant ils ne prennent en compte la géométrie du réacteur qu'en modifiant plus ou moins artificiellement l'impulsion électronique initiale. L'autre limite importante est qu'ils ne tiennent pas compte de la diffusion des espèces à partir de l'endroit où elles sont créées ce qui pourtant diminue les concentrations et donc les taux de réaction.

En effet, même si les filaments se répartissent sur toute la surface du diélectrique du fait des charges adsorbées, le plasma filamentaire généré dans une DBD est un milieu très inhomogène. Toutes les réactions sont initiées par les collisions électroniques qui n'interviennent que dans le canal conducteur des filaments. L'ensemble des espèces chargées a disparu au bout d'une microseconde ce qui limite beaucoup le volume sur lequel elles peuvent diffuser autour du canal conducteur (Fig 15). Plus l'espèce considérée aura un temps de vie long, plus elle pourra interagir avec un large volume de gaz.

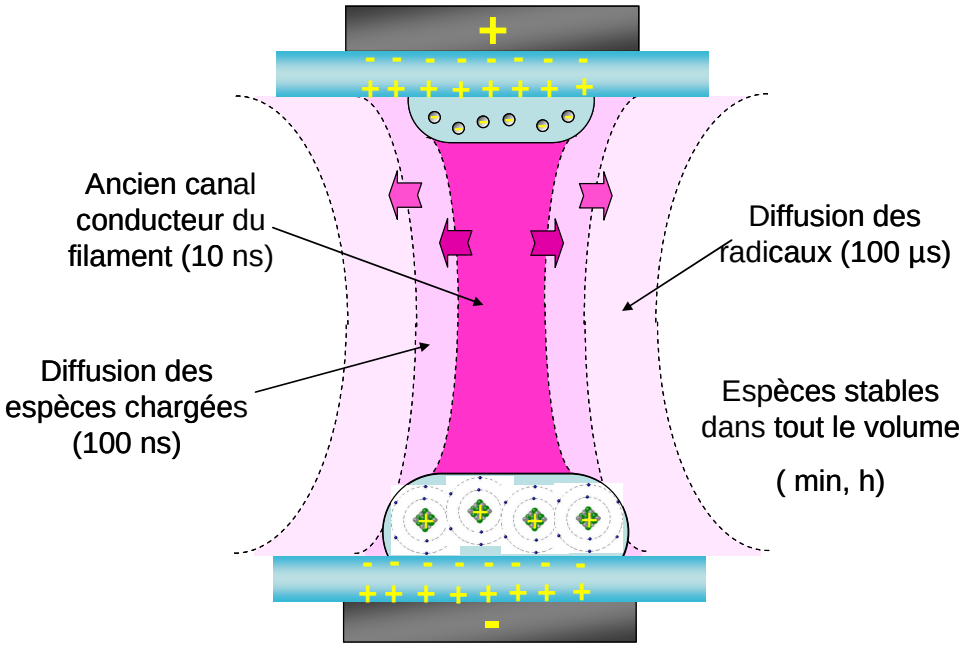


Fig 15 : Les espèces créées par un filament diffusent plus ou moins loin en fonction de leur temps de vie.

Certains codes comme celui de Barni et al [Barni 05], prennent en compte cette diffusion, ce qui explique que les densités de toutes les espèces, y compris les stables tombent à 0 dans le bilan de la Fig 16.

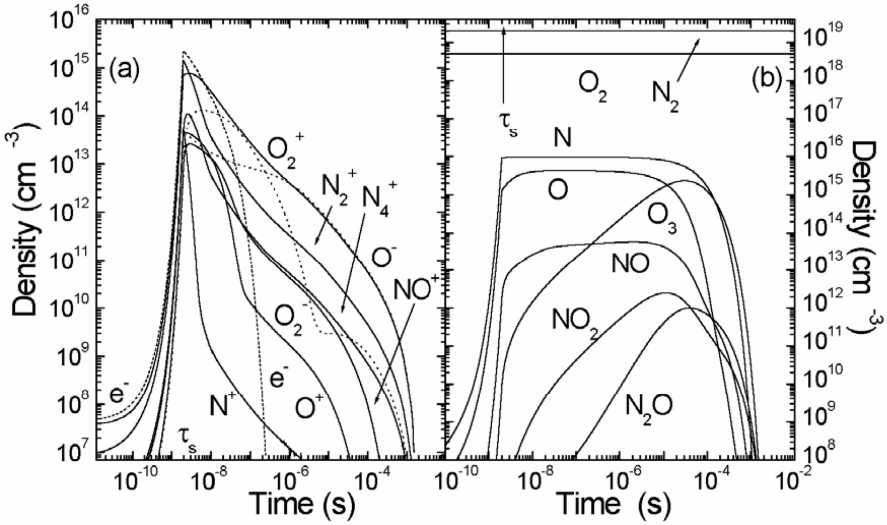


Fig 16 : résultat d'un code cinétique dans l'air pur en tenant compte de la diffusion des espèces [Barni 05]

Cette approche reste encore imparfaite car il faudrait pouvoir prendre en compte en détail les inhomogénéités spatiales des filaments, en particulier les champs très forts qui existent uniquement dans la tête du streamer et qui modifient beaucoup les espèces initialement créées dans cette zone. De tels modèles sont excessivement difficiles à mettre en œuvre car ils nécessitent de coupler un code streamer décrivant la propagation du filament, avec un code cinétique dont on vient de voir la complexité intrinsèque.
Lorsque le but est de décrire la réactivité d'une DBD dans l'air sur des COV, il faut revenir à des simulations plus modestes. L'ajout de molécules organiques dans les codes cinétique nécessite le traitement d'une multitude d'espèces supplémentaires (tous les sous produits d'oxydation) avec des taux de réaction qui ne sont pas toujours connus. Même un code 0 D devient très difficile et nécessite plusieurs centaines de réactions prises en compte, sans que la prédiction de la réalité d'une DBD inhomogène soit pour autant toujours au rendez-vous. Un travail important de validation de ces codes cinétiques lourds peut être effectué grâce aux décharges photo déclenchées qui permettent d'obtenir une décharge réelle 0 D [Fresnet 01].

La complexité de chaque filament de plasma, tant au niveau physique que chimique explique pourquoi chaque nouvelle molécule de polluant, chaque nouvelle géométrie de réacteur nécessite une étude expérimentale à part entière pour déterminer l'efficacité ou non de destruction du polluant. Il est extrêmement difficile de prédire a priori la réactivité d'un réacteur de dépollution par plasma qui est la source d'une multitude d'espèces chimiques, souhaitées ou non. Le problème majeur de la dépollution réside dans la maîtrise du devenir de tous les sous-produits d'oxydation des COV traités. Dans les faits il est très rare que le bilan carbone des expériences soit complet (sauf à haute énergie) ce qui signifie que des espèces non identifiées ont été produites, notamment des particules solides. Une autre difficulté est que, outre le CO_2, un des produits majoritairement créés est souvent le CO, toxique pour l'homme. La chimie du plasma seul étant difficile à contrôler, des catalyseurs sont maintenant ajoutés dans la décharge pour orienter la chimie vers les produits désirés.

5. Le couplage DBD/catalyseur

5.1 Les réacteurs de couplage

Les premiers réacteurs de couplage DBD/catalyseur ont été brevetés dans les années 70 aux états unis ([Foster 72] puis Hennis en 1976). Il s'agissait de réacteurs cylindriques dont l'espace inter-électrode était rempli par des pastilles de catalyseurs. Cette configuration reste encore aujourd'hui la plus souvent utilisée (appelée « packed bed reactor » dans la littérature) aussi bien dans la recherche que dans l'industrie (Fig 17).

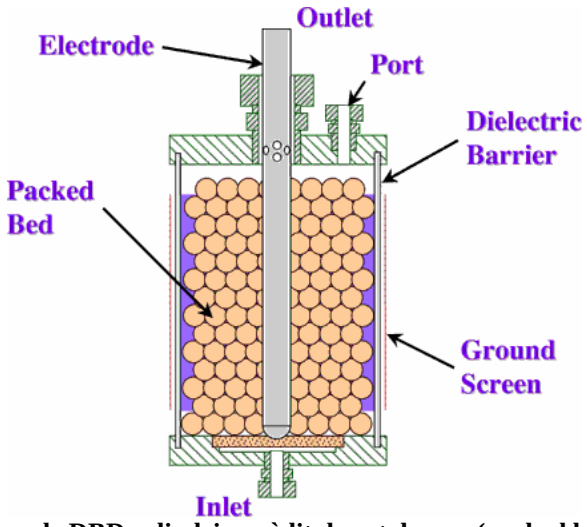


Fig 17 : exemple de réacteur de DBD cylindrique à lit de catalyseur (packed bed reactor) commercialisé actuellement par une compagnie située à Washington (current environnemental solution). Le catalyseur employé n'est pas précisé !

Les réacteurs de couplage, comme les réacteurs plasma seul, peuvent aussi bien réduire des NOx qu'oxyder des COV [Pasquiers 04]. Sur l'ensemble des travaux portant sur le couplage plasma/catalyseur, toutes les géométries de DBD décrites à la Fig 4 ont été testées en remplissant l'espace inter-électrode de pastilles ou en couvrant le diélectrique d'un dépôt catalytique. Le catalyseur n'est cependant pas nécessairement placé dans la zone plasma (configuration *in situ*) mais peut également être situé en aval de la décharge dans l'écoulement gazeux à traiter (« post décharge »). Cette deuxième situation est surtout utilisée pour le traitement des NOx dans les effluents de moteurs automobiles. Les gaz à traiter sont dans ce cas déjà relativement chauds ce qui permet d'activer des catalyseurs thermiques même en dehors de la zone plasma [Khacef 02]. Les catalyseurs utilisent alors uniquement les espèces à longue durée de vie créées par le plasma. La DBD entame la destruction des polluants et fournit entre autre de l'ozone. Hydrocarbures et ozone arrivent dans un deuxième temps à la surface du catalyseur où des réactions d'oxydation peuvent avoir lieu.

Même si quelques exemples de DeCOV existent aussi en post décharge [Magureanu 05], pour l'essentiel des applications dans lesquelles les effluents à traiter sont froids, la configuration privilégiée reste celle où le catalyseur est localisé *in situ*. La nature des catalyseurs utilisés nécessite en effet que le catalyseur soit au contact du plasma pour qu'il y ait un effet significatif.

5.2 Nature des catalyseurs et apport du couplage

Les matériaux qui ont été testés jusqu'alors dans les DBD rentrent toujours dans l'une des trois catégories suivantes :

- les matériaux poreux mais sans activité chimique intrinsèque
- les catalyseurs d'oxydation
- les matériaux à forte permittivité diélectrique

Assez souvent les catalyseurs utilisés sont une association de matériaux possédant chacun une des trois caractéristiques citées ci-dessus. En général ils sont constitués d'un support inorganique poreux (alumine, silice, céramique, titanate de baryum, de strontium ou de niobium), et d'une phase active à base de métaux nobles (Pt, Rh, Pd) ou d'oxydes métalliques (Co, Cu, Cr, Ni, V, Fe). Des matériaux comme le $BaTiO_3$ ont quant à eux souvent été utilisés initialement pour leur constante diélectrique élevée qui permet d'amorcer le plasma à des tensions appliquées beaucoup plus basses [Yamamoto 92], [Yamamoto 97].

L'étude de l'activité catalytique des matériaux utilisés a véritablement commencée au début des années 90 [Chang 91], [Nunez 93], [Yamamoto 93]. De nombreux catalyseurs d'oxydation, en particulier les particules de métaux nobles déposées sur des supports inorganiques ne présentent en principe une activité chimique que lorsqu'ils sont chauffés à haute température (généralement entre 300 et 600°C). Certains auteurs allient le plasma à une surface catalytique chauffée [Demidiouk 03] mais les configurations les plus prometteuses sont celles manifestant une activation du catalyseur sans nécessiter de chauffage additionnel [Ayrault 04]. Le catalyseur placé dans un plasma permet alors la destruction et/ou l'oxydation des COV traités dans des proportions supérieure avec le couplage que la simple addition des effets obtenus avec le plasma ou le catalyseur séparément. En dépit de la température faible du milieu, le catalyseur semble donc activé, ce qui reste un mécanisme mal compris. Cette activation du catalyseur par le plasma est pourtant confirmée par [Hammer 04] ou [Kirkpatrick 04] entre autres.

5.3 Les COV dégradés dans des réacteurs de couplage

Trois types de COV ont été principalement étudiés : les organohalogénés, les composés organiques oxygénés et/ou azotés et les composés aromatiques.

Les travaux relatifs à la destruction des organochlorés montrent un effet bénéfique de la présence de chrome ou de nickel à la surface des billes sur l'élimination de CCl_4 . La sélectivité la plus élevée en CO_2 est obtenue avec des catalyseurs au nickel. Les aromatiques et le chloro-éthylène sont quant à eux détruits à 70-90 % avec des oxydes métalliques placés en aval de la décharge [Francke 00], le tout porté à une température de 110°C. Dans ce cas, l'analyse des produits de sortie et le bilan carbone montrent qu'aucun polluant intermédiaire n'est détecté. Une étude similaire montre l'efficacité de la destruction du trichlororéthylène par une décharge alternative associée à un catalyseur V_2O_5/TiO_2 ou oxyde de cuivre sur zéolithe [Oda 98].

Dans d'autres cas, l'association plasma impulsionnel-catalyseur (oxydes de cuivre et de chrome ou platine/alumine) permet d'éviter la formation de HCN lors de la décomposition de l'acrylonitrile à 260°C.

Si les molécules traitées sont très nombreuses, et les catalyseurs testés non moins variés, la majorité des études restent factuelles, sans véritablement proposer de mécanismes pour expliquer l'efficacité de destruction accrue en présence de catalyseur.

Parmi les études les plus abouties, une synergie très importante a été obtenue par Ayrault et al sur la destruction de la 2-heptanone [Ayrault 04]. La décharge est une DBD plan/plan amorcée à l'intérieur d'un monolithe alvéolaire avec une alimentation impulsionnelle. La comparaison de la destruction avec et sans particules métalliques sur le monolithe prouve l'activation de réactions catalytiques sur les particules métalliques à température ambiante alors que ce type de catalyse nécessite en principe des températures élevées. Si l'effet est indiscutable, son origine microscopique demeure mystérieuse : chauffage local, bombardement des particules métalliques, renforcement local du champ électrique… ?

Plus récemment, la suite de ce travail s'est intéressée à la répartition des décharges au cœur du monolithe de cordiérite et à l'impact sur la dégradation de la 2-heptanone [Simiand 05].

Bien que les mécanismes mis en jeu soient très complexes quelques hypothèses se dégagent des différentes études publiées.

5.4 Mécanismes de la synergie plasma/catalyseur

5.4.1 Nettoyage de la surface du catalyseur par le plasma

La synergie entre le plasma et un catalyseur peut provenir d'une aide apportée par le plasma à la réactivité de surface. Dans ce cas, cela signifie que le plasma augmente l'efficacité de l'une, ou de plusieurs des étapes nécessaires à un processus catalytique :

- diffusion des espèces réactives vers la surface
- adsorption
- réaction chimique
- désorption des produits

Lorsque les produits de réaction restent trop longtemps sur la surface, ils occupent des sites d'adsorption et ralentissent toute la chaîne réactionnelle. Un des effets du plasma pourrait être de libérer les sites d'adsorption en faisant désorber plus rapidement les produits. La synergie peut aussi être due à des réactions impliquant des espèces créées par le plasma.

5.4.2 Utilisation des radicaux du plasma par le catalyseur

Au niveau chimique, le catalyseur utilise certainement des espèces créées par le plasma, ce qui permet d'avoir une efficacité catalytique supérieure à celle du catalyseur seul. L'ozone, et les radicaux lorsque le catalyseur est placé *in situ,* sont donc souvent invoqués pour expliquer cette synergie, sans toutefois que des preuves directes puissent être avancées. Reste que les catalyseurs testés sont pour la plupart des catalyseurs thermiques. Pour qu'il y ait activité chimique de la surface dans une phase gaz qui reste à température ambiante, il faudrait que le catalyseur soit activé par le plasma, par échauffement local ou bombardements d'espèces énergétiques sur la surface. Aucun élément irréfutable n'a pu être avancé à ce jour pour préciser comment le plasma pouvait ou non activer ces catalyseurs. Déterminer l'échauffement local de température sur la surface est un problème très complexe non résolu à ce jour, et par conséquent l'échauffement des particules nanométriques de métaux nobles soumises à un plasma est totalement inconnu.

5.4.3 Effet de la porosité de la surface sur la chimie du plasma

Une autre possibilité pour expliquer les différences entre la destruction par plasma seul et la destruction par la combinaison plasma/catalyseur viendrait simplement de la présence d'un matériau poreux. Même un matériau inactif chimiquement (c'est-à-dire ne créant pas de liaisons covalentes avec les réactifs de la phase gaz) peut modifier l'efficacité de la chimie du plasma en adsorbant (liaisons de Van der Waals non covalentes) des réactifs dont le temps de résidence

dans la zone plasma est ainsi augmenté. Les premiers à avoir envisagé cette hypothèse dans des études dédiées à la dépollution furent Roland et Holzer [Holzer 02], [Roland 02], [Roland 04]. En comparant l'efficacité de destruction obtenue avec de la silice et différentes alumines poreuses, ils ont prouvé que la porosité du matériau avait une importance, indépendamment de la réactivité chimique potentielle des matériaux ajoutés dans la décharge. Les pores permettraient de piéger des radicaux du plasma augmentant leur probabilité de réagir sur les COV.

5.4.4 Les décharges de surface

Outre l'activité catalytique du matériau, activé ou non par le plasma, et l'impact d'une surface poreuse, la première des synergies est en fait l'aide considérable que l'ajout d'une surface entre les électrodes apporte à l'amorçage des filaments. Quel que soit le matériau, si une surface solide relie les deux électrodes, la décharge restera au contact de la surface. Ceci est dû au fait que lorsque le plasma reste en surface, un bombardement ionique de la surface permet d'extraire des électrons secondaires qui facilitent la propagation du plasma. La décharge est donc plus facile en surface que dans le volume du gaz. Cet effet est d'autant plus marqué si le champ électrique est renforcé au voisinage du matériau lorsque celui-ci possède une très forte permittivité diélectrique, comme le $BaTiO_3$ ou à moindre échelle le TiO_2.

La manière dont le catalyseur est inséré dans la décharge n'est que l'un des paramètres géométriques du réacteur qui influe considérablement sur l'efficacité du système. L'objet de certaines études est aujourd'hui d'optimiser ces géométries [Subrahmanyam 06a], [Subrahmanyam 06b].

5.4.5 Utilisation des radiations UV du plasma

Une dernière interaction entre le plasma et un matériau catalytique est envisageable bien que la preuve de son existence ne soit pas encore établie avec certitude. Il s'agit de l'activation d'un photocatalyseur par les radiations UV émises par le plasma.

Les plasmas d'air émettent dans l'UV notamment grâce aux transitions électroniques de N_2. Ces radiations représentent principalement une perte d'énergie car les UV sont peu réabsorbés dans le gaz. Les photocatalyseurs sont eux capables d'absorber les UV et *in fine* d'utiliser leur énergie pour engendrer des réactions chimiques de surface.

Les photocatalyseurs ne sont employés dans les DBD que depuis 2000 seulement. Au lieu d'être activés par la température, ces catalyseurs deviennent actifs chimiquement sous irradiation UV.

Bien que l'utilisation des photocatalyseurs dans le plasma semble naturelle pour tenter de réutiliser l'énergie émise dans l'UV pour convertir les COV, les photocatalyseurs ont d'abord été testés dans les DBD comme simples supports d'autres catalyseurs. Leurs propriétés chimiques en font pourtant des candidats très intéressants pour améliorer l'oxydation des COV dans les systèmes de couplage car ils permettent en particulier une excellente sélectivité CO_2/CO.

6. Le couplage DBD/photocatalyseur

6.1 Les photocatalyseurs, le TiO_2

Les processus photocatalytiques ont pour la première fois été mis en évidence en 1972 par le changement d'hydrophilie d'une surface de TiO_2 (dioxyde de titane) sous irradiation UV [Fujishima 72]. Depuis, les propriétés d'hydrophilie [Wang 98] et d'oxydation de molécules organiques [Carp 04] de certains oxydes métalliques (TiO_2, ZnO, CeO_2, ZrO_2, SnO_2…) et de quelques sulfides (CdS, ZnS, …) ont fait l'objet d'intenses recherches en raison de l'étendue des applications potentielles, des verres autonettoyants au traitement de l'eau, en passant par le traitement d'odeur.

Leur efficacité chimique vient d'un compromis entre leur énergie d'activation et leur potentiel d'oxydo réduction

6.1.1 Mécanismes fondamentaux de la photocatalyse

La photocatalyse est un processus hétérogène c'est-à-dire faisant réagir des espèces provenant d'une phase fluide (gaz ou liquide) sur une surface solide. Son efficacité dépend donc de la réactivité chimique de la surface catalytique, mais également des temps de diffusion des réactifs dans le milieu et des temps d'adsorption et de désorption des réactifs sur la surface. La réactivité intrinsèque d'un photocatalyseur va elle dépendre des caractéristiques des bandes électroniques de son réseau cristallin.

Les photocatalyseurs sont des semi-conducteurs dont la bande interdite (« band gap » en anglais) est très large (entre 2,5 et 4 eV). Sous irradiation UV des électrons de la bande de valence absorbent suffisamment d'énergie pour passer dans la bande de conduction du réseau cristallin. Les « photoélectrons » de la bande de conduction, et les « photo-trous » de la bande de valence ainsi créés ont une durée de vie limitée. L'immense majorité de ces porteurs de charges se recombine, mais une petite partie d'entre eux va diffuser vers la surface du cristal, entre autre à cause d'un gradient de potentiel généré par la coupure du réseau cristallin à la surface du matériau. Les électrons et les trous parvenus en surface sont alors responsables de réactions

d'oxydoréduction avec des molécules adsorbées. La particule adsorbée est photo-réduite si elle présente un potentiel supérieur à ceux des photoélectrons. Dans le cas contraire, ce sont les photo-trous qui oxyderont la particule, à condition que leur potentiel soit supérieur à celui de la particule adsorbée (Fig 18).

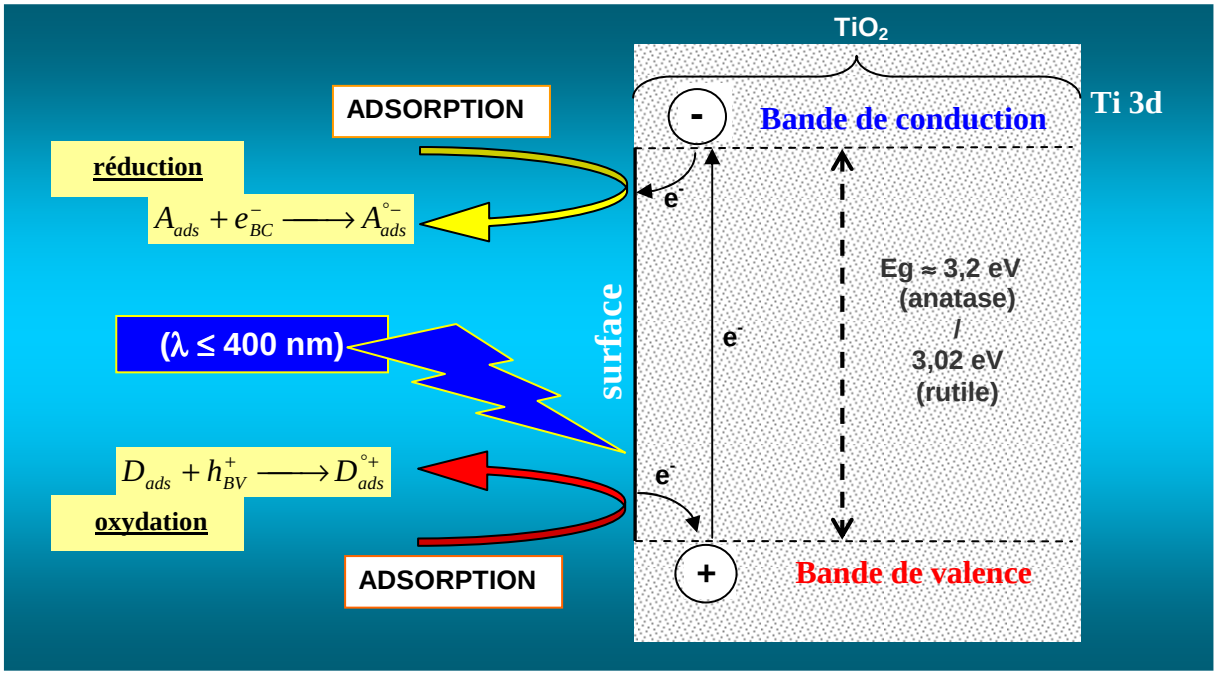


Fig 18 : schéma de principe des réactions photocatalytiques dans le cas du TiO_2

Deux caractéristiques sont donc essentielles pour qu'un matériau soit un bon photocatalyseur :

- le nombre et le temps de vie des paires électron/trous doivent être les plus grands possibles (bon rendement quantique)
- les potentiels redox des bandes de valences et des bandes de conduction doivent correspondre à des valeurs facilitant les réactions avec les couples redox les plus courants dans les réactions avec l'air, l'eau et les molécules organiques.

De nombreux semi-conducteurs (comme ceux utilisés en micro-électronique) possèdent des bandes interdites bien plus petites (inférieures à 0,5 eV) que les photocatalyseurs usuels, mais leurs potentiels redox ne leur confèrent aucune réactivité intéressante avec les molécules à traiter en dépollution. La Fig 19 compare les potentiels redox des bandes de valence et de conduction de quelques photocatalyseurs [Miyauchi 02]. L'écart de potentiel entre les deux bandes donne la largeur de la bande interdite en eV.

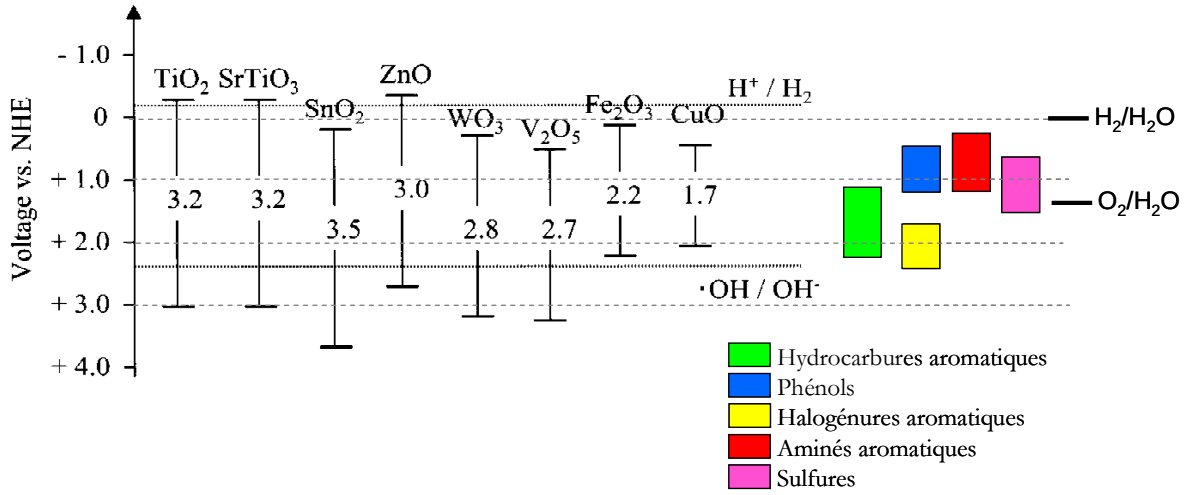


Fig 19 : potentiels redox des bandes de valences et des bandes de conductions de quelques photocatalyseurs classiques comparés d'une part aux potentiels redox des couples d'espèces liées à l'eau, et d'autre part aux domaines de potentiels redox de familles de molécules souvent traitées par photocatalyse. D'après [Miyauchi 02] et valeurs du NIST

Un des enjeux des recherches portant sur les photocatalyseurs consiste à tenter de doper les photocatalyseurs ou à modifier leur structure cristalline pour étendre leur spectre d'absorption et ainsi diminuer l'énergie nécessaire pour les activer. Ces études sont encore controversées et la réactivité chimique des matériaux obtenus reste à démontrer.

Les défauts, les effets de bords, les phases cristallines sont autant de paramètres du réseau cristallin qui peuvent modifier le rendement quantique d'un photocatalyseur donné, et donc son efficacité chimique. Cependant, un classement des photocatalyseurs peut être fait en fonction de leur efficacité moyenne constatée. Loin d'être absolu, ce classement reflète le meilleur compromis entre un bon rendement quantique, de bonnes propriétés d'adsorption des molécules organiques, et des potentiels redox adaptés à la plus grande gamme de polluants possible. Ce classement fréquemment cité par les photocatalystes [Ollis 93], [Reuthergarth 97], place le TiO_2, qui a été le premier photocatalyseur découvert, comme étant le plus performant pour l'oxydation de nombreuses molécules [Tanaka 91], [Deng 01], [Bamwenda 01] (le classement est donné ci-dessous).

$$TiO_2\ (3{,}2) >> ZnO\ (3{,}3) > ZrO_2\ (3{,}87) > CeO_2 \approx SnO_2\ (3{,}54) > CdS > MoO_3 \approx WO_3\ (2{,}76) >> V_2O_5$$

6.1.2 Le dioxyde de titane (TiO_2)

Le Ti est le 9ème élément le plus abondant de la croûte terrestre et par conséquent ses oxydes, dont le TiO_2, sont présents dans beaucoup de minéraux, dont de nombreux silicates. Plus d'une cinquantaine de minéraux possède ainsi des teneurs en TiO_2 supérieures à 1 % dont l'ilménite et le rutile. Malgré cette richesse naturelle, le TiO_2, abondamment employé comme pigment blanc dans les peintures, les cosmétiques ou la papeterie, est synthétisé industriellement ce qui permet de l'obtenir à des coûts très bas.

Le dioxyde de titane existe sous sept variétés cristallines : l'anatase, la brookite, le rutile, la forme TiO_2-II, la forme hollandite, le forme ramsdellite et la forme TiO_2-B. Les formes TiO_2-B, ramsdellite, hollandite et TiO_2-II sont obtenues uniquement par hydrolyse de tétra titanate de potassium ou par voie hydrothermale sous haute pression. La brookite est une forme instable et difficilement isolable de TiO_2. Seule l'anatase et le rutile ont une activité photocatalytique notable. L'anatase est en revanche un état métastable qui revient sous forme rutile si la température dépasse 400°C. Ces deux phases sont des réseaux tétragonaux (Fig 20).

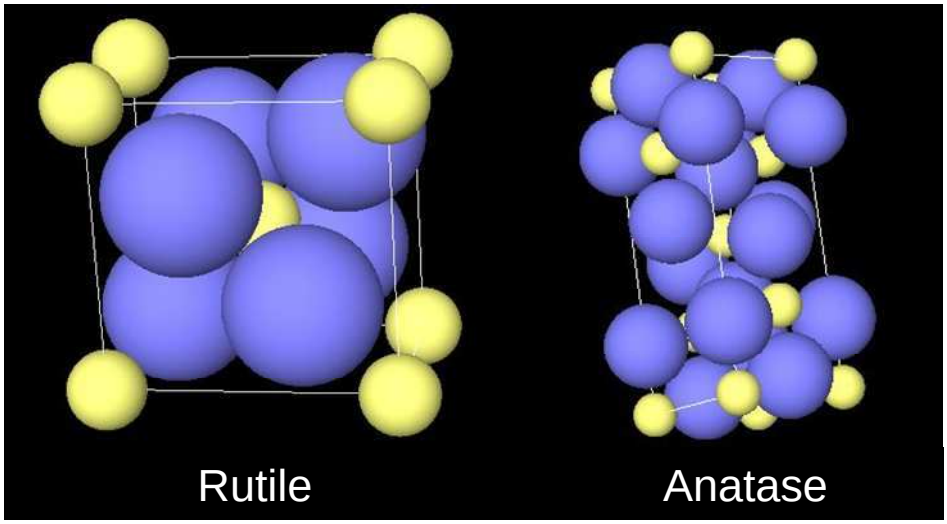


Fig 20 : réseaux tétragonaux du rutile et de l'anatase. Même si l'unité de base est la même dans les deux phases, les plans cristallographiques sont différents

Les différences entre les plans cristallographiques de l'anatase et du rutile induisent un léger écart sur la valeur du « band gap » : 3,2 eV pour l'anatase au lieu de 3,02 eV pour le rutile [Sumita 02]. Il faut donc un peu moins d'énergie pour créer des paires électron/trou dans le rutile mais son rendement quantique est un peu moins bon, ce qui fait de l'anatase la phase la plus active en photocatalyse. Le TiO_2 peut être conditionné sous des formes très variées, en dépôt sur des substrats solides pour améliorer les propriétés mécaniques ou thermiques (support Al_2O_3 par exemple), en billes massives, ou parfois directement employé sous forme de poudres compactées. Dans tous les cas, la forme typique d'un réacteur de photocatalyse consiste en une lampe UV

centrale entourée d'un tube dont la paroi interne est couverte de TiO_2, à l'intérieur duquel circule le fluide à traiter.

6.1.3 La dépollution par TiO_2 irradié

La dégradation de molécules organiques par photocatalyse sur TiO_2 a d'abord été massivement étudiée en phase aqueuse pour la décontamination de l'eau [Barbeni 85], [Guillard 93]. Bien que la photocatalyse soit a priori plus facile en phase gaz qu'en phase aqueuse grâce à une meilleure diffusion des réactifs vers la surface et une absorption des UV par l'air négligeable par rapport à l'eau, les études en phase gazeuse sont beaucoup plus récentes et le traitement de COV par TiO_2 n'a réellement pris son essor que depuis une dizaine d'années. La littérature sur le sujet est extrêmement riche. Des travaux de synthèse ([Diebold 03] et [Carp 04]) répertorient l'ensemble des molécules étudiées avec TiO_2 aussi bien sous forme rutile qu'anatase, ainsi que les mécanismes de dégradation identifiés.

Pratiquement toutes les familles de molécules organiques peuvent être dégradées sur TiO_2 pour être minéralisées uniquement en CO_2 et H_2O (Tableau 3) ce qui fait l'intérêt majeur de la photocatalyse sur TiO_2. Cependant l'efficacité du traitement dépendra fortement de la densité électronique et de la gêne stérique de chaque atome de carbone de la molécule à détruire.

famille	nom	formule	références
alcanes	hexane	C_6H_{14}	[Zhang 04]
	heptane	C_7H_{16}	[Muggli 01]
alcool	éthanol	CH_3CH_2OH	[Sauer 96], [Muggli 98]
cétones	acétone	CH_3COCH_3	[Alberici 97]
alcènes	éthylène	C_2H_4	[Sirisuk 99]
	1-butène	C_4H_8	[Cao 99]
cycles aromatiques	benzène	C_6H_6	[Einaga 02]
cycles	cyclohexane	C_6H_6	[Einaga 02]
composés chlorés	trichloréthylène	C_2HCl_3	[Wang 03]

Tableau 3 : liste non exhaustive de COV dégradés par photocatalyse sur TiO_2

L'influence de la structure du polluant sur la réactivité du TiO_2 a été détaillée par Alberici et Jardim en analysant la dégradation de près d'une quinzaine de composés organiques [Alberici 97]. L'activité photocatalytique augmente avec la concentration de polluant jusqu'à ce qu'il y ait saturation des sites actifs (nombre de paires électrons/trous disponibles par unité de temps). Par conséquent, les fortes concentrations de polluant, les flux trop rapides ainsi que les molécules trop grosses (grand nombre d'atome de carbone) sont plus difficiles à minéraliser totalement en CO_2 et H_2O. La vitesse du procédé catalytique est d'ailleurs la principale limitation de cette technique.

Même si la réactivité dépend beaucoup des conditions de préparation du TiO_2, ou de caractéristiques du milieu réactionnel (en particulier l'humidité) quelques conclusions générales peuvent être tirées sur la dégradation de COV sur TiO_2 :

1) rien ne sert d'avoir des épaisseurs de TiO_2 supérieure à 300 nm car la destruction n'est pas améliorée lorsque l'épaisseur est augmentée au-delà, d'une part parce que les UV sont totalement absorbés avant d'atteindre cette profondeur, et d'autre part parce que les paires électrons/trous formées trop profondément se recombinent toutes avant d'atteindre la surface où elles pourraient réagir.

2) Dans la plupart des cas, l'absence totale d'eau est néfaste à la photocatalyse (nécessité de la présence de radicaux OH) mais l'efficacité de dégradation décroît avec l'humidité [Coronado 03], [Cao 99]

3) En moyenne la réactivité en fonction du type de molécule peut être classée comme suit : cycle aromatique > alcène > alcane, ce qui revient à dire que plus la densité électronique sur un carbone est élevée, plus il est susceptible d'être attaqué par photocatalyse [Einaga 02]

Ces conclusions sont toutefois à reconsidérer au cas par cas comme le montre l'étude de Alberici et Jardim [Alberici 97] dans laquelle le cycle aromatique de la pyridine est beaucoup moins réactif que l'isooctane par exemple.

Comme pour les DBD, la dégradation des alcynes (triple liaison C≡C) est une des rares qui n'a pas été étudiée en photocatalyse sur TiO_2. Seule Kuntz évoque l'hydrogénation, et non pas l'oxydation de l'acétylène sur TiO_2 [Kuntz 94].

Bien que l'efficacité de l'oxydation des COV sur le TiO_2 soit remarquable, ce n'est que comme support d'autres catalyseurs que le TiO_2 a d'abord fait son apparition dans les systèmes de couplage plasma/catalyseur.

6.2 Dépollution par plasma/TiO_2

Le TiO_2 est un support classique des oxydes de vanadium. L'association de particules de V_2O_5 déposées sur des billes de TiO_2 de 5 mm de diamètre est testée pour la première fois en 1999 dans un « packed bed reactor » cylindrique pour la destruction du trichloréthylène (TCE) ([Oda 99] puis [Oda 01]). La comparaison est alors faite avec des matériaux ayant des propriétés totalement différentes : cordiérite et zéolithes dopées au cuivre. Le TCE disparaît plus vite sur le V_2O_5/TiO_2 mais il ne s'agit probablement que d'adsorption du polluant.

Des essais de DeNox ont été réalisés en présence de TiO_2 mais toujours en tant que support. La première tentative de DeNOx dans une décharge couronne pulsée en présence de γ-alumine/TiO_2 s'est soldée par un échec [Kim 01]. Par la suite, l'oxydation de NO en NO_2 en présence d'hydrocarbure à pu être obtenue à des températures relativement basses grâce à la présence de V_2O_5/TiO_2 dans une DBD [Mok 03], et NO a été converti à 100°C sur V_2O_5-WO_3/TiO_2 à condition d'enrichir le gaz en NH_3 [Bröer 00], [Miessner 02], [Hammer 04].

Le TiO_2 dans une décharge n'a vraiment été utilisé pour ses propriétés photocatalytiques que pour la dégradation de COV. En 1999, le TiO_2 est placé dans une décharge couronne pulsée en tant que photocatalyseur [Mizuno 99]. Le couplage affiche une bonne efficacité de destruction de l'acétaldéhyde mais aucune comparaison n'est faite avec l'activité du plasma seul, et aucun mécanisme n'est mis en évidence.

La première preuve convaincante de synergie plasma/TiO_2 est obtenue pour la décomposition du toluène dans une DBD fil/cylindre remplie de billes de verre recouvertes d'un dépôt sol/gel d'anatase [Kang 02]. La conversion du couplage plasma/TiO_2 est plus rapide que celle obtenue avec le plasma seul ou la photocatalyse seule. Cependant rien ne garantit que l'énergie injectée soit la même pour chaque mesure alors qu'à la même période il est prouvé que la présence de bille de TiO_2 dans une décharge couronne multi pointe/ plan augmente le courant moyen pour une même tension appliquée [Li 02]. Là encore, le toluène est plus rapidement détruit en présence de TiO_2 mais les comparaisons sont faites en fonction du temps ou de la tension appliquée, et aucun mécanisme n'est avancé pour expliquer les effets observés.

Depuis trois ans seulement, l'efficacité du couplage plasma/TiO_2 par rapport au plasma seul est prouvée à énergie injectée constante. L'essentiel des résultats portent sur la conversion du benzène [Ao 03], [Kim 03], [Lee 04], [Futamura 04], [Kim 04], mais le toluène [Sekiguchi 03] ainsi que l'ethylbenzène, et le o-xylène [Ao 03] ont aussi été expérimentés. L'ensemble des résultats décrit une destruction augmentée mais surtout une diminution significative des sous-produits intermédiaires et une meilleure sélectivité en CO_2 grâce à la présence de TiO_2. Différents types de DBD ont été testés confirmant l'efficacité des « packed bed reactor » (Fig 21).

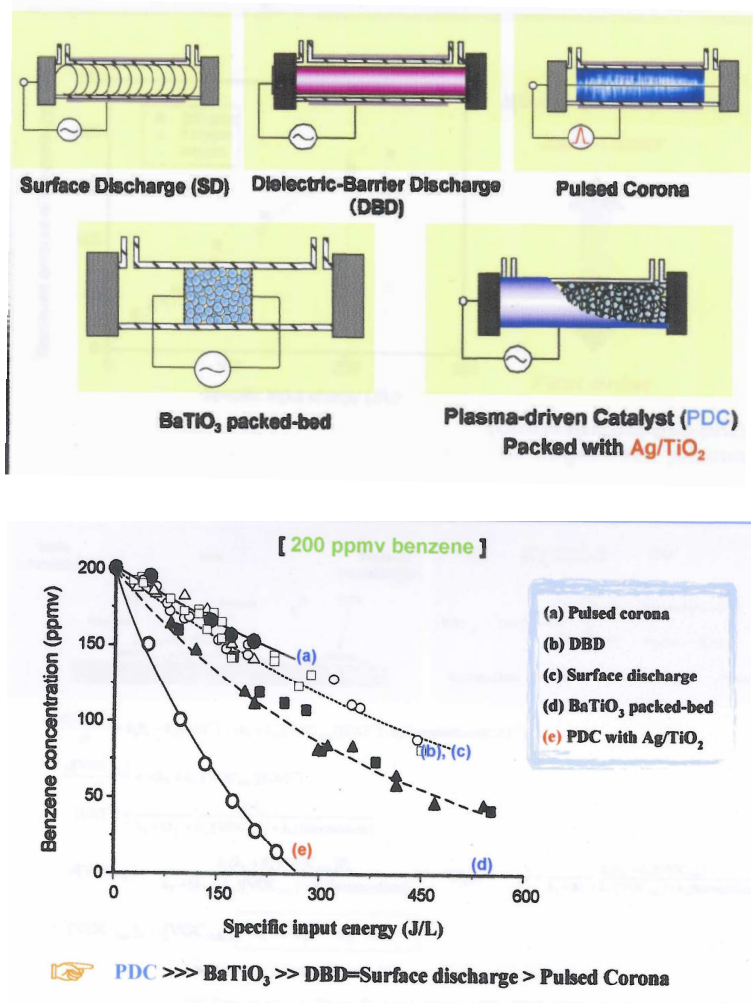


Fig 21: comparaison de l'efficacité de destruction du benzène par différents réacteurs de couplage plasma/TiO_2 ([Kim 06 ISNTPT])

Même si les résultats des différents auteurs tendent à confirmer le bénéfice de l'ajout de TiO_2 dans la décharge, l'interprétation des comparaisons avec et sans catalyseur doit être faite prudemment. En effet, le gain observé sur la destruction d'un COV ou sur son taux d'oxydation en CO2 ne reflète pas nécessairement une réelle activité photocatalytique. Outre l'activité photocatalytique espérée, ajouter du TiO_2 dans un réacteur de DBD modifie plusieurs paramètres simultanément :

- si les billes de catalyseur remplissent l'espace inter-électrode, la décharge devient une décharge de surface et les caractéristiques du plasma lui-même sont différentes
- Le TiO_2 possède une permittivité diélectrique élevée qui peut modifier les conditions d'amorçage des filaments
- l'ajout d'une surface poreuse même sans activité chimique suffit à modifier l'efficacité de la chimie du plasma

Holzer et Song mettent en évidence l'impact d'un simple matériau poreux dans une DBD [Holzer 02] [Song 02] et suggèrent d'allier l'apport de la porosité à une réelle activité chimique de surface en utilisant des photocatalyseurs poreux (SnO_2, ZnO ou TiO_2), mais lorsqu'un photocatalyseur est employé dans un réacteur de couplage, les deux contributions sont potentiellement superposées. Seul Futamura et al traite ce problème en utilisant différents supports pour le TiO_2 (verre ou γ-alumine de porosité variable) [Futamura 04]. L'efficacité de conversion du benzène s'avère être meilleure lorsque le TiO_2 est déposé sur un support très poreux, confirmant les résultats de Holzer et Song. L'étude de Futamura mélange également du MnO_2 avec le TiO_2 pour favoriser la décomposition de l'ozone en surface. La décomposition du benzène s'en trouve renforcée et l'hypothèse d'un mécanisme de synergie fondée sur des espèces actives oxygénées est formulée. La complexité de la molécule de benzène, ainsi que le mélange de MnO_2 avec TiO_2 rend l'interprétation difficile à établir avec certitude mais cela reste néanmoins le stade le plus avancé dans l'explication de l'interaction possible entre le TiO_2 et un plasma filamentaire de DBD.

7. bilan sur l'association plasma/TiO_2 et objectifs

7.1 les certitudes

7.1.1 Gain du couplage plasma/TiO_2

Le TiO_2 est un catalyseur capable d'oxyder de très nombreuses molécules organiques avec une excellente sélectivité en CO_2 grâce à son rendement quantique et aux potentiels redox de ses bandes de valences et de conduction.

Les DBD dans l'air produisent des plasmas filamentaires qui sont d'excellentes sources de radicaux et d'espèces excitées qui forment un milieu globalement oxydant, même à faible énergie injectée. La réactivité des ces plasmas est démontrée là aussi sur un très grand nombre de molécules organiques. Le problème majeur de la destruction de COV par DBD est d'éviter la formation de sous-produits d'oxydation et de pousser les réactions jusqu'à la minéralisation totale en CO_2 et H_2O. Une des caractéristiques essentielle du TiO_2 étant sa sélectivité en CO_2, il est séduisant de tenter de corriger les défauts des DBD par l'apport du TiO_2 bien que la photocatalyse soit un processus a priori lent comparé à la chimie du plasma.

Le couplage plasma/TiO_2 augmente effectivement le taux de conversion de certains COV en comparaison de la conversion observée dans les mêmes réacteurs, sans TiO_2. La destruction du benzène, du toluène et de quelques autres molécules organiques cycliques est accrue tout en

limitant la production d'intermédiaires d'oxydation et en augmentant le taux de CO_2. Le gain obtenu n'est cependant pas nécessairement lié à une activité photocatalytique au sens strict. Il est important de distinguer les processus qui seront qualifiés par la suite de simple « effet de porosité » des effets liés à une « réelle activité chimique de la surface ».

7.1.2 Adsorption vs réactivité de surface

Toute surface solide est susceptible d'établir des liaisons plus ou moins fortes avec des molécules de l'atmosphère environnante via des forces de Van der Waals. Tant qu'il n'y a pas de liaisons covalentes avec des atomes de la surface elle-même, ou d'interaction forte avec des porteurs de charges libres d'un réseau cristallin (cas de la photocatalyse avec les réactions redox sur les photo-trous ou les photoélectrons), ces interactions de van der Waals seront toutes regroupées sous le terme « d'adsorption » dans ce manuscrit. Par opposition, lorsque les particules des matériaux catalytiques seront directement impliquées dans les réactions chimiques, le terme « chimie de surface » sera employé, en particulier la photocatalyse est une forme de chimie de surface impliquant les paires électrons/trous du TiO_2.

Cette distinction étant posée, aucune preuve formelle n'a été faite à ce jour d'une réelle activité photocatalytique dans le plasma. La difficulté des interprétations vient du fait que l'ajout d'un matériau dans la décharge modifie de nombreux paramètres simultanément. Les mécanismes d'amorçage du plasma, les temps de vie des radicaux, l'activité chimique réelle de la surface, ou l'activation du catalyseur par le plasma selon des mécanismes non encore identifiés, sont autant de phénomènes pouvant apporter des contributions opposées à l'oxydation des COV, et qui sont tous inhérents à l'ajout de catalyseur dans la décharge.

7.2 Pertinence des comparaisons avec et sans catalyseur

L'ensemble des résultats de destruction de COV et de production des produits d'oxydation (en particulier CO_2) sont pratiquement toujours tracés en fonction de la densité d'énergie injectée dans le plasma E_{inj}, exprimée en J/L. En effet, sauf dans des cas très particuliers (alimentation de tension pulsée avec des fronts de montée de l'ordre de la nanoseconde par exemple), l'énergie des électrons est essentiellement contrôlée par la nature du gaz qui est traversé puisque la propagation des filaments est dirigée par le champ créé dans la tête du streamer. Par conséquent E_{inj} est en première approximation proportionnel au nombre d'électrons ayant commutés et donc au nombre d'espèces actives créées par le plasma. Si pour une même densité d'énergie E_{inj}, la destruction est meilleure en présence de matériau cela signifie donc que les espèces créées par le

plasma ont été utilisées plus efficacement grâce au matériau. Cependant ce raisonnement n'est valable que tant que le plasma n'est pas trop modifié par la présence du matériau.

Lorsque la comparaison est faite entre un réacteur vide (plasma seul) et un réacteur rempli de billes de catalyseur (packed bed reactor), si la destruction est plus efficace dans la deuxième configuration il est impossible de savoir si le catalyseur a véritablement agit chimiquement ou pas. Le fait de remplir l'espace inter électrode de matériau a pour effet de créer des décharges de surface le long du matériau, exactement comme dans les réacteurs de type « actuator » [Moreau 05] (cf. Fig 5). La nature même de la décharge est modifiée. La comparaison est donc intéressante d'un point de vue procédé mais elle ne permet pas de savoir si le catalyseur a un autre impact que d'alimenter la décharge en électrons secondaires.

Pour tenter d'identifier l'effet du catalyseur, certaines publications comparent un réacteur rempli de catalyseur ayant une activité chimique (métaux nobles par exemple), avec le même réacteur rempli de billes de silice. Dans ce cas, le plasma est toujours une décharge de surface et donc le blanc obtenu est plus proche de la situation avec catalyseur. Cependant il est quasiment impossible d'avoir des surfaces de natures chimiques différentes ayant les mêmes caractéristiques géométriques (surface spécifique, porosité…). La comparaison a donc là encore ses limites.

7.3 L'approche adoptée

Les objectifs de cette étude sont d'une part d'essayer de prouver ou d'invalider l'existence d'une activité photocatalytique lorsque le TiO_2 est soumis à un plasma, et d'autre part d'identifier les mécanismes, photocatalytiques ou non, impliqués dans l'interaction entre un plasma et le TiO_2. Les contraintes sont liées à la complexité des phénomènes transitoires que sont les filaments de plasma dans une DBD dans l'air, et à la multiplicité des modifications apportées par un matériau quel qu'il soit, inséré dans un plasma. Certaines règles ont donc été suivies lors de toutes les expériences pour parvenir à séparer les différentes contributions intervenant dans la destruction d'un COV :

1) garder tant que possible le même type de décharge plasma avec et sans catalyseur
2) utiliser une molécule de polluant test suffisamment simple pour limiter la complexité des voies réactionnelles
3) tester l'activité photocatalytique maximale qu'il est possible d'atteindre dans nos expériences en effectuant chaque mesure avec et sans irradiation UV additionnelle.

4) Utiliser des matériaux catalytiques permettant d'avoir des géométries et des porosités comparables avec et sans TiO_2 pour tenter de séparer les effets de porosité des effets de photocatalyse pure.

Ces quatre points nécessaires à la compréhension de l'interaction plasma/TiO_2 imposent des contraintes sur le choix du réacteur, du polluant et du catalyseur utilisé.

- le réacteur plasma principal est une DBD dont l'espace inter électrode n'est jamais rempli de catalyseur afin que le plasma soit toujours constitué de filaments devant traverser un espace gazeux, que ce soit avec ou sans catalyseur. Le TiO2 est donc plaqué sur une paroi du réacteur et son épaisseur doit être négligeable devant la largeur de l'espace inter électrode.
- La molécule de polluant test retenue est l'acétylène (C_2H_2). C'est la plus petite molécule avec au moins deux atomes de carbone (pour qu'il y ait une liaison carbone-carbone à casser) dont l'oxydation n'a jamais été étudiée ni en photocatalyse, ni en couplage plasma/catalyse.
- Enfin le catalyseur utilisé est constitué d'un support inerte (fibre de verre) sur lequel sont déposées des quantités variables de particules de SiO_2 ou de TiO_2 permettant de modifier la surface spécifique des matériaux testés. Ces catalyseurs sont fournis par la société Alström dans le cadre de la thèse de Frédéric Thévenet au LACE et ils seront décrits plus en détail dans le prochain chapitre.

Malgré cela les plasmas à pression atmosphérique restent très difficiles à étudier d'un point de vue expérimental. La dynamique des phénomènes d'adsorption/désorption sur le TiO_2 dans une phase plasma est par exemple totalement inaccessible à la pression atmosphérique avec les diagnostics actuels. Une approche originale a donc été adoptée dans cette étude : une décharge DC pulsée à basse pression (de l'ordre du mbar) est utilisée comme outil pour mettre en évidence l'existence de certains types d'interactions inobservables à pression atmosphérique, en parallèles des mesures effectuées sur la DBD.

Le choix de ce type de décharge nécessite d'être développé.

7.4 Intérêt d'une décharge DC pulsée à basse pression

7.4.1 Présentation des décharges DC

Les décharges DC sont probablement parmi les plasmas les mieux connus. Leur étude commence avec Faraday en 1838 qui le premier place deux électrodes portées à la haute tension dans un tube lui permettant de faire descendre la pression jusqu'à quelques centièmes de mm de Hg. Il décrivit alors l'apparition dans l'air d'un bel effluve violet entre les électrodes dans laquelle apparaissent différentes zones plus ou moins lumineuses et de taille variable en fonction de la pression.

Les mécanismes de bases de ces décharges sont décrits dans tous les ouvrages dédiés au plasma [Raizer 91]. Si l'étude des décharges DC a débuté il y a plus de 150 ans, elles ont fait l'objet de recherches intensives dans les années 80 et 90, notamment pour les problématiques liées à la rentrée atmosphérique des véhicules orbitaux. Les plasmas DC dans N_2, O_2 et l'air ont par conséquent fait l'objet de nombreux résultats expérimentaux [Pagnon 95] et de modélisation [Gordiets 95].

Fig 22 : Appareil utilisé par Faraday pour étudier les décharges électriques. L'arrière plan est un manuscrit de Faraday du musée qui lui est consacré à Londres

7.4.2 Développement de la décharge

Les premiers électrons sont accélérés par la différence de potentiel entre les deux électrodes et le processus d'avalanche électronique déjà décrit pour l'initiation des streamers se produit.

Une fois l'amorçage réalisé, des zones de séparation de charges apparaissent au voisinage des électrodes. Une chute de potentiel très importante se crée notamment à la cathode, ce qui permet d'accélérer suffisamment les ions positifs pour qu'ils arrachent des électrons par bombardement de la surface de la cathode. Ces électrons secondaires permettent de compenser les électrons perdus aux parois dans le reste du plasma. Lorsque le bombardement ionique compense exactement les pertes on atteint le régime stationnaire de la décharge : tension et courant sont stabilisés aux valeurs nécessaires pour que la décharge s'auto entretienne. Lorsque ce régime est établi l'essentiel du champ appliqué est écranté dans la gaine cathodique et la plus grande partie du plasma est une zone globalement neutre électriquement et dans laquelle règne un

champ relativement faible. Cette zone est appelée colonne positive. C'est une zone homogène délimitée simplement par des gaines sur les parois où se produisent les pertes d'espèces chargées.

Lorsque la tension appliquée augmente, cela a principalement pour effet d'augmenter la chute de potentiel cathodique et donc l'efficacité du bombardement ionique. L'émission électronique est alors plus grande sans pour autant modifier le champ dans la colonne positive. La tension appliquée est de ce fait un paramètre permettant directement le contrôle du courant dans la décharge. Le champ dans la colonne positive dépendra lui des dimensions du réacteur.

7.4.3 Pourquoi une décharge pulsée ?

Les décharges DC à basse pression génèrent des plasmas homogènes et de grands volumes (plusieurs dizaines de centimètres cubes) qui permettent l'emploi de nombreux diagnostics optiques, en particulier les méthodes d'absorption. Outre ces avantages pratiques, le fait de pulser ce type de décharge donne accès à des phénomènes fondamentaux.

Lorsque l'on étudie ce type de décharges, trois cinétiques différentes coexistent : la cinétique électronique, la cinétique des espèces neutres et la cinétique de surface. La troisième est bien évidemment au cœur du problème. Les échelles de temps caractéristiques de ces trois cinétiques sont très différentes : au maximum 10^{-6} s pour le refroidissement des électrons chauds, 10^{-4} s pour les processus de transfert d'énergie (diffusion, quenching), et jusqu'à plusieurs centaines de millisecondes pour les processus de recombinaison aux parois. Ces échelles de temps très séparées permettent d'étudier les processus indépendamment les uns des autres. En utilisant une décharge pulsée dont la fréquence et la durée des pulses sont ajustables, et judicieusement choisies, les mesures pendant les pulses plasma et/ou entre les pulses plasma donnent accès au différents processus.

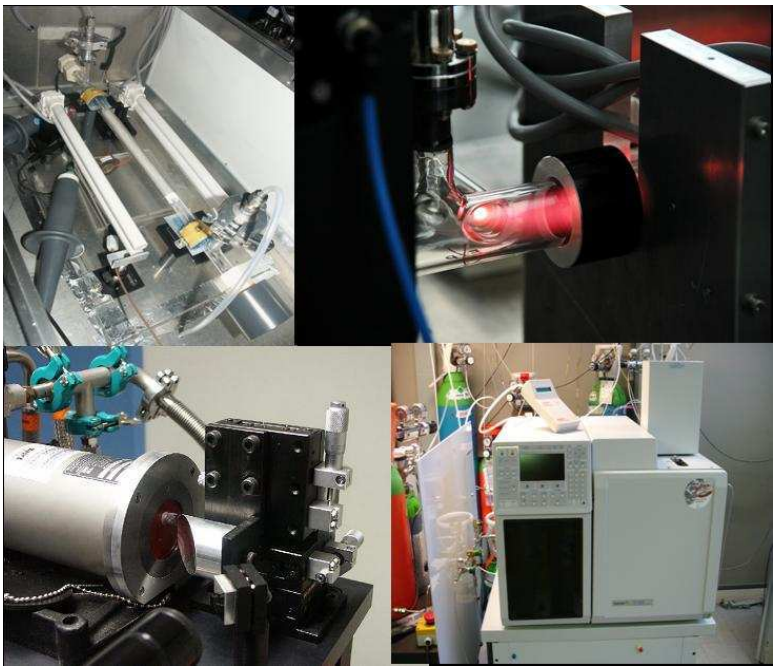
Cet avantage ajouté aux facilités de diagnostics offertes par ces décharges explique l'intérêt d'une décharge DC pulsée pour l'étude de l'interaction entre un plasma et une surface complexe.

Il n'est pas question de prétendre faire un parallèle parfait entre les comportements de la DBD et de la DC pulsée car de nombreuses différences fondamentales existent : les réactions à trois corps qui influent peu dans la DC pulsée sont essentielles dans la DBD, la décharge DC est en régime auto-entretenu ce qui n'est pas le cas d'une décharge filamentaire etc… Le propos est simplement de tester comment le TiO_2 peut réagir à l'irradiation UV d'un plasma, à son bombardement ionique, de métastables, comment il peut ou non influer sur la chimie en volume du plasma, afin de savoir quels effets seront potentiellement importants dans les conditions imposées par la DBD.

Le travail expérimental présenté dans ce manuscrit s'appuie donc à la fois sur une décharge à barrière diélectrique à pression atmosphérique et une décharge DC pulsée à basse pression. Les montages des réacteurs de chacune des décharges et les diagnostics qui leur sont associés sont décrits dans le chapitre suivant.

Chapitre II

Dispositifs expérimentaux



1. Introduction

Compte tenu des contraintes expérimentales très fortes imposées par les décharges à barrière diélectrique (échelles spatio-temporelles très petites, typiquement 100 μm et 20 ns), l'approche retenue pour l'étude de l'interaction plasma/TiO_2 comporte deux volets distincts :

- d'une part tenter de séparer et d'identifier les différentes composantes de l'interaction plasma/TiO_2 dans une DBD afin de garder le même type de décharge que celles potentiellement applicables à la dépollution de l'air.
- d'autre part étudier plus finement certaines de ces interactions grâce à un plasma mieux compris et mieux contrôlé autorisant l'utilisation d'une plus grande diversité de diagnostics : une décharge DC pulsée à basse pression.

Les diagnostics employés dans les deux décharges sont adaptés aux caractéristiques de chacune d'elles.

Pour la DBD, des diagnostics électriques (mesure de l'énergie injectée et des pulses de courant) et chimiques sont mis en place. Les mesures chimiques se font soit en post décharge dans la ligne de gaz, soit par prélèvement sur les catalyseurs. Trois systèmes d'analyse sont donc utilisés :

- un chromatographe en phase gaz
- une cellule d'absorption UV pour mesurer l'ozone
- Un chromatographe en phase liquide (HPLC) pour l'analyse des composés (acides et aldéhydes) prélevés sur la surface du catalyseur ou piégés par barbotage dans une solution placée en post décharge.

La décharge DC pulsée permet quant à elle la mise en œuvre de diagnostics *in situ* :

- la spectroscopie d'absorption IR à l'aide d'un laser à diodes à sel de plomb
- l'actinométrie, méthode de spectroscopie d'émission

L'absorption IR est particulièrement bien adaptée aux mesures de molécules telles que C_2H_2, CO et CO_2 en raison des niveaux d'énergie vibrationnelles de ces molécules, tandis que l'actinométrie donne accès à la concentration du radical O atomique.

Les réacteurs et les diagnostics mis en œuvre pour les deux décharges sont détaillés dans la suite.

2. dispositif expérimental de la DBD

2.1 géométrie retenue

Les réacteurs de couplage DBD/catalyseur peuvent se décliner sous des géométries très variées n'impliquant pas nécessairement la même physique (cf. chapitre 1). Du point de vue de la physique des décharges, les systèmes pointe/plan présentent l'avantage de localiser la décharge en forçant l'amorçage au bout de la pointe (champ électrique très fort). Si ce type de réacteur est couplé avec une alimentation haute tension pulsée, cela permet de s'affranchir de l'incertitude spatiale et temporelle inhérente à l'amorçage des filaments de plasma dans les DBD classiques. Cependant les systèmes pointe/plan a des inconvénients pour une étude portant sur la dépollution.

Un tel système contraint le plasma à n'être que « mono-filamentaire » c'est-à-dire que toute interaction entre plusieurs filaments est exclue. Même si l'existence de tels processus est encore spéculative, ils pourraient être importants dans des réacteurs de dépollution réels où les volumes de gaz à traiter imposent des plasmas multi filamentaires. A cela s'ajoute une contrainte pratique. Les mesures de composition chimique s'effectuent en post décharge et sont d'autant plus faciles à faire que le flux de gaz permet de renouveler l'intégralité du circuit de gaz dans des temps raisonnables. Le système doit donc être capable de traiter des flux de quelques centaines de cm^3/min tout en ayant un effet mesurable sur la destruction du COV. Cela nécessite un volume de réacteur correspondant forcément à un système multi filamentaire.

Les deux géométries les plus courantes sont alors, soit les réacteurs plan/plan, soit les réacteurs cylindriques. La première a été retenue pour le LACE et la deuxième pour ce travail. Les deux expériences sont ainsi complémentaires, avec une ou deux barrières diélectrique et avec des électrodes symétriques ou non, tout en restant suffisamment proches pour que les résultats puissent être comparés. Le réacteur cylindrique dispose en outre d'une grande modularité permettant de tester l'impact des paramètres géométriques que sont l'espace inter électrode, le rayon de courbure de l'électrode interne ou encore l'épaisseur du diélectrique.

2.2 Descriptif du réacteur

Le réacteur a une structure coaxiale constituée d'un tube en quartz ou en pyrex, au centre duquel passe une tige en acier comme électrode interne. La contre-électrode est quant à elle une grille plaquée sur la paroi externe du tube (Fig 1).

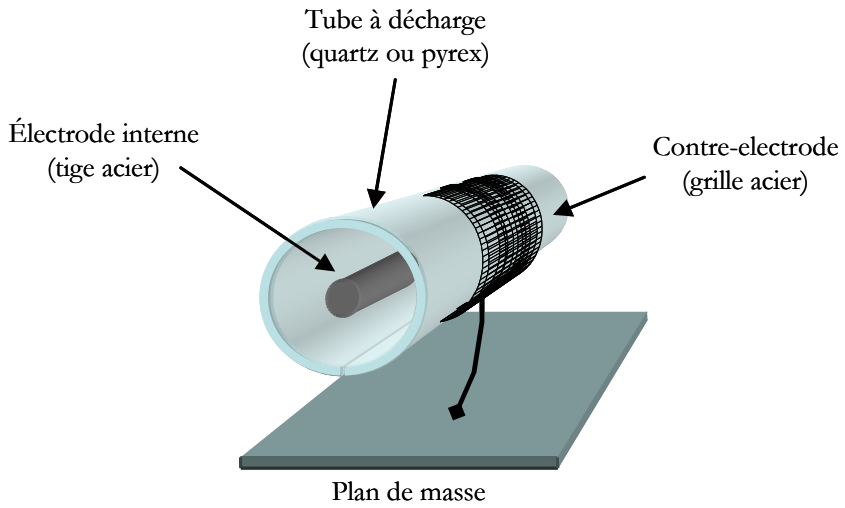


Fig 1: structure coaxiale du réacteur de la DBD

Les dimensions des trois éléments du tube peuvent toutes être modifiées. La simplicité de ce réacteur a ainsi permis de monter aisément de nombreuses configurations en faisant varier des paramètres essentiels pour la décharge : l'espace inter-électrode, l'épaisseur et la nature du diélectrique, le rayon de courbure de l'électrode interne et la longueur de la contre-électrode. Toutes les dimensions disponibles de tube et d'électrode interne sont répertoriées dans le Tableau 1 ainsi que la largeur de l'espace gazeux (le « gap » en anglais) correspondant à chaque combinaison.

nature	**diamètre externe (mm)**	**diamètre interne (mm)**	**épaisseur du diélectrique (mm)**	**diamètre électrodes internes**					
				100µm	**2mm**	**3mm**	**4mm**	**5mm**	**6mm**
pyrex	10	7	1,5	3,5	2,5	2,0	1,5	1,0	0,5
	10	7,5	1,25	3,7	2,8	2,3	1,8	1,3	0,8
	18	15,5	1,25	7,7	6,8	6,3	5,8	5,3	4,8
	18	14,5	1,75	7,2	6,3	5,8	5,3	4,8	4,3
quartz	10	7	1,5	3,5	2,5	2,0	1,5	1,0	0,5
	18	15	1,5	7,5	6,5	6,0	5,5	5,0	4,5

Tableau 1 : récapitulatifs des grandeurs des différents réacteurs utilisés. Les cases en jaunes sont les largeurs des espaces gazeux exprimés en mm.

L'électrode interne est filetée pour favoriser l'amorçage grâce à des effets de pointe. Son diamètre variant entre 100 µm et 6 mm permet de passer progressivement d'une géométrie très asymétrique à une configuration proche d'un réacteur plan/plan comme celui du LACE simplement en jouant sur les rayons de courbure du tube et de l'électrode interne. Le centrage de l'électrode interne est assuré en vissant la tige sur deux pièces en laiton fixées à chaque bout du

tube ce qui tend à étirer la tige sur l'axe de symétrie du tube. Le centrage est surtout critique pour les petits diamètres d'électrode interne.

La contre-électrode est constituée soit de scotch métallique, soit d'une grille en acier de longueur variable. L'emploi d'une grille est nécessaire pour pouvoir irradier la zone plasma avec des lampes UV externes. Une attention particulière a été portée à cette grille car c'est elle qui délimite la longueur de la zone plasma. Il était important d'ébarber les bords de la grille afin d'éviter des décharges couronnes qui auraient pu parasiter les mesures électriques. La grille a été refermée sur le tube par soudure en prenant bien soin de ne pas laisser d'espace entre la surface du tube et la grille pour ne pas introduire un espace gazeux supplémentaire.

Le tube sert de barrière diélectrique. Il est en pyrex ou en quartz pour pouvoir irradier le TiO_2 de l'extérieur grâce à deux lampes UV (Philips PL-L 24W/10/4P) parallèles au réacteur, placées à 5 cm de celui-ci. L'utilisation d'une grille et d'un tube qui transmettent les radiations UV permet d'activer le TiO_2 de l'extérieur pour amplifier son activité photocatalytique. La surface interne du réacteur est régulièrement nettoyée à l'eau distillée pour évacuer les particules de catalyseur restant à l'intérieur et séchée avec de l'air comprimé. Les tubes mesurent 50 cm de long pour laisser la possibilité d'allonger la contre-électrode ou de positionner le catalyseur en post décharge (Fig 2).

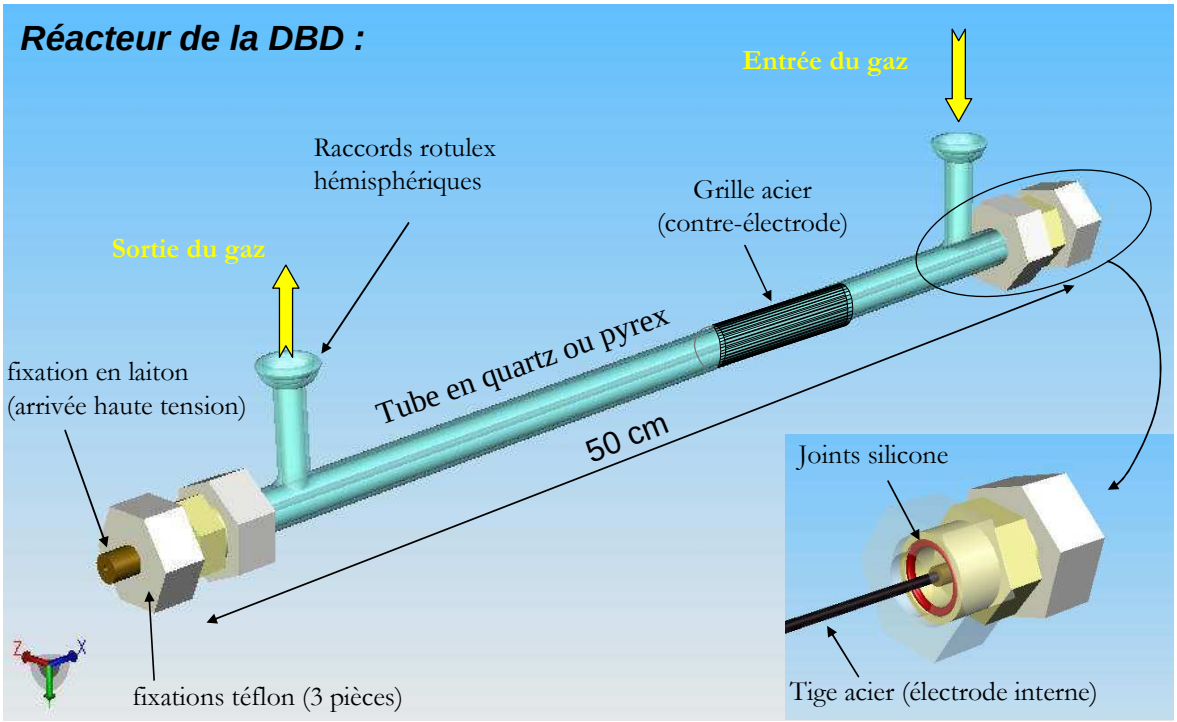


Fig 2: schéma de la totalité du réacteur de la DBD

L'étanchéité du réacteur est assurée pour tous les tubes par des pièces en téflon qui viennent serrer un joint silicone sur la paroi externe des tubes, et un autre sur les fixations en laiton de l'électrode interne. Ces joints sont en silicone car c'est le seul matériau qui a résisté pendant plusieurs mois aux espèces oxydantes créées dans le plasma sans la moindre altération. Les joints en silicone sont également utilisés au niveau des raccords rotulex hémisphériques qui servent d'entrée et de sortie de gaz.

2.3 Circuit de gaz

Les flux de gaz sont contrôlés par trois débitmètres massique MKS de 500, 50 et 10 sccm ce qui permet de faire varier le flux total et la concentration en COV dans le mélange en jouant sur les facteurs de dilution. La tuyauterie est réalisée en inox pour limiter l'adsorption d'espèces sauf à proximité du réacteur où des tuyaux en téflon de 30 cm font la jonction entre le circuit en inox et les raccords rotules d'entrée/sortie du réacteur afin d'éviter les arcs électriques entre l'électrode centrale et le circuit de gaz. L'étanchéité des raccords rotules d'entrée/sortie est tout à fait suffisante pour des expériences en flux de gaz (aucune trace de CO_2 venant de la pièce n'a jamais été détecté par exemple) mais elles n'autorisent pas des expériences en statique (en recirculation de gaz), qui elles ont été menées au LACE par Frédéric Thévenet.

La pression est contrôlée en amont et en aval du réacteur par deux jauges de pression qui permettent de vérifier l'absence de perte de charge et la régulation de la pression dans le réacteur à 1000 mbar pour toutes les expériences. C'est une pompe à membrane (qui évite les émanations d'huile) en aval d'une vanne de précision qui permet de réguler la pression toujours à la même valeur. Un système de dérivation permet d'envoyer le gaz soit dans le réacteur, soit directement en sortie du circuit sans passer par le réacteur pour être analysé par un chromatographe en phase gaz (cf. diagnostics chimiques ci-dessous).

Les gaz utilisés pour alimenter l'expérience (Air, Ar, O_2, N_2) sont issus de bouteilles Air liquide contenant moins de 3 ppm d'impuretés. La molécule organique choisie pour toutes les expériences est l'acétylène (C_2H_2).

2.4 Le COV : L'acétylène (C_2H_2)

L'acétylène (ou éthyne) de formule C_2H_2 est une molécule organique a priori suffisamment petite pour limiter la complexité des mécanismes liés à son oxydation. Pour tenter de séparer l'action du plasma de celle du photocatalyseur, toute la chaîne réactionnelle de l'oxydation du COV doit être analysée avec et sans TiO_2. Une chaîne réactionnelle trop complexe

rendrait impossible la séparation mécanismes de la phase gaz de ceux ayant lieu en surface. L'oxydation du C_2H_2 n'a par ailleurs jamais été décrite en photocatalyse pure, ce qui le rend plus original que l'éthane et l'éthylène bien que ces derniers auraient également pu convenir ayant eux aussi une ossature à deux atomes de carbone.

L'acétylène est un hydrocarbure gazeux à température et pression normale, incolore, instable (polymérisation aisée) et hautement combustible (mélange supérieur à 30% de C_2H_2) produisant une flamme très chaude (plus de 3000°C) en présence d'oxygène. Sa limite inférieure d'explosivité est à 2,2 % en volume. Pour des raisons de sécurité et de niveau de concentration recherché pour les expériences (inférieur ou égal à 1000 ppm), le C_2H_2 utilisé est conditionné sous forme d'un mélange à 1% dans N_2 (bouteille air liquide, impureté inférieure à 0,5 ppm). L'acétylène n'est que très peu toxique puisqu'il ne devient dangereux pour l'homme que lorsqu'il est très concentré (>20%, fiche de risques téléchargeable à l'adresse suivante : http://www.inrs.fr/htm/ft212.pdf). Son utilisation dans nos expériences ne relève donc pas d'une future application pour la dépollution mais correspond simplement à une approche de type académique dont les principaux intérêts sont la taille de la molécule, et le rôle d'intermédiaire réactionnel qu'elle joue dans l'oxydation d'autres COV.

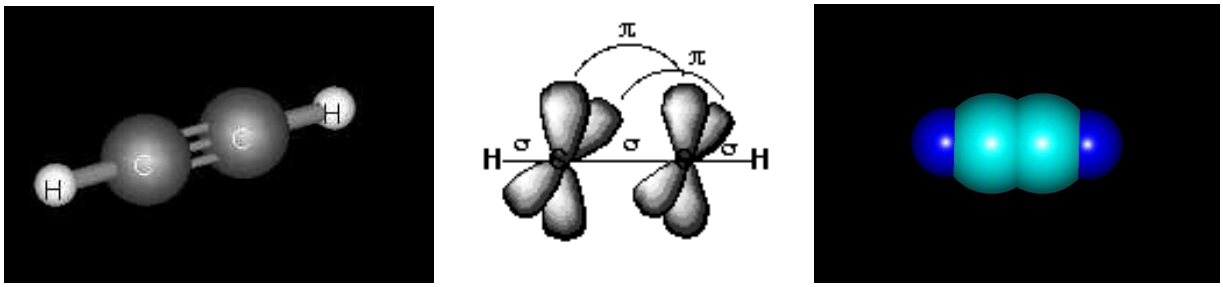


Fig 3: représentations de la molécule d'acétylène et de ses orbitales

Le C_2H_2 est un alcyne (triple liaison C≡C) totalement linéaire (Fig 3). Les propriétés chimiques de l'acétylène s'expliquent essentiellement par la présence de cette triple liaison constituée en fait par la superposition d'une liaison simple **σ** (provenant de la combinaison de deux orbitales sp) à deux liaisons **π** résultant de la combinaison de deux orbitales 2p. Cette liaison, de longueur 0,124 nm et caractérisée par une énergie de 958 $kJ.mol^{-1}$, est moins stable que les liaisons simples (614 kJ) et doubles (347,3 kJ), et par conséquent plus réactive en particulier avec les espèces électrophiles du fait des électrons **π.**

L'énergie des liaisons C-H (548 $kJ.mol^{-1}$) est elle aussi plus élevée que dans les alcanes ou les alcènes. La liaison C-H est polarisée ce qui confère aux atomes d'hydrogène une petite acidité, et donc une mobilité relative en présence d'espèces nucléophiles.

Les niveaux d'excitation de la triple liaison et des liaisons C-H sont dans le domaine IR et seront détaillé au paragraphe 3.4.1 portant sur la spectroscopie d'absorption IR.

Le dernier élément qui est inséré dans le réacteur de la DBD est le photocatalyseur.

2.5 Le photocatalyseur : TiO_2

Le TiO_2 peut être conditionné sous de nombreuses formes : dépôt sol/gel, granulés, poudre, monocristaux… Le choix du TiO_2 est bien évidemment essentiel pour l'étude de l'interaction plasma/photocatalyseur. Pour la dépollution atmosphérique il peut être intéressant de conditionner le TiO_2 sous forme de filtres. Le groupe Ahlström Corporation impliqué dans le projet avec le LACE et le LPTP produit des fibres de verre tissées qui servent de support à différents catalyseurs, en particulier du TiO_2 (Fig 4).

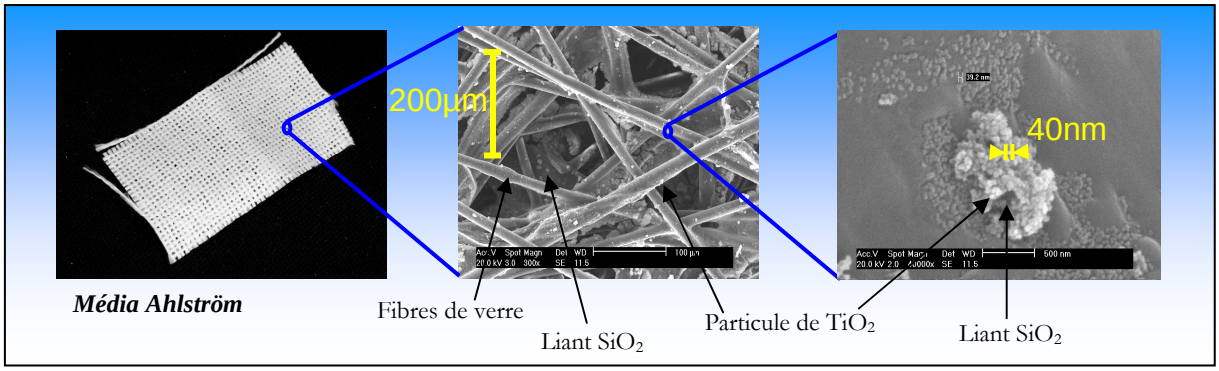


Fig 4 : photographie du tissus de fibres de verre sur lequel sont déposées les particules de TiO_2 (anatase, 40 nm) et SiO_2 (20 nm environ) visibles sur les agrandissements à deux échelles différentes obtenus avec un MEB

Les fibres de verre confèrent au média catalytique une souplesse qui permet de l'adapter facilement à beaucoup de géométries tout en restant neutre chimiquement. Cette texture permet de plaquer facilement le catalyseur sur la paroi interne du tube de la DBD afin de toujours garder un espace inter électrodes gazeux, ce qui était le but recherché (cf. chapitre 1). La largeur de l'espace inter électrode (compris entre 2 et 7 mm) reste pratiquement inchangée lorsque le tissu catalytique est inséré car son épaisseur n'excède pas 200 µm. Un autre intérêt de ce catalyseur pour l'étude de l'interaction avec le plasma était de pouvoir changer la nature et la quantité des particules de catalyseur fixées sur les fibres de verre. Les fibres de verre ont ainsi pu être utilisées seules (10 µm de diamètre) ou enduites de particules de 20 nm de SiO_2, ou de particules de 40 nm de TiO_2 (P25) sous forme anatase pure, ou même encore de particules de zéolithes. Les quantités de particules déposées sur les fibres varient de $20 g/m^2$ à $100 g/m^2$, ce qui permet de modifier la porosité à l'échelle nanométrique indépendamment du support fibreux qui lui, fixe la géométrie de la surface à l'échelle microscopique. Les particules de TiO_2 adhérant mal aux fibres de verre

elles sont fixées par un « liant » de particules de SiO_2 comme on peut le voir sur la photographie réalisée par microscopie électronique à balayage (Fig 4).

Avant de disposer de ce média catalytique, les premières expériences ont été menées avec du TiO_2 pur sous deux formes différentes : des granulés cylindriques d'anatase massif de 3 mm de diamètre et quelques mm de long (Alfa Aesar n° 43828, surface spécifique de 37 m^2/g) et un dépôt sol/gel de particules de TiO_2 P25 piégées dans une matrice de TiO_2 réalisé en collaboration avec le LACE.

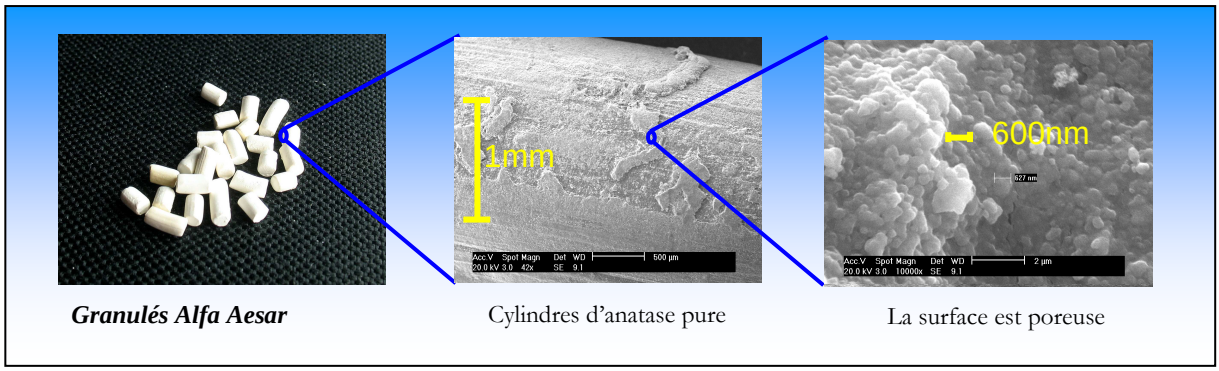


Fig 5 : photographie et imagerie MEB sur les granulés commerciaux de TiO_2 anatase (Alfa Aesar n°43828)

Les granulés ont fini par être abandonnés car seule la surface peut être activée par des UV sur quelques µm de profondeur et le reste de la masse ne sert que de matériaux adsorbant. La quantité de C_2H_2 adsorbée dans le volume devient si importante qu'elle masque les effets chimiques de la surface.

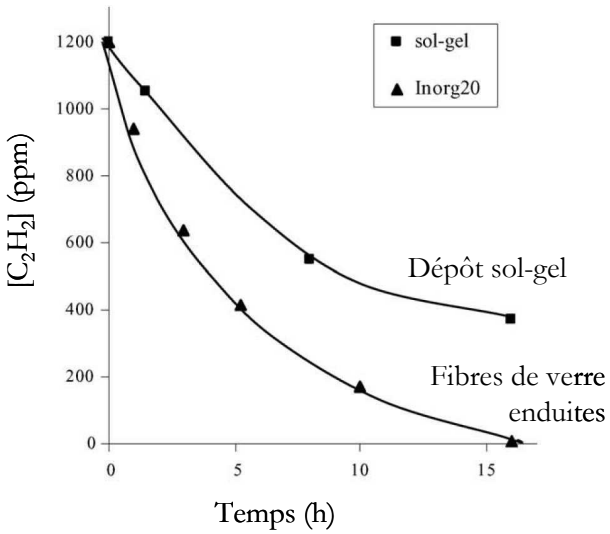


Fig 6 : comparaison de l'efficacité de destruction photocatalytique du C_2H_2 (concentration initiale 1200 ppm) par le dépôt sol gel du LACE et par le tissu Ahlström (fibres de verre + 20g/m² de particules de SiO_2 + 20 g/m² de particules de TiO_2) [Thévenet 06]

Le dépôt sol/gel présentait quant à lui une activité photocatalytique inférieure à celle du tissu Ahlström. Les résultats de dégradation du C_2H_2 par photocatalyse obtenus par Frédéric Thévenet en attestent (Fig 6). Les catalyseurs fournis par Ahlström, plus efficaces en photocatalyse et répondant à la volonté de garder un espace inter électrode gazeux inchangé, ont donc été utilisés dans la majorité des expériences.

Même si le positionnement du photocatalyseur empêche le développement de décharges de surface, il est important de contrôler l'impact du TiO_2 sur le plasma en mesurant les caractéristiques électriques du plasma. Les méthodes de mesures employées doivent s'adapter au type d'alimentation choisi.

2.6 Circuit électrique et diagnostics électriques :

2.6.1 Circuit de la DBD

Pour permettre la comparaison des résultats entre les expériences menées au LACE et celles du LPTP il est important que les alimentations utilisées dans les deux laboratoires soient les mêmes. Il s'agit d'un transformateur délivrant jusqu'à 30 kV à 50 Hz (Fig 7), ce qui est très classique dans la littérature concernant les DBD. La haute tension est acheminée jusqu'au réacteur par un câble blindé de 1 m dont l'isolant résiste à 100 kV.

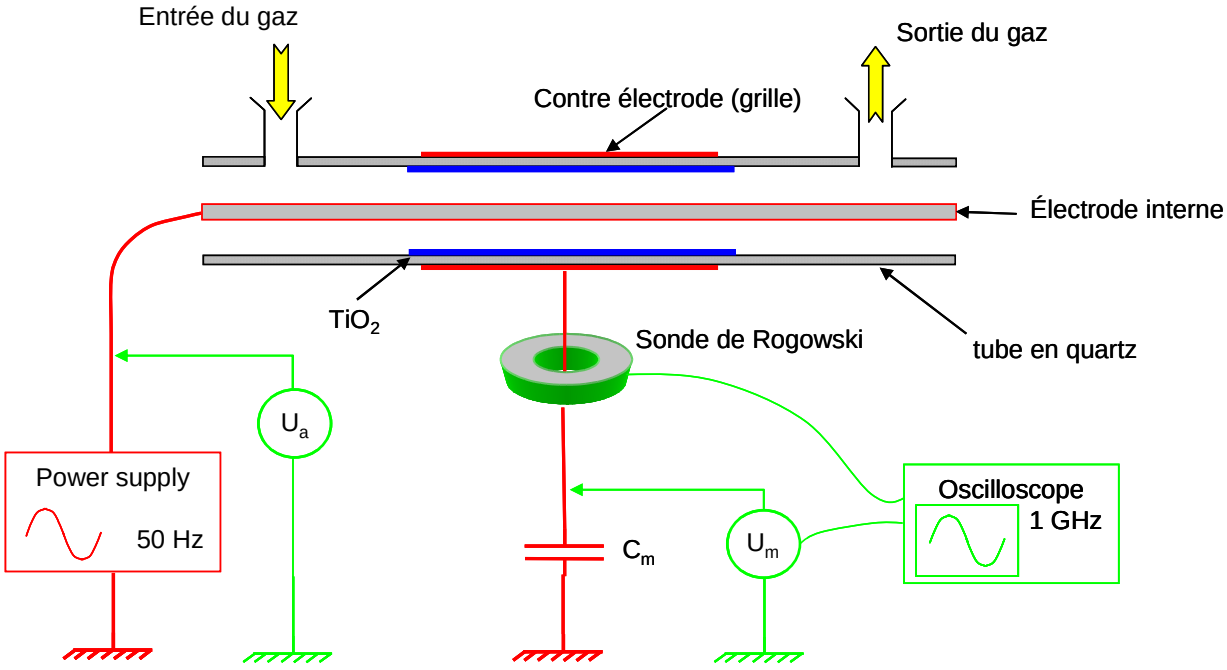


Fig 7 : schéma du circuit électrique de la DBD. Les parties rouges forment le circuit de la décharge, les parties vertes concernent les diagnostics électriques.

Le câble est vissé sur le support de l'électrode centrale pour assurer un bon contact et limiter les arrêtes vives qui risqueraient de faire des décharges couronnes. Cette connexion sert également à brancher une sonde de tension Lecroy PPE20kV qui permet de mesurer la tension appliquée sur le réacteur (U_a). Si la tension appliquée dépasse 20 kV, un pont diviseur résistif de tension (50 MΩ en série avec 10 MΩ ce qui est suffisant puisque l'impédance de la sonde est de 100 MΩ) est ajouté entre la connexion et le plan de masse. Le circuit est fermé en reliant la grille qui sert de contre-électrode à une capacité de 1 nF elle-même fixée au plan de masse. Cette capacité (notée C_m) servira à mesurer la quantité de charges transférées dans le réacteur (cf. méthode de Manley au chapitre suivant) grâce à une sonde Lecroy PPE20kV placée aux bornes de C_m. Une sonde de courant Fischer F33-5 (anneau de Rogowsky) est placée sur le câble reliant la grille à C_m pour la mesure du courant instantané. Dans tout le circuit on limite au maximum la longueur des câbles et leur courbure pour ne pas trop générer d'inductances parasites. Les trois sondes de tension et courant sont reliées à un oscilloscope Lecroy LM584 à 1 GHz. Cette fréquence d'horloge est nécessaire pour pouvoir suivre les fronts de montée des pics de courant sur quelques nanosecondes.

La rapidité des fronts de montée des pics de courant pose de nombreux problèmes de mesure. Les sondes de courant peuvent être des « shunts » résistifs, inductifs ou des anneaux de Rogowsky, il est rare que leur réponse en fréquence soit régulière sur une gamme suffisamment large pour ne pas déformer le signal des pics de courant. Générer un pulse de courant de forme contrôlée sur des temps de l'ordre de la dizaine de nanoseconde n'est pas facile et cette solution n'était pas envisageable pour tester la réponse de la sonde de courant. Une autre sonde a donc été réalisée pour comparer les réponses de la sonde commerciale et de la sonde du laboratoire.

2.6.2 Dimensionnement de la sonde de courant

La sonde fabriquée est une forme particulière de shunt inductif (Fig 8) inspirée des gorges de courant développées par Ekhdal et Larour [Ekdhal 80], [Larour 03].

Le principe est d'obliger le courant à suivre une boucle ce qui génère une différence de potentiel par inductance entre l'entrée A dans la boucle et la sortie B (cf. Fig 8). Ceci est rendu possible par l'effet de peau. Dans un conducteur massif, le courant ne va se propager qu'en surface, sur une épaisseur qui diminue avec la fréquence : l'épaisseur de peau δ.

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi f \mu_0 \sigma}}$$

où μ_0 est la perméabilité du vide ($4\pi.10^{-7}$), σ la conductivité électrique du matériau, et f la fréquence. L'alliage utilisé est du laiton (61 % de cuivre et 39 % de Zinc).

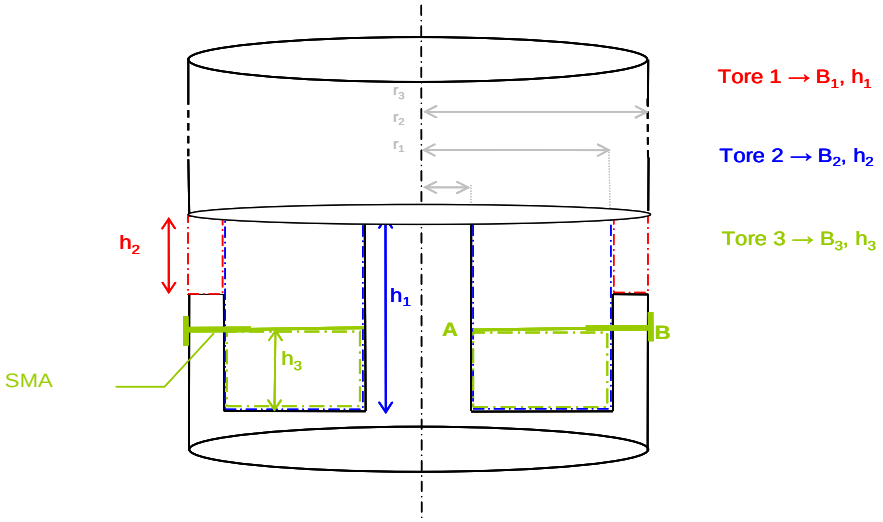


Fig 8 : schéma de la sonde de courant fabriquée au laboratoire dans un cylindre en laiton

Les pics de courant qui devront être mesurés ont des fronts de montée de l'ordre de 10 ns (soit 100 MHz) et décroissent sur une centaine de ns. Il est important que la sonde ait une bonne réponse sur une gamme allant de 100 kHz à 100 MHz. L'épaisseur de peau est de 200 µm à 100 kHz et 6 µm à 100 MHz. Si la géométrie dessinée impose des contours de plus de 500 µm, le courant devra nécessairement parcourir la boucle. La différence de potentiel entre A et B donne alors la dérivée du signal de courant i(t) à un facteur de proportionnalité près qui est en fait la valeur de l'inductance de la boucle délimitée par les points A et B (L_{mesure}) :

$$i(t) = \frac{1}{L_{mesure}} \int u_{AB}(t)dt$$

Il est nécessaire de connaître précisément l'inductance de la boucle de mesure (L_{mesure}) pour déduire la valeur absolue du courant. Mais il faut aussi connaître l'inductance totale qui est rajoutée au circuit électrique de la DBD lorsque la sonde est insérée. Un bon dimensionnement de la sonde nécessite que L_{mesure} soit adaptée aux courants que l'on cherche à mesurer et que dans le même temps l'inductance totale $L_{ajoutée}$ soit la plus petite possible pour ne pas perturber le circuit de la décharge. Le dimensionnement de la sonde est détaillé dans l'annexe 1 et aboutit à des valeurs théoriques de L_{mesure} et $L_{ajoutée}$ respectivement égales à 1,11 nH et 2,84 nH.

Ces valeurs estimées par le calcul ont été vérifiées par deux méthodes différentes détaillées dans l'annexe 1. La première utilise un analyseur de réseau et l'autre un générateur RF afin d'analyser le comportement de la sonde en fonction de la fréquence avec de faibles ou de fortes puissances. Dans les deux cas la sonde s'est comportée comme une inductance quasi pure jusqu'à

100 MHz .La valeur de l'inductance L_{mesure} ainsi trouvée expérimentalement est très proche des 1,1 nH attendus (cf. annexe 1).

Le courant mesuré par cette sonde peut alors être comparé à celui obtenu avec une sonde commerciale (anneau de Rogowsky).

2.6.3 Comparaison du shunt inductif et de l'anneau de Rogowsky :

Les deux sondes de courant ont été insérées simultanément dans le circuit électrique de la DBD. Les signaux des deux sondes enregistrés pour les mêmes pics de courant sont présentés sur la Fig 9.

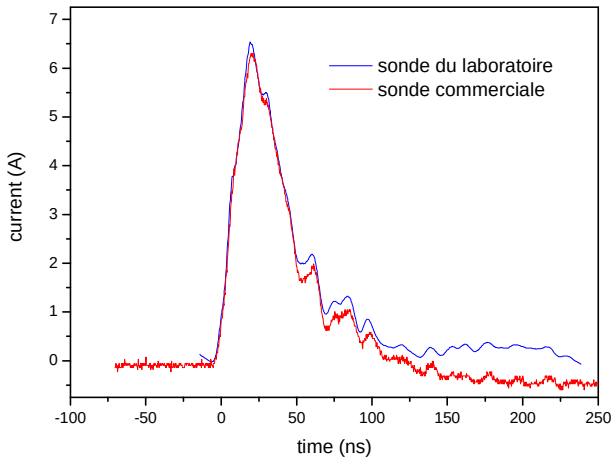


Fig 9 : comparaison des signaux délivrés par les deux sondes de courant sur un même pic de courant mesuré sur la DBD

Les réponses des deux sondes sont en excellent accord. Les amplitudes des pics mesurées sont pratiquement identiques à 5 % près. Les oscillations observées sur la descente du pic de courant sont présentes sur les deux mesures. Il s'agit vraisemblablement d'oscillations dues à la totalité du circuit constitué par les câbles, la DBD et les sondes, lorsque celui-ci est soumis à un pulse de courant rapide. La fréquence de ces oscillations est de 57 MHz et peuvent influer sur les signaux mesurés. Cependant l'amplitude de ces oscillations est faible et le circuit électrique reste rigoureusement le même dans toutes les expériences. Les études menées ici pour la compréhension de l'interaction plasma/TiO_2 sont principalement qualitatives. Seules les mesures relatives ont véritablement de l'importance et ces oscillations n'induisent qu'une faible perturbation systématique des mesures qui change peu les évolutions relatives.

Dans la pratique, la sonde commerciale est beaucoup plus souple d'utilisation. Les réponses des deux sondes étant équivalentes, toutes les mesures de pics de courant effectuées par la suite, le seront avec la sonde Fischer F33-5 (anneau de Rogowsky).

La mesure des pics de courant permet de contrôler les éventuelles modifications de la décharge dues à la présence du TiO_2 mais la finalité du couplage reste l'oxydation du COV. Plusieurs diagnostics chimiques sont implémentés en sortie de réacteur pour avoir une analyse aussi complète que possible de la composition du gaz après traitement plasma/TiO_2.

2.7 Diagnostics chimiques

L'oxydation du C_2H_2 peut aboutir à la formation de produits volatils entraînés par le flux de gaz, adsorbés sur la surface du TiO_2, ou éventuellement des particules solides restant dans le circuit de gaz. Pour les premiers, trois méthodes d'analyses ont été utilisées :

- un chromatographe en phase gaz permettant l'identification et la quantification d'une large gamme d'hydrocarbures (dont l'acétylène) ainsi que CO et CO_2
- une méthode de piégeage par bullage des effluents gazeux permettant après analyse avec un chromatographe en phase liquide, d'identifier les acides carboxyliques et les aldéhydes présents dans la phase gaz, pour compléter les étapes réactionnelles menant du C_2H_2 au CO,CO_2.
- un système d'absorption large bande UV (lampe au deutérium, cellule d'absorption et spectromètre) pour mesurer la concentration d'ozone

En ce qui concerne les composés adsorbés, seuls les acides carboxyliques ont été analysés afin de compléter les mécanismes d'oxydation en surface grâce à une méthode d'extraction de la surface du TiO_2 en phase acide, puis à leur analyse par chromatographie en phase liquide.

2.7.1 Le chromatographe en phase gaz

a. Principe de la chromatographie en phase gaz

Un chromatographe assure deux fonctions :

- Séparer les différentes espèces grâce à des colonnes
- Détecter et quantifier ces espèces, dans notre cas grâce à un FID (détecteur à ionisation de flamme).

Le principe de la séparation repose sur la distribution des solutés (les espèces à analyser) entre une phase solide stationnaire, et une phase gazeuse mobile. La phase gazeuse est contrainte à circuler au contact d'une phase condensée sur plusieurs mètres, voire plusieurs dizaines de mètres à l'intérieur de fins tuyaux appelés colonnes de chromatographie, en étant poussée par une

surpression en amont. Chaque soluté, initialement contenu dans la phase gaz, aura une affinité plus ou moins grande avec la phase solide en fonction de sa nature chimique. Le temps nécessaire pour qu'une espèce ressorte de la colonne (« temps de rétention », ou « temps de sortie ») est donc caractéristique de sa nature chimique.

- *Le gaz vecteur et l'échantillon*

La phase gazeuse mobile est constituée d'un gaz vecteur inerte (N_2, He, Ar, …) servant à entraîner l'échantillon de gaz à analyser au travers de la colonne. L'échantillon de gaz à analyser n'excède pas quelques μL et est injecté grâce à une « boucle d'injection ». Il s'agit d'un petit tuyau entre deux vannes pneumatiques dans le chromatographe permettant d'isoler toujours le même volume de gaz à analyser, puis de la mélanger au gaz vecteur (He dans notre cas). L'échantillon doit alors passer au contact de la colonne.

- *La colonne*

Une colonne peut être remplie ou capillaire. Une colonne remplie est un tube d'acier inox rempli de grains fins (granulométrie bien définie pour obtenir un remplissage homogène de la colonne) constitués d'un support inerte (terres de diatomées, billes de verre,...) recouvert d'un film liquide, à haut point d'ébullition, appelé phase stationnaire. Dans le cas d'une colonne capillaire, le film liquide (épaisseur de l'ordre de quelques μm) est directement déposé sur la paroi interne d'une colonne de très petit diamètre (Rem : les caractéristiques de la colonne utilisée dans notre montage sont précisées au paragraphe suivant).

- *la séparation*

Une espèce A contenue dans l'échantillon à analyser pénétrant dans la colonne à l'état gazeux et arrivant au contact de la phase stationnaire, va se partager entre les deux phases. A l'équilibre on peut écrire $K = \frac{[A]_s}{[A]_g}$. K est la constante d'équilibre de solubilisation de A. Sa valeur dépend de la température de la colonne et de la nature de la phase stationnaire. Sous l'action du gaz vecteur, le soluté A à l'état vapeur migre dans la colonne ce qui détruit l'équilibre précédent et implique le passage d'une partie du soluté A de la phase dissoute vers la phase vapeur. Ce processus se développant tout au long de la colonne le soluté se déplace de proche en proche jusqu'à l'extrémité de la colonne où se trouve le détecteur. Ce processus de déplacement du soluté dans la colonne se traduit par la formation d'une bande avec un maximum de concentration au centre de la bande. Les paramètres de pression en amont de la colonne et de température peuvent influer sur la largeur de cette bande et sur le temps de rétention. Les pressions dans tout le circuit de gaz du chromatographe sont régulées par des débitmètres

massiques qui adaptent les flux en fonction des pertes de charge. Pour la température, les colonnes sont placées dans un four précis au degré près ce qui permet de jouer sur les temps de rétention en modifiant la valeur de K pour améliorer la séparation de certaines espèces avec une même colonne.

- *La détection*

Une fois séparées, les espèces doivent être détectées. Le chromatographe utilisé est équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (ou FID en anglais pour « flame ionization detector ») qui est le détecteur le plus sensible pour les hydrocarbures. Son fonctionnement est fondé sur le principe suivant :

Une flamme d'hydrogène et d'air brûle continûment pendant toute la mesure. Deux électrodes de polarité opposées sont placées dans la flamme. Le gaz sortant des colonnes passe dans la flamme du FID et y est ionisé. Les deux électrodes collectent alors un courant ionique, proportionnel à la quantité d'ions produits dans la flamme. Tant qu'il n'y a pas de solutés à la sortie de la colonne, seul le gaz vecteur, arrivant à débit constant au détecteur, provoque un courant ionique résiduel très faible et constant qui génère une ligne de base quasi rectiligne. Lorsqu'un soluté arrive en sortie de colonne, il brûle dans la flamme du détecteur et forme un surplus d'ions qui sont captés par une électrode collectrice. Ceci provoque la création d'un courant supérieur à celui dû au gaz vecteur de quelques nano-ampères qui est amplifié puis transmis au système d'acquisition. L'enregistrement de l'évolution au cours du temps du courant collecté par le FID s'appelle un chromatogramme. L'arrivée des solutés dans la flamme du FID se traduit sur le chromatogramme par un pic dont l'aire est proportionnelle à la quantité de molécules de soluté sur une très large gamme de masse de soluté (linéarité sur une gamme allant jusqu'à 6 ou 7 ordres de grandeur avec une sensibilité pouvant parfois atteindre le femto gramme) ce qui fait de la chromatographie une technique quantitative.

b. Le système utilisé

Le système initialement prévu était constitué de 3 colonnes afin de pouvoir analyser aussi bien des hydrocarbures « lourds » (3 carbones et plus) que les plus légers ainsi que CO et CO_2 en une seule analyse. Pour y parvenir, un cycle faisant notamment repartir le gaz en sens inverse dans les colonnes (système de « back flush ») a été mis en place. La mise au point des pressions et le réglage du cycle de température a été effectué sur ce système mais les temps d'analyses étaient longs, or jamais aucun hydrocarbure lourd n'a été détecté en sortie de la DBD bien que de nombreuses conditions expérimentales ait été testées. Ce système à trois colonnes (détaillé en

annexe 2) est devenu superflu tant que le COV étudié est l'acétylène. Il a donc été modifié au profit d'un système sans back flush suffisant pour détecter CO, CO_2, C_2H_2 et d'éventuels produits d'oxydation à 1 ou 2 carbones.

La configuration retenue a encore deux colonnes mais une seule d'entre elles est réellement utilisée. La deuxième, restant de l'ancienne configuration, ne sert qu'à équilibrer les pertes de charges dans le chromatographe (Fig 10).

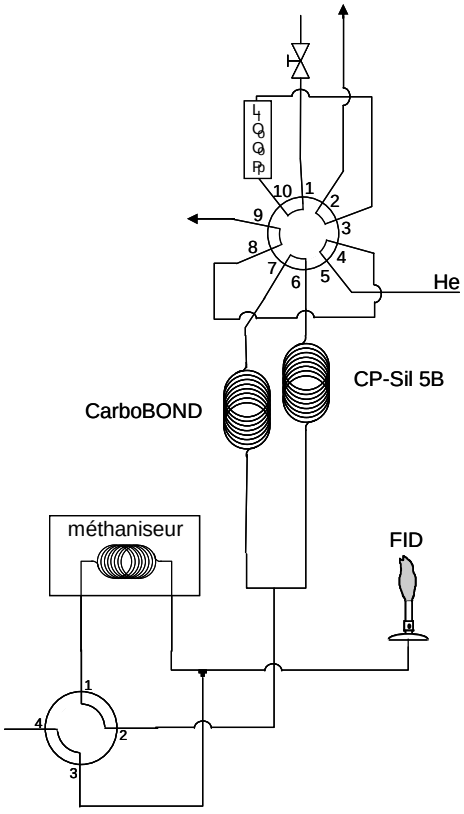


Fig 10 : Schéma du nouveau montage à deux colonnes. Seule la colonne carboBOND est réellement utilisée pour séparer CO, CO_2 et C_2H_2

La colonne CarboBOND (50 m de longueur, 0,53 mm de diamètre et 10 µm d'épaisseur de résine, note d'application jointe à l'annexe 2) ne retient pratiquement pas N_2 et O_2 dont l'arrivée dans le FID est signalée par une légère perturbation de la ligne de base, mais sépare très bien CO, CO_2 et C_2H_2 qui seront les seules espèces détectées par chromatographie dans nos expériences. Le FID ne permet en principe pas de détecter CO et CO_2 qui sont des espèces déjà oxydées et donc ne pouvant pas être brûlées dans la flamme. Pour malgré tout être capable de mesurer ces produits d'oxydation essentiels, un méthaniseur à été implémenté dans le GC.

Le méthaniseur est une cartouche remplie d'un catalyseur au nickel qui chauffé entre 350 et 400°C transforme CO et CO_2 en CH_4. Le CH_4 ainsi formé est ensuite détecté dans le FID. La seule contrainte est qu'il ne faut pas envoyer d'hydrocarbures dans le méthaniseur sous peine de

dégrader le catalyseur plus vite. Il faut donc optimiser les différents temps du cycle de mesure pour obtenir les séparations de toutes les espèces tout en laissant le méthaniseur ouvert juste pour le passage de CO et CO_2. La bascule de la vanne quatre voies contrôlant le méthaniseur ajoute des artefacts sur le signal du FID en raison des fluctuations momentanées de pression générées aussi bien à l'ouverture qu'à la fermeture du méthaniseur (Fig 11).

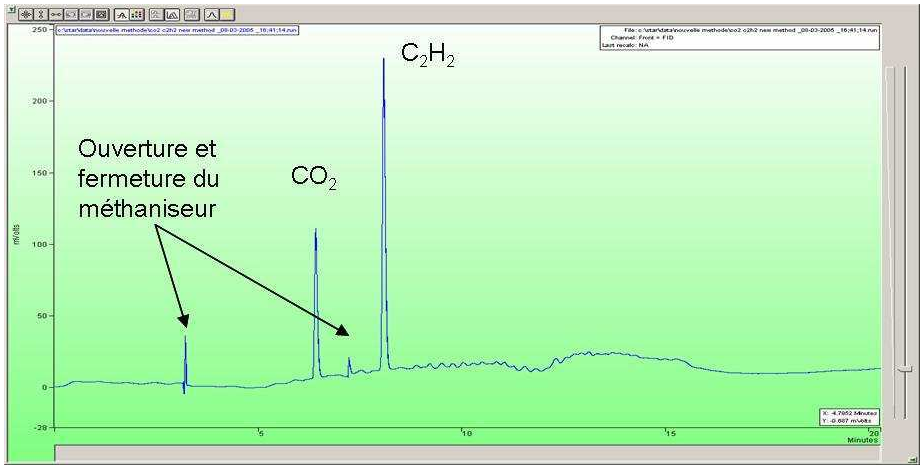


Fig 11 : détection simultanée de 1000 ppm de CO_2 et 1000 ppm de C_2H_2 lors d'une même injection. Les dépressions et surpressions générées par l'ouverture et la fermeture de la vanne du méthaniseur occasionnent les pics qui entourent le pic de CO_2

Les fluctuations de la ligne de base sont dues à la résine contenue dans les colonnes qui se sublime légèrement lorsque l'on atteint des températures trop élevées dans le four.

Finalement, établir la procédure d'analyse consiste à trouver les pressions, la rampe de température, ainsi que les temps d'ouverture et de fermeture de la vanne 4 voies qui commande le passage dans le méthaniseur afin de répondre à 3 contraintes simultanément :

1) avoir une bonne séparation des pics des espèces recherchées pour obtenir une bonne précision sur les concentrations
2) minimiser le temps d'analyse car un cycle représente déjà une vingtaine de minutes ce qui devient très coûteux en temps lorsque les expériences se multiplient
3) assurer qu'aucun hydrocarbure ne rentre dans le méthaniseur pour économiser le catalyseur au Ni en ajustant les temps d'ouverture et de fermeture du méthaniseur

De nombreux tests ont été effectués jusqu'à parvenir au cycle suivant :

- Rampe de température : stable à 40°C pendant 5 min puis augmentation à 20°/min jusqu'à 200° et stabilisation pendant 6 min à 200°

- Ouverture du méthaniseur à 2,5 min

- Fermeture du méthaniseur à 7 min

Dans ces conditions le CO apparaît à 3,3 min, le CO_2 à 6,6 min et le C_2H_2 à 11,4 min (Fig 12)

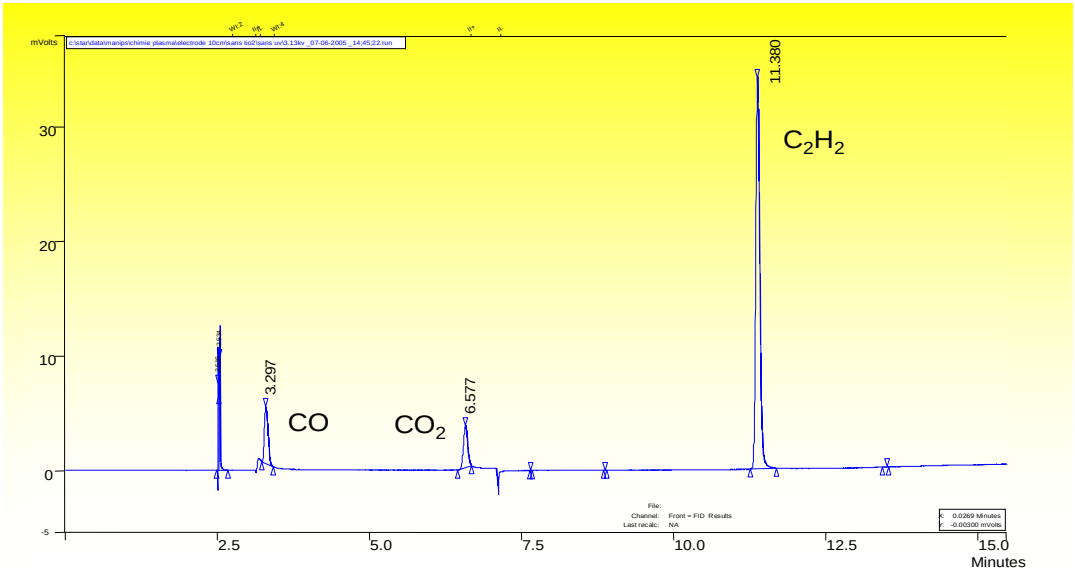


Fig 12 : chromatogramme obtenu avec 165 ppm de CO, 140 ppm de CO_2 et 660 ppm de C_2H_2

L'aire des pics de chaque espèce sur le chromatogramme est proportionnelle à la concentration sur une large gamme de concentration. Le facteur de proportionnalité est toutefois dépendant de l'espèce considérée. Une fois le cycle de mesure établi, un étalonnage doit être fait pour différentes concentrations de chaque espèce afin de déterminer les facteurs de réponse du GC pour chacune d'entre elles (Fig 13).

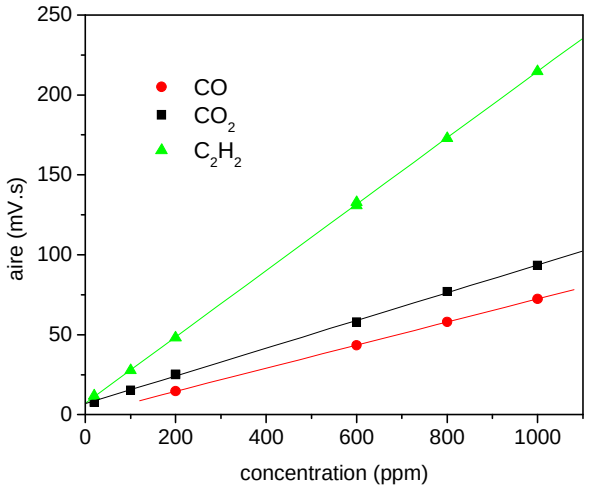


Fig 13 : étalonnage pour CO, CO_2 et C_2H_2

La linéarité de la réponse du GC utilisé est excellente dans la gamme de concentrations qui nous intéresse.

Le GC permet de quantifier le début et la fin de la chaîne réactionnelle en mesurant le réactif initial C_2H_2 et les deux produits majoritaires CO et CO_2. Pourtant le bilan carbone n'est pas toujours complet. Des intermédiaires réactionnels existent sans être détectés par le GC. La sensibilité du GC sur les aldéhydes est plus faible, or ces derniers sont de bons candidats en tant qu'intermédiaires réactionnels. Pour vérifier leur présence ou non, même en faible quantité, d'autres techniques étaient nécessaires.

2.7.2 Piégeage, extraction, et analyse HPLC

a. Le piégeage par bullage (acides carboxyliques)

Parmi les intermédiaires attendus, les aldéhydes et les acides carboxyliques sont des espèces stables et détectables avec les colonnes de chromatographie en phase liquide (HPLC) dont dispose le LACE. Le principe de l'HPLC est exactement le même que celui décrit pour le GC mais la phase mobile est cette fois un liquide. Pour utiliser cette technique avec les espèces contenues dans la phase gaz en sortie de la DBD, il faut donc préalablement les piéger sur un échantillon permettant de les dissoudre a posteriori dans une solution analysable par HPLC.

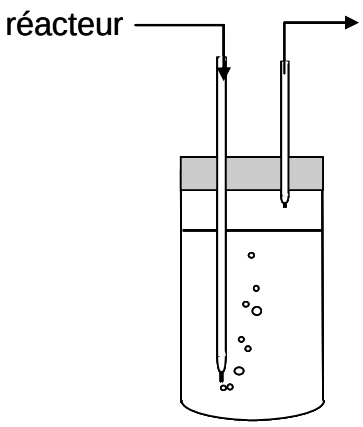


Fig 14 : montage utilisé pour faire buller les effluents gazeux en sortie de réacteur afin d'analyser les aldéhydes et les acides ultérieurement par HPLC

Plusieurs expériences ont été faites en faisant buller dans de l'eau pendant 1 h les effluents sortant du réacteur (Fig 14). L'eau du bulleur est ensuite récupérée puis placée dans une bouteille étanche et analysée aussi vite que possible. Cette méthode ne permet de récupérer que les acides éventuellement présents dans la phase gaz. Les aldéhydes, plus volatils, doivent être piégés autrement.

b. Le piégeage sur cartouches imprégnées de DNPH (aldéhydes)

Cette fois le piège utilisé est une cartouche de silice poreuse (cartouche SUPELCO) imprégnée de 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH). La DNPH réagit avec les aldéhydes pour les piéger sur la silice, sans quoi ils resteraient trop volatils. La difficulté de cette technique est que la réaction avec la DNPH est affectée par la présence d'ozone. Il faut donc empêcher que O_3 arrive jusqu'aux cartouches absorbantes. Des filtres constitués de KI sont donc placés en amont dans le circuit de gaz pour garantir la destruction de tout l'ozone produit par la décharge. Ces filtres sont plus efficaces en présence d'eau. Ils nécessitent donc eux-mêmes une voie de gaz supplémentaire

apportant un flux d'air qui traverse un bulleur pour se charger en eau et finalement alimente les cartouches de KI en étant mélangé au flux sortant du réacteur.
Ces deux méthodes de piégeage en post décharge ne permettent pas d'avoir d'information directe sur les réactions de surface. Ces mesures sur les constituants de la phase gaz sont donc avantageusement complétées par des mesures sur les acides présents à la surface du catalyseur.

c. L'extraction des acides carboxyliques adsorbés

Cette fois ce sont les fibres de verre, couvertes ou non de particules de SiO_2 et de TiO_2 qui jouent le rôle de « piège ». Si l'oxydation de certaines molécules se passe à la surface du catalyseur, en fonction de la cinétique des différentes réactions, certains intermédiaires peuvent s'accumuler en surface. Ce n'est pas le cas des aldéhydes qui sont trop volatils ; même s'ils devaient être formés par une réaction de surface, ils ne resteraient pas adsorbés. En revanche, l'identification des acides carboxyliques adsorbés permet d'obtenir des informations directes sur les espèces réagissant avec la surface dans la phase plasma.
Chaque échantillon de catalyseur est soumis pendant 30 min aux conditions de plasma souhaitées. Le temps d'exposition au plasma doit être le même pour tous les échantillons car rien ne garanti qu'un état stationnaire de la surface est atteint au bout de 30 min. l'échantillon de catalyseur est ensuite placé dans un bain d'acide sulfurique permettant d'extraire les acides carboxyliques de la surface. La solution récoltée est ensuite analysée par HPLC, sur la même colonne que pour les acides piégés par bullage.

d. L'analyse des solutions par chromatographie en phase liquide (HPLC)

Le principe de fonctionnement de l'HPLC est le même que pour le GC à la seule différence que le gaz vecteur est remplacé par un éluant liquide. Dans le cas des acides extraits de la surface du catalyseur, l'acide sulfurique qui sert à l'extraction sert aussi d'éluant pour entraîner l'échantillon dans la colonne. L'étalonnage nécessaire pour déduire les concentrations des différentes espèces doit se faire en incluant la méthode d'extraction dont le rendement n'est pas a priori de 100% pour chaque espèce. Pour les acides adsorbés sur les catalyseurs, la quantité d'acide sulfurique a été choisie de telle sorte que l'extraction soit effectivement de 100 % pour tous les acides qui ont été identifiés et étalonnés. Dans le cas des piégeages par bullage ou sur cartouche, le rendement du piégeage n'est pas connu avec certitude et donc seule des mesures relatives peuvent être faites.
L'HPLC fournit un chromatogramme comme le GC, où les différents acides (ou aldéhydes) apparaissent sous la forme de pics à des temps caractéristique de l'espèce (Fig 15).

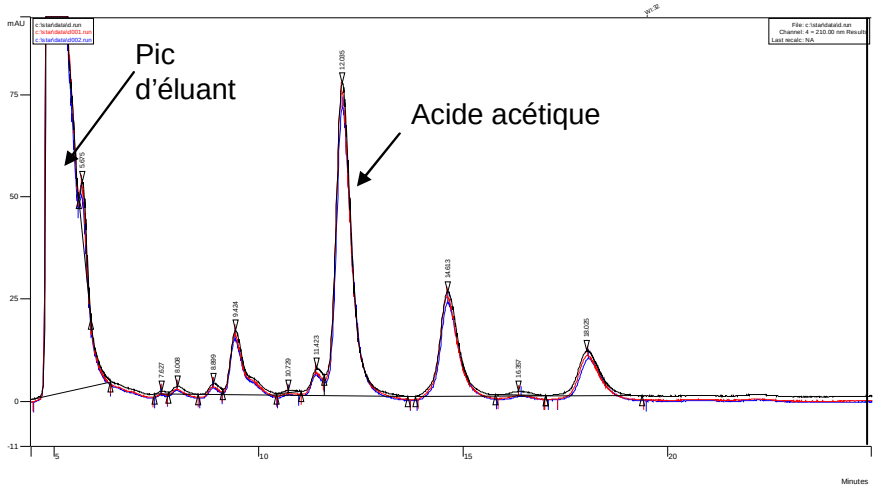


Fig 15 : exemple de chromatogramme obtenu sur les acides extraits de la surface du catalyseur. Les différentes couleurs correspondent à l'analyse de plusieurs échantillons exposés dans les mêmes conditions de plasma

Les différentes couleurs du chromatogramme de la Fig 15 correspondent à plusieurs échantillons de catalyseurs ayant été exposés aux mêmes conditions de plasma (14 kV, flux 500 sccm, fibres avec TiO_2). L'excellente superposition des chromatogrammes valide d'une part la reproductibilité des échantillons soumis au plasma, mais également de la méthode d'extraction.

Ces différents diagnostics permettent d'obtenir une partie des produits d'oxydation du C_2H_2, que ce soit en phase gaz ou en surface du catalyseur (les cétones ou les alcools éventuels ne sont toutefois pas détectés). Une donnée essentielle pour étudier les mécanismes réactionnels est alors la concentration en espèce oxydante. L'une des espèces principales créées dans l'air et détectable en post décharge est l'ozone.

2.7.3 Mesure d'ozone par absorption UV

La méthode la plus facile pour mesurer la concentration d'ozone consiste à utiliser l'absorption UV sur les niveaux moléculaires. La bande de Hartley centrée sur λ_0 = 253,7 nm présente un coefficient d'absorption 1000 fois plus grand que la deuxième forte bande d'absorption de l'ozone autour de 600 nm (Fig 16).

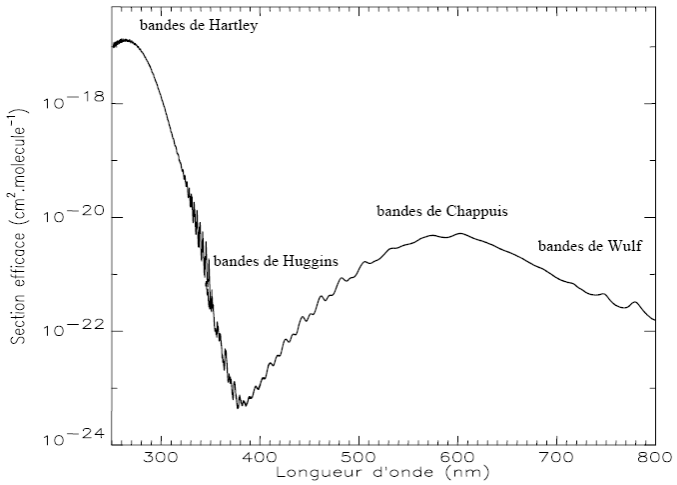


Fig 16 : section efficace d'absorption de l'ozone entre 250 et 800 nm

Les effluents gazeux sont récupérés en sortie de réacteur dans une cellule de longueur choisie en fonction de la sensibilité de détection voulue. La lumière d'une lampe au deutérium délivrant un continuum large bande dans l'UV est acheminée jusqu'à la cellule par une fibre optique. La lumière traverse la cellule en étant partiellement absorbée par l'ozone présent. Une deuxième fibre optique recueille l'intensité lumineuse restante. L'absorption du signal lumineux est proportionnelle à la concentration d'ozone selon la loi de Beer Lambert :

$$\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = e^{-\alpha(\lambda)L[O_3]}$$

Avec I et I_0 respectivement l'intensité lumineuse transmise et incidente, λ la longueur d'onde, α le coefficient d'absorption, L la longueur du chemin optique et $[O_3]$ la concentration d'ozone. Dans la pratique c'est l'absorbance (ou absorptivité molaire) qui est tracée :

$$A(\lambda) = \log_{10}\left(\frac{I_0(\lambda)}{I_0(\lambda)}\right) = \varepsilon L[O_3] \quad \text{avec} \quad \alpha = 2{,}303\varepsilon$$

Le coefficient ε est obtenu à partir de la section efficace d'absorption de l'ozone [Voigt 98]. Il suffit alors de trouver la valeur de concentration de O_3 telle que l'absorbance calculée corresponde à l'absorbance mesurée (Fig 17).

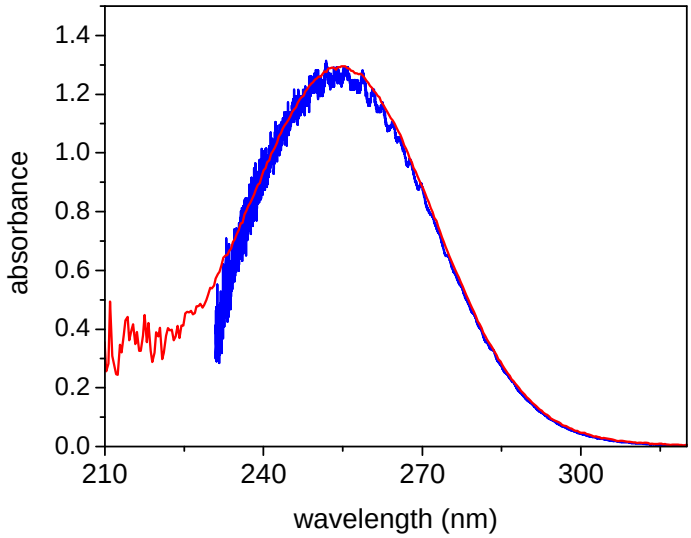


Fig 17 : absorbance calculée à partir de la section efficace de [Voigt 98] comparée à l'absorbance mesurée expérimentalement (100 ppm d'ozone)

Lorsque l'absorbance calculée coïncide parfaitement avec l'absorbance mesurée sur toute la gamme de longueur d'onde, cela signifie que la valeur de la concentration de O_3 est juste à 5 ppm près. C'est aussi un moyen de vérifier qu'il y a moins de 10 ppm de NO ou de NO_2 car le premier absorberait vers 220 nm et le deuxième absorberait vers 290 nm (maximum d'absorption à 400 nm).

3. dispositif expérimental de la décharge DC pulsée (basse pression)

Le dispositif utilisé pour cette décharge a évolué de nombreuses fois en fonction des résultats expérimentaux, en particulier en raison des niveaux de fuite très bas nécessaire pour pouvoir travailler sans flux de gaz (en « statique »). Petit à petit le montage a convergé vers une expérience permettant de travailler en statique pendant plusieurs heures sans pollution externe mesurable.

3.1 Le réacteur et le circuit de gaz

Le réacteur se compose de trois parties distinctes. La partie centrale est un tube en quartz ou en pyrex de 1,9 cm de diamètre interne et de 45cm de long. Ce tube est connecté à chaque bout à deux pièces en pyrex qui comprennent les raccords verre/métal permettant les connections de gaz, ainsi que les électrodes. Une fois ces trois pièces montées, la distance inter électrode est de 51 cm. L'intérêt d'avoir divisé ainsi le réacteur en trois parties indépendantes est de pouvoir facilement changer la partie centrale pour y introduire différents matériaux

catalytiques. L'électrode portée à la haute tension est isolée du reste du circuit de gaz par un serpentin de verre de 1 m de long. Une vanne en amont permet de s'assurer qu'il n'y a aucune fuite des débitmètres vers le réacteur lorsque le flux de gaz doit être coupé. Une vanne en aval permet de réguler le taux de pompage afin d'ajuster la pression dans le réacteur à la valeur souhaitée. La pompe utilisée est une pompe à spirale qui autorise un bon débit de pompage tout en évitant les remontées d'huile. L'ensemble du circuit de gaz est alimenté par trois débitmètres massiques (10, 100 et 500 sccm) auxquels sont reliés des bouteilles air liquide d'air, C_2H_2 à 1% dans N_2, O_2, N_2 ou Ar (moins de 3 ppm d'impuretés). Pour être tout à fait certain que lorsqu'une des trois voies de gaz doit être coupée, aucun débitmètre ne peut être à l'origine d'une fuite, chaque débitmètre est équipé d'une vanne en amont et en aval.

L'étude des problématiques d'adsorption/désorption de molécules sur les surfaces poreuses s'est avérée requérir des mesures sans flux de gaz et avec toujours la même quantité de molécules de COV introduites dans le réacteur. Pour y parvenir, un volume tampon est nécessaire.

3.2 Spécificités du montage : le volume tampon, les lampes UV

Lorsque l'on veut travailler avec une quantité fixée de molécules de C_2H_2, le réacteur doit être initialement vide puis être rempli avec un certain volume de gaz préalablement préparé avec la quantité de C_2H_2 souhaitée. Le mélange gazeux ne peut pas être fait directement dans le réacteur car le temps d'obtenir les paramètres voulus dans la phase gaz, les surfaces du réacteur et du catalyseur se saturent en C_2H_2. D'une expérience à l'autre, la quantité absolue de molécules présentes dans le réacteur (c'est-à-dire dans la phase gaz et sur la surface) n'est alors pas nécessairement identique. La solution est de préparer le mélange gazeux dans un autre volume qui doit pouvoir être mis en connexion avec le réacteur au moment du remplissage, mais qui ne doit pas empêcher le pompage du réacteur juste avant le remplissage. Pour cela le « volume tampon » doit être placé en parallèle du tube à décharge, isolé par des vannes, et muni d'une jauge de pression (Fig 18).

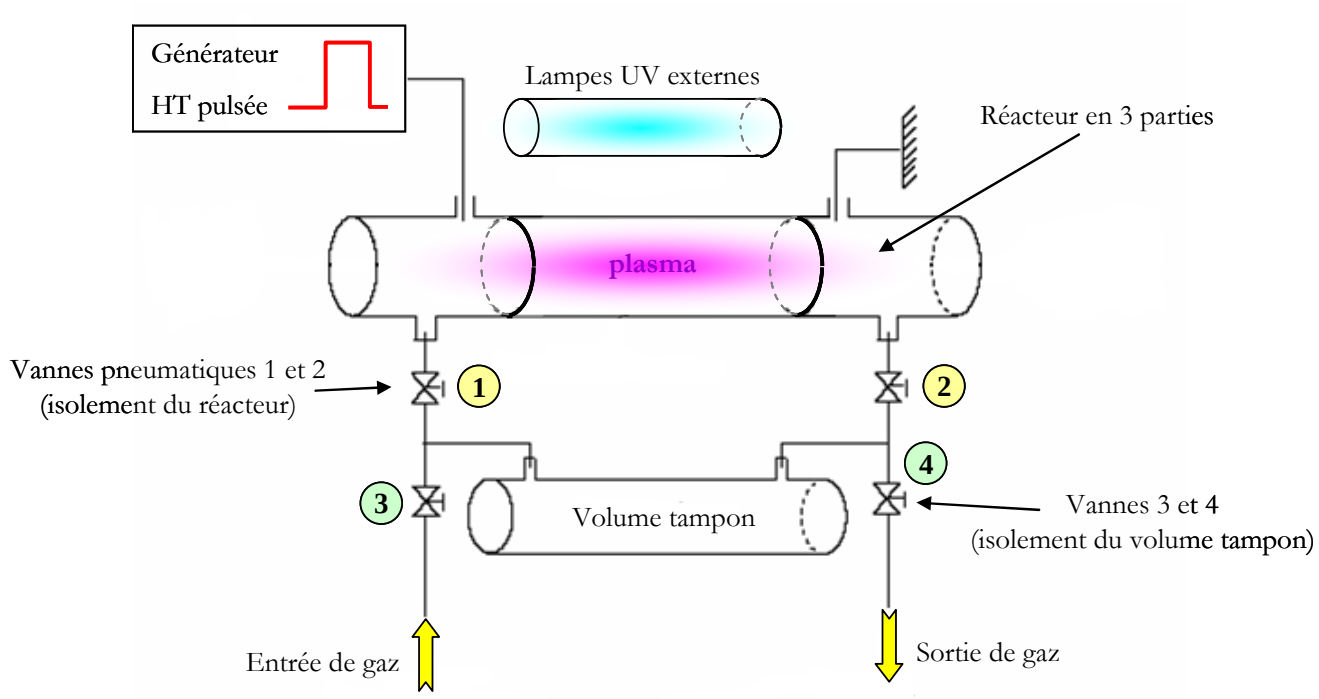


Fig 18: schéma de principe du montage de la décharge basse pression avec ses particularités : alimentation pulsée, lampes UV externes et volume tampon parallèle au réacteur

La procédure de remplissage est la suivante :

1) pompage et nettoyage du réacteur et du volume tampon
2) fermeture des vannes 1 et 2 pour isoler le réacteur
3) remplissage du volume tampon avec le mélange adéquat (pression, concentrations)
4) fermeture des vannes 3 et 4 pour isoler le volume tampon
5) ouverture des vannes 1 et 2 de jonction entre le volume tampon et le réacteur juste le temps du remplissage, puis fermeture de 1 et 2.

Grâce à ce système, les conditions initiales de chaque expérience en statique peuvent être reproductibles. L'approche en statique permet d'accéder à des cinétiques qui évoluent sur quelques pulses plasmas seulement, ou même à des phénomènes intervenant simplement à l'amorçage du premier pulse plasma. Les informations recherchées sont très différentes des études avec flux de gaz, durant lesquelles le système est nécessairement dans un régime stationnaire dans lequel des équilibres s'établissent entre les concentrations moyennes d'espèces en surface et en phase gaz. Il était important de rendre possible expérimentalement ces deux approches qui sont très complémentaires. Les premiers montages n'étaient pas assez performants pour tirer pleinement profit des études en statique. Toutes les connexions de gaz ont du être modifiées au profit de jonction de type « ultravide », et de vannes pneumatiques pour isoler le réacteur avec des temps de réponse de l'ordre de la ms, afin d'éviter toute entrée de gaz extérieur

au réacteur à partir du moment précis où celui-ci est isolé. Ce dernier montage (Fig 19) devient dès lors un outil très puissant pour l'étude des cinétiques de surface.

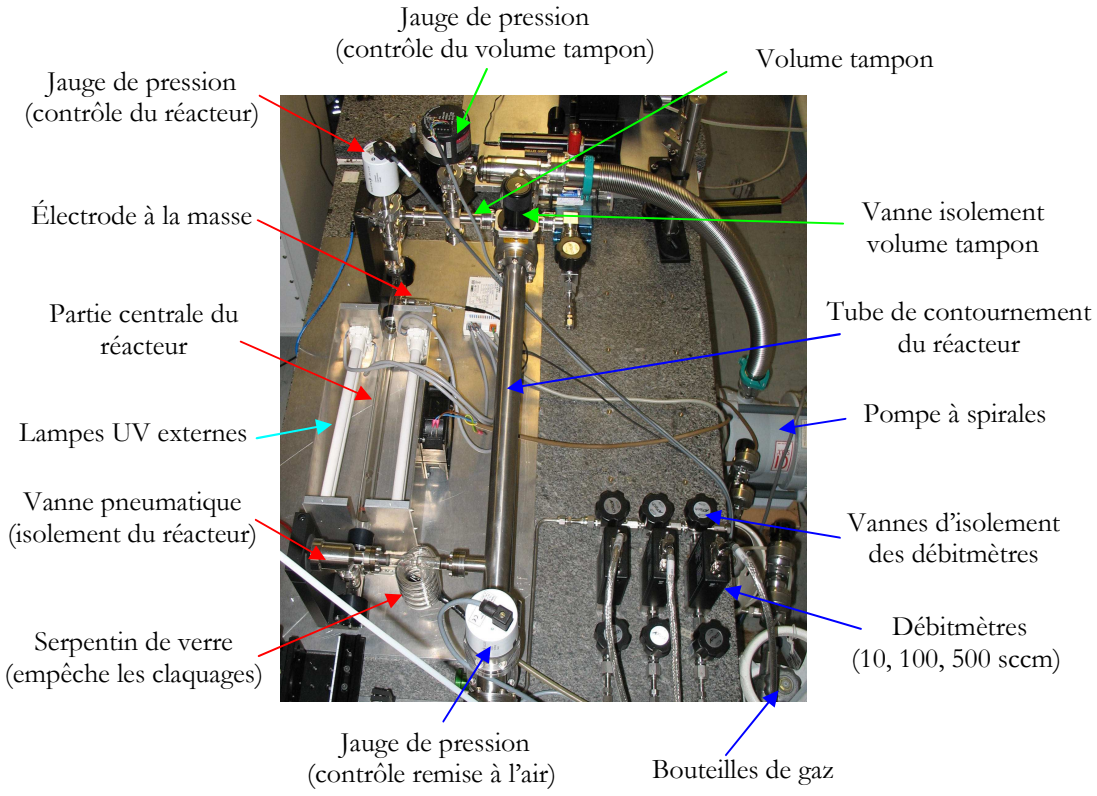


Fig 19 : dispositif expérimental ultravide autorisant les études en statique sans fuite. Les flèches rouges correspondent aux parties relatives au réacteur lui-même, les vertes au volume tampon, et les bleues au reste du circuit de gaz.

Outre le circuit de gaz dédié à l'étude de l'interaction plasma/surface poreuse, des lampes UV externes sont également placées de part et d'autre du réacteur pour tester le maximum d'activation du TiO_2. Ce sont les mêmes lampes que celles utilisées sur la DBD (Philips PL-L 24W/10/4P), positionnées à la même distance du tube (5 cm environ) et faisant toute la longueur de la partie centrale du réacteur (cf. Fig 19)

La dernière spécificité du dispositif expérimental vient de l'alimentation électrique qui permet de faire varier la durée et la fréquence des pulses plasma.

3.3 le circuit électrique

Pour réaliser des études cinétiques, il est primordial de pouvoir jouer sur les échelles de temps, et donc de disposer d'un plasma pulsé dont les impulsions sont modulables. Le système d'alimentation doit donc générer des créneaux de haute tension. Le principe est de hacher une haute tension continue par un thyratron ou des transistors de puissance.

La première solution utilisée comporte une alimentation haute tension continue délivrant jusqu'à 5 kV qui permet de charger deux capacités de 2,2 μF dans un commutateur (ou « switch »). Ces deux capacités sont reliées dans le commutateur à un thyratron (Fig 20). Le thyratron est un tube sous vide dans lequel sont disposées trois électrodes dont une cathode émissive thermoélectronique. Une grille de contrôle sépare l'anode de la cathode et permet d'acheminer un signal de commande imposé par un GBF. Tant que la grille reçoit la commande, le thyratron est passant et les charges accumulées dans les capacités sont transférées au circuit aval. Dès que la commande est à 0, le thyratron est coupé. La haute tension pulsée ainsi générée est appliquée sur les électrodes du réacteur. Le front de montée des pulses ainsi obtenus n'est pas très rapide (de l'ordre de 20μs) et dépend essentiellement du thyratron utilisé. La durée des pulses peut varier 50μs à 5 ms. Au-delà les capacités n'ont pas suffisamment d'énergie pour subvenir à la consommation de la décharge. Evidemment cette durée est dépendante également de la fréquence car l'alimentation continue doit avoir le temps nécessaire pour recharger les capacités. Les fréquences qui ont été couramment employées sont comprises entre 1 et 1000 Hz. Le courant délivré pendant les pulses plasma peut être modifié avec la tension imposée sur l'alimentation continue, ainsi qu'en jouant sur une résistance de charge placée en série avec la décharge et comprise entre 10 kΩ et 75 kΩ. Les courants de décharge obtenus en régime stationnaire pendant les pulses sont compris entre 10 et 80 mA (cf. exemple de signaux tension, courant de décharge sur la Fig 21).

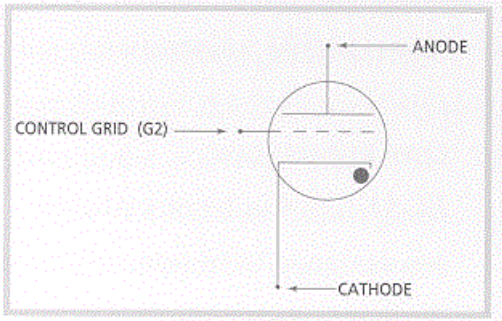


Fig 20 : schéma de principe du thvratron

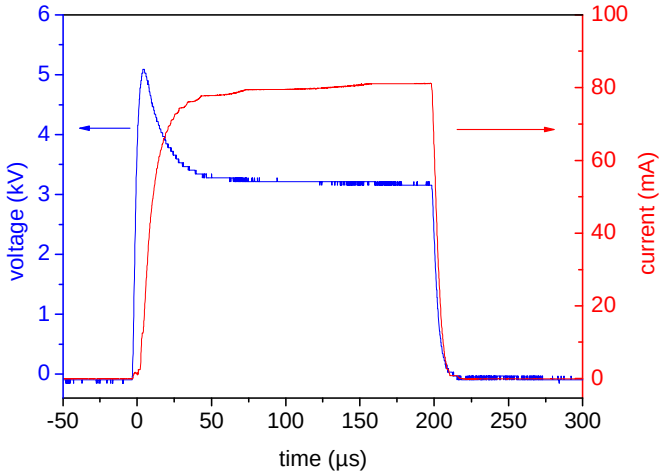


Fig 21 : caractéristique courant tension d'un pulse plasma de 200 µs à 200 Hz et pour 80 mA dans la décharge DC pulsée

Il est à noter que les caractéristiques fondamentales d'une décharge DC (cf. chapitre I) se retrouvent sur ces courbes courant tension : d'abord une phase d'amorçage en surtension pendant moins de 50 µs durant laquelle les électrons ont besoin d'une grande énergie pour amplifier la quantité de charges (augmentation progressive du courant), puis un régime stationnaire durant lequel la tension d'entretien se stabilise à une valeur plus basse (~3 kV), suffisante pour que le bombardement ionique à la cathode compense les pertes aux parois.

La phase d'amorçage du plasma est moins intéressante pour notre étude car c'est un régime transitoire durant lequel il est plus difficile de connaître la fonction de distribution en énergie des électrons par exemple. Pour identifier les mécanismes de base de l'interaction entre le plasma et le TiO_2 ce sont donc des pulses d'au moins 100 µs qui seront utilisés dans un premier temps. Toutefois il serait intéressant de pouvoir réduire la phase d'amorçage grâce à une alimentation ayant des fronts de montée plus rapide. Une alimentation plus puissante permettrait également de travailler avec des fréquences plus élevées et/ou des durées de pulse plus longues. Dans ce but un nouveau générateur d'impulsion a été conçu, le découpage de la haute tension étant cette fois assuré par des transistors de puissance. Ce générateur d'impulsion est capable de délivrer des pulses de 10 kV avec 100 mA sur plusieurs dizaines de millisecondes mais à ce jour il n'a fait l'objet que de tests et ne sera donc pas détaillé ici.

Une troisième alimentation a été utilisée dans quelques expériences pour obtenir une décharge continue. L'alimentation continue du système avec thyratron n'étant pas assez puissante pour fonctionner en régime DC, c'est une alimentation FUG (HCK 100M) délivrant 10 mA sous 20 kV qui l'a remplacée dans ce cas.

Une fois l'état stationnaire atteint, la décharge DC présente un énorme avantage expérimental : l'essentiel du volume du plasma, la colonne positive, est un plasma homogène remplissant la quasi-totalité du tube à décharge. Cette caractéristique permet l'emploi de nombreux diagnostics optiques, que ce soit avec des techniques de spectroscopie d'absorption (laser IR à diodes) ou d'émission (actinométrie).

3.4 Spectroscopie d'absorption IR : le laser à diodes à sel de plomb

Le fait de générer un plasma homogène sur 40 cm de long permet de profiter d'un chemin optique d'absorption de la même longueur et par conséquent une bonne sensibilité. Il est alors intéressant d'utiliser un laser émettant dans l'infra rouge pour profiter des forces de raies très importantes dans ce domaine des niveaux vibrationnels des molécules telles que C_2H_2, CO ou CO_2. L'intensité de ces raies permet en effet d'avoir un signal important même en un seul passage du faisceau au travers de la décharge et avec une bonne résolution temporelle (quelques centaines de μs).

3.4.1 Raies d'absorption des niveaux vibrationnels : cas du C_2H_2

Une radiation lumineuse peut être absorbée par un atome ou une molécule lorsque l'énergie des photons incidents est égale à l'écart d'énergie d'une transition de la particule. L'absorption de photons dans l'UV ou le visible confère suffisamment d'énergie pour effectuer des transitions électroniques (cf. mesure d'ozone au paragraphe 2.7.3), dans le domaine micro-onde il s'agira plutôt de transitions rotationnelles, quant à l'infrarouge il correspond essentiellement aux niveaux vibrationnels des molécules (Fig 22).

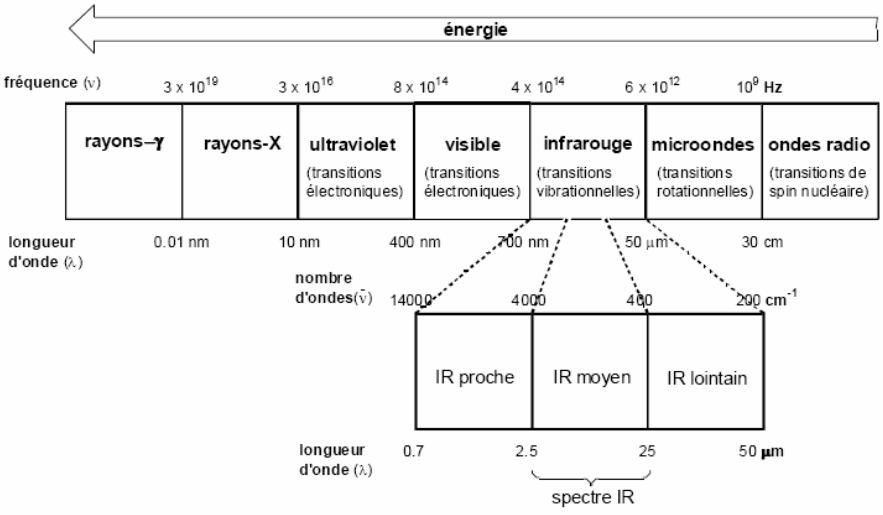


Fig 22 : Spectre électromagnétique et type de transitions correspondant à chaque domaine d'énergie.

La distance entre les atomes dans les liaisons covalentes des molécules, ainsi que les angles formés par ces liaisons correspondent à des minimums d'énergie. Si ces liaisons sont étirées, où que leurs angles oscillent, les molécules sont dans des états vibrationnels excités.

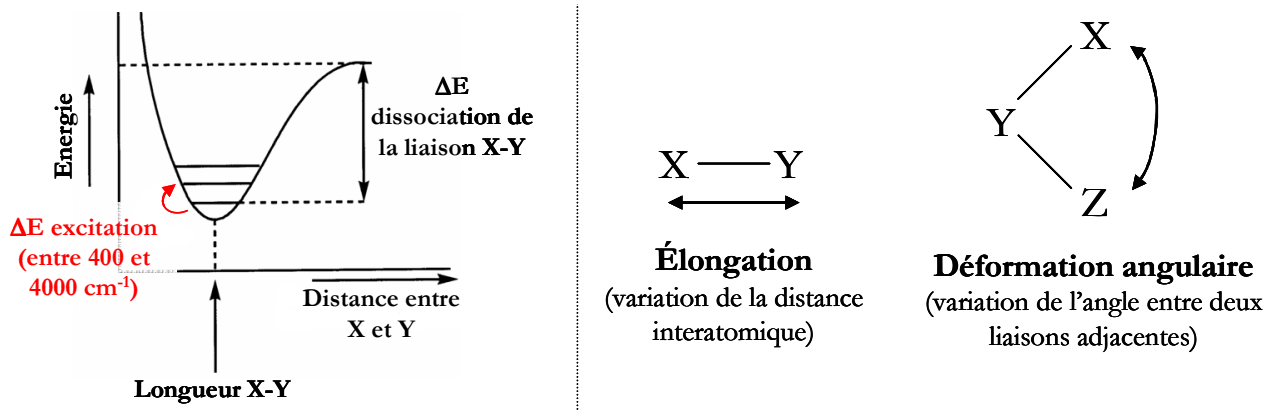


Fig 23 : schéma des niveaux vibrationnel d'une liaison covalente X-Y et représentation des deux types d'excitation possible. Les déformations angulaires peuvent avoir lieu dans le plan normal de la molécule ou en dehors

Ces états sont quantifiés et les écarts d'énergie nécessaire pour passer d'un mode d'oscillation à un autre correspondent à l'énergie d'un photon IR. L'énergie nécessaire pour allonger une liaison dépend des atomes X et Y. Plus la liaison est forte, plus il faut d'énergie pour allonger la liaison. Au contraire, plus les atomes sont lourds plus la liaison est longue (nuage électronique plus volumineux) et moins l'énergie d'excitation est grande. L'intensité des raies est quant à elle en général d'autant plus forte que la liaison est polarisée.

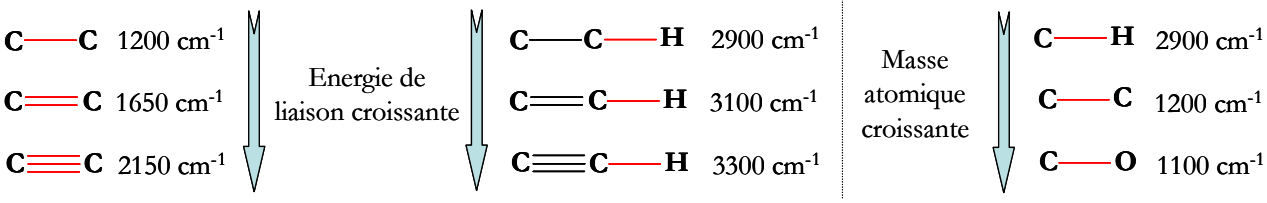


Fig 24 : quelques exemples de liaisons classées en fonction de l'énergie de liaison ou de la masse atomique de éléments impliqués et des valeurs typiques de nombre d'onde (proportionnels à l'énergie) associées à l'élongation de ces liaisons

L'acétylène comporte une triple liaison C≡C et une liaison C-H polarisée du fait de la surcharge électronique de l'atome de carbone. Par conséquent, l'élongation difficile de la triple liaison donne des raies peu intenses comprises entre 2100 et 2260 cm^{-1} (domaine typique des alcynes) tandis que l'élongation de la liaison C-H donne des raies beaucoup plus intenses autour de 3300 cm^{-1} (Fig 25).

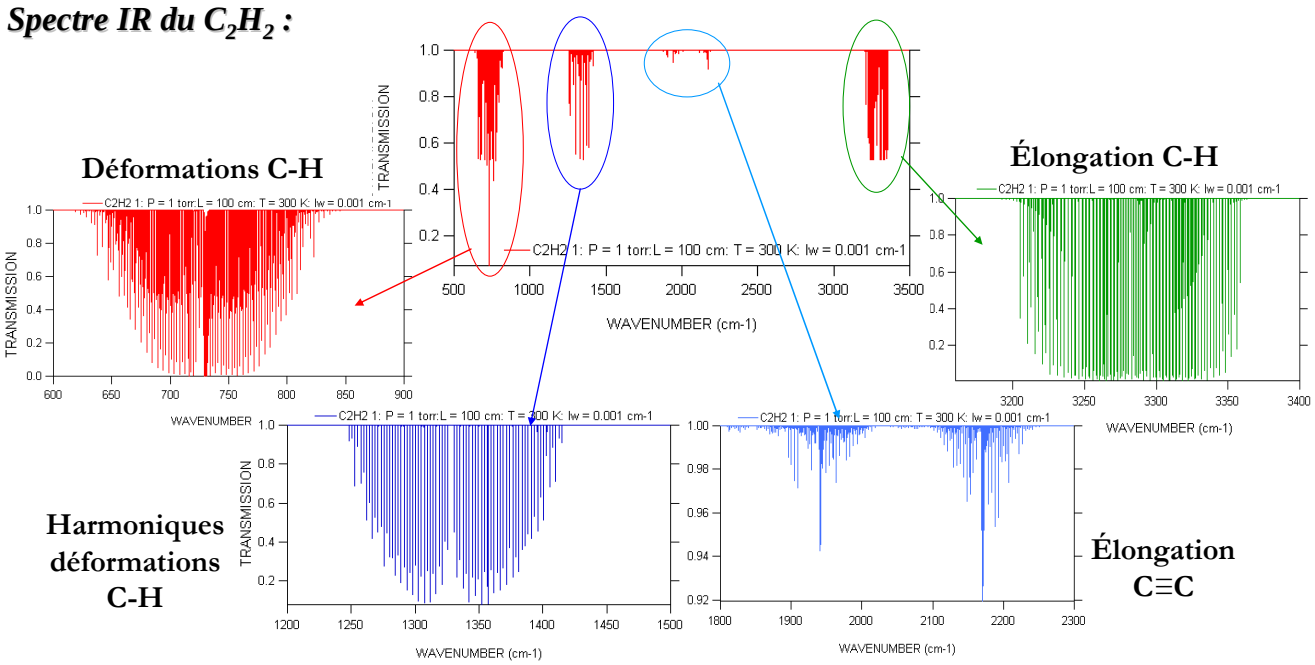


Fig 25 : spectre de la molécule de C_2H_2 dans l'infrarouge calculé à partir de la base de données HITRAN. Les bandes dues à l'élongation ou la déformation des liaisons C-H sont beaucoup plus intenses que celles dues à l'élongation de la triple liaison, beaucoup trop rigide pour avoir des modes très résonnants

Deux autres bandes intenses sont présentes dans le spectre IR du C_2H_2. Elles correspondent aux déformations angulaires de C-H et se trouvent entre 650 et 850 cm^{-1} avec des harmoniques légèrement plus faibles entre 1250 et 1400 cm^{-1}.

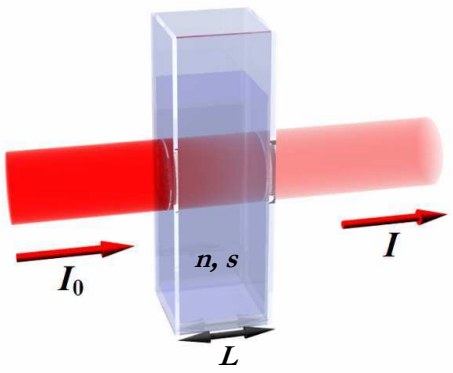
Un faisceau lumineux traversant un milieu contenant du C_2H_2 sera fortement absorbé si sa longueur d'onde correspond aux énergies des raies de la liaison C-H dans les domaines [650 ;850 cm^{-1}] et [1250 ; 1400 cm^{-1}]. La diminution d'intensité lumineuse entre le faisceau incident et le faisceau transmis permet de déduire la concentration en C_2H_2.

3.4.2 Calcul de la concentration

Un faisceau laser émet une longueur d'onde précise qui doit être choisie pour correspondre à l'énergie d'une des raies d'absorption du C_2H_2. La diminution d'intensité entre le faisceau incident

et le faisceau transmis, s'appelle l'absorbance A (ou densité optique). Elle est proportionnelle à la quantité de molécules rencontrées sur le chemin du faisceau (c'est-à-dire la densité n en cm^{-3} de l'espèce multiplié par la longueur du chemin optique L en cm), à la section efficace de la transition considérée B_{ik} (en cm^2) et à la fréquence ν. L'absorption s'écrit alors

$$A = \int_0^\infty \ln\left(\frac{I(0,\nu)}{I(L,\nu)}\right) d\nu = h\nu_0 \cdot B_{ik} \cdot L \cdot \langle n \rangle \quad (1)$$



Où *I(0,ν)* est l'intensité lumineuse à l'entrée du milieu absorbant, et *I(L,ν)* l'intensité lumineuse transmise à la sortie. <*n*> est la densité que l'on cherche à mesurer exprimée en m^{-3}. La section efficace s'exprime en fonction d'une grandeur caractéristique de la transition considérée : la force de raie f_{ik} :

$$B_{ik} = \frac{e^2 f_{ik}}{4\varepsilon_0 m_e h\nu_0} \quad (2)$$

Avec e la charge d'un électron et m_e sa masse. La densité de l'espèce mesurée est alors égale à

$$\langle n \rangle = \frac{1}{L f_{ik}} 3{,}8.10^{14} S \quad (3)$$

Où S est la surface de la raie d'absorption. La surface des raies d'absorption réelles a un profil qui est principalement dû à trois élargissements : l'élargissement naturel, l'élargissement Doppler, et l'élargissement collisionnel.

L'élargissement naturel est dû au principe d'incertitude qui empêche de connaître précisément le temps de vie d'un niveau excité et son niveau d'énergie. D'une molécule à l'autre, un même état excité peut ainsi avoir des niveaux d'énergie légèrement différents. Cet effet est négligeable devant les deux autres sources d'élargissements dans les conditions de température et de pression de la décharge DC.

L'élargissement Doppler est dû à l'agitation thermique des molécules. Lorsqu'une molécule se déplace en sens inverse de la propagation du faisceau laser, elle va absorber une longueur d'onde plus courte que celle correspondant à l'énergie de la transition, et inversement lorsque la molécule se déplace dans le même sens que le faisceau.

L'élargissement collisionnel apparaît lorsque la pression devient trop grande. Les collisions deviennent plus nombreuses et peuvent raccourcir le temps de désexcitation et induire un

élargissement de la raie. Dans les conditions de la décharge DC pulsée, aucun de ces deux élargissements n'est vraiment prédominant.

Ces différents phénomènes font que les raies d'absorption ont une certaine largeur en longueur d'onde. Le coefficient d'absorption d'une transition entre deux niveaux v et w n'est donc pas un Dirac, mais un pic centré sur la fréquence ν_{vw} principale de la transition et avec un profil *P* en fréquence. En principe pour déduire la concentration d'une espèce, il n'est pas nécessaire de connaître le profil de la raie. La mesure des intensités incidentes et transmises juste à la fréquence principale de la raie suffit. Dans la pratique, le maximum de la raie d'absorption n'est pas toujours facile à garder stable sur le signal détecté. Toute la raie est donc mesurée en fonction de la fréquence et le calcul de la concentration se fait en intégrant l'aire de tout le pic ce qui nécessite de connaître l'expression du profil de la raie pour remonter à la densité de l'espèce.

Dans les conditions de la décharge DC, ni l'élargissement Doppler, ni l'élargissement collisionnel n'est véritablement dominant sur l'autre. Il faut donc tenir compte des deux élargissements à la fois. L'élargissement Doppler est décrit par un profil gaussien, l'élargissement collisionnel par un profil Lorentzien, la combinaison des deux s'obtient mathématiquement par la convolution des deux profils. La solution s'appelle un profil de Voigt.

Concrètement ce calcul est fait par le logiciel TDL wintel qui contrôle le laser à diodes et réalise l'acquisition du signal en provenance du détecteur.

3.4.3 Le dispositif expérimental du laser

Les lasers IR à diodes au sel de plomb n'ont été utilisés que tardivement comme diagnostic pour les plasmas. L'un des laboratoires pionnier dans ce domaine est l'Institüt fur Nieder temperatur Plasma physics à Greifswald en Allemagne (INP) avec lequel une collaboration étroite est entretenue.

Trois lasers différents ont été utilisés pour ces mesures. Le système TOBI qui permet de faire fonctionner deux faisceaux laser en simultané, le système IRMA qui est un système transportable, et enfin le laser installé au LPTP. Seul ce dernier système sera présenté en détails ici.

L'ensemble du système nécessaire pour la spectroscopie d'absorption IR par diodes accordables comporte 5 éléments principaux (Fig 26) :

1) un contrôleur délivrant le courant nécessaire à l'alimentation des diodes laser

2) les diodes qui doivent être maintenues à très basse température (entre 50 et 120 K) et sous vide secondaire à l'intérieur d'une tête froide

3) un monochromateur permettant de sélectionner la longueur d'onde d'intérêt

4) un détecteur refroidi à l'azote liquide capable convertir le signal infrarouge en courant électrique amplifié par la suite

5) un ordinateur muni d'une carte d'acquisition pour d'une part recevoir le signal du détecteur après amplification, et d'autre part envoyer les commandes au contrôleur des diodes laser, les deux fonctions étant assurées via l'interface de TDL Wintel

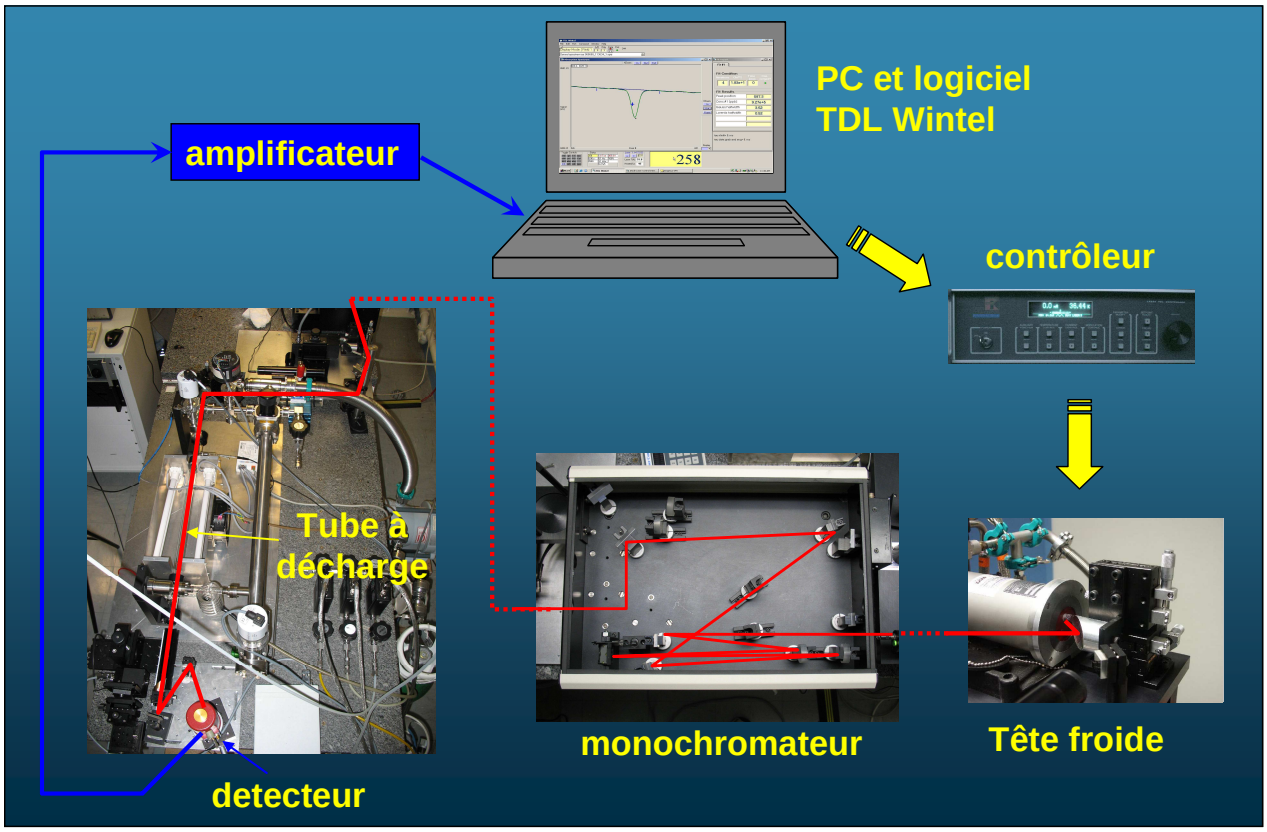


Fig 26 : Ensemble du dispositif expérimental relatif au laser à diodes

Jusqu'à quatre diodes laser peuvent être montées dans la tête froide, mais elles ne fonctionnent pas simultanément.

a. Les diodes à sel de plomb et la tête froide

Pour pouvoir faire des mesures par absorption, il faut disposer d'une source lumineuse émettant dans le domaine des raies de la molécule. Chaque diode individuellement n'émet que dans un domaine très restreint (20 cm^{-1} en moyenne) mais il existe des diodes à sel de plomb pour couvrir tout le domaine compris entre 600 et 3000 cm^{-1} (longueur d'onde de 3 à 16 µm). La diode

utilisée doit donc être choisie précisément pour des raies de l'espèce recherchée appartenant à ce domaine IR.

Le dispositif laser de l'équipe a permis de faire des mesures de NO, NO_2, CO et CO_2 mais seuls les résultats relatifs au C_2H_2 sont présentés ici. Les raies d'élongation de la liaison C-H sont donc un peu trop énergétiques, et celles de l'élongation de la triple liaison sont trop faibles (cf. spectre au paragraphe 3.4.1). Toutes les mesures de C_2H_2 ont donc été réalisées avec des diodes émettant soit autour de 750 cm^{-1} soit autour de 1350 cm^{-1}.

Les diodes sont des semi conducteurs (Fig 28). Un courant électrique permet de polariser le semi-conducteur et de peupler la bande de conduction jusqu'à ce qu'il y ait inversion de population. La recombinaison des paires électrons/trous se fait en émettant un photon dont l'énergie est caractéristique de la largeur de la bande interdite.

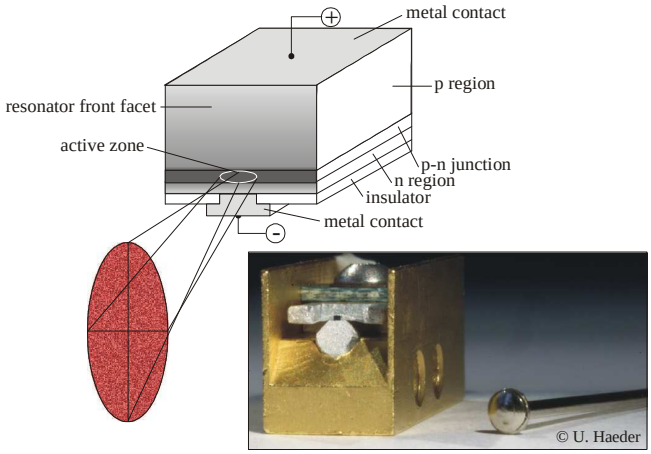


Fig 27 : Montage des diodes laser sur leur support métallique. Le clou en bas à droite donne l'échelle

Lorsqu'un courant circule dans le matériau il fait laser la diode, mais il influe aussi sur la largeur de la bande interdite, entre autre par échauffement du cristal. Plus le courant est fort, plus la bande interdite est large et plus l'énergie des photons émis est grande. Par conséquent en appliquant une rampe de courant à la diode, elle émet une rampe de longueur d'onde (Fig 28).

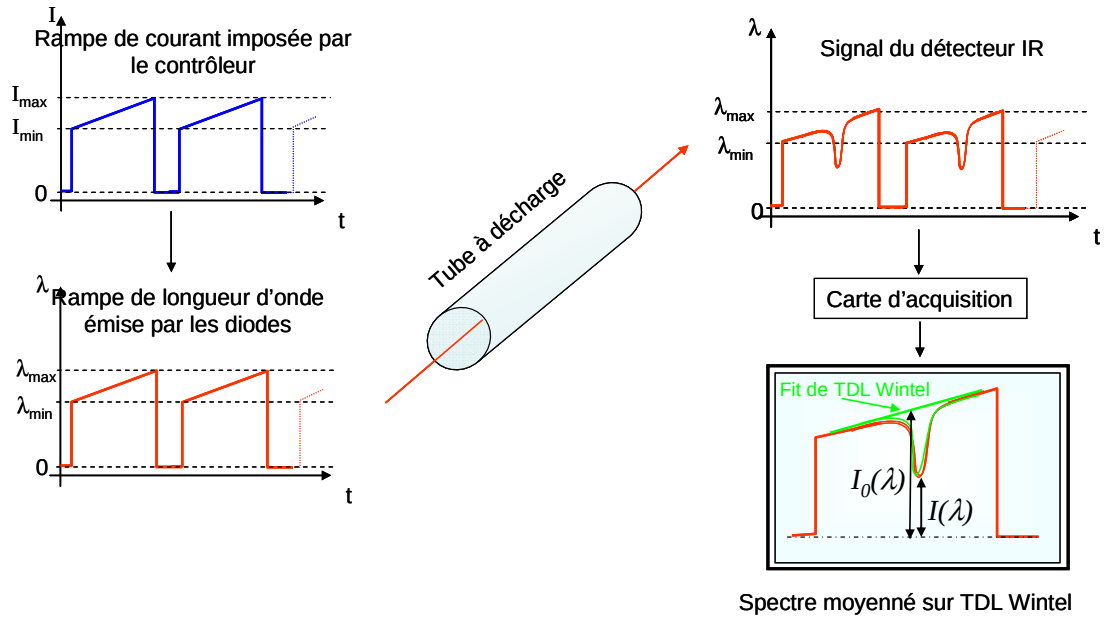


Fig 28 : schéma de principe d'une mesure d'absorption effectuée avec les diodes laser

Le courant typique appliqué à une diode est de l'ordre de quelques centaines de mA. La plage sur laquelle ce courant peut varier sans détruire le cristal n'est que de 100 mA environ ce qui correspond à une plage d'émission lumineuse de 20 cm^{-1} d'où la nécessité de bien choisir la diode utilisée en fonction des niveaux vibrationnels de l'espèce recherchée. L'émission IR de ces semi-conducteurs n'a lieu que lorsque le cristal est refroidi à très basse température (entre 30 et 120 K). Pour maintenir cette température, un circuit d'hélium liquide refroidit une enceinte maintenue sous vide secondaire (10^{-7} mbar) appelée tête froide (Fig 29), dans laquelle sont placées les diodes. Le compresseur du circuit d'He liquide induit des vibrations qui ne perturbent cependant pas le système optique placé entièrement sur un marbre.

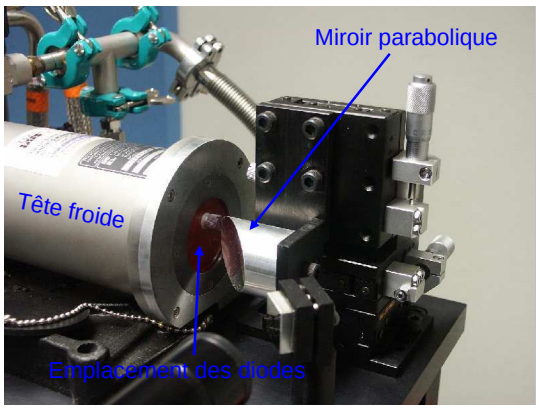


Fig 29 : Tête froide contenant les diodes et miroir de sortie focalisant la lumière émise par les diodes

La température déforme le cristal et modifie fortement la longueur d'onde émise. Le contrôle de la température est par conséquent critique. Le circuit d'hélium permet de descendre à

8 K au minimum et de petites résistances permettent de réguler la température des diodes à 0,1 K près. La température ainsi que les rampes de courant sont pilotés par l'ordinateur, via l'interface de TDL wintel, le logiciel de contrôle du système (Fig 28).

Le contrôle de la température et du courant des diodes par l'ordinateur permet aussi de ménager une plage temporelle entre chaque rampe durant laquelle le courant envoyé aux diodes est nul. Cette interruption du courant permet d'avoir pour chaque spectre le niveau de la ligne de base sur le signal détecté.

Même pour un couple courant/température fixé, plusieurs modes de la diode peuvent parfois émettre simultanément, à différentes longueurs d'onde. Le détecteur superpose alors les intensités lumineuses des différents modes et la raie d'absorption semble plus faible qu'elle n'est en réalité. Pour palier ce problème, un monochromateur est placé en sortie de la tête froide pour être certain de sélectionner uniquement le mode voulu.

b. La ligne optique : miroir parabolique, monochromateur, réacteur

Le faisceau émis par les diodes traverse le hublot en ZnSe (transparent dans l'IR) de la tête froide et sort en étant légèrement divergent. Pour récupérer le plus possible de lumière un miroir parabolique est utilisé en sortie de la tête froide pour collecter et rediriger le faisceau vers le monochromateur.

Le monochromateur est doté d'un réseau commandé par un moteur pas à pas pour sélectionner la longueur d'onde souhaitée. Les fentes d'entrée sortie sont fixes, l'alignement se faisant avec les miroirs. Le faisceau IR étant invisible, les alignements peuvent être délicats. Les premières étapes d'alignement consistent à rapprocher le détecteur au plus près de la tête froide et de faire coïncider le faisceau d'un laser He/Ne avec le faisceau IR. Les miroirs d'entrée et de sortie du monochromateur sont tous les deux montés sur une plateforme amovible. Lors des premières étapes de l'alignement il suffit alors d'enlever cette plateforme pour s'affranchir de tout le chemin optique du monochromateur.

En sortie de monochromateur le faisceau est envoyé dans le tube à décharge grâce à un miroir à trois degrés de liberté. Deux fenêtres en KBr, cristal transparent dans l'IR, aux extrémités du réacteur permettent de ne perdre que 10% du signal environ. La détection en sortie du réacteur se fait en focalisant le faisceau sur un détecteur rapide (Judson J15D16).

c. L'acquisition : détecteur, carte d'acquisition, logiciel TDL Wintel

Le détecteur est un semi-conducteur qui sous irradiation IR crée un photo courant de quelques nano ampères amplifié par la suite. Ce semi-conducteur doit être refroidi par azote

liquide et est donc placé dans un Dewar. Le détecteur n'est sensible qu'à une intensité lumineuse et ne fait pas de distinction en fonction de la longueur d'onde. Le détecteur transmet donc un signal proportionnel à l'intensité lumineuse à la carte d'acquisition, elle-même gérée par le logiciel TDL Wintel. L'interface du logiciel permet de visualiser le signal du détecteur en fonction du courant dans la rampe. La longueur d'onde émise par les diodes étant une fonction croissante de ce courant, le logiciel trace finalement un spectre d'absorption pour chaque rampe de courant. La vitesse d'acquisition d'un spectre est limitée par la fréquence de la carte d'acquisition.

La carte d'acquisition du PC est cadencée à 2 MHz. Pour gagner en résolution temporelle, le nombre de points utilisés pour décrire un spectre (au maximum 1000) peut être diminué à 200 voire 150 points en fonction de la résolution spectrale nécessaire pour décrire la raie. L'acquisition d'un spectre élémentaire prend alors environ 100 µs, c'est la limite de la résolution temporelle du système. Dans la pratique, en fonction de l'absorption de la raie observée et des capacités de l'ordinateur, il est difficile de descendre en dessous de 500 µs. Le mode de fonctionnement habituel consiste à moyenner plusieurs spectres avant d'effectuer un fit. Lorsque l'on souhaite atteindre la résolution temporelle maximale, tous les spectres élémentaires peuvent être enregistrés puis analysés après coup afin d'alléger le travail demandé au PC (fonctionnement appelé « burst mode » dans TDL Wintel).

L'axe des abscisses sur les spectres acquis est donné par la rampe de courant des diodes. La relation entre le courant des diodes et la longueur d'onde n'est cependant pas linéaire. Il est indispensable de faire régulièrement un interférogramme en intercalant un Fabry Perrot sur le chemin optique (étalon en Germanium, interfrange de l'ordre de 5.10^{-4} cm^{-1}, caractéristique en annexe 3).

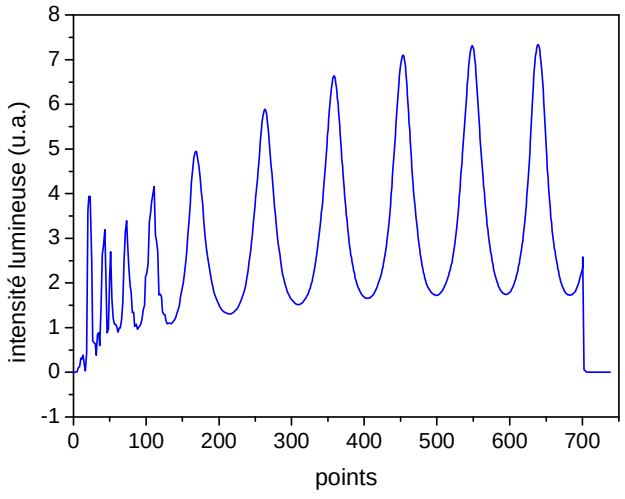


Fig 30 : exemple de spectre étalon permettant de faire la correspondance entre le canal de détection et un écart en longueur d'onde (ou nombre d'onde)

Les franges d'interférences obtenues permettent de connaître l'incrémentation en longueur d'onde sur toute la rampe de courant. Cette donnée est prise en compte par le logiciel ainsi que la pression, la longueur du chemin optique et la température. A partir de ces paramètres, TDL Wintel calcule grâce aux forces de raies de la base de données HITRAN, le profil de raie qui est le plus proche du profil mesuré. La valeur de la concentration est déduite de l'intégration du pic comme cela a été décrit au paragraphe 3.4.2 et affichée en temps réel (Fig 31).

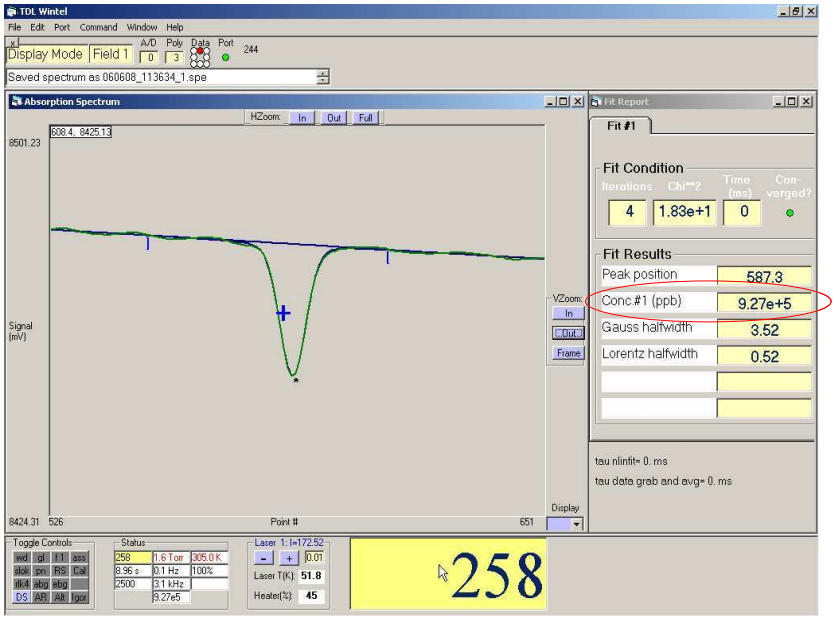


Fig 31 : saisie d'écran de l'interface de TDL Wintel avec une raie d'absorption de C_2H_2 (1359,28 cm^{-1}), le fit du logiciel et la concentration calculée entourée en rouge.

L'automatisation du calcul de la concentration ne doit pas faire oublier les paramètres sous-jacents, que ce soient les valeurs des forces de raies de la base HITRAN, ou la dépendance de la force de raie avec la température qui peut parfois être critique et modifier grandement les valeurs mesurées. Il n'en demeure pas moins que le laser couplé au système d'acquisition est un outil très puissant pour effectuer des mesures *in situ* résolues en temps des molécules stables.
Ces mesures sont complétées par des mesures de concentration d'oxygène atomique par spectroscopie d'émission.

3.5 Spectroscopie d'émission : méthode d'actinométrie

Les mesures de spectroscopie sont toujours fondées sur l'excitation ou la désexcitation d'une transition entre deux niveaux d'énergie quantifiés. Dans un plasma les atomes et les molécules sont déjà excités, il n'est donc pas forcément nécessaire d'apporter une source d'énergie pour observer les transitions caractéristiques d'une espèce, comme c'est le cas en spectroscopie d'absorption. Il suffit d'observer la lumière réémise par les électrons passant d'un

état excité à un état de plus basse énergie. La difficulté est d'interpréter correctement les variations de la lumière détectée. L'intensité lumineuse d'une raie donnée va dépendre de la concentration de l'espèce mais pas seulement ; d'autres paramètres, liés au plasma lui-même ou au dispositif expérimental peuvent modifier l'intensité lumineuse sans que la concentration n'évolue. Pour pouvoir déduire la densité d'une espèce à partir de l'intensité d'une de ses raies d'émission il faut parvenir à s'affranchir de toutes ces contributions annexes. La méthode que nous avons utilisée pour y parvenir s'appelle l'actinométrie.

3.5.1 L'actinométrie

Cette méthode à été introduite comme diagnostic dans les plasmas en 1980 par Coburn [Coburn 80]. Elle consiste à introduire une espèce non réactive dans le plasma comme traceur de toutes les fluctuations d'intensité lumineuse non liées à une variation de concentration. L'espèce introduite (appelée actinomètre) n'étant pas réactive, sa concentration ne varie pas. Les variations de son intensité lumineuse sont donc liées à des paramètres qui affectent aussi bien l'espèce que l'on cherche à mesurer que l'actinomètre.

Ces paramètres peuvent être d'ordre instrumental (facteur de réponse du matériel optique en fonction de la longueur d'onde), ou physique (modification de la fonction de distribution en énergie des électrons du plasma qui change les coefficients d'excitations des espèces étudiées).

Le rapport des intensités lumineuses de l'espèce active et de l'actinomètre est alors une fonction qui ne varie qu'avec la concentration de l'espèce étudiée. Le détail des calculs permettant de déduire la concentration d'une espèce en fonction du rapport des intensités lumineuse d'un niveau excité de cette espèce et d'un niveau de l'actinomètre est détaillé dans l'annexe 4. Les pièges principaux à éviter y sont aussi décrits.

3.5.2 Le dispositif expérimental

Le matériel nécessaire pour mesurer les intensités lumineuses comporte 4 éléments principaux :

1) la fibre optique placée contre le tube à décharge pour collecter la lumière et l'acheminer jusqu'à l'entrée du monochromateur
2) le monochromateur (Jobin Yvon HRS 2) autorisant une résolution à l'Angström
3) le photomultiplicateur (PM Pacific instrument 3150) qui convertit les photons sélectionnés par le monochromateur en courant électrique
4) l'oscilloscope permettant de visualiser le signal du PM

La fibre est une fibre multibrins transmettant dans l'UV. Elle est placée contre la surface du tube en quartz de la décharge dans une position fixe, qui ne change pas pendant toutes les séries de mesure afin d'avoir les mêmes réponses sur les raies de l'oxygène (espèce mesurée) et de l'argon (actinomètre). Le signal très faible du PM ne peut pas être visualisé directement sur l'oscilloscope en raison de l'impédance d'entrée égale à 1 M**Ω** ou 50 **Ω**. Avec 1 M**Ω** le front de montée du signal lumineux est faussé, avec 50 **Ω** la sensibilité est trop faible et le signal ne sort pas du bruit. Une résistance intermédiaire est donc ajoutée en parallèle de l'entrée de l'oscilloscope pour obtenir un compromis entre sensibilité et déformation du signal (typiquement quelques k **Ω**). Le signal est en général assez faible, obligeant à moyenner sur plusieurs milliers de pulses plasma pour diminuer le bruit.

Comme pour la spectroscopie d'absorption les raies ont une certaine largeur mais ici la mesure n'est faite qu'à une longueur d'onde précise du fait du détecteur utilisé. Un pico-ampèremètre est utilisé pour avoir une grande sensibilité pour trouver le maximum des raies avant de débuter l'acquisition. Le pied des raies est également recherché à l'aide de ce pico-ampèremètre. Pour chaque point de mesure, une acquisition est faite sur le pied de raie de chaque coté de la raie pour pouvoir soustraire le niveau moyen de la ligne de base du signal mesuré au maximum de la raie.

Cette procédure permet finalement d'obtenir des mesures résolues en temps de l'oxygène atomique pendant les pulses plasma. L'oxygène atomique dans les conditions de la décharge DC a un temps de vie non négligeable par rapport aux échelles de temps des pulses plasma. La décroissance de O après la fin d'un pulse plasma n'est donc pas instantanée. L'étude de cette décroissance en post décharge peut être très instructive pour la compréhension des phénomènes de surface. La difficulté c'est qu'une fois le plasma éteint, les états excités qui permettent de mesurer O n'existent plus. Une technique usuelle pour ce genre de situation est la LIF, qui permet de générer un signal en excitant l'espèce recherchée par un laser. N'ayant pas à disposition le laser nécessaire à cette technique, une autre méthode est utilisée avec le même matériel que pour l'actinométrie.

3.5.3 La technique PIF (Pulse Induced Fluorescence)

Lorsque la fréquence des pulses plasma est suffisamment élevée, la concentration d'oxygène atomique en début de pulse n'est pas égale à zéro. En l'absence d'excitation dissociative, cette concentration initiale correspond à la quantité d'atomes d'oxygène restant du pulse plasma précédent (Fig 32).

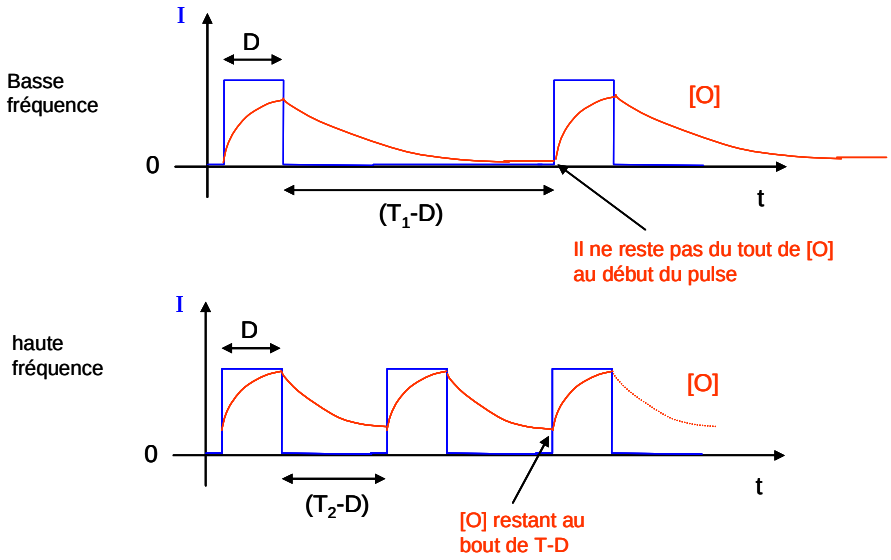


Fig 32 : évolution de la concentration d'oxygène pendant et entre les pulses plasma. Lorsque la fréquence est trop élevée, il reste des atomes d'oxygène d'un pulse à l'autre

Si l'on souhaite mesurer le temps de vie de l'oxygène atomique en post décharge, il suffit de faire varier la fréquence et de mesurer la quantité d'oxygène atomique en début de pulse. Toutefois, changer la fréquence modifie également l'énergie moyenne injectée et potentiellement, l'état de la surface qui est soumise plus longtemps au plasma. Pour être capable de mesurer la décroissance de l'oxygène en post décharge sans modifier les caractéristiques du plasma que l'on souhaite imposer, un deuxième pulse plasma beaucoup plus court que le pulse principal est utilisé (Fig 33). C'est la technique PIF pour « Pulse Induced Fluorescence » (par analogie avec la LIF).

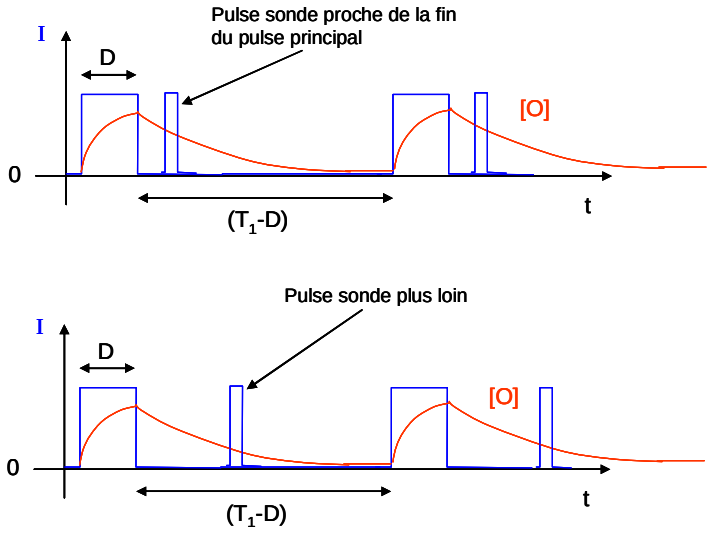


Fig 33 : schéma de principe de la mesure de temps de vie en post décharge par déplacement d'un pulse plasma servant de sonde

Le deuxième pulse a pour but de ré-exciter les atomes encore présents dans la post décharge pour pouvoir les détecter par actinométrie. Le pulse sonde doit donc être suffisamment long pour ne

pas être trop perturbé par la phase transitoire d'amorçage du plasma, mais suffisamment court pour ne pas recréer trop d'atome sous peine de perturber la décroissance que l'on cherche à étudier. Si le pulse plasma principal est un pulse de 5 ms, il est par exemple raisonnable d'utiliser un pulse sonde de 300 µs.

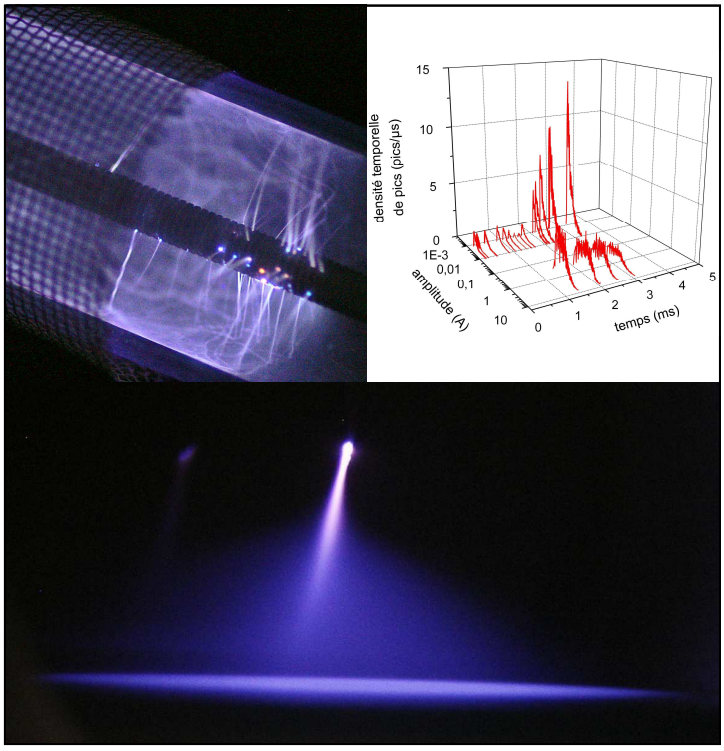
La technique PIF a d'abord été utilisée par A. Bouchoule [Bouchoule 91] directement avec l'intensité lumineuse d'un état excité de l'espèce recherchée. Pour les mêmes raisons que celles décrites pour l'actinométrie, la technique PIF peut être réalisée avec un actinomètre [Cartry 06]. C'est ce qui a été fait pour cette étude, afin d'étudier la recombinaison des atomes de O après les pulses plasma sur différentes surfaces, photocatalytiques ou non.

La décharge DC pulsée dotée des diagnostics de spectroscopie permet une étude approfondie des mécanismes d'adsorption, de désorption et d'oxydation liés à O atomique et C_2H_2 sur le TiO_2 irradié par un plasma. Cependant, cette étude n'apporte une plus value pour la compréhension du couplage DBD/TiO_2 qu'après avoir identifié les principales caractéristiques des modifications que la DBD induit sur TiO_2, et réciproquement.

Le chapitre suivant traite en premier lieu des modifications structurelles éventuelles du TiO_2 dues à l'exposition au plasma, puis détaille l'impact du TiO_2 sur le développement des filaments de plasma.

Chapitre III

Influence du TiO_2 sur la DBD : Energie injectée et dynamique des filaments de plasma



1. Introduction

Les interactions envisageables entre le plasma et le TiO_2 sont aussi diverses que les formes de dépôt d'énergie dans les plasmas. Un plasma est un convertisseur d'énergie qui transforme de l'énergie électrique, en énergie cinétique (mouvement des espèces chargées puis échauffement), lumineuse, et chimique (énergie nécessaire pour rompre et/ou former des liaisons covalentes). Pour que le plasma ait un effet sur le TiO_2, et réciproquement, il faut que l'une ou plusieurs de ces conversions d'énergie soit modifiée.

La création d'espèces chimiques constitue l'étape ultime des conversions d'énergie (avec l'échauffement du gaz et des surfaces). Si des espèces différentes sont créées lorsque du TiO_2 est ajouté dans la décharge, cela signifie que certains réservoirs d'énergie du plasma (lumière, espèces excitées, etc…) ont été convertis par le TiO_2 en énergie capable de casser la molécule de C_2H_2 et de créer les liaisons covalentes de CO_2 et H_2O. La mesure des concentrations des espèces chimiques permettra de traiter cet aspect en détail dans le chapitre IV. En amont des réactions chimiques, les interactions entre le plasma et le TiO_2 peuvent intervenir soit sur la structure et le comportement des paires électrons/trou dans le matériau TiO_2, soit à l'inverse, le TiO_2 peut influencer le développement de la décharge. Ce sont ces interactions qui sont développées dans ce chapitre.

En premier lieu, la possibilité de modifications du réseau cristallin du TiO_2 et/ou de son activation par le plasma est envisagée. Le bombardement ionique et de métastable (transfert d'énergie cinétique), l'application d'un champ électrique fort (énergie électrique initiale) ou l'exposition aux UV du plasma (énergie lumineuse) sont autant de paramètres susceptibles d'agir sur le matériau, mais ce chapitre traite surtout de la modification des caractéristiques électriques de la décharge en présence de TiO_2.

Il est établi par de nombreux auteurs que l'ajout de TiO_2 dans une décharge peut augmenter l'énergie injectée ([Li 04] entre autres), mais la modification éventuelle de chaque filament individuel n'est pas décrite. Après avoir vérifié rapidement l'impact du plasma sur les caractéristiques du matériau TiO_2, ce chapitre développe donc cinq parties :

i) La mesure de l'énergie injectée moyenne (« paramètre global ») en fonction des caractéristiques du réacteur sans, puis avec TiO_2

ii) L'étude des extrema des pics de courant (« paramètre local ») et la comparaison des résultats avec les valeurs d'énergie injectée

iii) La mesure des fonctions de distribution en amplitude (FDA) résolue en temps des pics de courant à énergie injectée constante avec et sans TiO_2

iv) Le développement d'un scénario (les « effets collectifs ») susceptible d'expliquer les FDA obtenues et la vérification de la cohérence de ce scénario avec l'impact de plusieurs paramètres (ajout de C_2H_2, UV externes, matériau poreux et TiO_2)

v) L'entame d'une nouvelle expérience dédiée à l'étude de ces effets collectifs.

Mais avant de caractériser ainsi les modifications de la décharge, ce sont les modifications subies par le TiO_2 exposé au plasma qui sont brièvement présentées.

2. Influence du plasma sur le TiO_2

2.1 Modification du matériau après irradiation plasma

La structure du TiO_2 peut être plus ou moins profondément affectée par l'exposition au plasma. Par ordre croissant de leur impact sur la structure du matériau, les modifications envisageables peuvent être listées comme suit :

1) la composition chimique de la surface peut changer
2) la phase cristalline peut être différente même si la nature chimique est la même
3) l'efficacité photocatalytique peut être affectée même si la phase reste la même en raison de la création de défauts dans le réseau par exemple

L'impact du plasma sur la structure du TiO_2 à chacun de ces trois niveaux a été vérifié par Frédéric Thévenet lors de sa thèse [Thévenet 06]. Une description détaillée de ces expériences peut être trouvée dans son manuscrit de thèse et seules les conclusions principales de ces résultats sont ici rappelées comme préambule aux résultats de ce chapitre.

- *Composition chimique de surface*

La composition chimique de surface a été analysée par XPS (X'Ray Photoelectron Spectroscopy), technique permettant l'identification des atomes constituant la surface sur une profondeur de 10 nm environ (quelques couches atomiques). Les échantillons analysés par XPS doivent être plans. L'analyse a donc été effectuée sur des particules de TiO_2 identiques à celles qui sont dispersées sur le Si20Ti20, mais déposées sur des lames de verre appauvrie en Na (dépôt par méthode dip-coating). Trois plaques identiques soumises respectivement à 2 h d'irradiation UV, 2 h de plasma d'air et 2 h de plasma d'air avec 3000 ppm de C_2H_2 dans la DBD plan/plan à 0,3 W ont été testées. Les résultats montrent une stœchiométrie Ti/O toujours inchangée prouvant que le

plasma ne réduit pas le TiO_2 en Ti_2O_3 par exemple. La présence forte d'atome de carbone en surface après l'exposition à un plasma contenant du C_2H_2 suggère par ailleurs une adsorption importante des espèces carbonées sur la surface du TiO_2 exposée au plasma.

- *Phases cristallines*

La spectroscopie Raman, fondée sur l'analyse des radiations réémises par la vibration des liaisons chimiques du solide soumises à une irradiation laser, permet de caractériser les phases cristallines du TiO_2 et la proportion de chacune d'elle. Les particules de TiO_2 P25 Degussa qui sont déposées sur les fibres de verre sont un mélange de 80 % d'anatase et 20 % de rutile (cf. chapitre II). Après 4h d'exposition à un plasma d'air dans la DBD plan/plan à 0,3 W, ces mêmes particules déposées sur plaque de verre présentent exactement la même composition phasique.

Que ce soit au niveau chimique ou au niveau des phases cristallines, le réseau de TiO_2 ne semble pas modifié par l'exposition au plasma de la DBD. Pour être tout à fait certain de l'absence de modifications structurelles des nano particules de TiO_2, l'activité photocatalytique des plaques couvertes de particules a été mesurée avant et après exposition au plasma.

- *Efficacité photocatalytique après exposition au plasma*

Des plaques similaires subissent (i) un plasma d'air de 0,22 W pendant deux heures, (ii) un plasma d'air de 0,22 W pendant (6h), (iii) un plasma d'air de 0,22 W chargé de 3000 ppm d'acétylène pendant 2h, puis leur efficacité photocatalytique pour la destruction du C2H2 est comparée à celle d'une plaque n'ayant pas subit d'exposition au plasma. La dégradation du C_2H_2 est suivie par chromatographie de la même manière qu'au paragraphe 2.2. Les résultats sont donnés sur la Fig 1.

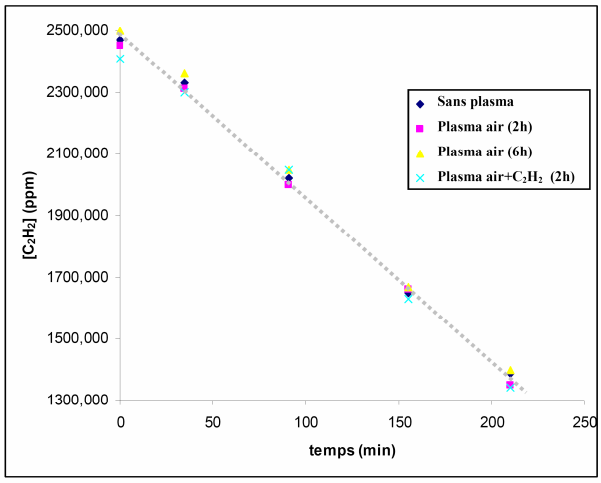


Fig 1 : Dégradation photocatalytique de C_2H_2 sur les couches minces déposées sur lame de verre par dip-coating, prétraitées ou non par plasma dans la DBD plan/plan à 0,22 W dans l'air pendant 2 h, pendant 6h ou dans l'air avec 3000 ppm de C_2H_2 pendant 2 h. [Thévenet 06]

Aucune différence n'est observée sur l'activité photocatalytique du dépôt.

Le plasma généré par la DBD est suffisamment peu énergétique pour n'engendrer aucune modification structurelle des cristaux de TiO_2, que ce soit sur la composition chimique, les phases cristallines ou l'intégrité du réseau cristallin. La seule modification de la surface observée après exposition au plasma c'est un enrichissement en espèces carbonées lorsque le plasma contient du C_2H_2. Cette observation est encourageante quant à la possibilité d'avoir une réactivité de surface sur le TiO_2 dans un plasma. Elle est peut être aussi révélatrice du fait que la surface est activée par le plasma, et donc adsorbe de grandes quantités d'espèces carbonées.

Même en l'absence de plasma, la simple application d'un champ électrique fort pourrait augmenter l'efficacité du TiO_2.

2.2 Effet du champ électrique appliqué sur le TiO_2

Le TiO_2 est actif lorsque des paires électrons/trous sont créées dans le réseau cristallin. La principale limitation de l'activité photocatalytique du TiO_2 est le taux de recombinaison très élevé de ces paires électrons/trous. Pour que les paires électrons/trous soient utiles à la chimie, il faut que les porteurs de charges diffusent séparément vers la surface du cristal, empêchant ainsi leur recombinaison. Pour améliorer l'efficacité photocatalytique du TiO_2 il faudrait aider la séparation des électrons et des trous avant qu'ils ne se recombinent. En appliquant un champ électrique sur un cristal de TiO_2, les électrons et les trous pourraient diffuser en sens opposés du fait de leur polarité. Lorsqu'une différence de potentiel de quelques volts seulement est appliquée sur des électrodes au contact d'un cristal de TiO_2 de quelques cm, une augmentation de l'efficacité photocatalytique a été observée [He 02], [An 02], [Jiang 04]. Le TiO_2 introduit dans une DBD n'est pas au contact direct des électrodes mais les champs appliqués sont cette fois de quelques kV/cm. Une expérience dédiée a été réalisée pour tester l'impact d'un champ électrique fort sur l'activité photocatalytique du TiO_2.

La géométrie parallélépipédique du réacteur de couplage plan/plan utilisé au LACE (Fig 2) et surtout le système de recirculation de gaz était mieux adapté pour soumettre le TiO2 à un champ électrique homogène (géométrie symétrique) et mesurer l'activité photocatalytique en circuit fermé.

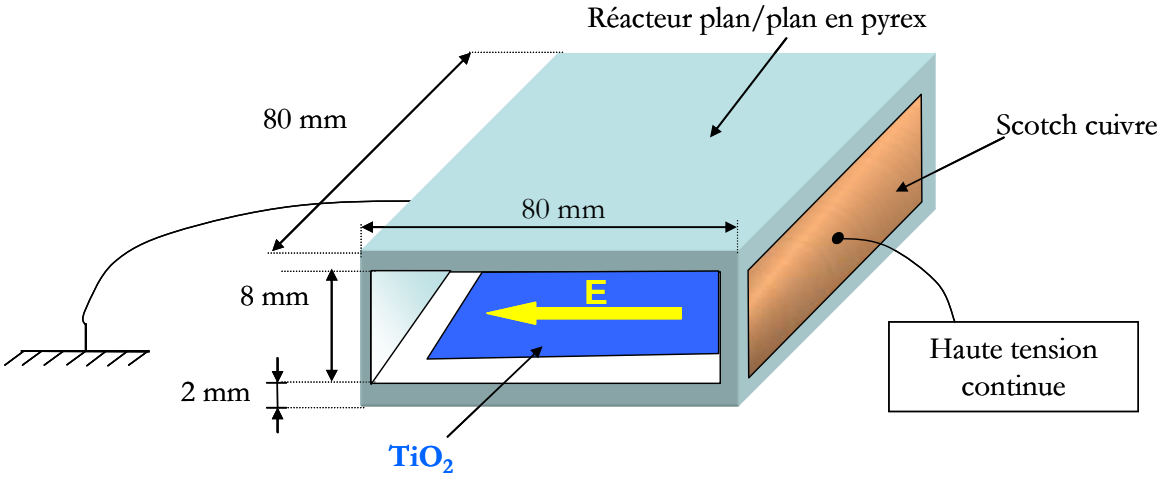


Fig 2 : Réacteur plan/plan du LACE utilisé pour tester l'effet du champ électrique sur l'activité photocatalytique du TiO_2

Le TiO_2 utilisé est un tissu de fibres de verre enduit de 20g/m² de particules de SiO_2 et 20g/m² de particules de TiO_2 (noté Si20Ti20 cf. chapitre II) car c'est le matériau catalytique qui est le plus utilisé dans l'ensemble de nos expériences. Le réacteur en circuit fermé est rempli d'air sec avec 1000 ppm de C_2H_2 et dont la concentration ainsi que celle de CO_2 (quasiment l'unique produit d'oxydation de C_2H_2 en photocatalyse seule) par prélèvement et analyse en chromatographie phase gaz. Une fois le réacteur rempli par le mélange gazeux, 4 lampes UV externes (Philips PLL40 cf. chapitre II) peuvent être allumées pour irradier le TiO_2. La dégradation du C_2H_2 en photocatalyse seule mesurée dans ces conditions par Frédéric Thévenet suit une exponentielle décroissante suggérant une réaction de premier ordre (Fig 3)

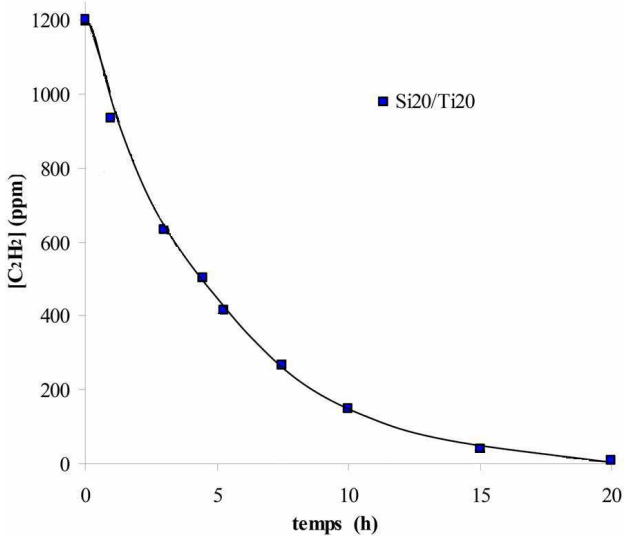


Fig 3 : Dégradation de C_2H_2 en photocatalyse seule sur le Si20Ti20 dans le réacteur du LACE. $[C_2H_2]_{ini}$ = 1000 ppm [Thévenet 06]

Pour tester l'activité photocatalytique sous champ électrique, aucun plasma ne doit être allumé car la réactivité chimique du système serait modifiée par le plasma. L'alimentation continue FUG

(décrite au chapitre II) remplace donc l'alimentation sinusoïdale dans cette expérience, et la tension appliquée ne dépasse pas 14 kV. Les électrodes sont placées sur les parois latérales du réacteur de sorte que le champ pour polariser le TiO_2 n'excède pas 1,6 kV/cm, très inférieur au champ de claquage de l'air, mais très largement supérieur aux champs décrits dans la littérature pour la séparation des paires électrons/trous. L'évolution temporelle de la concentration de C_2H_2 est mesurée comme pour la photocatalyse seule, mais avec différentes valeurs de champs appliqués. La Fig 4 présente les vitesses de destruction du C_2H_2 et de formation du CO_2 ainsi obtenues en fonction de la valeur du champ.

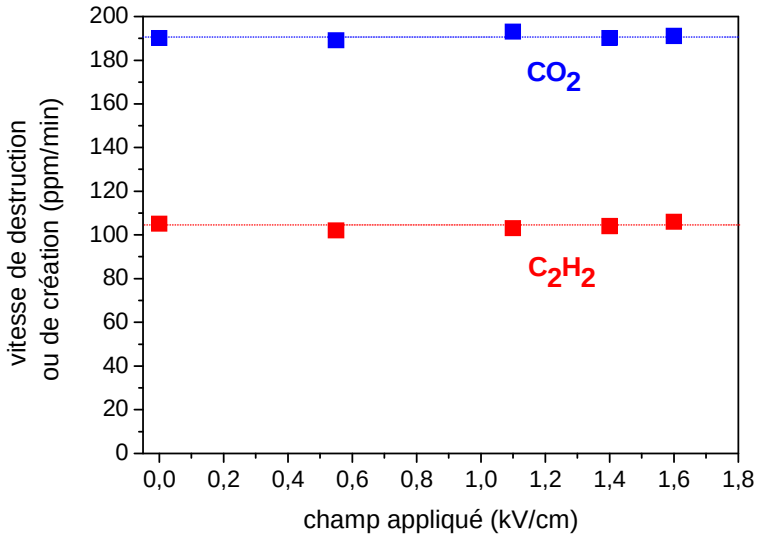


Fig 4 : Evolution de la vitesse de dégradation du C_2H_2 et de la vitesse de création du CO_2 en photocatalyse seule, tracé en fonction du champ continu appliqué

L'activité photocatalytique, que ce soit sur la destruction du C_2H_2 ou sur la formation de CO_2 est la même avec ou sans polarisation sur toute la gamme de champs explorée. Le champ extérieur ne semble donc pas être en mesure de limiter la recombinaison des paires électrons trous, contrairement à ce qui avait été rapporté avec des champs beaucoup plus faibles dans la littérature. La différence vient d'une part de la disposition des électrodes d'autre part du matériau utilisé.

Dans les études réalisées à bas champ, les électrodes sont au contact direct d'une couche mince continue de TiO_2. Le contact direct entre les électrodes et le matériau permet probablement la circulation d'un courant qui peut se propager à l'intérieur d'une couche continue. Le Si20Ti20 est au contraire constitué de petites particules de 40 nm dispersées sur des fibres de verres, sans nécessairement de contact entre elles. La différence de potentiel d'un bout à l'autre d'une particule de TiO_2 pour un champ appliqué de 1,6 kV/cm n'est que de 64 µV et même si cette faible différence de potentiel est suffisante pour déplacer les porteurs de charges dans le cristal, aucun photocourant ne peut s'établir puisque la particule de TiO_2 est isolée. L'effet

de polarisation invoqué dans les publications citées précédemment pourrait être plus vraisemblablement lié à la création d'un photocourant susceptible de déplacer plus efficacement les paires électrons/trous vers la surface du matériau où elles peuvent être utilisées à des fins chimiques. Dans notre cas, la barrière diélectrique et la structure du catalyseur employé invalide cet effet, et le champ électrique n'améliore pas l'efficacité photocatalytique.

Si un simple champ électrique ne suffit pas à modifier les propriétés du matériau, l'exposition à un plasma implique aussi une exposition aux UV du plasma, qui elle est susceptible d'activer le TiO_2.

2.3 Spectre d'émission de la DBD/spectre d'absorption du TiO_2

Dans un plasma les électrons peuvent avoir une large gamme d'énergie, s'étalant au minimum jusqu'à l'énergie nécessaire pour atteindre le potentiel d'ionisation d'une des espèces du gaz. Certains électrons ayant suffisamment d'énergie pour ioniser des molécules, a fortiori ils ont assez d'énergie pour en exciter d'autres. Le plasma est donc très riche en espèces excitées qui émettent de la lumière en se désexcitant. Dans le cas de l'air, les principales espèces émettrices sont N_2, NO et O_2. Certains états de N_2 sont excités directement par impact électronique (second système positif) et sont donc plus facilement créés que des états nécessitant plusieurs étapes de création. N_2 étant de plus le constituant principal de l'air, rien d'étonnant à ce que parmi les bandes d'émissions les plus intenses observées dans la DBD cylindrique apparaissent les bandes du système positif de N_2 (Fig 5).

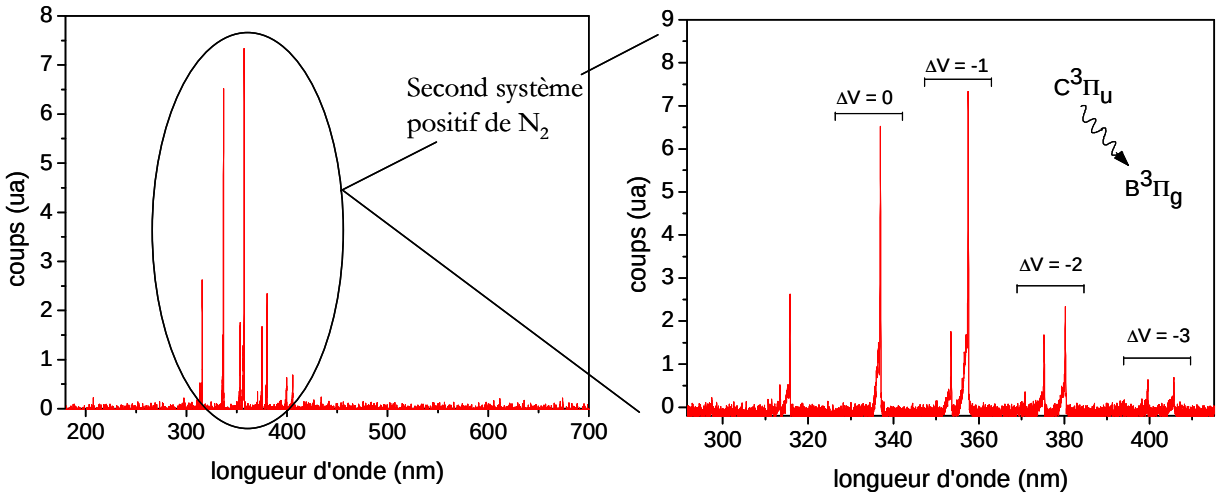


Fig 5 : Spectre de la DBD cylindrique dans l'air à 20 kV obtenu avec une résolution de 0,01 nm sur la plage 200-700 nm. Le graphe de droite est un agrandissement sur le second système positif.

L'acquisition des spectres UV visibles de la DBD moyenné en temps a été réalisée à l'aide d'une fibre optique multi brins plaquée sur la surface du tube à décharge contre la grille contre-électrode, un spectromètre ANDOR Shamrock SR303i muni d'un réseau 1200 traits/mm et d'une caméra iCCD ANDOR DH734.

Comme cela a été décrit au chapitre 2, les états électroniques de molécules possèdent des niveaux excités par vibration. Lorsqu'un électron transite entre deux niveaux vibrationnels d'un même état électronique, l'écart en énergie est faible et la lumière absorbée ou réémise se situe dans l'infrarouge. Si la transition a lieu entre des niveaux vibrationnels de deux états électroniques différents, l'écart en énergie est de quelques eV et l'émission lumineuse se fait dans l'UV ou le visible. C'est le cas du système positif de N_2 qui correspond à une transition entre des niveaux vibrationnels de l'état électronique $C^3\Pi_u$ qui se situe à 11 eV dans son état vibrationnel le plus bas (v = 0) et l'état électronique $B^3\Pi_g$ (v=0) qui se situe à 7,39 eV. Si la transition se fait entre deux états électroniques vibrationnels excités, les écarts en énergie peuvent être un peu différents et engendrent d'autres bandes, nommées par l'écart entre les niveaux vibrationnels de départ et d'arrivée (cf. Fig 5, Δv = 0,-1,-2…etc.). L'émission lumineuse de la DBD est d'autant plus intense que la tension appliquée est grande (Fig 6).

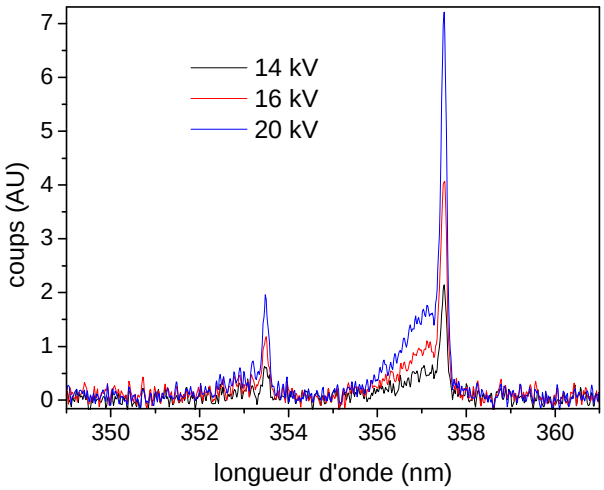


Fig 6 : Evolution de l'intensité lumineuse des deux bandes du second système positif de N_2 dont le signal est le plus intense, pour 14, 16 et 20 kV appliqués, avec les mêmes conditions d'acquisition des spectres

Les filaments de plasma dans la DBD émettent donc majoritairement en dessous de 400 nm et d'autant plus que la tension appliquée est grande. Pour être activé, le TiO_2 doit absorber des radiations ayant une énergie supérieure à 3,2 eV en phase anatase et 3,02 eV en phase rutile, soit respectivement 388 nm et 411 nm. Ces valeurs peuvent être légèrement modifiées par des impuretés ou des défauts des cristaux. Le spectre réel d'absorption du TiO_2 utilisé dans nos expériences est superposé avec le spectre de la DBD sur la Fig 7.

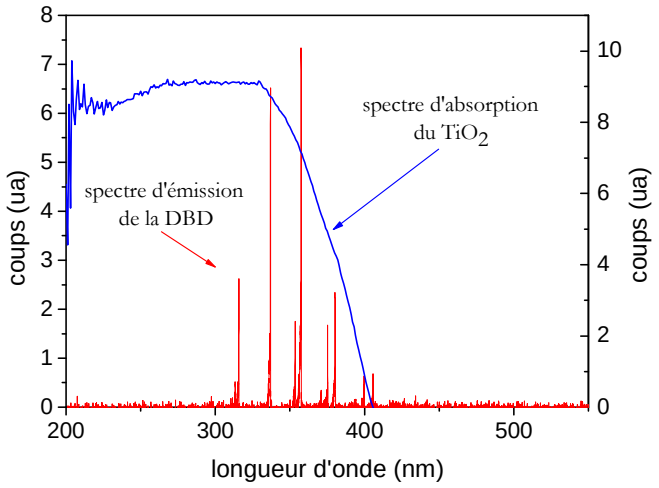


Fig 7 : superposition des spectres d'émission de la DBD et d'absorption du TiO_2

Le principal domaine d'émission du plasma correspond parfaitement au domaine d'absorption du TiO_2. Le photocatalyseur peut donc être activé par le plasma sous réserve que l'intensité lumineuse soit suffisante. L'objet de cette étude n'a pas été d'optimiser l'émission lumineuse du plasma, mais ce travail peut être effectué en modifiant la géométrie du réacteur, le type d'alimentation, voire en modifiant le proportion N_2/O_2 car le quenching de $C^3\Pi_u$ par O_2 diminue fortement l'émission de N_2 [Wang 04].

Finalement le TiO_2 n'est pas modifié structurellement mais son exposition au plasma semble d'une part permettre son activation grâce aux UV émis par une DBD dans l'air, et d'autre part favoriser l'adsorption d'espèces carbonées. Ces deux faits sont positifs dans l'optique d'une activité photocatalytique de surface en complément de la chimie du plasma. Si le TiO_2 est simplement activé par le plasma, le plasma lui pourrait être affecté par la présence de TiO_2 sur la surface du diélectrique.

3. Influence du TiO_2 sur la décharge

3.1 Position du problème

La question qui se pose ici est de savoir dans quelle mesure le TiO_2 peut modifier l'amorçage et le développement des filaments de plasma dans une DBD.

Le paramètre le plus fréquemment utilisé pour caractériser les plasmas utilisés dans les réacteurs de dépollution est la densité d'énergie en J/L (appelée dans la suite « énergie injectée », E_{inj}). L'emploi de ce paramètre se justifie entre autre par le fait qu'un réacteur de couplage a pour but de limiter le coût énergétique des traitements de COV. A un niveau plus fondamental, l'énergie injectée est en première approximation proportionnelle à la quantité d'espèces actives

créées dans le milieu, sauf dans des cas particuliers où les électrons ont des énergies différentes de ce qui est imposé par la nature du gaz (alimentation pulsée à front de montée rapide par exemple). Obtenir une meilleure efficacité de destruction pour une même énergie injectée signifie donc une utilisation plus efficace d'une même quantité d'espèces réactives créées. Cependant l'énergie injectée reste un paramètre macroscopique.

Même si pour une valeur d'énergie injectée la quantité d'électrons créés est toujours sensiblement la même, leur origine et leur déplacement n'est pas nécessairement le même. La cinétique des espèces chargées a lieu sur des temps très courts (quelques centaines de ns) mais elle est la source de toute la chimie qui se produit sur plusieurs millisecondes voire plus. Si le TiO_2 modifie les mécanismes d'amorçage des filaments et/ou leur propagation, cela pourrait donc avoir un impact sur la chimie du plasma lui-même.

La caractérisation du plasma généré dans le réacteur cylindrique peut être faite à l'aide de la densité d'énergie E_{inj} ainsi que l'impact macroscopique du TiO_2 sur l'efficacité avec laquelle l'énergie est transmise au gaz. Cependant, pour analyser l'impact microscopique du TiO_2 sur les filaments, une étude plus fine de chaque pic de courant est aussi nécessaire afin de vérifier si pour une même quantité d'énergie transmise au gaz, cette énergie est transmise par les mêmes processus ou pas.

3.2 Mesure de l'énergie injectée : méthode de Manley

3.2.1 Principe

La mesure de l'énergie injectée se fait généralement grâce à des cycles de Lissajous. Cette méthode utilisée pour la première fois par Manley en 1943 [Manley 43] consiste à collecter toutes les charges traversant le gaz sur une capacité de mesure ajoutée dans le circuit à cet effet. Il s'agit donc d'une méthode intégrale qui ne donnera que peu d'informations sur les filaments de plasma individuellement. Néanmoins elle est indispensable ici pour tester l'effet de la composition du gaz ainsi que des nombreux paramètres géométriques du réacteur.

La DBD peut être modélisée simplement par deux capacités en série : la capacité du gaz C_g et celle du diélectrique C_{die} . Il s'agit en effet de deux milieux isolants auxquels une tension est appliquée et dont une des « armatures » est portée au même potentiel (Fig 8)

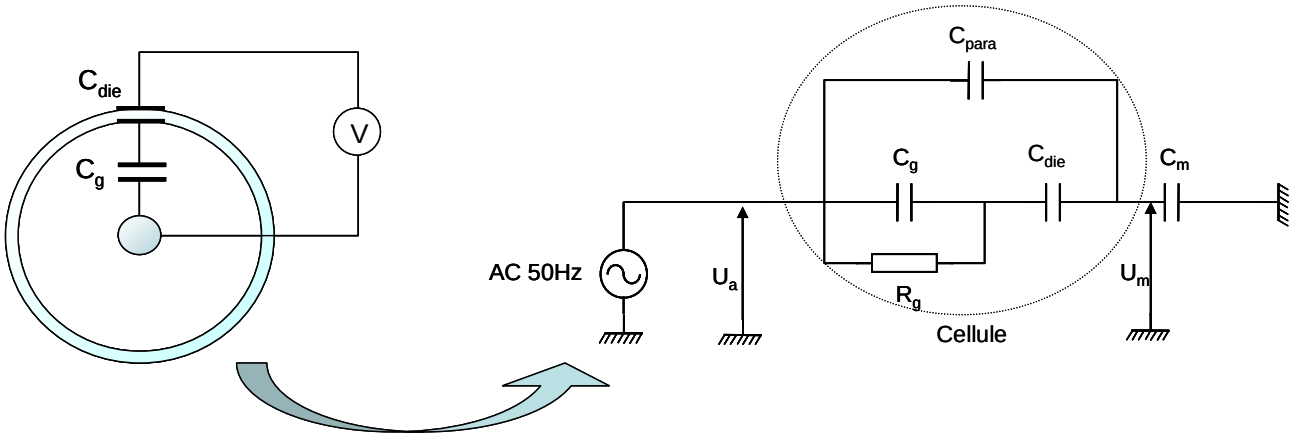


Fig 8 : Schéma électrique de la DBD cylindrique

Une troisième capacité de mesure C_m est ajoutée en série pour la méthode de Manley. Cette capacité doit être choisie nettement plus grande que la capacité équivalente de la DBD afin de ne pas trop perturber la tension appliquée aux bornes du réacteur. Les circuits réels peuvent comporter d'autres capacités parasites. Si l'une d'elles devait être considérée en série, les mesures l'incluraient dans les valeurs des capacités C_g et C_{die}, il est donc inutile de la faire figurer ici. Il est possible en revanche qu'une capacité parasite apparaisse en parallèle du réacteur. C'est le cas par exemple de la capacité constituée par l'électrode interne disposée à l'horizontale à environ 15 cm de distance du plan de masse. Pour prendre en compte d'éventuelles perturbations des mesures par cette capacité, le schéma comporte en parallèle de C_g et C_{die}, une capacité parasite C_{para}. Dans la pratique, les tensions qui peuvent être mesurées sont la tension appliquée aux bornes de l'ensemble du circuit (U_a), et la tension aux bornes de C_m, notée U_m. Pour obtenir la puissance injectée pendant une période de l'alimentation sinusoïdale (50 Hz), il faut tracer la courbe paramétrique donnant la charge transférée dans le réacteur ($Q_m = C_m U_m$) en fonction de la tension appliquée sur le réacteur ($U_{dbd} = U_a - U_m$). Tant que la tension appliquée ne permet pas d'atteindre la tension de claquage aux bornes du gaz, U_a et U_m sont deux sinusoïdes en phase, et le cycle de Lissajous n'est qu'une droite (Fig 9). En revanche, si la tension appliquée permet d'atteindre la tension de claquage alors un canal résistif (R_g) apparaît en parallèle de C_g. Les charges fournies par le générateur sont alors transmises via R_g directement à C_{die} et C_g. La tension mesurée U_m augmente alors brutalement, proportionnellement à la quantité de charges ayant traversé l'espace gazeux (Fig 9).

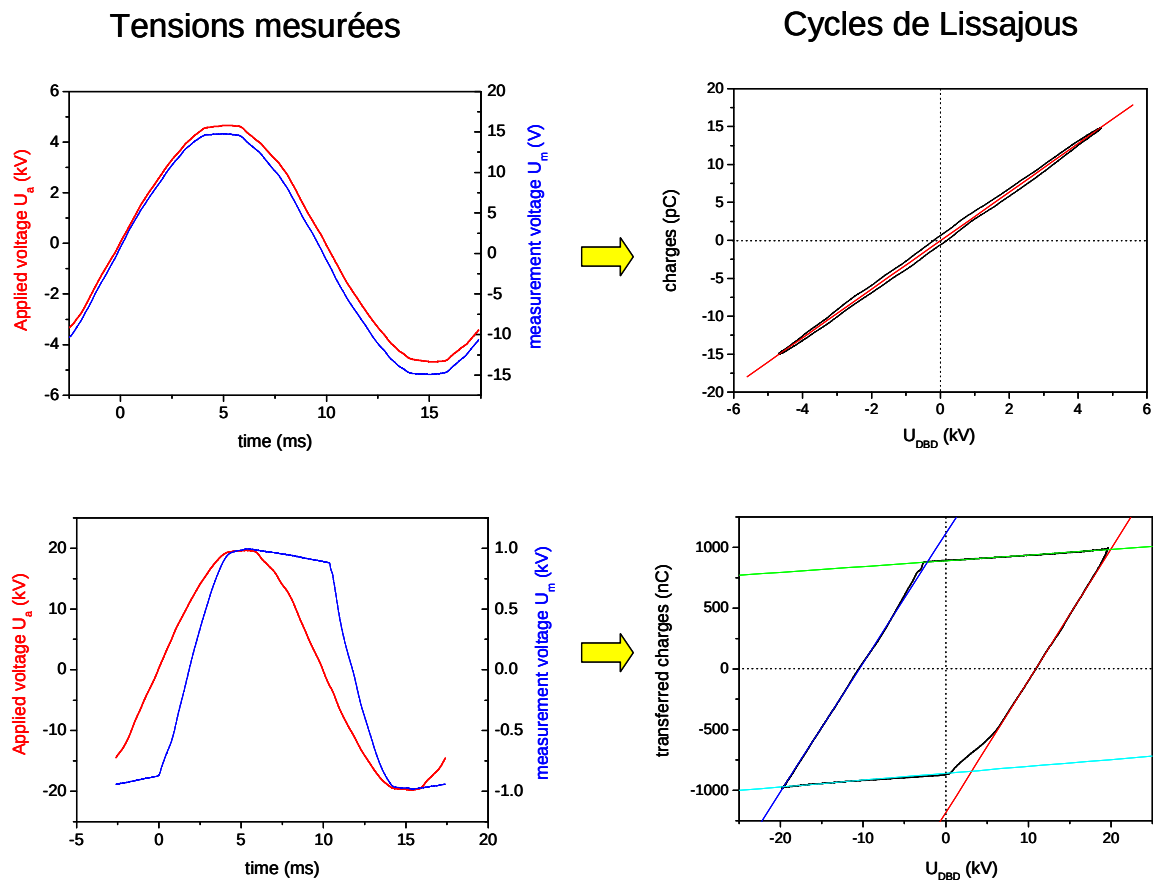


Fig 9 : Exemples de tensions Ua et Um mesurées avec les cycles de Lissajous associés. La première ligne est obtenue pour 4,8 kV appliqués et la deuxième ligne pour 20 kV appliqués

3.2.2 Equations de Manley

L'aire du cycle obtenu correspond à la puissance injectée dans le gaz pendant une période de l'alimentation. Ce résultat peut se retrouver à partir du schéma électrique présenté ci-dessus.

Les tensions aux bornes du réacteur (U_{dbd}), du diélectrique (U_{die}) et du gaz (U_{gaz}) s'écrivent très simplement :

$$U_{dbd} = U_{die} + U_{gas} \qquad (1)$$

$$U_{die} = \frac{Q_{die}}{C_{die}} \qquad (2)$$

$$U_{gaz} = \frac{Q_{gaz}}{C_{gaz}} \qquad (3)$$

où Q_{die} et Q_{gaz} sont respectivement la charge accumulée sur le diélectrique et celle accumulée aux bornes du gaz. Les charges fournies par l'alimentation (Q_{tot}) se répartissent dans les deux branches parallèles du circuit :

$$Q_{tot} = Q_{die} + Q_{para} \qquad (4)$$

Tant qu'il n'y a pas de plasma $Q_{gaz} = Q_{die}$ et donc ces 4 équations impliquent

$$U_{dbd} = Q_{die} \cdot \frac{1}{C_{die}} + Q_{gaz} \cdot \frac{1}{C_{gaz}} = \frac{Q_{tot} - Q_{para}}{C_{dbd}} = \frac{Q_{tot} - U_{dbd} C_{para}}{C_{dbd}}$$

Avec

$$C_{dbd} = \frac{C_g C_{die}}{C_g + C_{die}} \qquad (5)$$

Dans la pratique les mesures fournissent la tension U_m aux bornes de C_m et donc Q_{tot}. Le cycle de Lissajous tracé est finalement Q_{tot} en fonction de U_{dbd} . Pendant les phases sans plasma (lorsque la tension aux bornes du gaz est inférieure à la tension de claquage), le cycle décrit donc une droite de pente $\left(C_{dbd} + C_{para}\right)$:

$$Q_{tot} = U_{dbd}\left(C_{dbd} + C_{para}\right) \qquad (6)$$

Lorsque le plasma est amorcé, la tension aux bornes du gaz reste toujours égale à la tension de claquage (U_{cl}) car toutes les charges supplémentaires apportées par l'alimentation sont transférées par les filaments directement sur le diélectrique. Cette fois l'expression de Q_{tot} s'obtient avec :

$$U_{dbd} = \frac{Q_{die}}{C_{die}} + \frac{Q_{gas}}{C_{gas}} = \frac{Q_{tot} - Q_{para}}{C_{die}} + U_{cl} = \frac{Q_{tot} - U_{dbd} C_{para}}{C_{die}} + U_{cl}$$

Qui donne

$$Q_{tot} = \left(C_{die} + C_{para}\right) \cdot U_{dbd} - C_{die} U_{cl} \qquad (7)$$

La pente du cycle de Lissajous pendant les phases où le plasma est amorcé vaut $\left(C_{die} + C_{para}\right)$ comme indiqué sur le cycle idéal représenté sur la Fig 10.

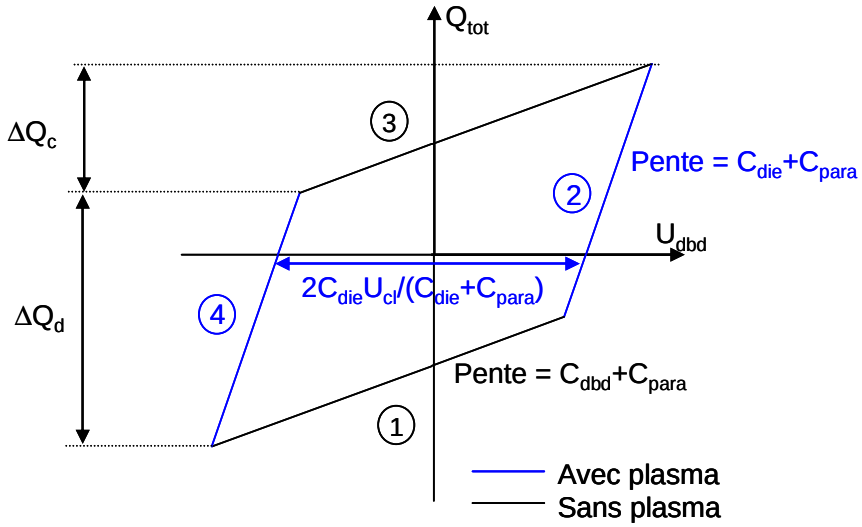


Fig 10 : Figure de Lissajous théorique et paramètres mesurables sur ces cycles

Soit Q_{max} la charge maximale atteinte pendant le cycle, que ce soit en positif ou en négatif. L'équation (6) implique alors

$$Q_{\max} = \left(C_{die} + C_{para}\right) \cdot U_{\max} - C_{die} U_b \qquad (8)$$

Avec U_{max} la tension maximale atteinte aux bornes de la DBD.

Pendant les phases où le plasma est amorcé (phases 2 et 4 en bleu sur la Fig 10) la tension aux bornes du gaz est constante et égale à $+U_{cl}$ pendant 2 et $-U_{cl}$ pendant 4. Par conséquent, pendant la phase 1 la tension aux bornes du gaz doit augmenter de $+2U_{cl}$ .De la même façon U_{gaz} diminue de $-2U_{cl}$ pendant 3. La quantité de charges nécessaires pour obtenir cette variation pendant la phase « off » du plasma s'écrit :

$$\Delta Q_{off} = 2 C_{gas} U_b \qquad (9)$$

En définissant ΔQ_{on} comme étant la quantité de charges transférées pendant les phases (2) ou (4) c'est-à-dire les phases durant lesquelles le plasma est allumé (« on »), le bilan de charges s'écrit :

$$2 Q_{\max} = \Delta Q_{off} + \Delta Q_{on} \qquad (10)$$

Les équations (8), (9) et (10) permettent de calculer la quantité de charges transférées par la décharge pendant la moitié d'un cycle qui s'écrit :

$$\Delta Q_{on} = 2\left[\left(C_{die} + C_{para}\right) \cdot U_{\max} - \left(C_{die} + C_{gas}\right) \cdot U_{cl}\right] \qquad (11)$$

Ces charges sont soumises aux bornes du gaz à la tension $U_{cl.}$ L'énergie W dissipée pendant un cycle est donc

$$W = 2 \Delta Q_{on} U_{cl} \qquad (12)$$

La puissance injectée P_{inj} dans le gaz s'écrit alors

$$P_{inj} = 4 f \cdot U_{cl}\left[\left(C_{die} + C_{para}\right) \cdot U_{\max} - \left(C_{die} + C_{gaz}\right) \cdot U_{cl}\right] \qquad (13)$$

Avec f la fréquence de l'alimentation.

En négligeant C_{para}, les équations (11) et (12) sont les équations données par Manley [Manley 43].

Les équations présentées ci-dessus permettent de tirer plusieurs informations des cycles de Lissajous. Les pentes des phases avec et sans plasma, ainsi que les intersections avec l'axe des abscisses et la quantité de charges ΔQ_{off} sont quatre paramètres facilement mesurables sur les cycles et qui permettent de résoudre un système de quatre équations dont les inconnues sont C_{die} , C_{para}, C_{gaz} et U_{cl}. Ces quatre grandeurs permettent de calculer P_{inj}. La procédure d'exploitation des cycles est détaillée en annexe 5. Pour avoir une meilleure précision sur les cycles, les tensions mesurées sont toujours moyennées sur 1000 périodes de l'alimentation.

3.3 Caractérisation électrique globale de la DBD : mesure de l'énergie injectée

Les caractéristiques électriques d'une DBD sont sensibles à de très nombreux paramètres, liés à la géométrie du réacteur ou à la nature chimique du gaz. Avant d'étudier l'influence du TiO_2, il est nécessaire de parcourir un éventail le plus large possible des paramètres influençant le plasma utilisé pour cette étude. Les effets du diamètre de l'électrode interne, de la longueur de la contre-électrode et de la nature du gaz sur l'énergie injectée sont tour à tour étudiés afin de connaître le plasma sans TiO2 avant d'introduire le catalyseur dans la décharge.

3.3.1 Influence du diamètre de l'électrode interne

Pour une même tension appliquée, le champ électrique est localement beaucoup plus fort si le rayon de courbure de l'électrode interne diminue. En effet, jusqu'à l'amorçage du premier filament de plasma, le champ électrique en géométrie cylindrique s'écrit

$$E(r) = \frac{U_g}{r \cdot \ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)}$$

Où r est la distance par rapport au centre du cylindre, R_1 et R_2 étant respectivement les rayons de l'électrode interne et de l'intérieur du tube. Si R_2 est fixé et que R_1 diminue, le champ proche de l'électrode interne augmente. Lorsque l'alimentation est mise en route, le premier amorçage intervient dans un air sec et neutre, et les surfaces des électrodes sont propres. La tension la plus basse nécessaire pour obtenir le premier amorçage doit donc nécessairement engendrer un champ électrique supérieur à 26 kV/cm, valeur du champ de claquage dans l'air sec (cf. chapitre I [Dakin 74]). Des mesures ont été effectuées dans un tube en quartz de 1,5 cm de diamètre interne (1,5 mm d'épaisseur de quartz), avec une grille de 10 cm de long comme contre-électrode, dans l'air. Les premières tensions de claquage mesurées sont de 4,2 kV pour une électrode interne de 100 µm de diamètre, 14,1 kV avec une électrode de 3 mm et 12,9 kV pour une électrode de 6 mm. Le champ à vide correspondant à ces tensions est représenté sur la Fig 11.

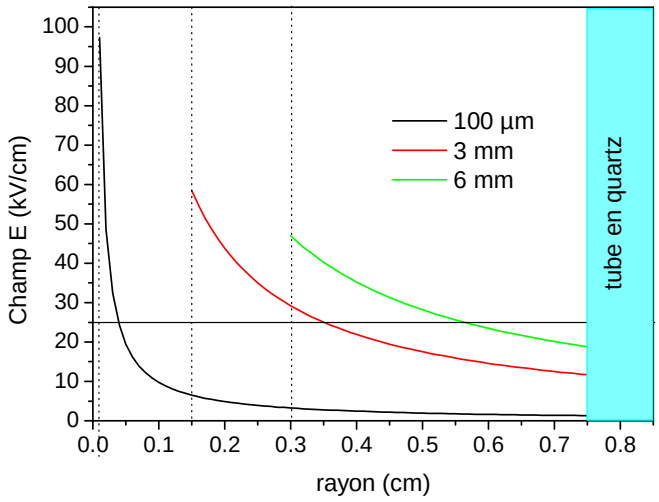


Fig 11 : Champ électrique juste avant le premier amorçage pour des électrodes internes de 100 µm, 3 mm et 6 mm de diamètre. Les tensions de claquage observées expérimentalement et utilisées pour le calcul du champ sont respectivement 4,2 kV, 14,1 kV et 12,9 kV

Lorsque le rayon de courbure de l'électrode interne R_1 diminue, cela facilite l'amorçage en créant localement des zones où les électrons sont fortement accélérés. Cependant, lorsque R_1 diminue, l'espace inter électrode d augmente, ce qui aplani le profil de champ. Ainsi lorsque R_1 abaisse la tension de claquage, d l'augmente. C'est pour cette raison que la tension de claquage la plus élevée est observée pour R_1 = 3 mm. La Fig 11 montre que si R_1 diminue, la distance sur laquelle le champ électrique est supérieur au champ de claquage, diminue aussi. Pour compenser, le champ près de l'électrode interne doit être d'autant plus fort. Les valeurs de la tension de claquage mesurée permettent bien d'obtenir cette augmentation du champ électrique maximal (Fig 11).

La Fig 12 montre la puissance injectée en fonction de la tension appliquée pour les trois diamètres d'électrode interne considérés ci-dessus.

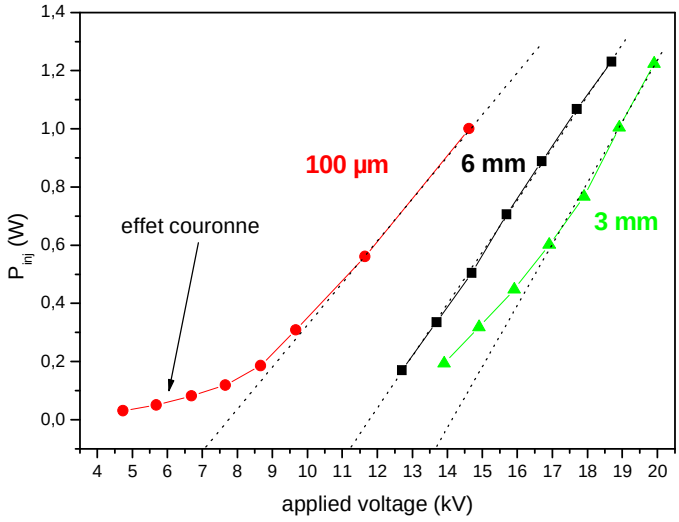


Fig 12 : Puissance injectée en fonction de la tension appliquée pour trois diamètres de l'électrode interne : 100 µm, 3 et 6 mm. (air sec 500 sccm, tube en quartz 1,5 cm de diamètre, contre-électrode de 10 cm)

Les courbes avec les petits rayons de courbure (100 µm et 3 mm) font apparaître une première phase à faible tension durant laquelle il n'y a pas encore proportionnalité entre la puissance injectée et la tension appliquée. Ce comportement a souvent été décrit dans la littérature, [Urashima 00], [Ayrault 04], etc... Cependant, dans tous ces articles l'espace inter-électrode est rempli de matériau catalytique, que ce soit des billes de verre [Yamamoto 96], de la cordiérite [Jidenko 02] ou d'autres matériaux. Gibalov et al avancent alors l'hypothèse que ces deux phases sont dues à l'apparition de décharge de surface sur le matériau à basse tension, puis à l'apparition de décharges supplémentaires au travers des espaces gazeux lorsque la tension devient suffisante [Gibalov 00].

Dans notre cas, il n'y a pas de matériau pour remplir l'espace inter-électrode. Le phénomène, d'autant plus important que le rayon de courbure de l'électrode interne est faible, intervient pour en sous tension par rapport aux tensions de claquage attendu dans l'air. Il pourrait s'agir de charges transférées par des avalanches engendrées par les champs forts au voisinage de l'électrode interne mais insuffisante pour être à l'origine de l'amorçage de véritable streamers, c'est-à-dire ne permettant pas d'atteindre le critère de Meek.

Avec l'électrode de 6 mm au contraire la puissance injectée est proportionnelle à la tension appliquée. Avec cette électrode l'espace inter-électrode d n'est que de 4,5 mm et les rayons de courbure sont suffisamment grands pour être très proches d'une configuration plan/plan, d'ailleurs l'intersection de la droite obtenue pour cette électrode avec l'axe des abscisses intervient à 11,5 kV, soit un champ de 25,6 kV similaire au champ de claquage attendu dans l'air sec en géométrie plane. La puissance injectée dans le réacteur plan/plan du LACE est elle aussi proportionnelle à la tension appliquée [Thévenet 06].

Les premiers points de ces courbes sont obtenus sensiblement pour les mêmes valeurs de tension appliquée que les tensions de claquage indiquées dans le paragraphe précédent, l'électrode de 3 mm étant celle avec laquelle l'amorçage nécessite la plus haute tension appliquée. Les courbes dans leur intégralité respectent d'ailleurs cette dépendance avec le diamètre de l'électrode ; pour une tension donnée, la puissance injectée est maximale avec l'électrode de 100 µm et minimale avec celle de 3 mm.

La tension de claquage influe sur la quantité d'énergie qui peut être injectée. Dès que la tension appliquée est suffisante pour que U_{gaz} soit supérieure U_{cl}, un filament de plasma va se propager et transférer des charges d'une électrode à l'autre. Ces charges ont pour effet de diminuer U_{gaz} en dessous de U_{cl}, si bien que l'alimentation doit continuer à augmenter U_a pour à nouveau amorcer un filament lorsque U_{gaz} repasse au dessus de U_{cl}. Si U_{cl} augmente en raison du diamètre de l'électrode interne comme c'est le cas avec l'électrode de 3 mm, le temps nécessaire après chaque

filament pour que U_{gaz} repasse au dessus de U_{cl} est plus long et par conséquent le nombre de filaments par période et donc la puissance transférée au gaz sont plus faibles.

Dans leur partie linéaire, la pente des trois courbes P_{inj} en fonction de U_a est assez proche. Cette pente est en fait un courant moyen et vaut 0,15 mA pour l'électrode de 100 µm, 0,20 mA pour celle de 3 mm et 0,18 mA pour celle de 6 mm. Compte tenu de la géométrie du réacteur (tube en quartz de 1,5 cm de diamètre interne et 1,5 mm d'épaisseur, avec une grille de 10 cm de long comme contre-électrode), lorsque la tension appliquée est suffisante pour être dans un régime « normal » d'amorçage régulier de filaments, alors pour 1 kV supplémentaire appliqué, environ 0,18 W seront injectés dans le gaz. Ce rendement d'injection d'énergie pourrait être limité par la densité spatiale de filaments. Pour le vérifier, des mesures sont effectuées en faisant varier la longueur de la contre-électrode

3.3.2 Influence de la longueur de la contre-électrode

- *Choix de l'électrode interne*

L'électrode de 3 mm est celle nécessitant les plus fortes tensions appliquées. Cependant le but de notre étude n'est pas d'optimiser un réacteur de dépollution, mais de mettre en évidence des mécanismes physiques. Utiliser l'électrode de 6 mm aurait été trop proche d'une configuration plan/plan, et utiliser le fil de 100 µm induit des effets locaux proches de l'électrode interne très forts qui auraient pu masquer d'autres effets. Le diamètre de l'électrode interne choisie pour toutes les mesures suivantes a donc été 3 mm, diamètre intermédiaire laissant la possibilité par la suite d'insérer du catalyseur sans trop modifier l'espace inter électrode, et permettant une rigidité importante de la tige pour garantir un bon centrage de l'électrode.

- *Mesures en fonction de la contre-électrode*

En utilisant du ruban d'aluminium adhésif comme contre-électrode, il a été possible de mesurer la puissance injectée en fonction de la tension appliquée pour plusieurs longueurs de contre-électrode Fig 13.

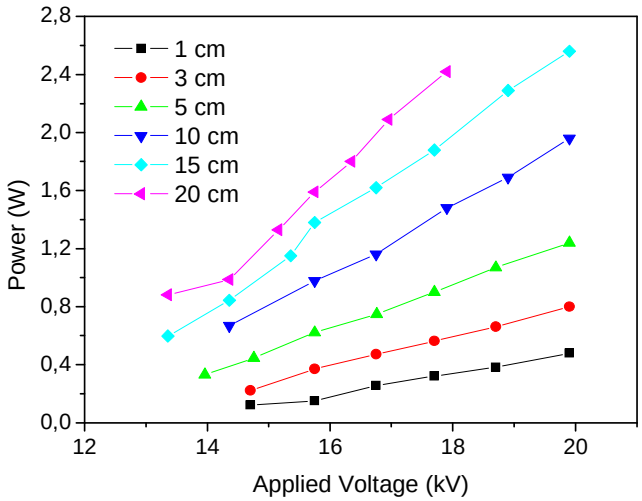


Fig 13 : Puissance injectée en fonction de la tension appliquée pour six longueurs de contre-électrode. Conditions : air à 500 sccm, tube pyrex 1,5 cm de diamètre interne, scotch aluminium comme contre-électrode, électrode interne 3 mm

La puissance injectée est proportionnelle à la tension appliquée, quelle que soit la longueur de la contre-électrode. Toutefois la pente des droites augmente avec L. La Fig 14 établie à partir de la Fig 13 permet de vérifier s'il y a proportionnalité entre la puissance injectée et la longueur de la contre-électrode pour différentes valeurs de tensions appliquées.

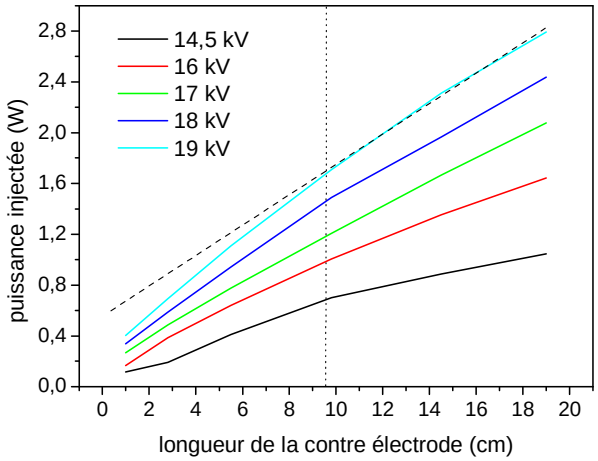


Fig 14 : Les mesures de la Fig 13 permettent de tracer la puissance injectée en fonction de la longueur de la contre-électrode pour différentes valeurs de tension appliquée, électrode interne 3 mm

Quelle que soit la tension appliquée, la puissance injectée s'infléchie pour les grandes valeurs de L. Cette diminution de pente n'est a priori pas due à l'alimentation puisque celle-ci est capable de délivrer des puissances beaucoup plus importantes que celles mesurées ici. Il s'agirait plutôt d'un régime où les filaments sont suffisamment peu denses pour ne plus s'inhiber les uns avec les autres.

Lorsque la longueur de la contre-électrode augmente, la surface de diélectrique dans la zone active du réacteur augmente aussi. Lorsque cette surface est très petite, les filaments sont contraints à s'amorcer proches les uns des autres. Les charges déposées sur le tube par un filament sont gênantes pour les suivants. Au delà de 10 cm de longueur, la surface est

suffisamment grande pour que les filaments aient la place nécessaire pour ne pas se gêner. Prenons l'exemple d'une tension appliquée de 19 kV pour des longueurs de contre-électrode de 3, 10 et 15 cm. En considérant la valeur de la charge transférée par un filament individuel fréquemment citée dans la littérature de 1 nC/filament, et connaissant la quantité de charges transférées par demi-période de l'alimentation pour chaque longueur de contre-électrode, il est possible d'avoir un ordre de grandeur du nombre de filaments qui se produisent par unité de surface pendant une demi- période de l'alimentation (Tableau 1).

longueur contre-électrode (cm)	surface diélectrique (cm²)	charge commutée/demi période (nC)	nombre de filaments/cm²	diamètre maximum d'un filament (mm)
3	14	600	43	0,9
10	47	1600	33	1,0
15	68	2200	32	1,0

Tableau 1 : Estimation de la densité spatiale de filaments sur la surface interne du tube à décharge pour une tension appliquée de 19 kV et pour 3 longueurs de contre-électrode : 3 cm, 10 cm et 15 cm. La charge transférée par un seul filament est prise égale à 1 nC

En supposant une empreinte circulaire pour chaque filament, une limite supérieure du diamètre des empreintes est estimée à environ 1 mm pour une contre-électrode de 10 cm ou plus, c'est-à-dire 10 fois plus large que le diamètre moyen d'un filament [Becker 05]. Il ne s'agit là que d'ordres de grandeurs grossiers entre autre parce que les filaments ne transfèrent pas tous la même quantité de charges (comme cela sera développé au § 3.4.3). Il est toutefois possible que lorsque la longueur de la contre-électrode devient trop petite, les paquets de charges déposés par les premiers filaments perturbent l'amorçage des suivants.

Le courant linéique moyen peut être tracé à partir des pentes des droites de la Fig 13 qui donnent un nombre de watts transférés par kilovolts appliqués, c'est-à-dire des milliampères qu'il faut normaliser par la longueur de la contre-électrode.

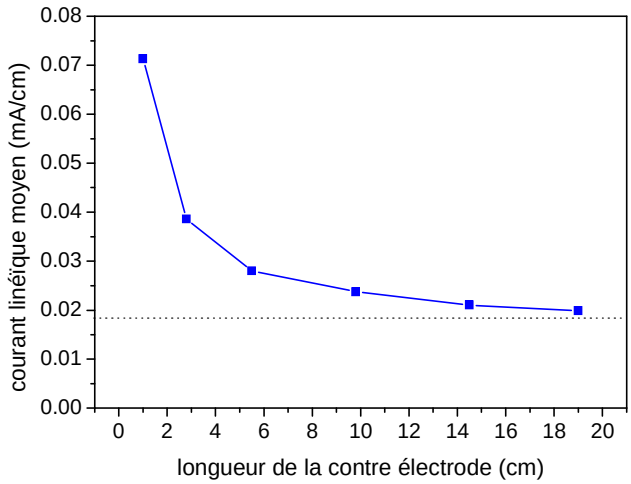


Fig 15 : Courant linéique moyen en fonction de la longueur de la contre-électrode calculé à partir des pentes des courbes de la Fig 13, électrode interne de 3 mm

Il est vraisemblable que l'asymptote horizontale de cette courbe correspond au courant linéique moyen tel qu'il s'établirait si les électrodes étaient suffisamment grandes pour que les charges soient transférées sans s'influencer entre elles. Le courant linéique moyen obtenu pour L = 10 cm est de 0,024 mA/cm. Lorsque la contre-électrode devient très petite, le nombre de watts injectés par kilovolts appliqué diminue (Fig 14), mais ce rendement diminue moins vite que la longueur de la contre-électrode. Par conséquent, le courant qui doit passer par unité de longueur devient beaucoup plus grand (Fig 15). D'éventuels effets de bords ne peuvent pas être exclus de ce phénomène, surtout pour les longueurs de contre-électrodes très petites (1 cm) où la zone plasma dépasse visuellement nettement la zone délimitée par la grille. Néanmoins, plus la quantité de charges transférées par unité de longueur est importante plus il est probable que ces charges s'influencent, notamment lorsqu'elles sont adsorbées sur le diélectrique.

Les dimensions des électrodes imposent l'énergie qui est transférée au gaz en fonction de la tension appliquée. Pour un tube donné, le rayon de l'électrode interne (R_1) et l'espace inter-électrode (d) déterminent la tension de claquage. Une fois le plasma établi, la puissance moyenne est proportionnelle à la tension appliquée et à la longueur de la contre-électrode (L). Ces règles ne sont valables que s'il n'y a pas de contraintes trop fortes sur les conditions d'amorçage des filaments :

- Si la tension appliquée est trop basse, seules des décharges couronnes dans des géométries dissymétriques semblent pouvoir transférer des charges
- Si la densité spatiale de filaments est trop élevée, le courant linéique n'est plus constant

Ces contraintes géométriques ne sont pas les seules à modifier le comportement du plasma. La nature du gaz est évidemment essentielle.

3.3.3 Influence de la composition du gaz :

Le mélange gazeux utilisé pour les tests de dépollution est constitué d'air sec synthétique (80% N_2 , 20% O_2) et de 1000 ppm de C_2H_2. Les caractéristiques dues à N_2 et O_2 peuvent être isolées avant d'introduire le COV.

a. De l'azote, de l'oxygène : de l'air !

Pour une tension appliquée donnée, la puissance injectée est supérieure dans l'azote que dans l'oxygène pur (Fig 16)

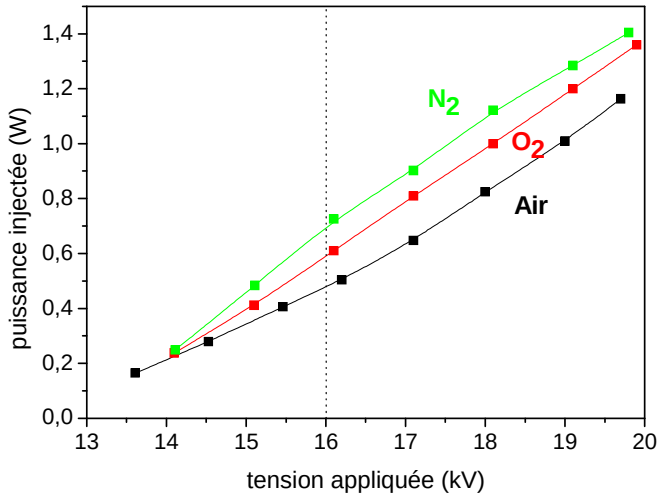


Fig 16 : Puissance injectée dans l'air, l'azote et l'oxygène pur. Conditions : électrode 3 mm, contre-électrode 10 cm, tube en quartz 1,5 cm diamètre interne épaisseur 1,5 mm

Le potentiel d'ionisation de N_2 est pourtant plus élevé (15,58 eV) que celui de O_2 (12,07 eV source NIST [NIST]), mais Le coefficient d'attachement sur O_2 est très élevé. Deux effets se compensent en présence de O_2 :

- le potentiel d'ionisation faible de O_2 aide l'amorçage des filaments
- l'attachement sur O_2 augmente les pertes électroniques

La compétition entre ces deux phénomènes est très visible sur la mesure de la puissance injectée à tension appliquée fixée (16 kV, ligne verticale en pointillés sur la Fig 16) en fonction du pourcentage de O_2 dans N_2 (Fig 17).

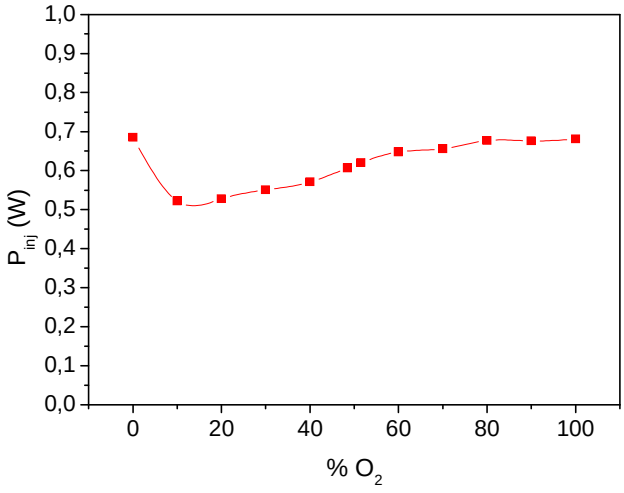


Fig 17 : Puissance injectée en fonction de la proportion N_2/O_2 pour U_a = 16 kV

Même pour des concentrations très faibles en O_2 l'attachement devient vite important et la puissance injectée chute en comparaison avec la mesure dans N_2 pur. C'est aussi l'attachement sur O_2 qui rend filamentaire les décharges homogènes dans N_2 dès que [O_2] atteint 400 ppm [Massines 92]. La concentration pour laquelle la puissance semble la plus difficile à transférer au

gaz dans la DBD cylindrique est comprise entre 10 et 20 % de O_2. Excepté le cas particulier de N_2 pur, la puissance injectée est continûment croissante avec la concentration de O_2. Le potentiel d'ionisation de O_2 plus faible que celui de N_2 finit par aider l'amorçage des filaments.
Le minimum atteint pour l'air (20% de O_2 sur la Fig 17) explique que la courbe la plus basse dans la Fig 16 soit celle obtenue dans l'air.

b. Effet du C_2H_2

L'ajout d'hydrocarbure dans les DBD est parfois utilisé pour stabiliser des décharges homogènes dans Ar [Okazaki 91]. L'ajout du C_2H_2 pourrait donc modifier la décharge d'autant que son potentiel d'ionisation est très bas (11,04 eV [NIST]), inférieur à celui de N_2 et O_2. L'amorçage des filaments devrait donc être plus facile, et l'énergie injectée plus grande en présence de C_2H_2, mais il n'en est rien (Fig 18).

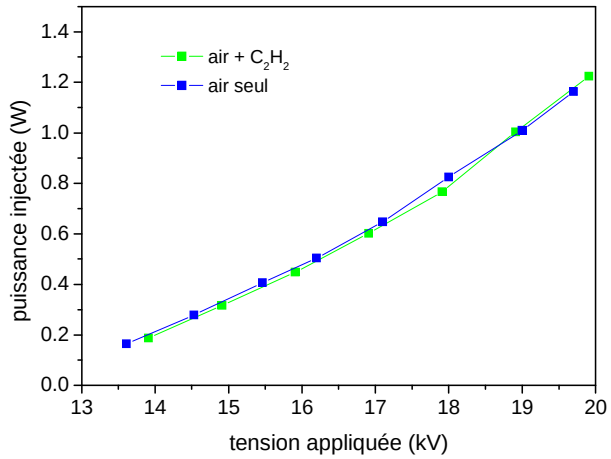


Fig 18 : Comparaison des puissances injectées avec et sans C_2H_2 (1000 ppm)

Dans nos conditions, le C_2H_2 semble n'avoir aucun effet sur la décharge, du moins sur l'énergie injectée, probablement parce que la concentration introduite est très faible (1000 ppm) et ne suffit pas à modifier sensiblement les conditions d'amorçage dans la phase gaz.

Parmi les composants de la phase gaz, c'est surtout O_2 qui contrôle principalement l'énergie injectée. Le TiO_2 pourrait donc agir indirectement sur la phase gaz en modifiant la cinétique de O_2 et ses dérivés mais il peut surtout agir sur les mécanismes d'amorçage en changeant le comportement de la surface diélectrique.

3.3.4 Effets du TiO_2

Les fibres de verre recouvertes de particules de SiO_2 et de TiO_2 sont disposées sur la paroi interne du tube à décharge afin de contraindre le plasma à toujours traverser un espace inter-électrode gazeux. La puissance injectée dans le gaz est augmentée par la présence de TiO_2 aussi bien dans N_2 pur que dans l'air avec du C_2H_2 (Fig 19).

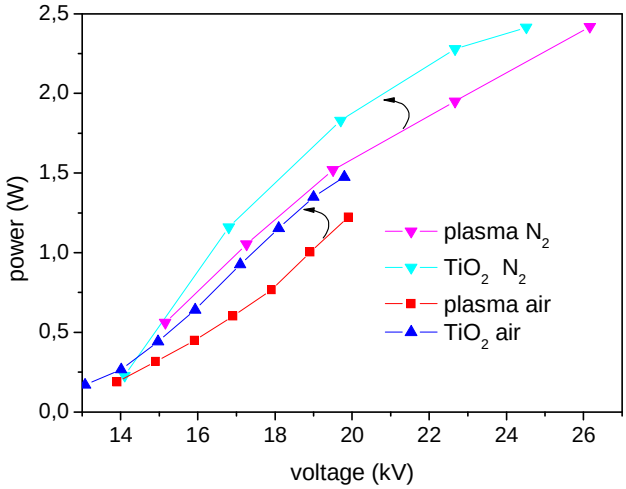


Fig 19 : Puissance injectée en fonction de la tension appliquée avec et sans TiO_2, dans un milieu avec une chimie d'oxydation (air + 1000 ppm de C_2H_2) ou dans un milieu chimiquement inerte (N_2 pur)

L'effet du TiO_2 n'est donc pas uniquement lié aux réactions chimiques qu'il peut induire puisque son effet est aussi important dans N_2 pur que dans un milieu oxydant. La présence du photocatalyseur est responsable de phénomènes physiques modifiant les caractéristiques électriques de la décharge. Les effets de pointes sur les fibres de verre ou la forte permittivité des particules de TiO_2 sont deux sources possibles de champs électriques locaux forts, susceptibles de favoriser l'amorçage des filaments de plasma, et donc la puissance injectée. Le TiO_2 changerait donc les mécanismes d'amorçage des filaments mais seule une étude des pics de courant de chaque filament peut étayer ces hypothèses.

Finalement, pour tous les paramètres envisagés lors des mesures d'énergie injectée, la densité d'énergie est d'autant plus grande que l'amorçage des filaments est facilité (Tableau 2).

	paramètre	cause(s) supposée(s)
E_{inj} augmente avec :	L'inverse du rayon de courbure de l'électrode interne	champ fort près de l'électrode centrale
	longueur de la contre-électrode	densité spatiale de filament plus faible et capacité plus grande
	diminution du potentiel d'ionisation	avalanches électroniques plus efficaces
	ajout de TiO_2 sur fibres de verre	effets de pointes sur les fibres et sur les particules à forte permittivité diélectrique

Tableau 2: Bilan des mesures de densité d'énergie moyenne et des facteurs d'augmentation de cette densité d'énergie

Cette conclusion n'a rien d'étonnant car des conditions d'amorçage plus faciles permettent d'avoir un plus grand nombre de filaments pour une même tension appliquée. L'effet de ces différents paramètres peut-il être vérifié sur chaque filament pris individuellement à partir du pic de courant qui lui est associé ? L'amorçage des filaments de plasma est trop erratique dans une DBD cylindrique alimentée par une tension sinusoïdale à 50 Hz, pour que l'étude d'un seul pic de courant isolément ait un sens. Seule une étude statistique des pics de courant peut être informative. La mesure de l'amplitude, la durée et la quantité de charges transférées pour l'ensemble des filaments de plasma serait beaucoup trop coûteuse en temps. Aussi pour avoir un premier aperçu du comportement des pics de courant, seuls les maxima des pics, c'est-à-dire leur enveloppe, sont mesurés.

3.4 Caractérisation des filaments de plasma : maxima et fonction de distribution en amplitude des pics de courant

3.4.1 Mesures d'extrema

Ce type de mesures, appelé « extrema» dans la suite, consiste à garder sur 1000 périodes les maxima du signal de courant. Il ne faut pas le confondre ni avec une moyenne, ni avec une somme, il s'agit de l'enveloppe des pics de courant déterminée sur 1000 périodes. Les pics ayant une durée très brève, pour que cette mesure ait un sens il faut avoir une résolution temporelle assurant de ne pas trop émousser les pics. L'oscilloscope utilisé pour toutes les mesures permet d'avoir jusqu'à 4.10^6 points sur les 20 ms de la période de l'alimentation. Cela correspond à une résolution de 5 ns. Il s'avère que les pics de courant mesurés ont des largeurs à mi-hauteur de 50 ns environ. Il y a donc un risque de ne pas avoir l'amplitude maximale exacte des pics à 10 % près. Cependant, tous les résultats présentés dans la suite sont discutés relativement les uns par rapport aux autres et sont toujours enregistrés dans les mêmes conditions. Par conséquent, même si la valeur absolue des courants maximum n'est pas rigoureusement exacte, cela n'enlève rien aux questions soulevées.

La souplesse d'utilisation de cette méthode de mesure permet de ré-explorer les paramètres dont l'impact a été testé sur la densité d'énergie mais cette fois du point de vue des pics de courant.

3.4.2 Le paradoxe des extrema

a. Diamètre de l'électrode interne

La Fig 20 présente l'enveloppe des pics de courant pour deux des diamètres d'électrodes internes utilisés au paragraphe 3.3.1. Le résultat avec le fil de 100 µm n'est pas présenté car à la même échelle les pics de courant n'apparaissent pas du tout (< 500 mA).

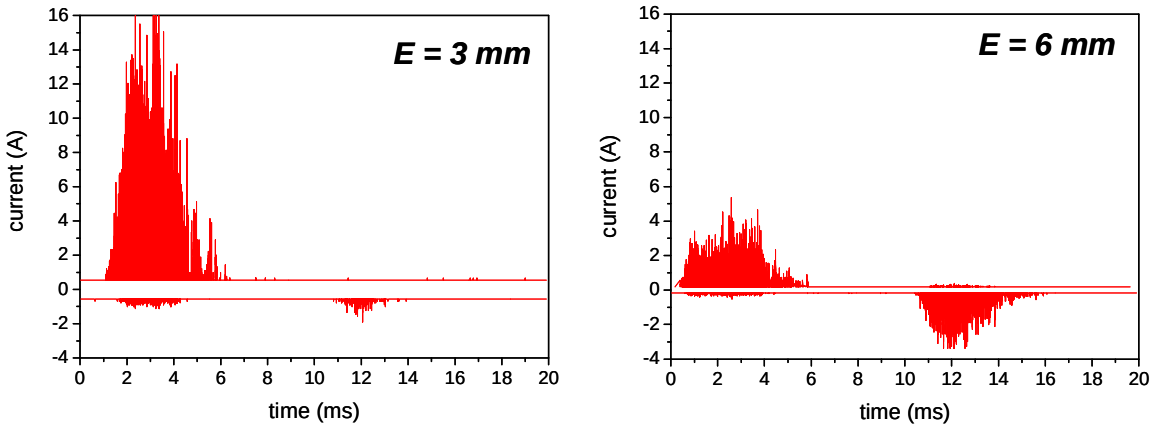


Fig 20 : Extrema des pics de courant avec les électrodes de 3 et 6 mm mesurés pour U_a = 14 kV

Les deux alternances de l'alimentation (0-10 ms et 10-20 ms) sont très dissymétriques du fait de la géométrie cylindrique et/ou de la nature des électrodes (métal/diélectrique). Dans la suite l'alternance positive sera notée M+Q- car le métal est porté au potentiel positif et le quartz est la cathode. Inversement l'alternance négative sera notée M-Q+. Avec l'électrode de 6 mm la dissymétrie entre M+Q- et M-Q+ est beaucoup moins flagrante. Avec cette électrode le rayon de courbure devient suffisamment grand pour que la géométrie soit quasi assimilable à une géométrie plan/plan.

Tandis que les pics de courant sont beaucoup plus petits avec l'électrode de 6 mm pendant M+Q-, ils sont au contraire plus grands pendant M-Q+. La charge transférée par filament (q) est proportionnelle à la distance inter-électrode (d), à la permittivité du diélectrique (ε_r) et inversement proportionnelle à l'épaisseur (e) [Wagner 03]

$$q \propto \frac{\varepsilon_r d}{e}$$

La dépendance avec l'espace inter-électrode pourrait expliquer les pics positifs plus grands avec l'électrode de 3 mm, comparés aux pics obtenus avec l'électrode de 6 mm. Cependant avec le fil de 100 µm les pics de courants sont très petits (< 500 mA) alors que l'espace inter-électrode est encore plus grand. Quant à l'alternance M-Q+, le comportement est l'inverse de ce qui est attendu dans la littérature. L'interprétation des pics de courant n'est donc pas immédiate. Les

deux principales constatations sont que l'amplitude des pics pendant M+Q- est d'autant plus grande que la puissance transférée est petite, et l'amplitude pendant M-Q+ augmente lorsque l'espace inter-électrode diminue.

b. Longueur de la contre-électrode

Les mesures d'extrema pour différentes longueurs de contre-électrode confirment la dissymétrie des deux alternances M+Q- et M-Q+ ainsi que l'évolution des amplitudes maximum avec la puissance injectée (Fig 21).

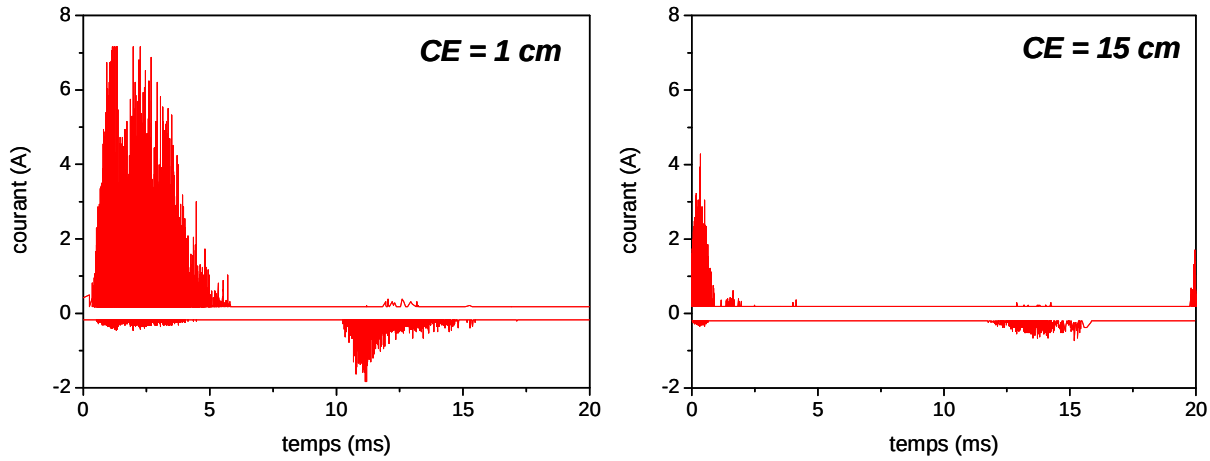


Fig 21 : Mesure d'extrema pour deux longueurs de contre-électrode, dans l'air à 500 sccm avec 1000 ppm de C_2H_2 et pour une tension appliquée de 19 kV

Avec la contre-électrode de 1 cm pour 19 kV appliqués la puissance injectée est égale à 0,4 W tandis qu'elle est égale à 2,5 W avec la contre-électrode de 15 cm. Les amplitudes maximales des pics de courant sont au contraire plus grandes avec la contre-électrode de 1 cm. Ce comportement opposé de la puissance injectée et des maxima des pics de courant est confirmé également en modifiant la composition du gaz

c. Composition du mélange gazeux

- *N_2, O_2, air*

Les mesures de puissance dans N_2, O_2 et l'air montraient une puissance injectée minimale dans l'air et quasiment égale dans O_2 et dans N_2, l'attachement sur O_2 étant compensé par un potentiel d'ionisation faible dans O_2 pur. Les extrema présentent le comportement exactement inverse (Fig 22).

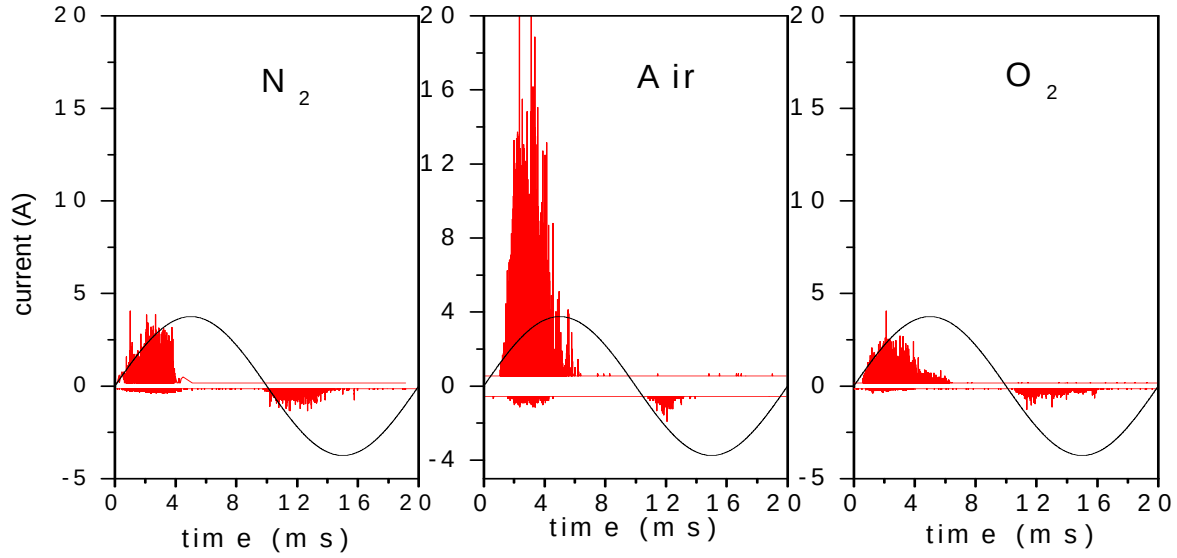


Fig 22: Enveloppe des pics de courant dans l'azote, l'air et l'oxygène pur pour U_a = 14 kV

Comme dans le cas de la Fig 20 et de la Fig 21 , les pics de courant pendant M+Q- sont d'autant plus grands que la puissance transférée au gaz est petite. Dans l'azote et l'oxygène où la puissance injectée est comparable, les pics positifs ont des amplitudes similaires.

La dissymétrie entre M+Q- et M-Q+ est beaucoup plus marquée dans l'air seul, c'est-à-dire pour le minimum de puissance injectée témoignant d'un comportement indépendant des pics des deux alternances, comme cela a déjà été observé à la Fig 20.

L'ajout de O_2 dans N_2 devrait diminuer la quantité de charges transférées par chaque filament en raison de l'attachement sur O_2 [Falkenstein 97]. Il semble que ce soit le cas sur les pics négatifs (pics pendant M-Q+) qui apparaissent sur une plage temporelle beaucoup plus petite dans l'air que dans l'azote. Dans l'oxygène pur les pics négatifs réapparaissent sur une plage temporelle plus large, sans doute parce que l'ionisation compense l'attachement, comme cela a déjà été conclu à partir de la densité d'énergie. Les pics négatifs semblent donc avoir un comportement assez cohérent avec les processus mis en jeu dans la phase gaz, ce qui n'est pas du tout le cas des pics positifs (pics pendant M+Q-) comme le prouve l'effet du C_2H_2 sur les extrema

- *Effet du C_2H_2*

Le C_2H_2 qui ne modifiait absolument pas la puissance injectée, sans doute en raison de sa faible concentration dans la phase gaz, induit pourtant un effet très fort sur les amplitudes maximales des pics de courants positifs (Fig 23).

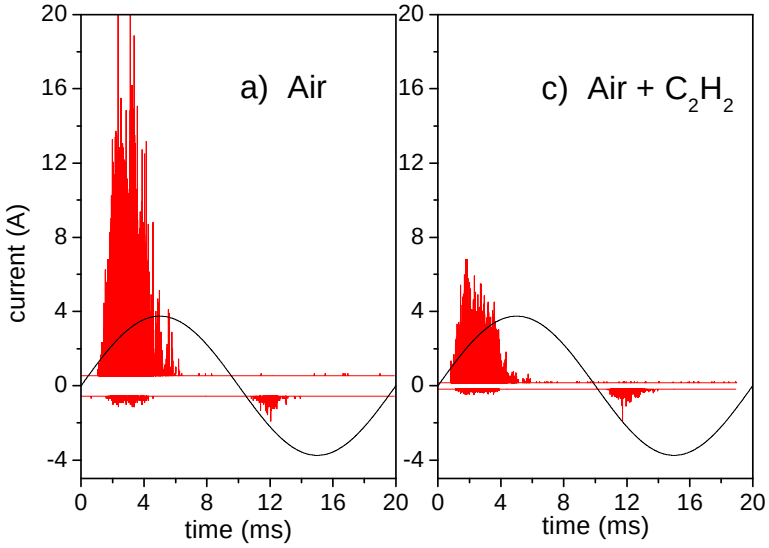


Fig 23 : extrema des pics de courant avec et sans C_2H_2 obtenus à 14 kV

Les pics de courant négatifs n'ont aucune différence notable avec et sans C_2H_2 confirmant le lien entre l'amplitude des pics négatifs et la composition de la phase gaz, tandis que l'amplitude des pics positifs chute lorsque le C_2H_2 est ajouté. Une fois encore les pics négatifs semblent cohérents avec la puissance injectée alors que les pics positifs manifestent un comportement totalement différent, et toujours opposé à l'évolution de la puissance injectée.

L'effet important du C_2H_2 observé à faible tension pourrait diminuer en augmentant la tension appliquée car la destruction du C_2H_2 est alors plus efficace (cf. chapitre IV).

d. Effet de la tension appliquée

Puisque le C_2H_2 diminue les amplitudes maximales de pics positifs, la destruction du C_2H_2 à tension plus élevée pourrait entraîner une augmentation de l'amplitude des pics positifs. Au lieu de cela, l'amplitude des pics de courant diminue avec la tension appliquée (Fig 24).

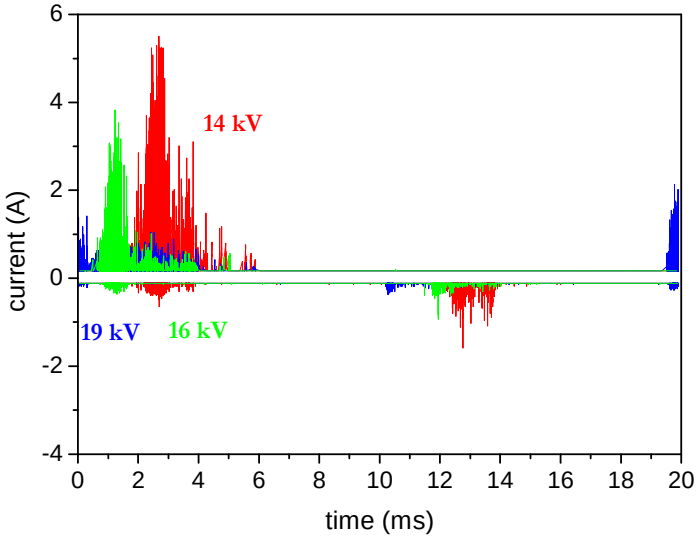


Fig 24 : Extrema dans l'air avec 1000 ppm de C_2H_2 pour 14, 16 et 19 kV appliqués

La destruction plus importante du C_2H_2 dans la phase gaz ne semble donc pas empêcher la diminution des pics de courant. En fait, la diminution des extrema avec la tension appliquée est un phénomène indépendant de la présence ou non de C_2H_2. Dans l'air seul le même comportement est observé, que ce soit sur M+Q- ou M-Q+. Lorsque la tension appliquée est plus grande, la quantité d'espèces créées par le plasma augmente et la composition du gaz est modifiée, même d'une alternance à la suivante. Si des espèces excitées restent dans la phase gaz d'une alternance à l'autre, elles peuvent faciliter l'amorçage. Une phase gaz plus propice à l'amorçage des filaments tend donc à diminuer les amplitudes maximales des pics de courant comme c'est le cas dans O_2 pur ou N_2 pur par rapport à l'air (cf. Fig 22). Mais si des phénomènes en phase gaz semblent impliqués, des phénomènes de surface jouent aussi un rôle sur les pics de courant. Un exemple est visible sur la Fig 24.

Les pics de courant arrivent de plus en plus tôt pendant la période à mesure que la tension appliquée est importante, au point que pour 19 kV appliqués, les premiers pics de courant positifs interviennent alors que U_a est encore négative. Ce décalage temporel ne reflète pas uniquement un éventuel abaissement de la tension de claquage dû à une modification de la composition du gaz car cela ne suffirait pas à expliquer une tension de claquage négative pour les pics positifs. Le décalage est essentiellement dû à l'accumulation de charges sur la surface du diélectrique (cf. effet mémoire au chapitre I). Les charges transférées pendant la demi-période précédente sont adsorbées sur le diélectrique et viennent renforcer la différence de potentiel aux bornes du gaz. Cet effet mémoire permet d'atteindre la tension de claquage aux bornes du gaz avant que la tension appliquée ne permette de le faire. Plus la tension appliquée maximale est grande, plus la quantité de charges transférées par demi période est importante, plus l'effet mémoire grandit, et plus les premiers pics de courant interviennent tôt durant la période de l'alimentation. Ce décalage temporel ne révèle donc pas directement un abaissement de la tension de claquage aux bornes du gaz, mais surtout la quantité de plus en plus grandes de charges restant sur le diélectrique d'une alternance à l'autre.

Une fois de plus, avec ou sans C_2H_2, l'amplitude diminue lorsque la puissance injectée augmente. Si les phénomènes en phase gaz peuvent rendre compte de certaines évolutions, en particulier pour les pics négatifs, des phénomènes de surface pourraient être responsables de l'évolution paradoxale des maxima des pics positifs qui systématiquement diminuent lorsque la puissance injectée augmente, que ce soit avec le diamètre de l'électrode interne, la longueur de la contre-électrode, la composition du gaz ou la tension appliquée. Si des phénomènes de surface sont responsables du comportement des pics de courant positifs, l'effet du TiO_2 devrait être important sur eux.

e. Effet du TiO_2

La figure précédente (Fig 24) est refaite pour les mêmes valeurs de tension en ajoutant du TiO_2 dans la décharge (Fig 25).

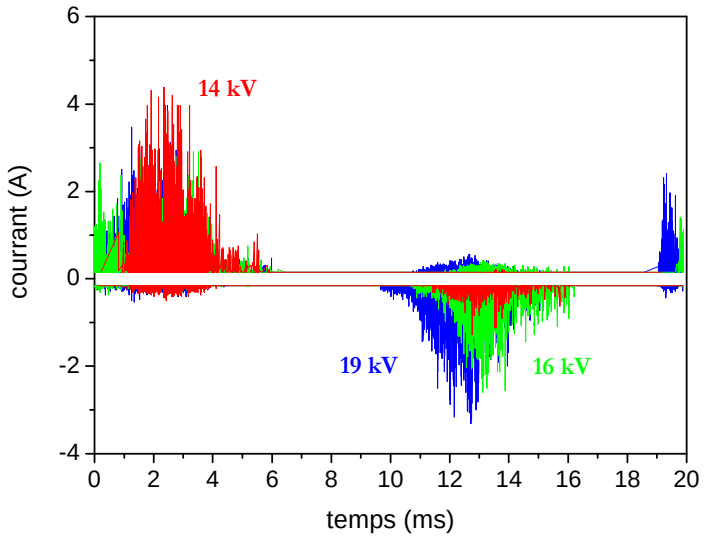


Fig 25 : Extrema avec TiO_2 dans les mêmes conditions que la Fig 24 . Air avec 1000 ppm de C_2H_2 pour 14, 16 et 19 kV

Contrairement à la situation sans TiO_2 l'amplitude des pics positifs ne varie que très peu, et l'amplitude des pics négatifs augmente avec la tension. La plage temporelle durant laquelle les pics interviennent est plus large d'environ 10 % avec TiO_2. Pour une même tension appliquée, c'est-à-dire une même amplitude de la sinusoïde, les premiers pics apparaissent à tension plus basse, c'est-à-dire plus tôt pendant la période. Toutefois, cette durée de plasma plus longue (phase de plasma ON) ne suffit pas à expliquer l'augmentation de la puissance injectée en présence de TiO_2 si la densité temporelle de charges reste la même car l'augmentation de la puissance injectée en présence de TiO_2 est supérieur à 10% (cf. Fig 19). Le nombre de filaments et/ou la quantité de charges transférées par chacun d'entre eux doivent nécessairement être supérieurs avec TiO_2.

Sans TiO_2, la diminution des pics de courant semble contradictoire avec l'augmentation de la puissance injectée, et ce pour de nombreux paramètres différents. Avec TiO_2 les pics positifs semblent au contraire toujours avoir la même amplitude, et les pics négatifs augmentent avec la tension appliquée alors qu'ils diminuaient sans TiO_2. Ces faits semblent difficiles à interpréter.
Pour y parvenir, une approche peut consister à se placer dans des conditions où la quantité de charges transférées reste constante, et d'étudier en détail quelles sont les différences entre les modes de transfert de ces charges, avec et sans TiO_2.

3.4.3 Etude à puissance fixée, fonction de distribution en amplitude des pics de courant (FDA)

a. Extrema à puissance fixée

En adaptant la tension appliquée, la puissance injectée peut être fixée à une valeur donnée avec et sans TiO_2. Avec 17 kV appliqués sans catalyseur, il suffit de 15,9 kV avec TiO_2 pour obtenir la 0,62 W dans les deux cas. Cette valeur est au milieu de la gamme de fonctionnement de l'expérience et permet de se placer dans des conditions ou le TiO_2 semble avoir un effet important comparé à la situation sans catalyseur (cf. Fig 19). La quantité de charges transférées est alors de 570 nC, que ce soit avec ou sans TiO_2.

Les extrema obtenus à cette puissance présentent les mêmes caractéristiques que celles décrites précédemment avec les Fig 24 et Fig 25. Les pics de courant apparaissent 500 µs plus tôt dans la période avec TiO_2 bien que la tension appliquée crête soit plus basse (Fig 26).

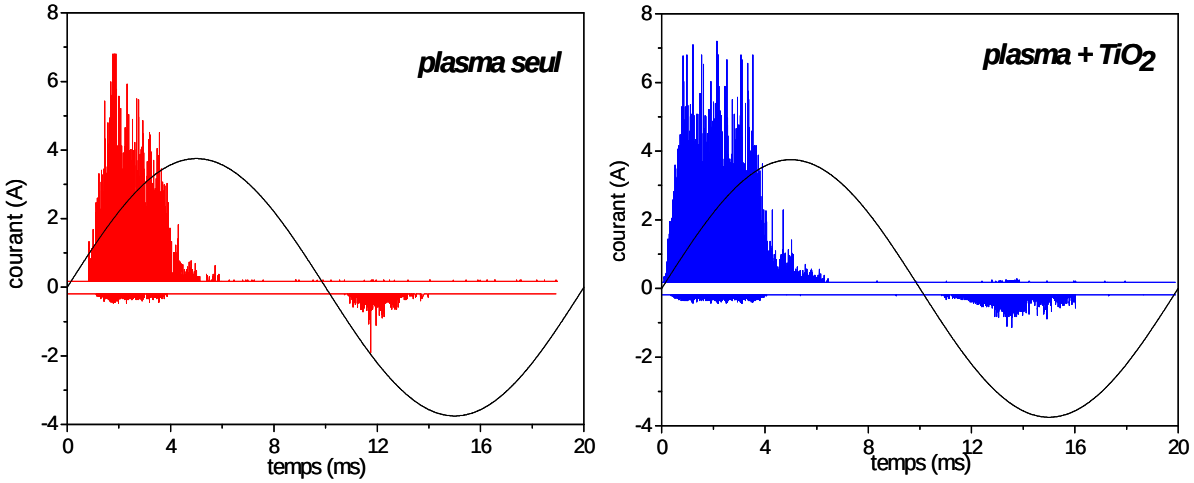


Fig 26 : Extrema avec et sans TiO_2 pour une même puissance injectée (0,62 W) dans l'air avec 1000 ppm de C_2H_2

Les pics apparaissent sur des durées plus longues aussi bien sur l'alternance positive que sur l'alternance négative. L'amplitude des pics positifs semble constante au cours de le demi période M+Q- avec TiO_2 et les amplitudes maximales atteintes sont très comparables avec et sans TiO_2.

Le fait de fixer la puissance injectée n'a donc pas modifié drastiquement les informations données par les extrema.

Ces informations sont limitées par le fait qu'elles ne renseignent ni sur le nombre de filaments, ni sur la proportion de filaments atteignant effectivement les valeurs extrêmes mesurées. A puissance injectée fixée la quantité de charges transférées par demi-période est connue mais la manière de laquelle ces charges sont transférées ne l'est pas. Pour décrire comment évoluent les filaments de plasma durant la période, des mesures plus complètes sur l'ensemble des pics de courant doivent être faites. Dans ce but, les fonctions de distribution en amplitude résolues en

temps des pics de courant sont mesurées pour 0,62 W injectés, avec et sans TiO_2 sur toute la durée d'une période de l'alimentation.

b. Fonction de distribution en amplitude des pics de courant résolue en temps (FDA)

Le comportement des filaments de plasma étant aléatoire d'une période à l'autre, seule une statistique sur de nombreuses périodes peut être fait en comptant les pics de courant en fonction de leur amplitude. Afin d'obtenir cette répartition en amplitude des pics en fonction du temps auquel ils interviennent dans la période, il faut pouvoir choisir un temps t_1 pendant la période et ne prendre en compte que les pics de courant intervenant juste après ce temps. Cela est rendu possible par un déclenchement conditionnel de l'oscilloscope, avec un premier seuil de déclenchement sur la tension appliquée permettant de fixer t_1, et un deuxième seuil sur les pics de courant pour comptabiliser le premier pic intervenant juste après t_1 et ayant une amplitude supérieure au deuxième seuil (Fig 27).

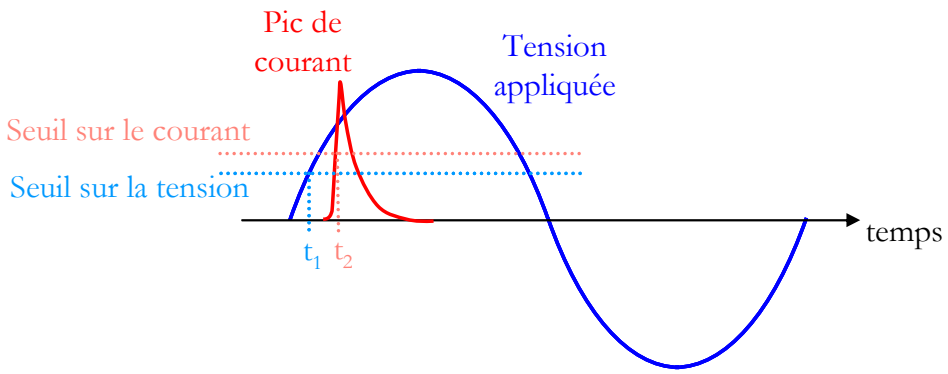


Fig 27 : Schéma de principe du déclenchement conditionnel pour obtenir la résolution temporelle sur les fonctions de distribution en amplitude des pics de courant

Il est ainsi possible de ne compter que les pics de courant apparaissant dans une plage temporelle restreinte (100 µs environ, variable en fonction de la fréquence des pics). La mise en œuvre de ces mesures est détaillée en annexe 6.

Ces mesures étant coûteuses en temps, elles n'ont pu être réalisées que dans deux conditions : avec et sans TiO_2 pour une puissance injectée de 0,62 W (Fig 28).

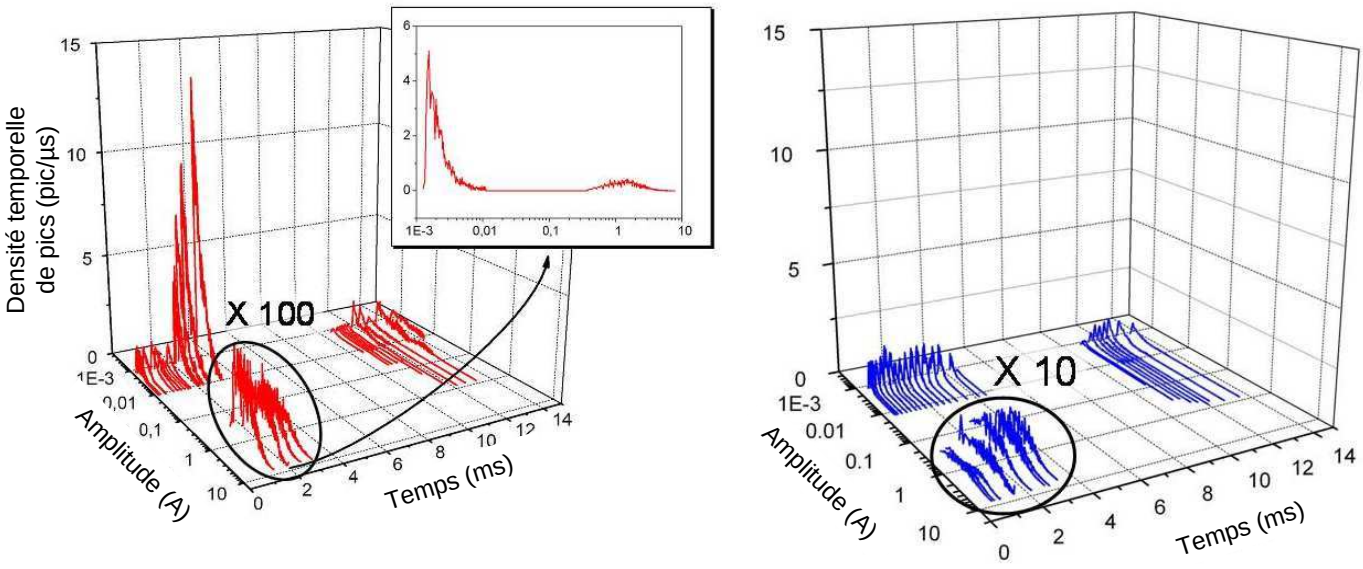


Fig 28 : fonction de distribution en amplitude résolue en temps des pics de courant avec et sans TiO_2 pour P = 0,62 W. Les 10 premières millisecondes repésentent la demi-période positive de l'alimentation, avec l'électrode centrale positive. La période dure 20 ms mais les graphes sont interrompus à 15 ms afin d'améliorer la lisibilité car aucun pic n'intervient entre 15 et 20 ms

L'asymétrie entre les deux alternances de l'alimentation est confirmée par les FDA. Que ce soit avec ou sans TiO_2, deux populations distinctes de pics de courant apparaissent sur l'alternance positive M+Q- tandis qu'une seule population est visible durant l'alternance négative.

Les deux populations de l'alternance M+Q- sont constituées de pics très nombreux mais ayant des amplitudes de l'ordre de quelques milliampères seulement (« petits pics » dans la suite), et de pics beaucoup moins nombreux mais avec des amplitudes de l'ordre de l'ampère (« grands pics »). Il est important de souligner que dans une gamme d'amplitudes intermédiaires (entre 20 et 200 mA), rigoureusement aucun pic n'est détecté. Les mesures effectuées donnent accès à des densités temporelles de pics de courant (cf. Fig 28) mais l'intégration de ces données sur toute la demi-période positive montre que les grands pics ne représentent que 3 à 4 pics par demi-période, tandis que les petits pics se comptabilisent par centaines. Malgré leur très petit nombre, l'amplitude 1000 fois plus élevée des grands pics ne les rend pas négligeables. La puissance contenue dans ces grands pics peut être estimée en utilisant la valeur de la tension aux bornes du gaz obtenue à partir des cycles de Lissajous. La comparaison de cette puissance avec celle mesurée par la méthode de Manley montre que plus de la moitié de la puissance injectée au cours de la demi-période positive est due aux grands pics (Tableau 3).

	plasma	**plasma + TiO_2**
Puissance des grands pics positifs	0,18 W	0,25 W
Puissance Manley sur une demi-période	0,31 W	0,31 W
% de la puissance due aux grands pics	**58 %**	**80 %**

Tableau 3 : Comparaison de la puissance injectée durant le demi-période positive mesurée par la méthode de Manley et de la puissance due aux grands pics positifs, avec et sans TiO_2.

Cette proportion augmente encore en présence de TiO_2 où la quasi-totalité de la puissance est injectée par des grands pics. D'ailleurs leur nombre augmente en présence de TiO_2 (5 à 6 par demi-période positive) pendant que le nombre de petits pics diminue grandement (cf. Fig 28).
Les processus liés aux grands pics positifs sont donc essentiels pour le transfert de puissance au gaz, et ils sont favorisés par la présence de TiO_2, au détriment des petits pics. La compréhension des phénomènes associés à ces grands pics est donc importante pour l'étude de l'interaction plasma/TiO_2 mais cela nécessite de connaître la quantité de charges que transfèrent les grands pics, ainsi que leur durée.

c. Caractéristiques des grands pics de l'alternance positive

Les deux populations de pics sur l'alternance positive étant totalement distinctes il est facile de mesurer l'allure moyenne des grands pics uniquement avec un seuil de déclenchement de l'oscilloscope à 100 mA. Si le nombre de grands pics est supérieur en présence de TiO_2, leur allure est très similaire avec ou sans catalyseur (Fig 29).

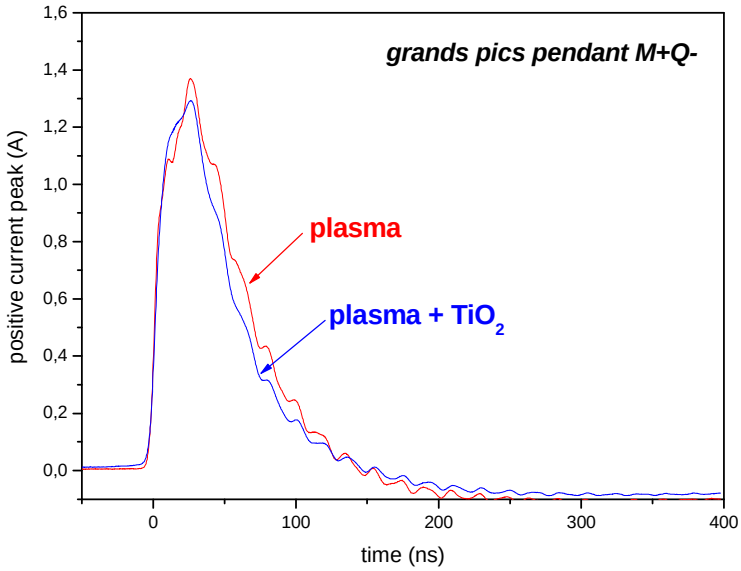


Fig 29 : Pics de courant moyen avec et sans TiO_2 pendant l'alternance positive et ayant une amplitude supérieure à 200 mA

Les grands pics transfèrent en moyenne 85 nC avec une largeur à mi-hauteur de 50 ns. Un filament de plasma dans l'air, a un diamètre de 100 μm environ avec une densité électronique au plus égale à 10^{14} cm^{-3}. En considérant un canal conducteur cylindrique ayant la même densité de charges sur toute la longueur joignant les deux électrodes séparées de 6 mm, la quantité de charges dans un filament individuel est au plus de 0,8 nC (valeurs de la littérature comprises entre 0,1 et 1 nC). La charge transférée par un filament individuel correspond effectivement à ce qui est mesuré pour les petits filaments (amplitude inférieure à 20 mA sur la Fig 28). Les grands pics transfèrent donc l'équivalent des charges d'une centaine de filaments individuels, sur 50 à 100 ns. La densité temporelle de pics n'est pas suffisante pour qu'il s'agisse simplement de la superposition temporelle aléatoire de plusieurs filaments.

La charge transférée par un filament étant environ égale à 1 nC et la charge totale transférée pendant une demi-période étant de 570 nC, la densité temporelle de pics sur les 5 ms de la première moitié de l'alternance positive ne permet d'avoir que 1 pic toute les 9 μs. Pour atteindre la quantité de charges d'un grand pic il faudrait atteindre 1 pic par ns. Même si la densité temporelle de pics n'est pas constante au cours de la demi-période, une telle synchronisation est statistiquement très improbable. Les grands pics correspondent donc à un processus original, différent des filaments individuels, qui permet de synchroniser le transfert d'une grande quantité de charges sur un temps très court. Comment expliquer un tel phénomène ?

d. Un scénario possible : les « effets collectifs »

Toute explication sur l'origine des grands pics doit tenir compte de deux faits essentiels :

- les grands pics n'interviennent que durant la demi-période positive c'est-à-dire lorsque le diélectrique est négatif
- La moitié des charges transférées pendant la demi-période le sont par l'intermédiaire de 3 à 4 grands pics seulement (dans le cas du plasma sans TiO_2)

La grande quantité de charges transférées suggère que ces charges sont déjà préexistantes et qu'elles sont simplement transférées simultanément car la création de ces charges sur 50 ns dans une DBD dans l'air paraît difficile. La dissymétrie entre les deux alternances plaide en faveur d'un transfert soudain des électrons adsorbés sur le diélectrique pendant l'alternance M-Q+. La question est de savoir quel phénomène peut autant synchroniser le départ des charges adsorbées. Pour le comprendre il faut d'abord revenir sur les processus supposés de l'amorçage d'un filament individuel.

- *Initiation d'un filament individuel : charges adsorbées et phase de « pré amorçage »*

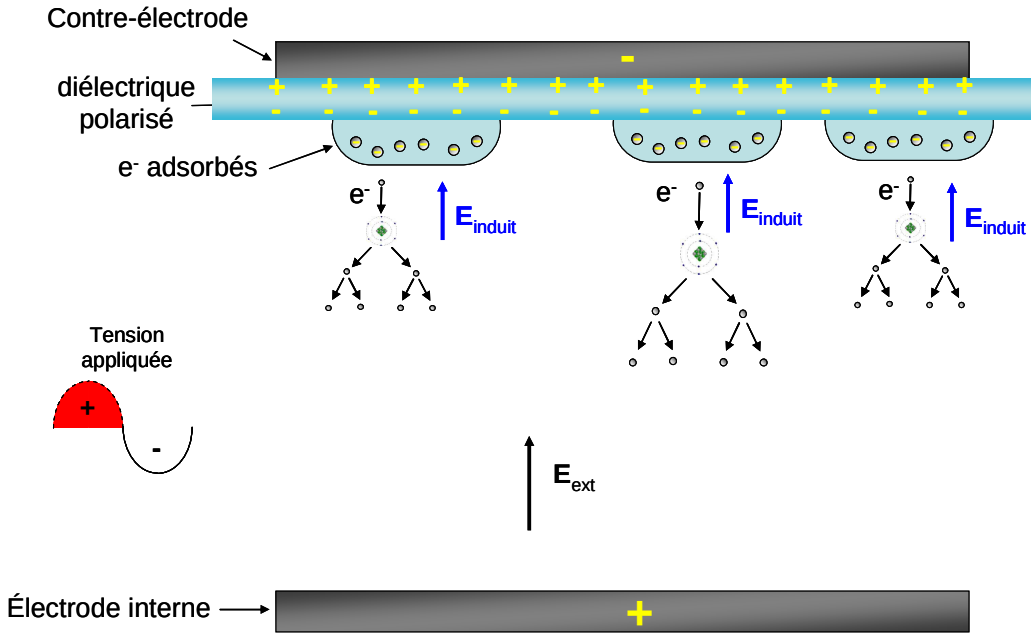
Les charges adsorbées jouent un rôle essentiel dans l'amorçage des filaments de plasma puisqu'elles sont à l'origine de l'effet mémoire (cf. chapitre I). Les charges accumulées sur le diélectrique pendant une alternance de l'alimentation, renforcent localement le champ appliqué lors de l'alternance suivante et permettent ainsi le départ de filaments de plasma alors que la tension appliquée est encore très basse. Ce phénomène est très visible sur la Fig 28 puisque les premiers filaments de plasma apparaissent durant la première milliseconde de la sinusoïde alors que la tension appliquée aux bornes du réacteur n'est encore que de quelques centaines de volts. Le rôle des charges adsorbées ne se limite vraisemblablement pas à renforcer le champ extérieur, elles sont probablement une source importante d'électrons initiaux pour les filaments. Le départ d'une onde d'ionisation nécessite la création de 10^8 électrons (critère de Meek), ce qui ne peut pas être atteint avec 20 kV appliqués sur 6 mm d'espace inter-électrode, simplement par avalanche électronique à partir d'un seul électron, ou même à partir des 10^3 électrons/cm^3 présents naturellement. Un processus de création supplémentaire des premiers électrons est nécessaire. Les champs faibles initiaux (inférieurs à 200 Td) ne permettent pas d'envisager un autre phénomène que la photoémission sur la surface des électrodes ([Phelps 99]). Cependant, même la photoémission paraît difficile car l'énergie nécessaire pour extraire un électron d'un matériau est comprise entre 4 et 8 eV, ce qui nécessite des UV assez durs et peu nombreux dans les premiers instants d'une avalanche électronique. La photo désorption de charges semble donc très crédible.
La force liant les charges adsorbées au diélectrique n'est pas bien décrite mais leur énergie d'adsorption peut être estimée à 1 eV [Golubovskii 02]. La désorption de charges, soit sous l'effet du champ appliqué, soit sous l'effet de radiations lumineuses, paraît donc probable. Ainsi, chaque amas de charges sur la surface du diélectrique constitue un site potentiel d'amorçage de filament où le champ électrique est localement accru, et où les électrons germes nécessaires à la création d'un filament peuvent être générés par désorption.
Ce mécanisme est crédité par les observations de Kozlov et al [Kozlov 01] obtenues par « cross correlation spectroscopy » (cf. chapitre 1). Leurs résultats montrent une augmentation de la densité de charges au voisinage des électrodes, en particulier de l'anode, pendant une période assez longue de plusieurs µs alors même que le champ au milieu de l'espace inter-électrode est encore inférieur au champ de claquage, c'est-à-dire que l'attachement y est supérieur à l'ionisation. Cette phase d'accumulation des charges nécessaire au départ d'une onde d'ionisation est appelée phase de « pré amorçage » (pre-breakdown dans [Kozlov 01]). Les mesures de Kozlov et al ont été réalisées sur une DBD mono filamentaire, double barrières, mais il est probable que les mêmes processus existent au voisinage du diélectrique d'autres réacteurs de DBD. Dans notre cas, chaque paquet d'électrons adsorbés sur le diélectrique pendant l'alternance M-Q+

représenterait donc un site potentiel d'amorçage de filament pendant l'alternance M+Q-. L'influence d'un site d'amorçage sur les autres serait à l'origine des grands pics positifs.

- *Les « effets collectifs » : la photo-désorption*

Les grands pics seraient la conséquence du départ synchronisé de plusieurs paquets de charges adsorbées, sur une durée extrêmement courte. Les paquets de charges étant répartis a priori sur toute la surface du diélectrique, seul un phénomène lumineux paraît capable de déclencher le départ de charges adsorbées sur une large surface en quelques ns. Ce déclenchement synchronisé pourrait être la conséquence de la photo désorption d'électrons due à l'émission lumineuse d'un premier filament.

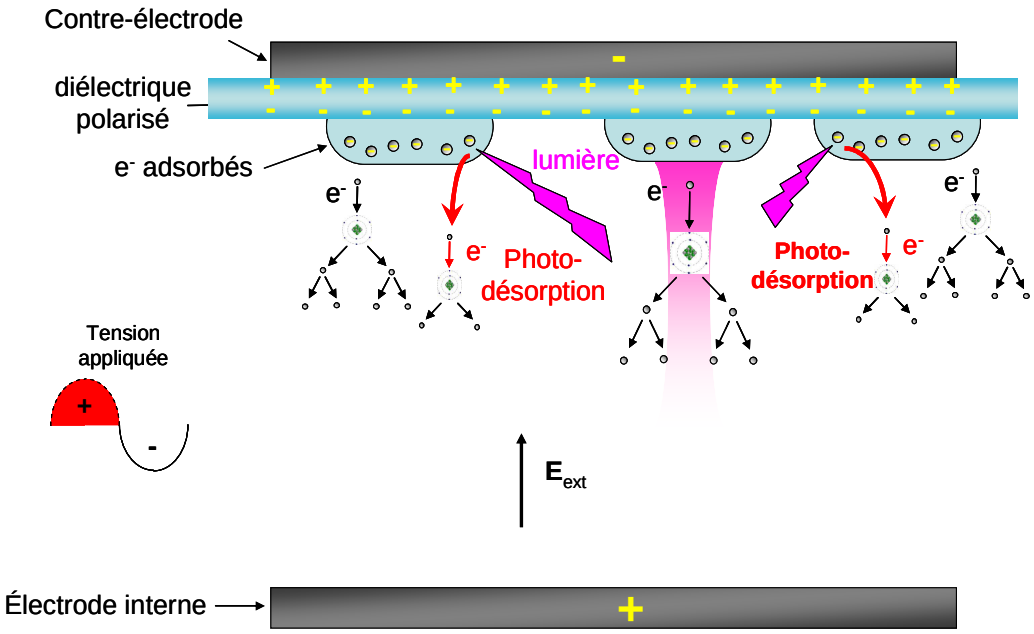
Lorsque la tension appliquée commence à augmenter pendant M+Q-, la plupart des paquets d'électrons adsorbés pendant M-Q+ rentrent dans la phase de « pré-amorçage », avec une densité électronique au voisinage des surfaces qui augmente par avalanches successives.



Les paquets de charges sont en phase de pré-amorçage

Fig 30 : Lorsque la tension appliquée change de polarité, les électrons adsorbés pendant M-Q+ renforcent localement le champ extérieur et des avalanches successives font croître la quantité de charges (phase de pré amorçage) alors que le champ extérieur dans l'espace inter-électrode est bien inférieur au champ de claquage dans l'air.

Si un premier filament parvient à s'amorcer, la lumière qu'il émet permet de photo-désorber quelques électrons supplémentaires arrachés aux paquets de charges encore sur la surface, et déjà en phase de pré-amorçage (Fig 31).



Les paquets de charges sont en phase de pré-amorçage

Fig 31: lorsqu'un premier filament s'amorce, la lumière qu'il émet permet de photo-désorber quelques électrons des paquets de charge déjà en phase de pré amorçage

Ces électrons photo-désorbés, eux-mêmes à l'origine d'avalanches grâce aux champs locaux élevés, offrent l'apport de charges qu'il manquait pour l'amorçage simultané de nombreux filaments (Fig 32). Ce processus est appelé « effet collectif » dans la suite.

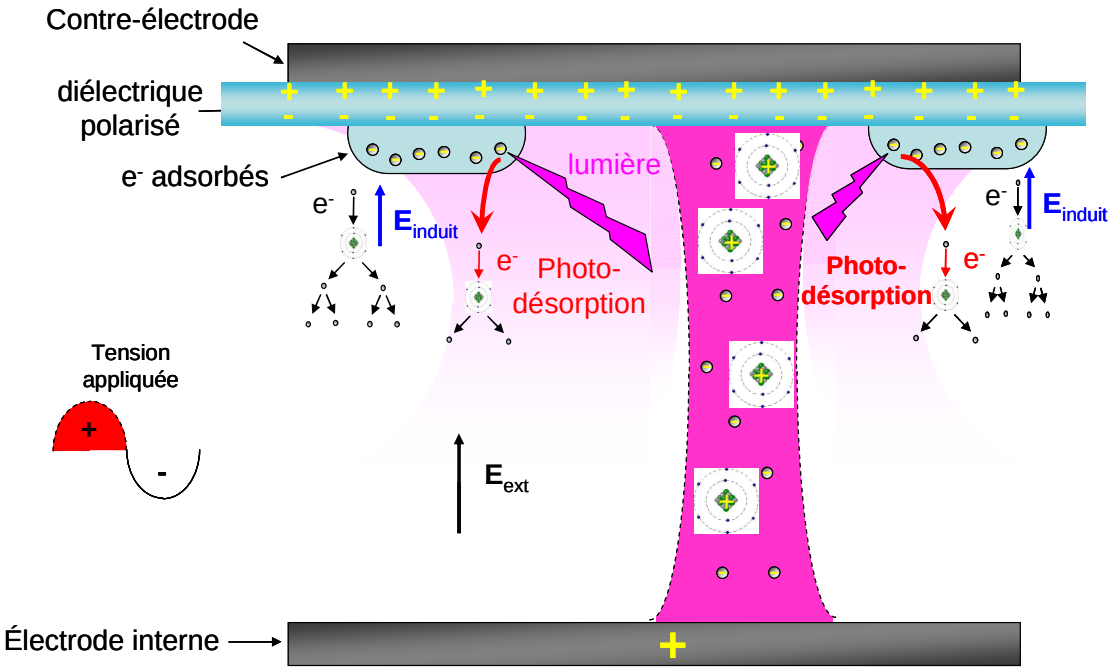


Fig 32 : le départ d'une grande quantité de charges adsorbées grâce à la photo-désorption est à l'origine d'un grand pic de courant : c'est « l'effet collectif »

Le déclenchement de ces filaments grâce à la lumière d'un premier filament permet d'expliquer la synchronisation de l'équivalent d'une centaine de filaments en 50 ns. Ce mécanisme semble une hypothèse plausible pour expliquer l'existence des grands pics de courant sur l'alternance positive uniquement. L'hypothèse est renforcée par le fait qu'elle permet de comprendre l'évolution temporelle des deux populations de pics au cours de M+Q-.

e. *Explication de l'évolution temporelle des FDA pendant M+Q- grâce aux effets collectifs*

La Fig 33 est un agrandissement de la Fig 28 afin de mieux distinguer l'évolution des grands pics et des petits pics au cours de M+Q- (évolution surlignée en vert, tous les histogrammes réellement mesurés ne figurent pas sur la Fig 33 pour ne pas surcharger le graphe).

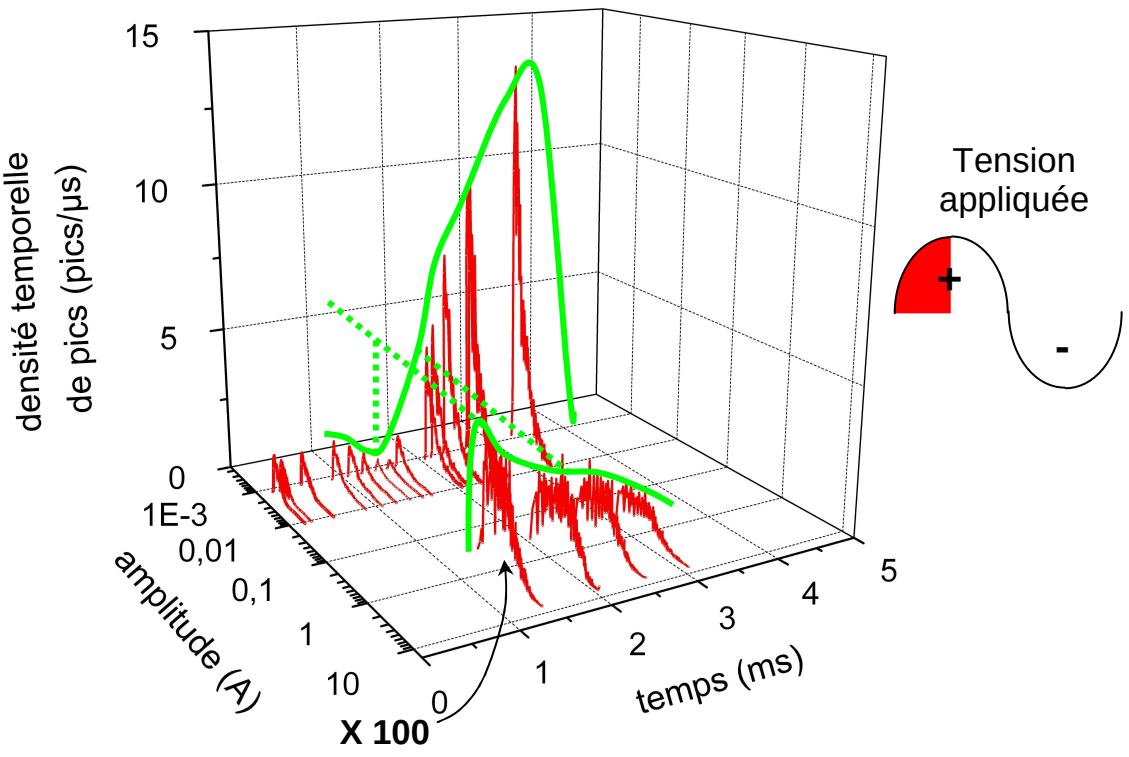


Fig 33 : agrandissement de la Fig 28 sans TiO_2 sur les 5 premières millisecondes de la période de l'alimentation. Les effets collectifs constituent les premiers amorçages puis ils disparaissent au profit d'amorçage de filaments individuels.

Les tous premiers pics qui apparaissent sont des filaments individuels durant la première milliseconde de la période. Ces premiers pics interviennent à des tensions appliquées très basses et sont peu nombreux. La quantité de charges transférées qu'ils représentent est très faible ; ces pics correspondent à des phénomènes marginaux liés à des conditions locales favorables à un amorçage précoce. A 1,2 ms une forte densité de grands pics apparaît soudainement, puis décroît

très vite sur quelques centaines de microsecondes. Ces grands pics (3 à 4 par demi-période) sont immédiatement suivis d'une très forte augmentation de la quantité de petits pics, et ce, pendant tout le reste de la demi-période. Le premier grand pic arrive presque systématiquement à 1,2 ms, ce qui explique que la densité de grands pics soit en moyenne plus élevée à 1,2 ms. Les grands pics suivants sont temporellement un peu plus dispersés. La stabilité temporelle du premier effet collectif traduit la difficulté à déclencher le premier filament, ce qui se produit finalement toujours à peu près pour la même valeur de tension appliquée. Une fois ce premier effet collectif déclenché, une grande partie des charges adsorbées a déjà été transférée, et la phase gaz contient des espèces excitées. L'amorçage des filaments suivants a donc moins de chance de créer un effet collectif, d'une part parce qu'il y a moins de charges sur la surface, et d'autre part parce que la phase gaz est plus favorable à un amorçage rapide de filaments individuels. Le nombre de petits pics commencent alors à augmenter tandis que les effets collectifs disparaissent.
En présence de TiO_2, la surface spécifique est beaucoup plus importante ce qui permet de garder une quantité de charges adsorbées supérieure. Par ailleurs, la surface étant poreuse, le premier effet collectif intervient avec une stabilité temporelle moins grande (car les conditions locales sont plus variées) et la proportion de charges adsorbées partant dès le premier grand pic est moins importante. Les grands pics sont alors plus nombreux et peuvent s'amorcer à des temps beaucoup plus variables pendant la période. Le mécanisme proposé est donc compatible avec l'élargissement en amplitude des FDA des grands pics avec TiO_2, ainsi qu'avec la plage temporelle plus grande sur laquelle ils interviennent (cf. Fig 26 et Fig 28).

Même si l'hypothèse des effets collectifs semble cohérente avec les observations faites avec les FDA, seules des expériences d'imagerie à l'aide d'une camera CCD (actuellement en cours) peuvent valider ou infirmer ces hypothèses. La difficulté de telles mesures est de générer un éventuel effet collectif au temps et à l'endroit voulu pour pouvoir le détecter, alors que par essence sa localisation dépend de la répartition aléatoire des charges adsorbées. Pour étayer ces hypothèses deux autres pistes ont donc été explorées :

- augmenter le faisceau de présomption en analysant l'effet d'autres paramètres comme l'influence du C_2H_2 et celle d'UV additionnels ou celui d'une surface poreuse non photo catalytique.
- créer une expérience annexe, dédiée aux effets collectifs, permettant de simplifier l'interprétation des mesures électriques.

3.4.4 Confrontation de l'hypothèse des effets collectifs avec les différentes conditions expérimentales

Les mesures d'extrema permettent d'évaluer plus rapidement que les FDA l'importance des effets collectifs puisqu'ils représentent l'enveloppe des pics de courant les plus grands. Pour tester l'effet des UV, ce sont donc des mesures extrema et de pics moyens qui sont utilisées.

a. Influence de la composition du gaz

Le paradoxe soulevé par les premières mesures extrema au paragraphe 3.4.2 était la diminution des amplitudes maximales des pics de courant lorsque la puissance injectée augmente. En particulier, les pics positifs sont beaucoup plus grands dans l'air que dans l'azote ou l'oxygène pur (cf. Fig 16). Cette constatation est en accord avec le mécanisme supposé des effets collectifs.

Pour que le départ des paquets de charge ait lieu avec l'aide d'un premier filament, il faut que ces paquets de charges soient déjà en phase de pré-amorçage. Plus l'efficacité de chaque avalanche électronique est élevée, du fait d'un potentiel d'ionisation faible (O_2 pur) ou d'un attachement minimal (N_2 pur), plus la durée de la phase de pré-amorçage de chaque paquet de charge est courte car il faut moins de temps pour produire les électrons nécessaires au départ d'un filament. Par conséquent, plus la multiplication électronique est efficace dans la phase gaz, plus le temps de pré-amorçage est court, et moins le nombre de paquets de charges qui peuvent être aidés par la lumière d'un premier filament est grand. La quantité totale de charges transférées lors d'un grand pic est donc d'autant plus petite que la phase gaz est propice à la multiplication électronique, et donc à une puissance injectée élevée. Ainsi dans l'air, l'attachement sur O_2 diminue l'efficacité de chaque avalanche électronique, la puissance injectée est donc plus faible que dans N_2, mais les effets collectifs ont des amplitudes plus fortes.

L'ajout de 1000 ppm de C_2H_2 dans le gaz ne modifie pas radicalement le comportement de la phase gaz puisque la puissance injectée reste inchangée (cf. Fig 18). L'impact du C_2H_2 sur les effets collectifs est dû aux hydrocarbures (C_2H_2 et ses produits d'oxydation) adsorbés sur la surface du diélectrique. Il s'agit de l'effet Joschi qui est aussi impliqué dans l'impact observé des UV externes [Falkenstein 97a].

b. Influence du C_2H_2 et des UV externes

L'effet des hydrocarbures a été étudié dans des décharges homogènes par Okazaki et al [Okazaki 91]. Les molécules adsorbées d'hydrocarbures ont pour effet dans leur cas de stabiliser une décharge homogène dans l'Ar en limitant le passage en régime filamentaire par diminution du coefficient d'émission secondaire de la surface. Dans notre cas la décharge sera toujours en

régime filamentaire, mais le C_2H_2 peut limiter l'émission électronique de la surface. Les molécules adsorbées de C_2H_2 et de ses produits carbonés limiteraient donc les effets collectifs en diminuant l'importance de la photo désorption et/ou en augmentant l'attachement des électrons sur la surface du diélectrique. L'augmentation de l'attachement peut être d'autant plus grande que les molécules adsorbées sont partiellement photo-dissociées par des radiations UV externes.

Les UV externes font chuter drastiquement les amplitudes maximales que ce soit avec ou sans C_2H_2 (Fig 34).

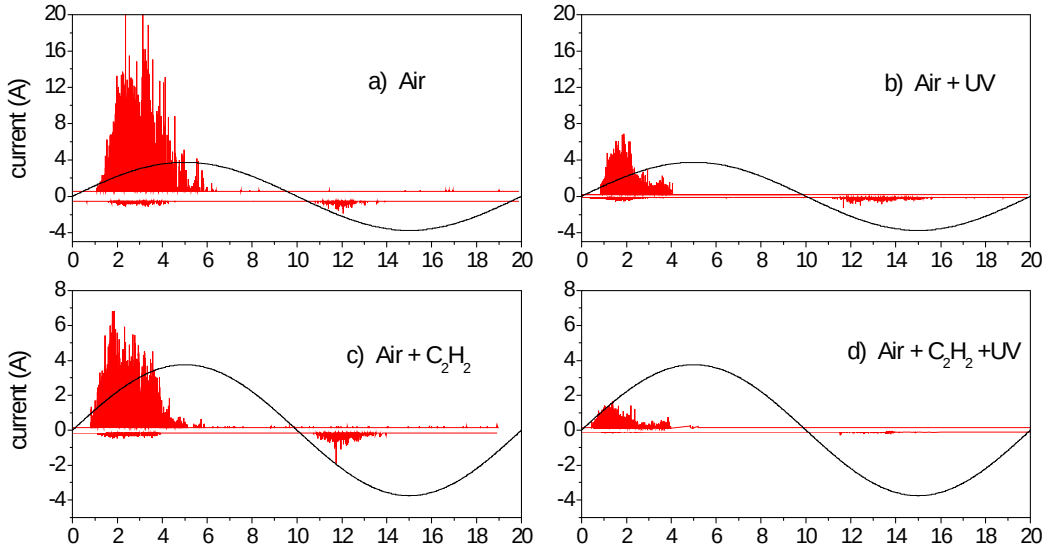


Fig 34 : Extrema avec et sans UV, dans l'air seul et l'air + 1000 ppm de C_2H_2 pour P = 0,62 W

Deux raisons peuvent se combiner pour expliquer cet effet très fort :

- Les UV émis par les lampes externes irradient la surface du diélectrique en continu, contrairement à l'irradiation due à un filament qui est très ponctuelle. L'irradiation UV continue permet la désorption progressive des charges adsorbées, qui ne sont de ce fait plus disponibles pour d'éventuels effets collectifs. Les filaments peuvent s'amorcer individuellement sans requérir l'aide d'un premier filament.
- Sous irradiation UV des molécules adsorbées sur la surface du diélectrique peuvent être partiellement dissociées, en particulier des hydrocarbures. Ces molécules dissociées augmentent les pertes électroniques pour chaque filament par attachement. Cet effet est connu sous le nom d'effet de Joschi [Falkenstein 97a], [Falkenstein 97b]. En réduisant l'amplitude de chaque filament individuel, cet effet peut aussi diminuer l'amplitude des effets collectifs.

A tension appliquée égale, la puissance injectée reste la même lorsque les UV externes sont ajoutés (Fig 35). La diminution de l'amplitude des pics de courant n'est donc pas liée à une

diminution de la quantité de charges transférées, mais ces charges sont transférées beaucoup plus continûment par des filaments individuels au lieu d'être transférées par des effets collectifs.
Les processus diminuant la quantité de charges susceptibles d'être désorbées par la lumière d'un filament (attachement sur des molécules carbonées, ou désorption continue sous irradiation UV externe), ont bien pour conséquence de diminuer l'amplitude des grands pics positifs, ce qui renforce l'hypothèse des effets collectifs.

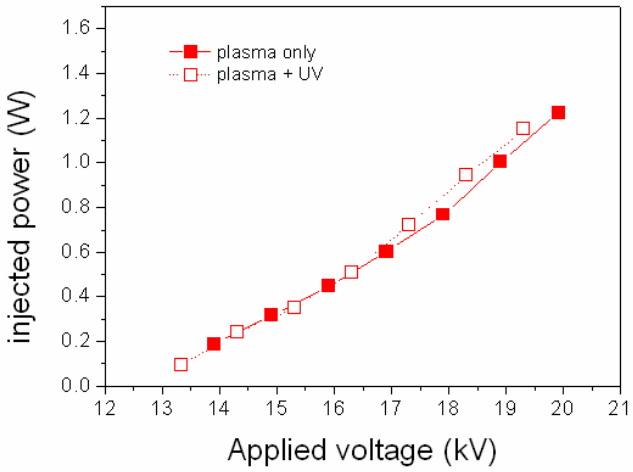


Fig 35 : Effets des UV sur la puissance injectée dans l'air avec 1000 ppm de C_2H_2

L'utilisation des UV externes a pour but de tester l'activité photocatalytique maximale du TiO_2. L'impact du TiO_2 sur les effets collectifs doit donc être comparé avec et sans UV externes, et par différence avec l'impact d'une surface poreuse sans activité photocatalytique.

c. *Influence d'une surface poreuse et du TiO_2*

Les mesures sont effectuées avec toujours les mêmes fibres de verre tissées, sur lesquelles sont déposées soit des particules de SiO_2 (Si40), soit un mélange de particules de SiO_2 et de TiO_2 (Si20Ti20). L'ajout de Si40 augmente la durée sur laquelle les grands pics apparaissent, comme cela avait été observé à la Fig 26 avec Si20Ti20 (Fig 36)

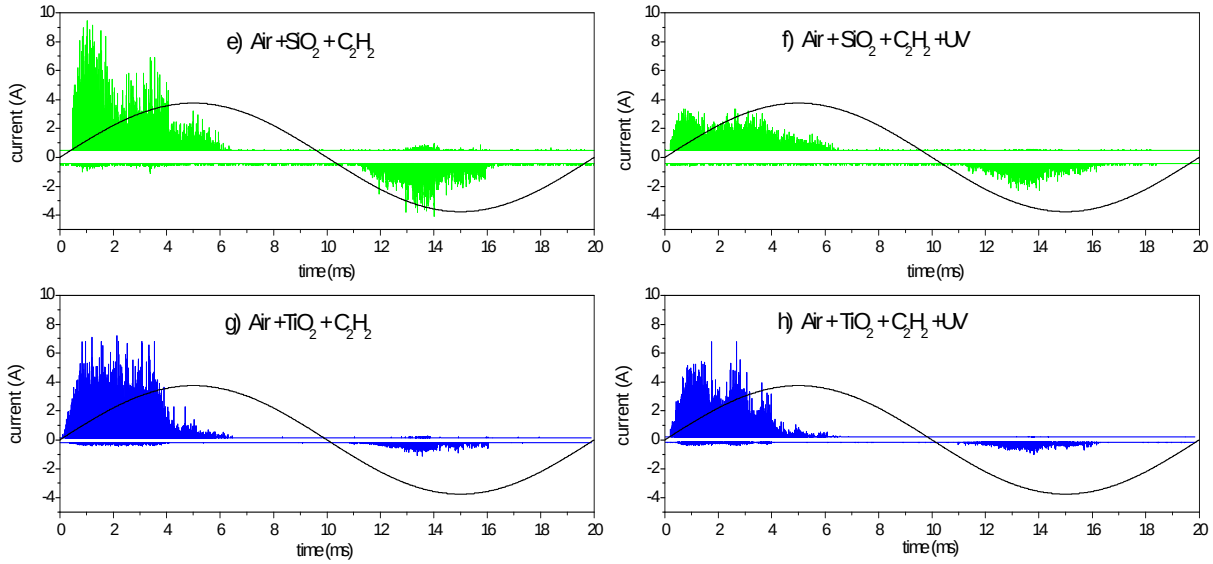


Fig 36 : Extrema des pics de courant à 0,62 W dans l'air avec 1000 ppm de C_2H_2, avec ou sans UV, sur un matériau poreux non catalytique (Si40) et un matériau photocatalytique avec des particules de TiO_2 (Si20Ti20)

L'augmentation de la surface spécifique et/ou la géométrie plus complexe de la surface est donc responsable de l'étalement temporel des grands pics pendant la demi-période M+Q-. L'amplitude des effets collectifs est en revanche beaucoup moins constante avec Si40 qu'avec Si20Ti20. La nature chimique de la surface semble donc jouer un rôle. La permittivité diélectrique très élevée du TiO_2 pourrait avoir un effet en participant à l'émission électronique. Il est également possible que l'adsorption des espèces carbonées soit différente sur TiO_2 que sur SiO_2 modifiant ainsi l'impact de ces molécules sur les effets collectifs. Lorsque les UV externes sont ajoutés, l'effet observé est beaucoup moins important qu'en l'absence de matériau (cf. Fig 34). Les matériaux écrantent les UV externes limitant ainsi leur impact sur la décharge. L'amplitude des grands pics semble malgré tout supérieure dans le cas Si20Ti20 + UV que dans le cas Si40 + UV. Il n'est donc pas exclu que l'activation du photocatalyseur puisse jouer un rôle, peut-être en rendant possible l'extraction d'électrons secondaire de la bande de conduction mais rien n'est prouvé à ce stade.

Le rôle exact que peut jouer le TiO_2 sur les effets collectifs est difficile à déterminer mais il est certain que le TiO_2 a une action propre qui diffère de celle de la silice poreuse et qui tend à favoriser les effets collectifs.

L'hypothèse des effets collectifs semble relativement robuste pour expliquer les évolutions des grands pics positifs dans les diverses conditions expérimentales. Les différents tests effectués permettent de faire un bilan des conditions favorables ou non à l'apparition des effets collectifs.

d. Conditions favorables aux effets collectifs

Les paramètres intervenant dans l'apparition ou non des effets collectifs sont très nombreux. Ces paramètres peuvent jouer soit sur la phase gaz, soit sur les conditions de surface :

- Si la multiplication électronique de chaque avalanche est favorisée dans la phase gaz (potentiel d'ionisation plus bas, attachement plus faible etc…), alors le temps de pré-amorçage est diminué, et les effets collectifs sont moins importants.
- Les conditions de surface limitent l'efficacité de la photo-désorption (quantité de charges adsorbée plus faible ou absorption des radiations UV par d'autres espèces, etc…), les effets collectifs diminuent.

Le Tableau 4 récapitule l'influence de quelques uns des paramètres importants. Plus les conditions dans la phase gaz favorisent l'ionisation moins il y a d'effets collectifs. Plus la surface du diélectrique est capable de conserver des amas de charges, plus les effets collectifs sont importants.

paramètre	Effet engendré	influence sur les effets collectifs
asymétrie des électrodes	champ électrique localement fort	↗
augmentation de la tension appliquée	excitation et modification chimique de la phase gaz	↗
irradiation par UV externes	désorption continue des électrons	↘
	dissociation partielle des molécules adsorbée : effet Joschi	↘
ajout de 1000 ppm de C_2H_2	couche d'hydrocarbures adsorbés : effet Joschi	↘
surface poreuse (fibres + particules SiO_2)	augmentation des charges en surface du fait de la surface spécifique importante	↗
particules de TiO_2	adsorption spécifique des molécules carbonées, libérant le reste de la surface ?	↗
	extraction d'électrons de la bande de conduction ?	↗

Tableau 4: Récapitulatif des différentes contributions influant sur l'apparition des effets collectifs

Le constat est que le TiO_2 favorise les effets collectifs mais il est très difficile pour le moment de dire comment. Une autre inconnue concerne son action sur les pics de l'alternance négative M-Q+. Contrairement aux grands pics positifs, l'allure des pics négatifs est notablement modifiée par la présence de TiO_2 (Fig 37).

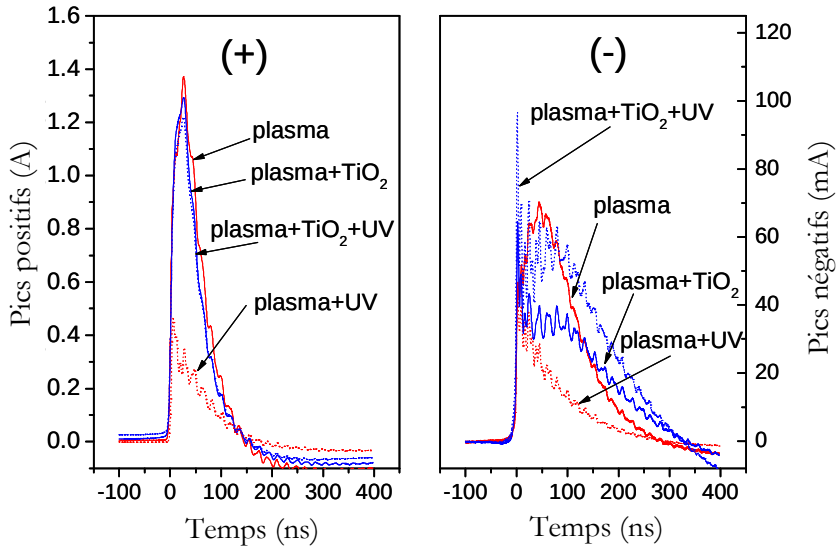


Fig 37 : Pics de courant moyennés sur l'alternance positive (seuil à 100 mA) et sur l'alternance négative (seuil à 5 mA) pour 0,62 W injecté, avec et sans TiO_2, avec et sans UV

Les pics négatifs sont plus longs en présence de TiO_2. Le temps de décroissance des pics de courant est influencé par les charges adsorbées sur le diélectrique [Eliasson 91] La déformation des pics négatifs en présence de TiO_2 pourrait donc être due à une plus grande quantité d'ions positifs restant sur la surface du TiO_2 depuis l'alternance M+Q- et qui gênerait l'arrivée des électrons mais rien n'est sûr. Les plus grands pics négatifs transfèrent d'ailleurs beaucoup de charges pour n'être dû qu'à un filament individuel (environ 8 nC). Pourtant sur l'alternance M-Q+, les électrons partent de l'électrode métallique. Il ne peut donc pas y avoir d'électrons adsorbés à l'origine d'effets collectifs. Les pics négatifs sont très petits avec l'électrode de 100 µm, et leur amplitude augmente avec le diamètre de l'électrode interne (cf. Fig 20). Il est probable que la surface de l'électrode interne joue un rôle dans le développement de ces « grands pics négatifs ». La photo désorption n'étant pas possible durant cette alternance, il est possible que les UV émis par un premier filament permettent cette fois d'aider l'amorçage de quelques filaments par photo-extraction d'électrons de la surface de l'électrode interne. La photoémission sur une surface métallique étant beaucoup plus efficace que celle sur un diélectrique, ce n'est pas impossible mais là encore d'autres expériences sont nécessaires pour s'en assurer.

Que ce soit pour comprendre le rôle du TiO_2 dans les effets collectifs ou sur les pics négatifs, une étude plus approfondie a été entamée à l'aide d'une autre expérience dédiée à des mesures électriques plus facilement exploitables.

3.5 Expérience petit plan métallique/grand plan diélectrique

3.5.1 Dispositif expérimental

Le circuit de gaz comme le circuit électrique reste rigoureusement identique avec l'expérience principale. Seul le réacteur est modifié. Il s'agit cette fois d'un petit réacteur en pyrex mettant en regard un cylindre métallique de 2 mm de diamètre avec une surface diélectrique de 2 cm de diamètre (Fig 38).

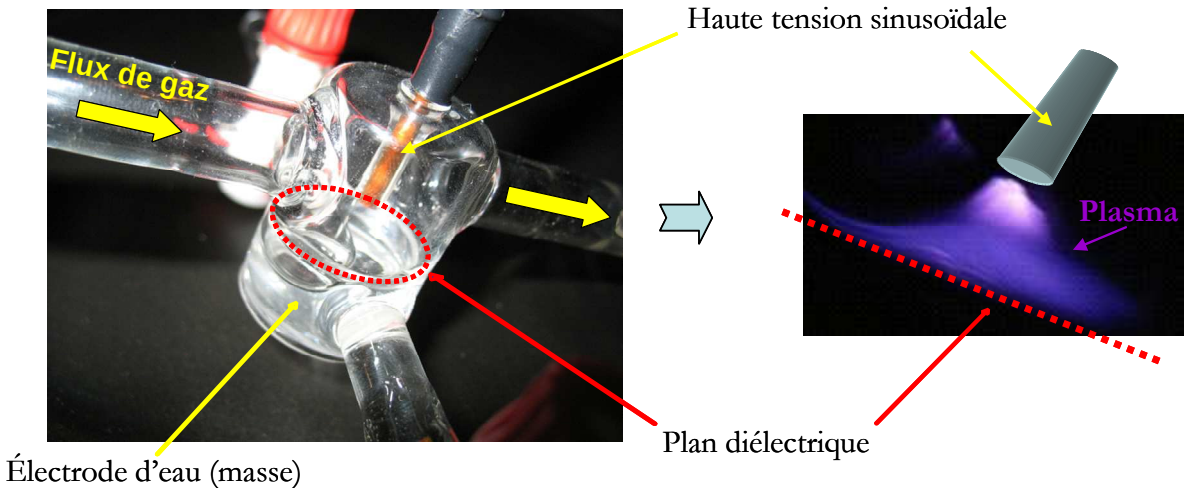


Fig 38 : réacteur de la DBD petit plan métallique/grand plan diélectrique

La contre-électrode est un réservoir d'eau salée. L'espace inter électrode est de 6 mm comme dans la majorité des expériences présentées précédemment. L'avantage de ce dispositif est de limiter au maximum les surfaces et de minimiser ainsi la diversité des conditions d'amorçage, sans pour autant utiliser de pointe, qui induirait une forte contrainte sur les conditions d'amorçage (champ électrique très fort au voisinage de la pointe)

3.5.2 Mesures dans l'air

Les mesures d'extrema dans l'air seul sur ce montage montrent des plages temporelles distinctes durant la demi-période M+P- (Fig 39).

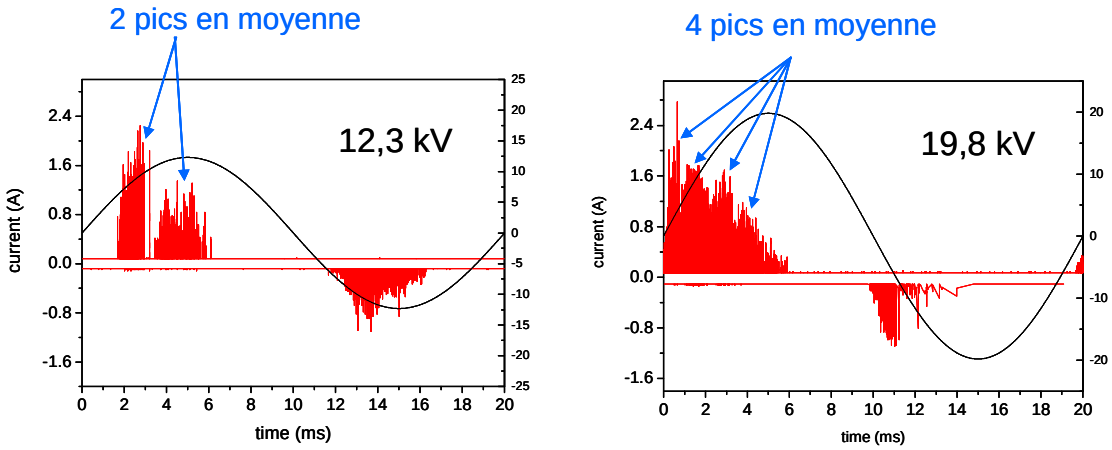


Fig 39 : Extrema sur l'expérience petit plan/grand plan, dans l'air seul pour 12 et 20 kV appliqués

A basse tension (12,3 kV) chaque demi-période positive compte 2 grands pics. Chacun de ces deux pics apparaît d'une période à l'autre avec une certaine fluctuation temporelle, caractérisée par la largeur des zones observées sur les courbes d'extrema. A plus forte tension appliquée (19,8 kV), c'est cette fois 4 pics qui sont observés en moyenne pendant la demi-période. Les variations temporelles d'une période à l'autre font que les zones où apparaissent les différents pics se chevauchent. Elles sont néanmoins résolues. La stabilité temporelle des pics observés ici est obtenue grâce à la simplification de la géométrie qui limite les tensions possibles d'amorçage. Elle est due aussi au fait que l'électrode métallique induit des effets de bords importants sur tout le pourtour du disque de 2 mm de diamètre, ce qui empêche d'atteindre des états en surtension importante par rapport à la tension de claquage. Cette stabilité temporelle permet de déclencher l'acquisition de l'oscilloscope sur l'un ou l'autre de ces pics, séparément, grâce à un trigger conditionnel. Les pics moyens obtenus permettent alors de suivre l'évolution de l'amplitude de ces pics pendant la demi-période (Fig 40).

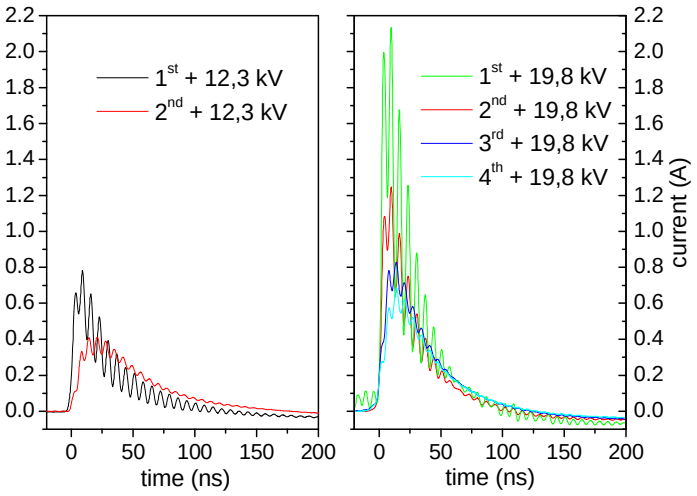


Fig 40 : Pics de courant moyens à 12,3 et 19,8 kV. Les différents pics successifs de la demi-période M+P- sont superposés pour comparer leur forme

Les amplitudes de ces pics de courant sont plus petites que celles obtenues dans le réacteur cylindrique mais elles sont tout de même très grandes. A basse tension les deux pics transfèrent 22,2 nC pour celui qui arrive le plus tôt pendant la demi-période et 23 nC pour le deuxième. A 19,8 kV, les 4 pics dans leur ordre d'apparition transfèrent 48, 33,4 , 32,5 et 28,7 nC. Le total des charges transférées à 19,8 kV est de 150 nC environ. C'est donc la totalité ou presque des charges transférées qui le sont par ces grands pics. Les effets collectifs peuvent donc être obtenus sur des surfaces de quelques cm^2 seulement. L'amplitude des pics de courant diminue avec leur temps d'apparition pendant la demi-période, mais cette diminution d'amplitude est

partiellement compensée par un élargissement du pic qui fait que la quantité de charges transférées diminue moins que l'amplitude.

Après que le premier grand pic a transféré ses charges, la différence de potentiel aux bornes du gaz est écrantée. Le temps nécessaire avant l'amorçage suivant dépend du temps que met l'alimentation pour ré-augmenter la tension aux bornes du gaz au-dessus de la tension de claquage. Le fait d'imposer la localisation de l'amorçage en diminuant les surfaces d'électrodes permet ainsi de séparer les amorçages successifs. La quantité de charges transférées par les effets collectifs diminue lorsque la quantité de charges adsorbées restantes s'amenuise. La durée des pics s'allonge peut-être aussi parce qu'il est plus difficile de rassembler les charges restantes.

La stabilité temporelle dont font preuve les grands pics dans ce système permet de mieux interpréter la forme des cycles de Lissajous

3.5.3 Comparaison des cycles de Lissajous

Un cycle de Lissajous idéal est un parallélogramme. Les cycles réels présentent souvent des déformations. En particulier, les cycles de Lissajous de l'expérience annexe présentent des pentes multiples durant les phases de plasma ON (Fig 41).

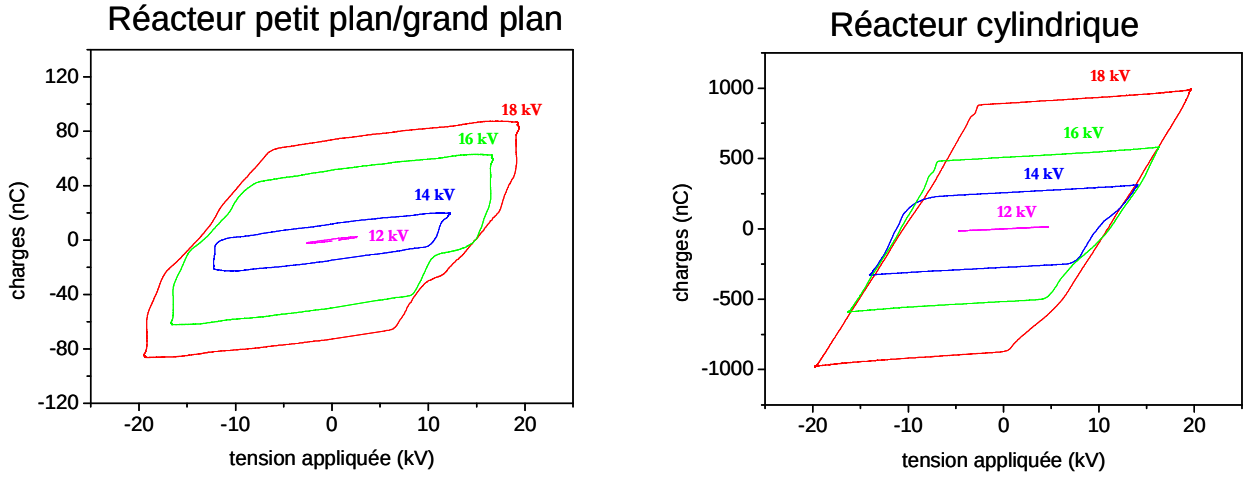


Fig 41 : Comparatif des formes des cycles de Lissajous dans les deux réacteurs utilisés. Ces cycles sont moyennés sur 1000 périodes

Sur l'alternance positive, les cycles obtenus font apparaître des zones d'augmentation brutale de la charge et des paliers durant lesquels pratiquement aucune charge n'est transférée. Les mesures de puissance injectée nécessitent de moyenner les signaux car les fluctuations d'une période à l'autre sont trop importantes. Les pentes fortes obtenues sur les cycles du réacteur annexe

correspondent donc à un transfert rapide de charge qui intervient systématiquement dans la même plage temporelle à chaque période. Il s'agit donc des charges transférées par les grands pics qui dans ce réacteur particulier sont stabilisés en temps d'une période à l'autre. Le cycle rose qui est réalisé à 12 kV fait apparaître deux augmentations de charges distinctes, exactement comme les courbes extrema montrent deux temps distincts où apparaissent des pics. Ce résultat net permet de mieux comprendre pourquoi l'angle inférieur droit des cycles de Lissajous dans le réacteur cylindrique est émoussé. Cette première pente pendant la phase de plasma ON reflète les fluctuations temporelles relatives au premier amorçage d'un grand pic de courant. Après ce premier amorçage, les filaments suivants peuvent démarrer plus facilement et il n'y a plus de stabilisation temporelle ce qui fait disparaître les sauts de charges dans les cycles moyennés.

Cette nouvelle géométrie de réacteur est d'une part suffisamment proche de la DBD cylindrique pour que des phénomènes similaires y soit observés, mais d'autre part suffisamment simple pour que les grands pics de courant soient plus reproductibles, et donc plus faciles à étudier. Des mesures d'imagerie CCD sont actuellement en cours sur ce système dans le cadre de la thèse de Sébastien Célestin (thèse débutée en octobre 2005). Elles devraient permettre d'approfondir le rôle joué par la nature de la surface et en particulier par le TiO_2 sur l'amorçage des filaments et peut être d'expliquer séparément le rôle joué par la géométrie microscopique (fibres de verre) ou nanoscopique (particules de SiO_2 et de TiO_2). En effet, bien que les mesures d'extrema montrent une différence de comportement de Si40 et Si20Ti20 (Fig 36), la mesure de l'énergie injectée sur ces deux matériaux ne présente aucune différence

3.6 Conclusions et implications pour l'étude de la chimie du milieu

L'énergie injectée dans le gaz est augmentée par la présence de matériau dans la décharge, comme de nombreux auteurs l'avaient déjà observé. Notre étude est allée plus loin en précisant le mode de transfert de l'énergie avec et sans TiO_2.

Une distribution bimodale des pics de courant est observée aussi bien avec que sans catalyseur. L'espace inter-électrode important (6 mm) utilisé pour nos mesures favorise l'apparition de grands pics de courant, attribués au départ simultané de grandes quantités de charges adsorbées. La synchronisation du transfert de toutes ces charges pourrait être due à la photo désorption d'une partie des charges accumulées sur le diélectrique du fait de l'irradiation de la surface par la lumière d'un premier filament de plasma. La crédibilité de ce scénario est appuyée par les effets constatés de la géométrie, de la nature du gaz ou encore de l'ajout d'UV externes (cf. Tableau 4).

L'ajout d'un matériau poreux amplifie le phénomène des effets collectifs. Il en est de même pour le TiO_2, en partie du fait de sa porosité, mais ce n'est pas le seul effet qui lui incombe. Les pics de courant diffèrent selon que le matériau est simplement constitué de fibres enduites de particules de SiO_2, ou que des particules de TiO_2 sont ajoutées. Cette constatation reste difficile à interpréter car la nature du filament de plasma engendré par les effets collectifs n'est pas encore connue. Il pourrait s'agir de plusieurs filaments distincts déclenchés simultanément ou au contraire d'un amorçage en deux temps qui serait constitué d'abord d'une décharge courant à la surface du diélectrique et collectant de grande quantité de charges qui traverseraient l'espace inter-électrode au travers d'un seul et même canal conducteur.

Le TiO_2 modifie donc le mode de transfert de l'énergie au gaz en favorisant les effets collectifs mais à ce stade il est difficile de pouvoir extrapoler l'impact éventuel que cela pourrait avoir sur la chimie de la phase gaz. Il faudrait pour cela pouvoir évaluer le champ, la densité électronique et la géométrie des filaments consécutifs aux effets collectifs. Les mesures débutées sur d'autres géométrie de DBD permettront peut être de préciser l'importance de la modification des mécanismes d'amorçage sur la chimie. En attendant, bien que l'impact du TiO_2 sur la décharge soit mis en évidence, le paramètre le plus pertinent pour comparer l'efficacité chimique du réacteur avec différents matériaux catalytiques, reste la densité d'énergie.

Quel que soit le matériau ajouté dans la décharge (Si40, Si20Ti20, Zeo2 (20 g/m^2 de SiO_2 avec 18 g/m^2 de TiO_2 et 2 g/m^2 de particules de zéolithes)) l'énergie injectée est la même (Fig 42).

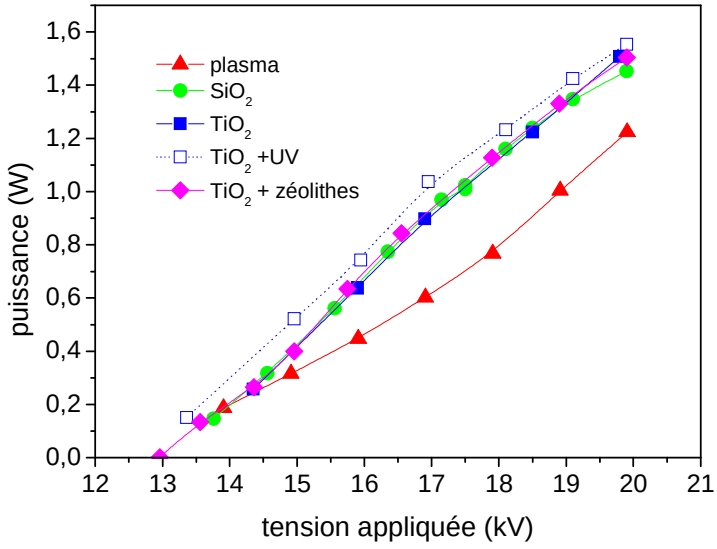


Fig 42 : Puissance injectée dans le gaz mesurée par la méthode de Manley pour les différents supports catalytiques, Fibres, SI40, SI20TI20, SI95 et Zeo2

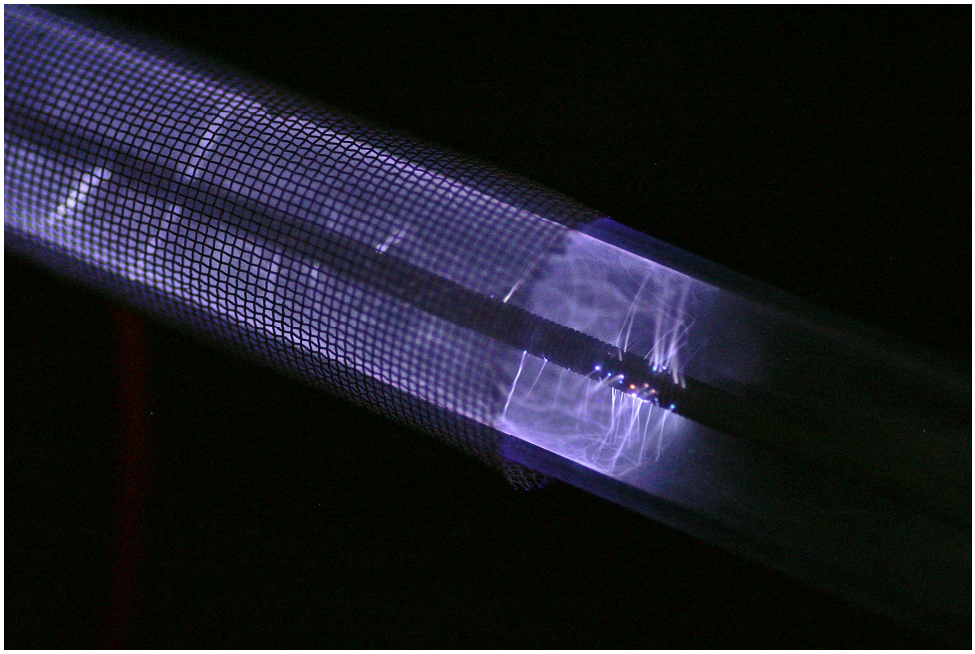
La nature et la quantité des particules déposées sur les fibres de verre n'a donc aucune influence et seules les fibres de verre influent sur l'énergie injectée. Le TiO_2 ne se distingue des autres

catalyseurs que lorsqu'il est irradié par des UV externes, suggérant un effet des paires électron/trou sur l'amorçage des filaments.

Bien que la nature des particules déposées sur les fibres de verre influe sur les processus d'amorçage et en particulier sur les effets collectifs, l'énergie injectée est quant à elle principalement contrôlée par la présence ou non des fibres de verre. L'ensemble des résultats du chapitre suivant seront traités en utilisant l'énergie injectée donnée par la Fig 42 comme paramètre le plus pertinent pour comparer l'efficacité chimique du couplage, en dépit de la modification constatée de la décharge.

Chapitre IV

Mécanismes d'oxydation de C_2H_2 par le couplage DBD/TiO_2



1. Introduction

Le premier objectif recherché dans le couplage plasma/TiO_2 est d'améliorer l'efficacité d'oxydation des COV grâce à l'apport des mécanismes photocatalytiques. Encore faut-il que la photocatalyse puisse réellement être efficace en phase plasma. Jusqu'ici, les résultats de la littérature ne sont pas en mesure de distinguer l'impact de la porosité du TiO_2 d'une éventuelle activité photocatalytique (cf. chapitre I). Pour identifier la véritable action du TiO_2 sur la chimie dans un réacteur de couplage il faut être en mesure d'identifier les réactions ayant lieu sur les surfaces. L'objectif de ce chapitre est donc triple :

1) séparer la réactivité en phase gaz de la réactivité de surface
2) parmi les réactions de surface séparer les processus photocatalytiques de ceux engendrés simplement par une surface poreuse
3) Si une activité photocatalytique existe, la caractériser et décrire comment elle peut interagir avec la chimie du plasma

Ces trois objectifs ne sont pas réalisables si l'oxydation de C_2H_2 par le plasma lui-même n'est pas caractérisée dans nos conditions expérimentales. C_2H_2 n'étant pas une molécule polluante, son oxydation dans une DBD n'a jusqu'ici été considérée qu'en tant qu'intermédiaire réactionnel dans les cinétiques d'oxydation de molécules plus grosses [Suhr 79], [Fresnet 01], [Ogata 02]. La chimie du C_2H_2 dans l'air a par ailleurs été analysée pour des études d'explosivité mais dans ce cas les concentrations en C_2H_2 sont bien plus importantes que celles que nous utilisons, et les réactions mises en jeu ne sont donc pas comparables. L'étude de l'oxydation du C_2H_2 par le couplage plasma/TiO_2 sera donc scindé en cinq parties dans ce chapitre :

- Dans un premier temps, l'oxydation de C_2H_2 est étudiée sans catalyseur afin d'identifier les espèces oxydantes impliquées, les principaux produits d'oxydation générés ainsi que quelques uns des intermédiaires réactionnels.
- Les modifications de la chimie du plasma induites par un matériau poreux sont ensuite analysées. Des matériaux inertes chimiquement mais présentant des porosités variables sont insérés dans la décharge pour tenter de comprendre les réactions d'oxydation se produisant en surface. Les mesures des concentrations d'espèces dans la phase gaz peuvent alors être avantageusement complétées par l'identification d'espèces adsorbées sur les matériaux.
- L'effet du TiO_2 est alors étudié par comparaison avec l'effet des matériaux poreux pour déterminer si une réelle activité photocatalytique peut exister en synergie avec la chimie du plasma. Les principales étapes des chaines réactionnelles sont à nouveau mesurées, de

la destruction du C_2H_2 à la formation de CO_2 en passant par les intermédiaires adsorbés. Pour exacerber les effets photocatalytiques, les mêmes mesures sont aussi effectuées avec des UV externes.

- L'analyse du rôle de l'ozone dans les réactions de surface, catalytique ou non est ensuite discuté, notamment à l'aide de mesures effectuées avec les matériaux catalytique localisés en post décharge.

Tous ces résultats s'articulent autour de discussions portant sur des schémas réactionnels fondés sur les différentes espèces stables identifiées au cours des mesures. Ces schémas réactionnels ne prétendent jamais être des mécanismes réactionnels au sens où de nombreux réactifs et espèces intermédiaires ne sont pas encore identifiés. Chaque flèche dans ces schémas recouvre en fait un ensemble de réactions. L'intérêt de ces schémas est de pouvoir appuyer la discussion des effets de surface et des effets photocatalytiques sur des voies probables d'oxydation en précisant quelques intermédiaires effectivement identifiés lors des mesures.

L'ensemble des résultats sur la phase gaz, la phase adsorbée et les processus photocatalytiques permet finalement de dresser un schéma simplifié global de l'oxydation du C_2H_2 par le couplage plasma/TiO_2.

2. l'oxydation du C_2H_2 par le plasma

Avant toute chose il faut vérifier que la DBD cylindrique utilisée est bien en mesure de détruire l'acétylène. La Fig 1 montre la concentration de C_2H_2 en sortie de réacteur en fonction de l'énergie injectée mesurée par chromatographie en phase gaz.

La géométrie de réacteur utilisée est celle qui a déjà fait l'objet de l'essentiel des mesures du chapitre III, à savoir une contre-électrode de 10 cm de long, avec une électrode interne de 3 mm de diamètre dans un tube en quartz de 1,5 cm de diamètre interne (1,8 cm externe). Le flux de gaz est de 500 sccm d'air sec contenant 1000 ppm initiaux de C_2H_2 et la tension appliquée varie entre 14 et 20 kV (sinusoïde à 50 Hz). Les conditions expérimentales utilisées ici seront les mêmes dans toute la suite du chapitre.

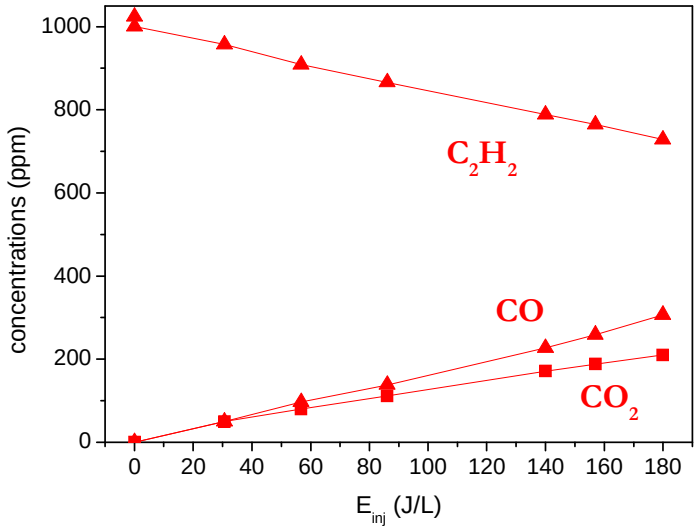


Fig 1 : destruction du C_2H_2 et production de CO et CO_2 en fonction de l'énergie injectée dans le gaz. Courbes obtenues par chromatographie pour 500 sccm de flux, 1000 ppm de C_2H_2, la tension variant entre 14 et 20 kV.

Dans ces conditions la destruction de C_2H_2 est proportionnelle à l'énergie injectée (mesurée par la méthode de Manley cf. chapitre III) ainsi que la production des deux seuls produits détectés : CO et CO_2. L'espèce responsable de la première attaque de C_2H_2 dans le plasma doit donc être une espèce produite elle aussi proportionnellement à l'énergie injectée et permettre la conversion d'une molécule de C_2H_2 en une molécule de CO et une de CO_2.

2.1 Quel est l'oxydant de C_2H_2 ?

C_2H_2 ne réagit pas spontanément avec O_2. Pour oxyder C_2H_2 il faut donc apporter de l'énergie soit en excitant C_2H_2, soit en créant des oxydants plus forts de O_2.

L'excitation ou « l'activation » de C_2H_2 qui permettrait de faire réagir C_2H_2 directement avec O_2 sera discutée ultérieurement. La création d'espèces oxydantes par le plasma est d'abord envisagée.

Dans une DBD dans l'air sec, les oxydants forts ne sont pas très nombreux. O, O_3, ou O_2 excité sont les principales espèces oxydantes créées. Les H provenant de la destruction du C_2H_2 pourraient également permettre la création de radicaux OH..

Pasquiers et al ont montré que OH pouvait jouer un rôle important même dans l'air sec pour l'oxydation des hydrocarbures insaturés ([Pasquiers 04], [Magne 05]). Cependant dans notre cas, C_2H_2 est une molécule contenant relativement peu de H et si OH jouait un rôle prépondérant dans l'oxydation du C_2H_2, la destruction de l'acétylène ne serait pas linéaire avec l'énergie. Plus la quantité de C_2H_2 détruite augmente, plus l'activité des radicaux OH devraient s'accroître et infléchir d'autant le taux de destruction. Quoi qu'il en soit, OH ne peut pas être responsable de la première attaque de C_2H_2 dans l'air sec.

Parmi les trois espèces restantes, seul l'ozone est facilement mesurable puisque O_3 est stable sur plusieurs heures contrairement à O et O_2* qui disparaissent en quelques dizaines voire centaines de microsecondes.

2.1.1 Diminution de O_3 en présence de C_2H_2

La Fig 2 donne les quantités d'ozone produites par le plasma dans l'air et dans l'air avec 1000 ppm de C_2H_2.

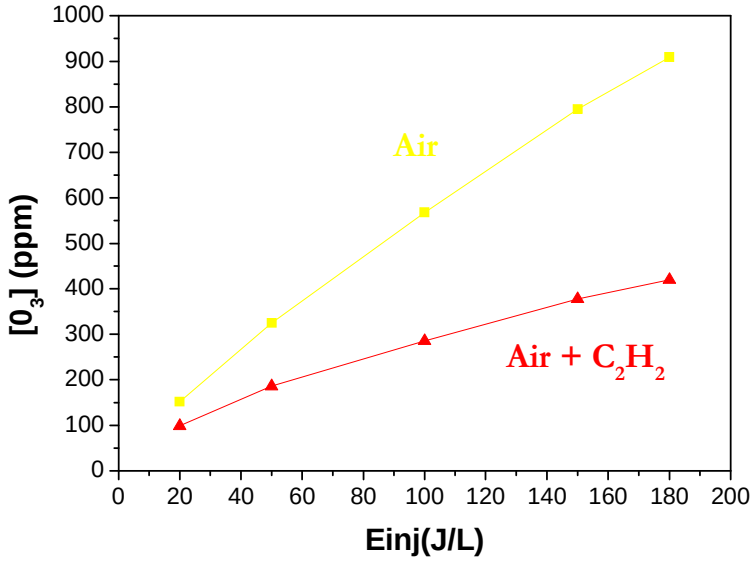


Fig 2 : concentration d'ozone mesurée par absorption UV large bande en post décharge (3 s après le réacteur) avec les mêmes conditions de plasma que pour la Fig 1 dans l'air seul et dans l'air avec 1000 ppm de C_2H_2.

L'ozone produit est quasiment proportionnel à l'énergie injectée car le domaine d'énergie dans lequel les expériences ont été réalisées est loin de la saturation. Au maximum, la concentration de O_3 atteint 0,1 % alors que les niveaux de saturation observés classiquement dans les ozoneurs sont de l'ordre de quelques pourcents en fonction de la température [Eliasson 87], [Kitayama 99]. L'ajout de C_2H_2 dans le gaz diminue considérablement la quantité d'ozone en sortie de décharge.

La diminution de la quantité d'ozone entre la courbe obtenue dans l'air et celle obtenue avec C_2H_2 donne une estimation de l'ozone manquant du fait de l'oxydation de C_2H_2. La Fig 3 représente cette quantité d'ozone manquant ramenée à la quantité de C_2H_2 détruite. La proportion d'ozone disparu est pratiquement constante quelle que soit l'énergie ce qui va dans le sens d'un unique mécanisme réactionnel dans le plasma quelle que soit l'énergie injectée.

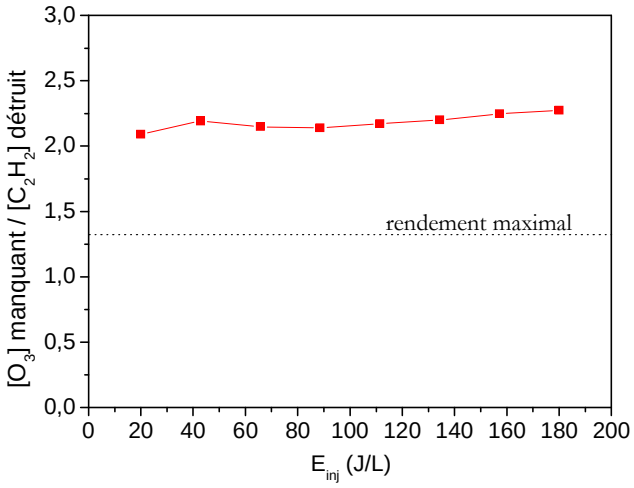


Fig 3 : nombre de molécules de O_3 manquantes (obtenu à partir de la Fig 2) divisé par le nombre de molécules de C_2H_2 détruites en fonction de l'énergie injectée.

Si O_3 est responsable de l'oxydation de C_2H_2, pour moitié en CO et pour moitié en CO_2 comme pourrait le suggérer les Fig 1 et Fig 2, alors le bilan chimique minimal devrait consommer 4/3 de O_3 par molécule de C_2H_2 détruite :

$$\text{(R1)} \qquad C_2H_2 + \frac{4}{3}O_3 \longrightarrow CO_2 + CO + H_2O$$

Le bilan (R1) donne la quantité d'ozone minimale nécessaire pour obtenir le CO et le CO_2 mesurés à partir de C_2H_2. Ce minimum de O_3 nécessaire pour que O_3 puisse être le seul oxydant de C_2H_2 est représenté par la droite en pointillés sur la Fig 3. La quantité d'ozone manquant est nettement supérieure à cette limite, et par conséquent O_3 pourrait être l'oxydant du C_2H_2. L'excès de disparition de O_3 peut être du à trois causes :

- O_3 est impliqué dans l'oxydation d'autres espèces que C_2H_2
- La stœchiométrie n'est pas respectée et il faut plus d'une molécule d'ozone pour former CO et CO_2
- La diminution de O_3 observée ne correspond pas à une consommation de O_3 mais à une diminution de sa production car O oxyde C_2H_2

L'ozone peut intervenir dans d'autres réactions d'oxydation comme par exemple l'oxydation de NO en NO_2, NO_3, N_2O_5. Cependant ces réactions n'ont pas de raison d'être plus importante lorsque l'on ajoute du C_2H_2. Elles ne peuvent donc pas expliquer la diminution de O_3 due au C_2H_2, même indirectement, d'autant que les quantités de NOx formés dans les DBD restent faibles [Jodzis 02]. En outre, les spectres d'absorption UV utilisés pour mesurer O_3 (cf. chapitre II) sont des spectres larges bandes qui permettraient de voir l'absorption due à NO et NO_2 à condition que leur concentration excède 20 ppm. Aucun signal d'absorption de NO et NO_2 n'a pu être détecté dans nos mesures assurant que leur concentration reste très faible dans nos conditions.

L'excès de O_3 consommé peut donc signifier soit que deux attaques successives de O_3 sont nécessaires dans la chaîne réactionnelle, soit que l'attaque sur C_2H_2 ne se fait pas par O_3 mais par O, ce qui diminuerait la production de O_3 (hypothèses a et b).

$$\begin{cases} C_2H_2 + O_3 \longrightarrow produits & (a) \\ C_2H_2 + O \longrightarrow produits & (b) \end{cases}$$

Le temps de vie de O n'excédant pas 100 µs [Kogelschatz 88], [Barni 05] dans l'état $O(^3P)$ et quelques dizaines de nanosecondes dans l'état $O(^1D)$ [Holzer 02], si l'hypothèse b est bonne la chimie de destruction de C_2H_2 serait finie dès que le gaz sort de la zone plasma. Au contraire, si l'hypothèse a est juste, la destruction de C_2H_2 pourrait continuer longtemps en post décharge puisque les concentrations de O_3 et C_2H_2 mesurées ne sont pas nulles. Les mesures de la Fig 2 sont donc répétées en plaçant la cellule de mesure de O_3 plus loin du réacteur dans la ligne de gaz, ce qui revient à mesurer O_3 à un temps plus long en post décharge.

2.1.2 Influence du temps de post décharge

Les mesures de la Fig 2 sont réalisées avec une position de la cellule de mesure telle que le temps de parcours du gaz jusqu'à la cellule est d'environ 3s. La longueur du circuit de gaz est doublée pour obtenir un temps en post décharge d'environ 6 s et la concentration de O_3 est à nouveau mesurée. La comparaison des deux mesures est faite sur la Fig 4.

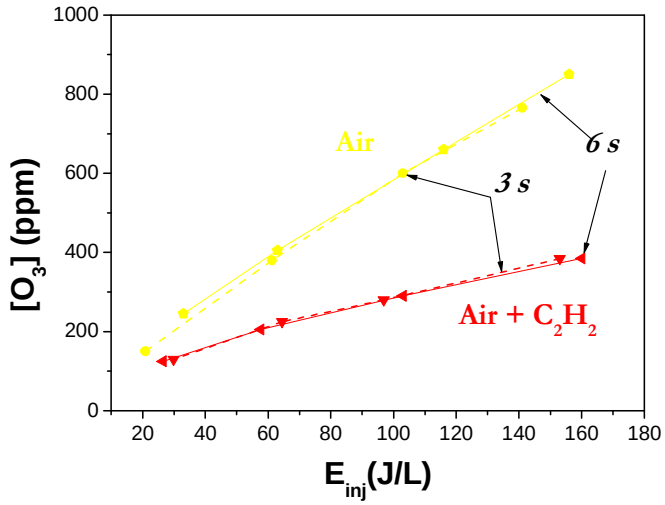


Fig 4 : concentration d'ozone mesurée 3s et 6 s après la décharge pour les mêmes conditions de plasma que pour la Fig 2

La Fig 4 montre qu'il n'y a pas de réactivité sur des temps longs. Si O_3 dans son état fondamental réagissait sur C_2H_2, l'oxydation de C_2H_2 par O_3 continuerait en post-décharge, sauf si C_2H_2 et O_3 sont à l'équilibre thermodynamique. Dans ce cas, les concentrations des réactifs et des produits devraient être dans un rapport constant (ne dépendant que de la température) noté $K_{équ}$

$$K_{équ.} = \frac{3[CO][CO_2][H_2O]}{4[C_2H_2][O_3]}$$

Cette hypothèse d'un équilibre thermodynamique entre C_2H_2 et O_3 atteint en post décharge sera invalidée dans le prochain paragraphe (§ 2.1.3). O_3 dans son état fondamental ne peut donc pas être l'oxydant majoritaire de C_2H_2. L'absence d'activité de O_3 en phase gaz a déjà été prouvée par d'autres auteurs notamment à propos de l'oxydation du toluène [Rudolph 02], [Futamura 02], [Delagrange 06]. Cela n'exclut pas pour autant que O_3 dans un état excité (noté O_3^* dans la suite) puisse attaquer C_2H_2.

Une partie de l'ozone formé dans les filaments de plasma est probablement formé dans un état excité O_3^*. A notre connaissance son existence dans les DBD n'a pas été prouvée expérimentalement mais elle est supposée pour expliquer les cinétiques observées, notamment le temps de création de O_3 dans le fondamental [Kogelschatz 03]. Le ou les états excités de O_3 concernés sont parfois cités dans la littérature sans que leur niveau énergétique ne soit précisé [Jodzis 02]. O_3 n'existerait sous cette forme que dans la zone plasma sur des temps comparables au temps de vie de O atomique (~100 µs d'après [Kogelschatz 88]). Un état excité de O_3 pourrait avoir une réactivité supérieure à O sur C_2H_2. Dans ce cas, il est normal qu'il n'y ait pas de différence entre les mesures effectuées 3s après la décharge ou 6s car en post décharge O_3 est désexcité. La méconnaissance des niveaux énergétiques éventuellement concernés empêche d'estimer la réactivité de cette espèce sur C_2H_2. Pour tenter malgré tout de conclure sur la réactivité de O_3, y compris dans un état excité, des mesures avec UV externes sont réalisées.

2.1.3 Effet des UV externes

Les bandes d'émissions UV des lampes utilisées sont trop peu énergétiques pour être absorbées par O_3 dans son état fondamental comme le montre la superposition des spectres d'absorption UV de O_3 et d'émission des lampes (Fig 5).

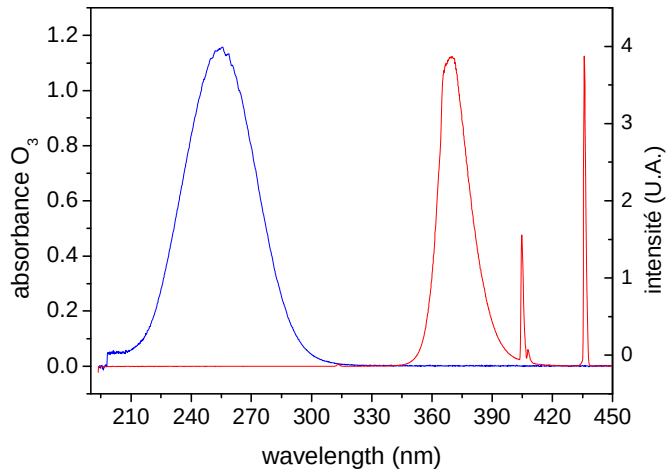


Fig 5 : superposition du spectre d'émission des lampes UV et du spectre d'absorption de O_3

Les radiations émises par les lampes ne sont donc pas assez énergétiques pour dissocier directement O_3 à partir du fondamental. Pourtant, lorsque les UV externes sont allumés la concentration de O_3 mesurée dans l'air seul diminue très fortement (entre 30 et 40 %) (Fig 6).

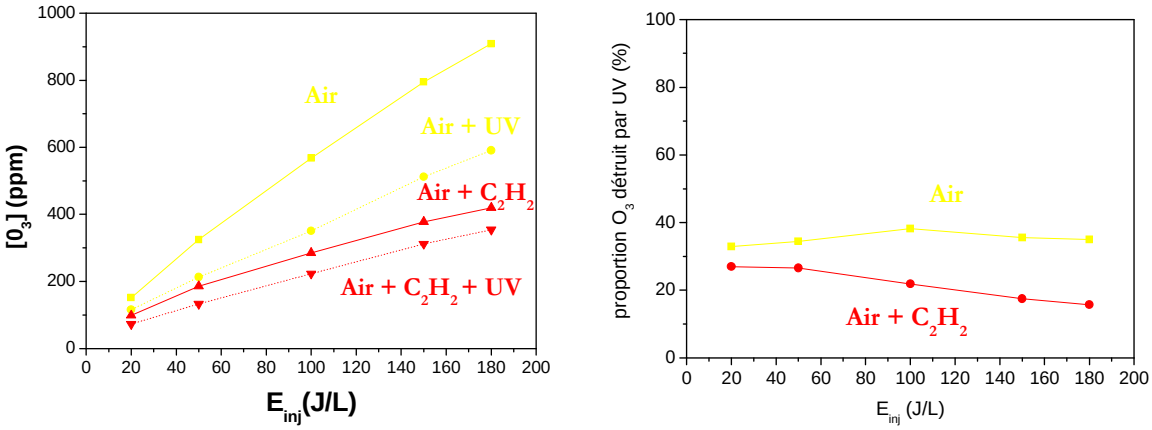


Fig 6a : effet des UV additionnels sur la production d'ozone dans l'air et dans l'air + 1000 ppm de C_2H_2.
Fig 6b : proportion de O_3 disparu à cause des UV additionnels exprimé en % de l'ozone produit sans UV

En proportion, la concentration d'ozone diminue nettement moins quand 1000 ppm de C_2H_2 sont ajoutés au mélange gazeux initial. L'effet des UV sur O_3 est dans ce cas d'autant moins important que l'énergie injectée est grande (de 28 à 17 %), contrairement à ce qui est observé dans l'air pur.

L'effet des lampes UV pourrait consister à exciter le gaz (notamment le second système positif de N_2, cf. Fig 5 chapitre III) mais même si tel est le cas, la présence de C_2H_2 ne devrait pas modifier l'effet des UV sur O_3. La température est un autre paramètre influant sur la concentration de O_3 mais le chauffage du gaz et/ou de la surface du tube par les lampes UV ne semble pas être

critique dans nos conditions. En effet, si tel était le cas le tube serait chauffé de la même manière en présence de catalyseur or nous verrons plus tard que dans ce cas les UV n'ont aucun effet.
Il faut donc considérer un effet des lampes sur les précurseurs de O_3. L'ozone est formé uniquement à partir de la réaction (R2) et de sa déclinaison avec O_3^* comme état intermédiaire (R3).

$$\text{(R2)} \qquad O + O_2 + M \longrightarrow O_3 + M$$

$$\text{(R3)} \qquad O + O_2 + M \longrightarrow O_3^* + M \quad puis \quad O_3^* + M' \longrightarrow O_3$$

Dans ces réactions M et M' peuvent être n'importe quelle molécule du milieu (N_2, O_2, O_3, etc…). Ce troisième corps est indispensable dans la formation de l'ozone pour évacuer l'excédent d'énergie qui sinon re-dissocie O_3. Cependant la quantité d'énergie cinétique récupérée par ce troisième corps n'est pas toujours la même expliquant la possible formation de O_3 dans un état excité. Les espèces à l'origine de O_3 dans le fondamental sont donc O_2, O et O_3^*.
L'impact des lampes UV est un phénomène qui est influencé par la présence de C_2H_2. L'espèce affectée par les UV intervient à la fois dans la formation de O_3 et dans l'oxydation du C_2H_2 sinon la présence de C_2H_2 ne diminuerait pas l'impact des UV.

$$\begin{cases} O_2, O \;\; ou \;\; O_3^* \;\; + \;\; h\nu \;\; \rightarrow \;\; produits \\ O_2, O \;\; ou \;\; O_3^* \;\; + \;\; C_2H_2 \;\; \rightarrow \;\; produits \end{cases}$$

O_2 ne réagit pas sur C_2H_2 sinon l'oxydation de C_2H_2 serait spontanée même sans plasma. O_2 excité pourrait éventuellement participer à l'oxydation de C_2H_2 bien que les coefficients de réactions sont très faibles ($k = 1{,}7.10^{-17}$ cm^3s^{-1} pour la réaction de $O_2(^1\Delta)$ sur C_2H_2 [Datta 79]), mais de toute façon O_2 excité n'est pas favorable à la formation de O_3 puisque cette réaction nécessite déjà d'évacuer de l'énergie lorsque O_2 est dans le fondamental ($k = 2{,}96.10^{-21}$ cm^3s^{-1} pour la formation de O_3 à partir de $O_2(^1\Delta)$ [Datta 79])
Les UV semblent influer soit sur O soit sur O_3^*. Ces deux espèces n'existent que dans la zone de décharge du fait de leur temps de vie. Si les UV agissent bien sur l'une de ces deux espèces, irradier la post décharge avec les lampes ne doit pas modifier la concentration de O_3.

2.1.4 Effet des UV en post décharge

Un cache est placé à l'extérieur du tube à décharge (c'est-à-dire entre les lampes et le tube) pour couper localement l'effet des UV. Le cache est positionné soit autour de la zone de décharge, soit juste après la décharge (post-décharge proche). Les résultats sont présentés sur la Fig 7.

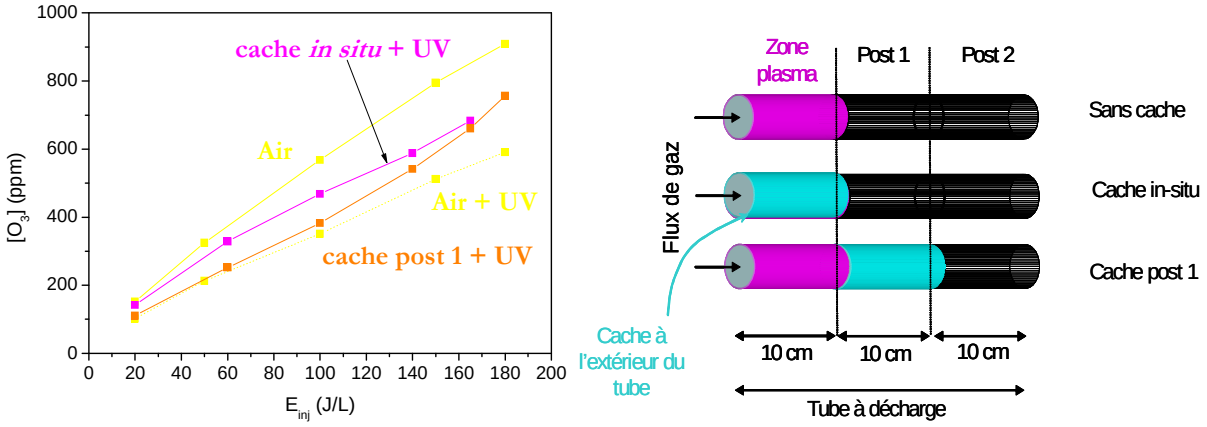


Fig 7 : Effet des UV sur la production de O_3 dans l'air en ajoutant un cache à l'extérieur du tube à décharge soit autour de la zone de décharge, soit juste après la zone de décharge (post 1)

A faible énergie le cache situé en post décharge ne modifie pas l'effet des UV alors qu'il l'inhibe totalement lorsqu'il est placé sur la zone de décharge. Lorsque la tension appliquée augmente le plasma déborde de la contre-électrode à cause d'effets de bords. Les UV commencent alors à avoir un effet même avec le cache placé *in situ*, tandis que le cache placé en post 1 commence à avoir un effet puisque la concentration devient supérieure à celle obtenue avec UV sans cache.

Ces résultats montrent clairement que la concentration de O_3 n'est affectée par les UV externes que si la zone plasma est irradiée. Les UV n'ont absolument aucun effet en post décharge ce qui confirme que les lampes n'agissent que sur des espèces à courte durée de vie intervenant dans la production de O_3 dans le fondamental. Il ne peut donc s'agir que de O_3* ou de O.

L'énergie nécessaire pour atteindre les niveaux excités de O est beaucoup plus élevée que les radiations des lampes (<4 eV). L'action des UV externes sur la production d'ozone consiste donc vraisemblablement à dissocier O_3^*.

$$(R4) \qquad O_3^* + h\nu \longrightarrow O + O_2$$

Selon le raisonnement du paragraphe précédent, en présence de C_2H_2 la réaction (R4) serait en compétition avec l'oxydation de C_2H_2 par O_3^* pour expliquer la diminution de l'effet des UV.

$$(R5) \qquad O_3^* + C_2H_2 \longrightarrow produits$$

Pour vérifier cette hypothèse, l'effet des UV externes est observé sur la destruction de C_2H_2 et la production de CO et CO_2.

2.1.5 O_3^* est-il un oxydant de C_2H_2 ?

Les lampes UV n'ont absolument aucun effet ni sur la destruction du C_2H_2 ni sur son oxydation en CO et CO_2 (Fig 8).

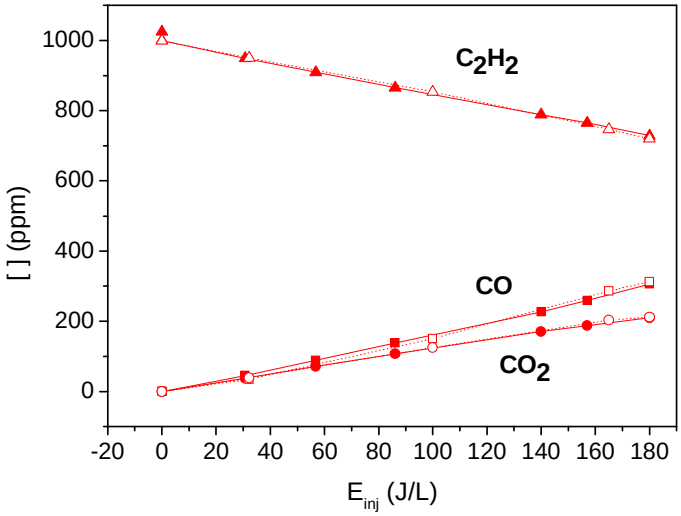


Fig 8 : effet des UV externes sur la destruction du C_2H_2 et son oxydation en CO et CO_2. Les mesures avec UV sont représentées en pointillés et symboles ouverts.

Si O_3^* était l'oxydant majoritaire de C_2H_2, sa destruction au moins partielle par les UV externes devrait affecter l'oxydation de C_2H_2. O atomique est donc l'espèce qui paraît la plus probable en tant qu'oxydant de C_2H_2. Cependant la dissociation supposée de O_3^* par les UV externes aboutirait à la formation de O atomique qui, dans l'hypothèse ou O est bien l'oxydant de C_2H_2, devrait augmenter la destruction de C_2H_2. Comment expliquer que l'oxydation de C_2H_2 ne soit pas du tout affectée par les UV externes alors que les deux espèces susceptibles de l'oxyder ont des concentrations modifiées par les UV externes ? Il est possible que les deux espèces soient des oxydants de C_2H_2 et que la destruction de O_3^* par les UV n'affecte pas l'oxydation de C_2H_2 parce que O_3^* serait juste compensé par l'augmentation de O.

Il est difficile de conclure sur les rôles respectifs de O et O_3^*, néanmoins un ordre de grandeur de la réactivité de O sur C_2H_2 peut être établi à partir des coefficients de réaction de la littérature.

2.1.6 O suffit-il pour oxyder C_2H_2 ?

Le temps caractéristique de création de l'oxygène atomique par impact électronique est très court (~100 ns) La cinétique de O peut donc être considérée en deux phases :

- la première durant laquelle les processus électroniques aboutissent à une certaine quantité de O produit
- la deuxième sur des temps de plusieurs dizaines voire centaines de microsecondes durant laquelle la chimie initiée par ce réservoir de O se termine par la production de O_3 et dans une moindre mesure de NOx (cas d'une décharge dans l'air pur, cf. Fig 14 du chapitre I)

L'ajout de C_2H_2 en relativement faible concentration (1000 ppm) a peu de chance de modifier la première phase. Même si le potentiel d'ionisation de C_2H_2 est plus bas que celui de O_2 l'énergie injectée dans le gaz n'est par exemple pas modifiée par l'ajout de C_2H_2 (cf. Fig 23 chapitre III). De plus, si C_2H_2 avait un impact important sur les processus électroniques, la destruction de C_2H_2 ainsi que la production d'ozone ne devraient pas être proportionnelles à l'énergie injectée. A forte énergie, la concentration de C_2H_2 est plus faible, et donc son éventuel impact sur les électrons et la production de O atomique serait plus faible qu'à basse énergie. Cela exclu que les processus électroniques soient majoritaires dans la première attaque de C_2H_2.

L'influence éventuelle de C_2H_2 sur O a donc lieu durant la deuxième phase.

Le temps de vie de O n'excède pas 100 µs environ [Barni 05]. O n'est créé que dans le canal conducteur d'un filament de plasma c'est-à-dire approximativement dans un cylindre de diamètre ~100 µm et de longueur égale à l'espace inter-électrode (6 mm). En prenant la valeur du coefficient de diffusion donné par Eliasson pour O (20 $mm^2.s^{-1}$ [Eliasson 87]), le volume dans lequel O et O_3^* peuvent agir après le passage d'un filament correspond au plus à un cylindre de 200 µm de diamètre soit un volume de 0,8 mm^3 avec un espace inter électrode de 6 mm.

Dans ce volume O peut réagir sur C_2H_2 selon 3 réactions principales (valeur des coefficients issues du NIST) :

$$\text{(R6)} \quad C_2H_2 + O \longrightarrow CO + CH_2 \qquad k_3(298K) = 2.10^{-13}\ cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$$

$$\text{(R7)} \quad C_2H_2 + O \longrightarrow HCO + CH \qquad k_3'(298K) = 9,3.10^{-14}\ cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$$

$$\text{(R8)} \quad C_2H_2 + O \longrightarrow HCCO + H \qquad k_3''(298K) = 7,2.10^{-15}\ cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$$

(Les coefficients de réaction sont tirés de [NIST] pour (R6), [Fresnet 01] (R7) et [Eiteneer 03] (R8)) Ces réactions de consommation de O sont en concurrence avec les réactions (R2) et (R3) de formation de O_3 mais aussi avec

$$\text{(R9)} \quad O + O_3 \longrightarrow 2O_2 \qquad k_4(298K) = 8,5.10^{-15}\ cm^3 mol^{-1} s^{-1}$$

(coefficient de (R9) dans [Becker 05]). Cette dernière réaction est d'autant plus importante que O_3 s'accumule dans le réacteur (énergie élevée). C'est elle qui explique en grande partie la saturation observée dans les ozoneurs mais dans notre cas elle est négligeable puisque O_3 augmente linéairement avec l'énergie.

La réactivité de O sur C_2H_2 suivant (R6), (R7) et (R8) doit alors être comparée à la probabilité de faire une collision à trois corps responsable de la formation de O_3 selon la réaction (R2). D'un point de vue cinétique, l'importance relative de ces réactions peut être comparée en calculant le rapport suivant :

$$\frac{\left(k_3 + k_3^{'} + k_3^{"}\right)[O][C_2H_2]}{k_1[M][O][O_2]} = \frac{K_3[C_2H_2]}{K_1[O_2]}$$

Où K_3 est la somme des coefficients de réaction de O sur C_2H_2 et K_1 est le coefficient de réaction incluant la densité de « M ». K_1 vaut ainsi 3.10^{-15} $cm^3mol^{-1}s^{-1}$ pour les collisions avec O_2 et $1{,}1.10^{-14}$ $cm^3mol^{-1}s^{-1}$ pour les collisions avec N_2. Un coefficient K_1 total égal $1{,}4.10^{-14}$ $cm^3mol^{-1}s^{-1}$ peut ainsi être pris en compte dans le rapport. Finalement

$$\frac{K_3[C_2H_2]}{K_1[O_2]} = \frac{3{,}12.10^{-13}}{1{,}4.10^{-14}} \cdot \frac{0{,}1}{20} = 11\%$$

Si 10% de l'oxygène atomique est consommé pour oxyder C_2H_2 au lieu de former O_3, cela n'est a priori pas suffisant pour expliquer la diminution de O_3 observée lorsque C_2H_2 est ajouté dans le mélange gazeux. Toutefois, pour ce calcul les valeurs des coefficients de réactions sont prises à 298 K ce qui est peut être localement faux dans le canal d'un filament. Le coefficient K_3 est multiplié par deux en supposant la température égale à 350 K au lieu de 300 K. De plus, le taux de dissociation de O_2 est totalement négligé. L'importance de l'oxydation de C_2H_2 par O comparée à la formation de O_3 est donc certainement sous estimée.

O est très probablement un oxydant important de C_2H_2 mais il n'est peut être pas le seul. D'ailleurs, si O était le seul oxydant, trois atomes de O seraient consommés pour chaque molécule de C_2H_2 détruite afin de former CO et CO_2. La quantité de O_3 qui disparaitrait serait alors égale à trois fois la quantité de C_2H_2 détruit or la Fig 3 montre que la quantité de O_3 disparu ne correspond qu'à 2,1 fois le C_2H_2 détruit. Les oxydants impliqués dans la conversion de C_2H_2 en CO et CO_2 sont donc vraisemblablement multiples et il est à ce stade difficile de les discriminer.

2.1.7 Scénarios possibles de première attaque sur C_2H_2

Les mesures d'ozone prouvent que les espèces impliquées dans la destruction de C_2H_2 sont nécessairement des espèces à courte durée de vie (inférieure à 3 s). Toute la chimie semble en fait être limitée au volume des filaments.

Les densités de O obtenues dans les codes cinétiques de streamer sont de l'ordre de 1 à 5.10^{15} cm^{-3} ([Barni 05], [Kogelschatz 88]). Si cette densité est atteinte dans les 0,8 mm^3 d'un filament, chaque filament produit $6{,}8.10^{14}$ molécules d'ozone (en considérant que 90% de O est converti en O_3). A 180 J/L environ 3600 nC sont transférés par période. Si tous les filaments étaient des filaments individuels transférant 1 nC cela signifierait que sur les 2 s de temps de résidence du gaz dans le réacteur, 4.10^5 filaments sont amorcés qui produiraient 600 ppm d'ozone. Le chapitre III a montré que les filaments n'étaient pas tous individuels et il est difficile de savoir dans quelle

mesure les effets collectifs modifient les quantités d'espèce produites. Toutefois l'ordre de grandeur de O_3 obtenus en estimant grossièrement le nombre de filaments et leur volume prouve qu'une réactivité limitée simplement au volume des filaments peut suffire à expliquer les densités mesurées en aval du réacteur.

L'oxydation de C_2H_2 a probablement lieu sur des temps très courts dans les filaments. Dans chaque filament O est certainement un des oxydants majoritaires de C_2H_2 mais ce n'est peut être pas le seul. O_3^* pourrait compléter l'oxydation de C_2H_2 ce qui contribuerait à expliquer la très forte diminution de O_3 en présence de C_2H_2. Le fait que les UV aient un effet sur O_3 qui décroit avec l'énergie uniquement en présence de C_2H_2 pourrait être dû au fait que O_3^* attaque un produit de C_2H_2, dont la quantité serait donc plus grande à forte énergie.

Un troisième mode d'oxydation de C_2H_2 qui ferait d'abord intervenir une étape « d'activation » de C_2H_2 ne peut pas être exclu. Cette activation pourrait être due soit à des collisions électroniques, soit à de l'excitation photonique, ou encore à des espèces radicalaires. Certains auteurs ont déjà proposé les collisions électroniques pour expliquer la première attaque sur des hydrocarbures [Yamamoto 96], [Urashima 02], [Penetrante 97]. Dans ce cas, le temps de vie des électrons et le très faible volume d'interaction avec le gaz devraient être compensés par des sections efficaces très importantes pour les processus considérés, processus d'excitation ou de dissociation du COV qui restent à préciser. Quoi qu'il en soit, l'activation éventuelle du C_2H_2 n'a lieu que dans la zone plasma, et l'énergie conférée aux molécules de C_2H_2 permet d'augmenter leur réactivité avec O et O_3^*, peut être même avec $O_2(1\Delta)$, voire avec O_3 ou encore O_2 du fait de sa concentration largement majoritaire en comparaison des autres espèces [Toupance 04]. Cette troisième voie potentielle d'oxydation de C_2H_2 n'a pas pu être confrontée à des résultats expérimentaux lors de cette étude mais elle ne peut néanmoins pas être exclue. L'état hypothétique activé de C_2H_2 sera noté $C_2H_2^{\#}$ dans la suite.

Finalement les trois types d'attaques possibles sur C_2H_2 dans le plasma sont résumés dans le schéma suivant :

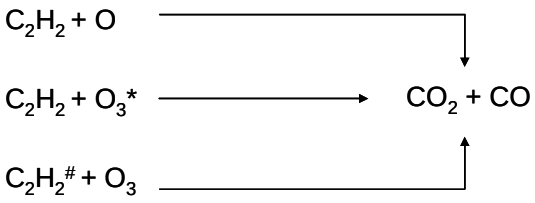


Fig 9 : récapitulatif des voies d'oxydation possibles dans le plasma

Il est difficile de discriminer l'importance de chacune de ces voies d'oxydation. Néanmoins O atomique est a priori l'oxydant majoritaire car O_3^* est forcément produit en quantité plus faible que O atomique (puisque O est précurseur de O_3^*) et un état activé de C_2H_2 induirait une

réactivité dépendante de la concentration de C_2H_2, donc de son taux de destruction ce qui n'est pas le cas. En revanche il est tout à fait envisageable que les trois voies d'oxydation coexistent. Quoi qu'il en soit, la chaine réactionnelle qui découle de cette première attaque aboutit majoritairement à la formation de CO et CO_2.

2.2 Schémas réactionnels

2.2.1 Production de CO et CO_2

La production de CO et CO_2 est proportionnelle à l'énergie injectée (Fig 10a). Ces deux produits d'oxydation représentent à eux seuls jusqu'à 95% du bilan carbone (Fig 10b).

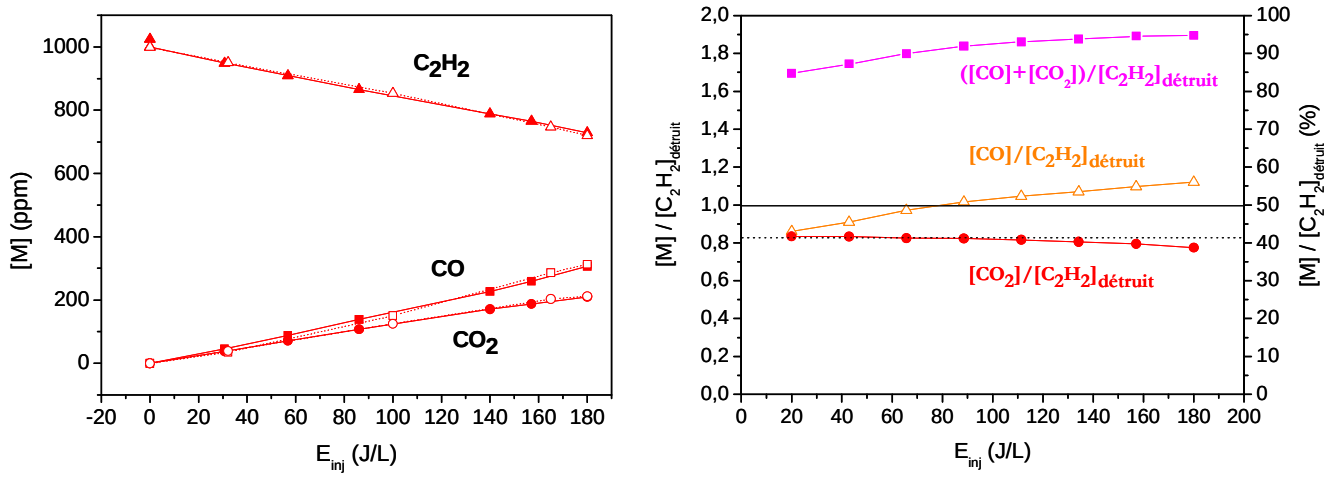


Fig 10a : production de CO et CO_2 dans les conditions de la Fig 1 ;
Fig 10b : proportion de CO et CO_2 produit pour 1 C_2H_2 détruit et bilan carbone correspondant calculé avec ([CO]+[CO_2]) / [C_2H_2] détruit.

La proportion de CO_2 produite est légèrement supérieure à 80% du C_2H_2 détruit sur toute la gamme d'énergie explorée. La proportion de CO au contraire augmente avec l'énergie et complète le bilan carbone aux fortes énergies. Ces deux constatations laissent supposer qu'il existe deux voies d'oxydation indépendantes, l'une formant systématiquement une molécule de CO_2 pour une de CO, et une deuxième passant par un intermédiaire difficile à oxyder et progressivement converti en CO à forte énergie (Fig 11).

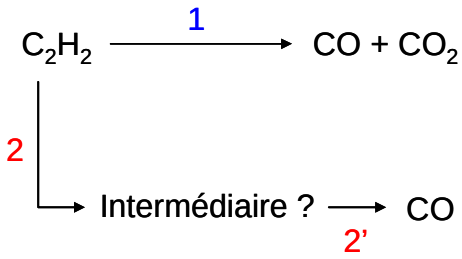


Fig 11 : schéma réactionnel suggéré par les mesures de la Fig 10

Ces hypothèses peuvent être confrontées aux résultats obtenus par Frédéric Thévenet dans le réacteur plan/plan du LACE (Fig 12).

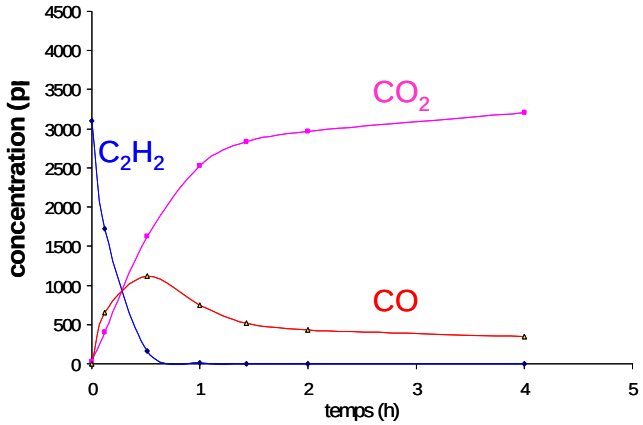


Fig 12 : cinétique de destruction de C_2H_2 par le plasma pour une puissance de 0,22 W dans le réacteur en recirculation du LACE

Ces mesures ont été réalisées dans un réacteur en recirculation c'est-à-dire que le gaz repasse de nombreuses fois dans la zone plasma. L'énergie injectée au gaz est donc le produit de la puissance injectée (constante pendant toute l'expérience), par la durée de la manip (ici graduée en heure).

Tant qu'il y a du C_2H_2 à dégrader, CO et CO_2 augmentent, avec légèrement plus de CO, exactement comme dans la DBD cylindrique sans recirculation de gaz. Même s'il faut être prudent compte tenu de la résolution temporelle, les pentes initiales de CO et de CO_2 ne semblent pas être nulles ce qui est là aussi en bon accord avec l'existence d'une réaction produisant une molécule de CO et une de CO_2 pour une molécule de C_2H_2 détruite. Vers 30 min (soit environ 300J/L) CO passe par un maximum qui correspond aussi à la fin de la destruction de C_2H_2. CO commence alors à décroître alors que CO_2 continue à augmenter ce qui laisse penser que CO finit par être converti en CO_2. La conclusion n'est toutefois pas immédiate car le bilan carbone n'est pas complet. CO_2 pourrait donc tout aussi bien être formé à partir d'une autre espèce non identifiée. D'ailleurs, la concentration décroît très lentement après 1h30, ce qui ne peut se comprendre que s'il y a une production lente de CO à partir des espèces non identifiées.

Finalement ces mesures de cinétique sont en bon accord avec ce qui est observé dans la DBD cylindrique.

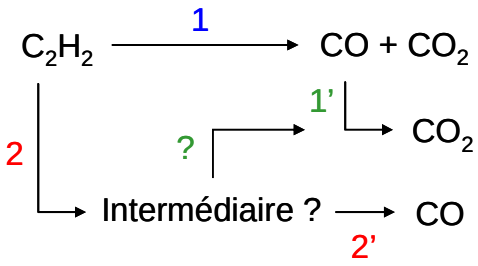


Fig 13 : schéma réactionnel suggéré par les mesures de Frédéric Thévenet dans un réacteur de DBD plan/plan avec recirculation du gaz (P= 0,22 W)

Tant qu'il y a du C_2H_2 à détruire il existe une voie d'oxydation majoritaire donnant CO et CO_2. Une deuxième voie forme des intermédiaires réactionnels plus difficiles à oxyder qui finissent par former du CO à forte énergie. Les seuls ajouts avec les conclusions précédentes sont la conversion de CO en CO_2 éventuellement possible à forte énergie, et la formation de CO_2 à partir des intermédiaires à temps de vie longs.

La conversion de CO en CO_2 peut également être observée dans la DBD cylindrique. En remplaçant C_2H_2 par 1000 ppm de CO dans le mélange gazeux initial, une conversion de 10 % environ du CO en CO_2 est obtenue à 160 J/L (Fig 14)

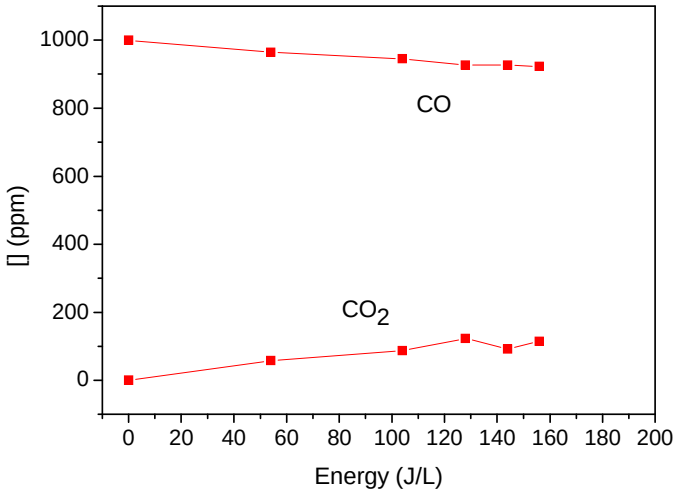


Fig 14 : conversion de CO en CO_2 en injectant dans la DBD de l'air avec 1000 ppm de CO.

L'oxydation de CO est très difficile et requiert effectivement beaucoup d'énergie. La littérature ne cite d'ailleurs des coefficients de réaction non négligeables qu'avec des états excités de O dont la concentration est elle-même faible, ce qui explique la difficulté à convertir CO (l'attaque de O sur CO a un coefficient de réaction égal à 1.10^{-35} $cm^3mol^{-1}s^{-1}$ à 300 K et celle de O(1D) a un coefficient de 5.10^{-11} $cm^3mol^{-1}s^{-1}$ [NIST]). D'après Rudolph et al. ([Rudolph 02], [Rudolph 03]) dans une DBD un équilibre entre CO et CO_2 s'établit entre CO et CO_2 contrôlé principalement par les deux réactions suivantes :

(R10) $$CO + O + M \longrightarrow CO_2 + M$$

(R11) $$CO_2 + e^- \longrightarrow CO + O^-$$

Dans notre cas la conversion de CO_2 en CO est totalement inexistante même à 200 J/L tandis que celle de CO en CO_2 est très difficile (cf. Fig 14). La conversion de CO en CO_2 n'est donc probablement pas la principale source de CO_2 dans la DBD cylindrique.

Que ce soit la voie 1 qui forme CO et CO_2 ou la voie 2, dans les deux cas il existe certainement des intermédiaires réactionnels. La différence réside dans l'énergie nécessaire pour pousser l'oxydation jusqu'à son terme. Dans le cas de la voie 1, le ou les intermédiaires formés donnent très facilement CO et CO_2 ce qui empêche l'accumulation des intermédiaires concernés. Cette voie d'oxydation semble de plus être prédominante même à faible énergie ce qui explique que le bilan carbone soit supérieur à 80 % en ne mesurant que CO et CO_2. La conversion de CO en CO_2 (voie 1') nécessite quant à elle des énergies très importantes. Elle n'est vraiment sensible que dans le réacteur de recirculation du LACE, et peu dans la DBD cylindrique en flux. Cette seconde voie passe par un (ou des) intermédiaires réactionnels plus difficiles à oxyder. Lorsque l'énergie est suffisante, cette voie conduit à la production de CO. A basse énergie, les intermédiaires formés par cette voie contribuent à boucler le bilan carbone incomplet à faible énergie (cf. Fig 10b). Pour compléter ces schémas réactionnels rudimentaires, les acides carboxyliques et les aldéhydes contenus dans la phase gaz de la DBD cylindrique ont été analysés (LPTP).

2.2.2 acides carboxyliques et aldéhydes :

- *Nature des intermédiaires détectés en phase gaz*

Les mesures de chromatographie n'ont jamais permis de détecter d'autres molécules que C_2H_2, CO et CO_2 malgré plusieurs tests avec des rampes de température variables et des temps de cycle de mesure beaucoup plus longs. Pour avoir une meilleure sensibilité sur la mesure des intermédiaires, les acides carboxyliques de la phase gaz ont été piégés en faisant buller les effluents de la décharge dans de l'eau (cf. chapitre II). Pour chaque condition expérimentale le bullage a été maintenu pendant 30 min avec un flux de 500 sccm puis la solution obtenue a été analysée par HPLC. Les aldéhydes, trop volatils pour être dissous par simple bullage, ont quant à eux été piégés sur des cartouches de silice imprégnée de 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH). Ces cartouches ont elles aussi été balayées pendant 30 min par les effluents pour chaque point de mesure, puis les espèces piégées ont été analysées par HPLC.

Quatre espèces ont été identifiées : l'acétaldéhyde, le formaldéhyde, l'acide formique et le glyoxal (Fig 15)

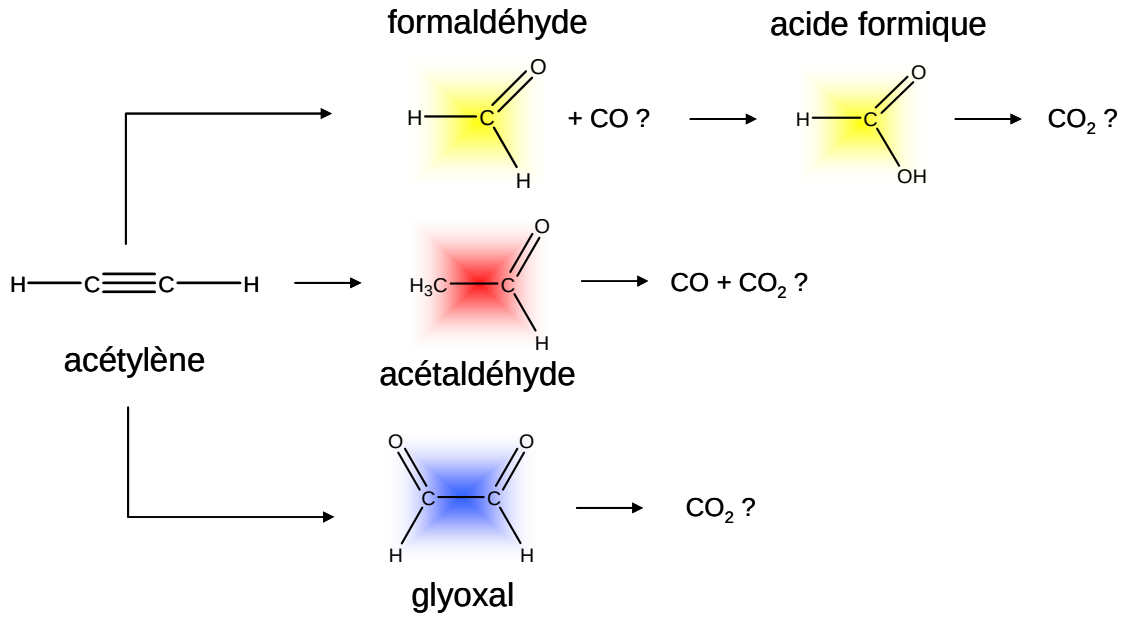


Fig 15 : acides et aldéhydes identifiés dans la phase gaz en post décharge. Deux ou trois voies d'oxydation coexistent. Les flèches ne correspondent pas à une seule réaction mais regroupent elles mêmes probablement une série de réactions.

- *Les trois voies réactionnelles supposées*

Le formaldéhyde est un antécédent probable de l'acide formique car les aldéhydes en phase gaz forment assez facilement l'acide associé [Hanst 83]. Une première voie d'oxydation pourrait donc casser la triple liaison pour donner le formaldéhyde, puis l'acide formique qui lui-même formerait CO_2. La formation du formaldéhyde à partir de C_2H_2 libère un deuxième atome de carbone dont le devenir n'est pas identifié. Le plasma générant sensiblement autant de CO que de CO_2, cet atome de carbone pourrait être responsable de la formation d'une molécule de CO.

Le devenir de l'acétaldéhyde peut être multiple. Il est peu vraisemblable qu'il soit à l'origine du formaldéhyde car l'oxydation d'un aldéhyde en acide est a priori plus rapide du fait de la réactivité élevée du H de la fonction aldéhyde [Mc Murry 92]. L'acétaldéhyde est donc probablement converti en acide avant que la liaison C-C ne soit cassée. Cela n'exclu pas que la voie d'oxydation dont l'acétaldéhyde est un intermédiaire forme finalement de l'acide formique mais ce mécanisme est à ce stade très spéculatif.

Le glyoxal est quant à lui souvent présenté comme antécédent de l'acide oxalique puis de CO_2 [Gallezot 92], [Yadav 00]. Alardin et al n'exclut toutefois pas que l'oxydation du glyoxal puisse conduire à la fois à la formation d'acide oxalique et d'acide formique [Alardin 05]. L'acide oxalique n'a pas été détecté laissant supposer que son temps de vie est très court dans nos conditions, ou simplement qu'il se dépose sur les parois. Le glyoxal est détecté en quantités beaucoup plus faibles que le formaldéhyde et l'acétaldéhyde. Même si une étude quantitative est difficilement réalisable sur les aldéhydes car leur taux de piégeage sur les cartouches de DNPH

n'est pas connu, l'écart important constaté sur les quantités relatives récoltées (plus d'un ordre de grandeur) laisse penser que la voie d'oxydation passant par le glyoxal est moins importante dans la phase gaz que celles liées aux deux autres aldéhydes. Cela serait cohérent avec le fait que le plasma produit à peu près autant de CO que de CO_2 alors que l'oxydation du glyoxal n'aboutit en principe qu'à la production de CO_2.

Deux ou trois voies réactionnelles semblent donc coexister :

- La première, majoritaire, aboutirait à CO et CO_2 via le formaldéhyde et l'acide formique. Ces deux espèces ne comportent qu'un seul carbone. Des antécédents à deux carbones doivent donc exister sans qu'ils soient détectés.
- La deuxième, minoritaire, aboutirait à la formation de CO_2 par oxydation du glyoxal

Cette ébauche de schéma réactionnel ne peut être considérée comme validée. Le rôle de l'acétaldéhyde en particulier est très spéculatif. Une étude solide des mécanismes complets d'oxydation aurait exigée des mesures concernant l'oxydation de chacun des intermédiaires identifiés, injectés séparément les uns des autres dans la DBD ; ce n'est pas le but de ce travail. L'intérêt des hypothèses formulées ici est d'aider la compréhension des mécanismes en phase adsorbée présentés dans la suite de ce chapitre. A défaut d'une étude expérimentale complète dédiée, les mécanismes proposés ici sont en bon accord avec la littérature.

- *Divergence des voies réactionnelles en fonction du premier oxydant de C_2H_2*

Les voies d'oxydation qui viennent d'être décrites permettent d'envisager une corrélation avec les différentes espèces oxydantes identifiées au paragraphe 2.1.7.

En analysant l'oxydation du 2-butyne Parker et al [Parker 99] concluent à deux voies d'oxydation selon que l'oxydant responsable de la première attaque : O atomique ou O_3. L'attaque de O aboutit dans leur cas à la formation d'une –dione équivalente au glyoxal (-dial) pour nous. L'attaque de O_3 donne l'anhydride éthanoïque pour Parker, dont l'équivalent à partir de l'acétylène serait l'anhydride formique qui se décompose pour donner CO et HCOOH.

Si ce mécanisme est juste, l'attaque de O_3 serait probablement remplacée dans notre cas par l'attaque de O_3^*. Cependant l'oxygène atomique est a priori majoritaire et s'il est effectivement à l'origine de la formation du glyoxal, la proportion de CO_2 comparée à celle de CO devrait être plus importante. Les mécanismes sont certainement plus complexes et d'ailleurs une grande partie des sous produits d'oxydation de C_2H_2 n'est pas identifiée.

- *Proportion des intermédiaires détectés dans le bilan carbone*

Les quantités d'acide formique détectées ne représente que 0,03 % du bilan carbone (Fig 16) ce qui est insuffisant pour compléter le bilan carbone calculé à partir de CO et CO_2 à la Fig 10b.

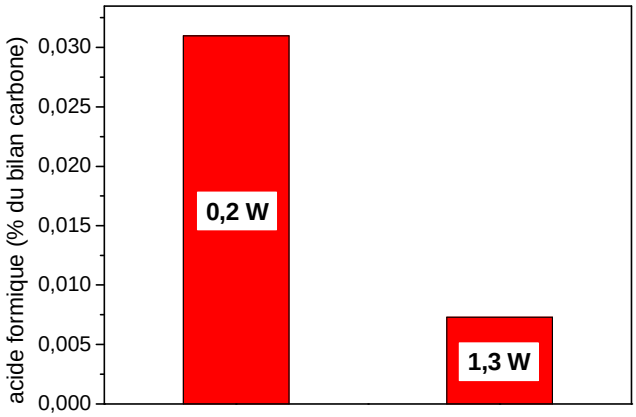


Fig 16 : importance de l'acide formique dans le bilan carbone pour deux puissance injectée dans le gaz (0,2 W correspond à 14 kV appliqué et 1,3 W à 19 kV)

Les mesures d'acides et d'aldéhydes ont été effectuées pour deux valeurs de puissance injectée : 0,2 W et 1,3 W (soit 14 kV et 19 kV). Le pourcentage du bilan carbone représenté par la quantité d'acide formique détecté est estimé en intégrant la quantité de C_2H_2 détruite sur l'ensemble des 30 min du bullage effectuées pour recueillir les acides. Le pourcentage du bilan carbone représenté par le seul acide détecté dans la phase gaz est nettement insuffisant pour compléter le bilan carbone obtenu avec CO et CO_2. Les valeurs relatives entre 0,2 W et 1,3 W montrent cependant une nette diminution à haute énergie ce qui est en bon accord avec le bilan carbone de la Fig 10 qui passe de 80 à 95 % entre 0,2 et 1,3 W ce qui correspond à une quantité plus faible d'intermédiaires réactionnels.

2.2.3 bilan de la chimie en phase plasma

L'oxydation du C_2H_2 dans la DBD cylindrique en flux de gaz se décline au moins en deux voies distinctes. La première attaque est due à une espèce à courte durée de vie produite par le plasma, probablement O et/ou O_3^*. Cette ou ces premières attaques forment de l'acétaldéhyde, du formaldéhyde et du glyoxal. Ces intermédiaires n'ont pas le temps de s'accumuler et sont rapidement oxydés pour former CO et CO_2.

3. Effet d'un matériau poreux

3.1 Effet de la micro et de la nano porosité :

Lorsque l'on ajoute du TiO_2 dans la décharge, c'est avant tout un matériau poreux qui est ajouté. Quelques études ont déjà prouvé l'impact d'une surface poreuse sur la chimie du plasma [Roland 02], [Roland 04]. En utilisant toujours les mêmes fibres de verre mais recouvertes de quantité plus ou moins grande de particules de SiO_2 et/ou de TiO_2, l'impact de la porosité peut être discriminé

de l'activité chimique réelle du TiO_2. Les différents matériaux utilisés dans ce chapitre sont tous constitués d'un support en fibre de verre sur lequel sont déposées des particules de SiO_2 et éventuellement de TiO_2. Les quantités de particules et le nom qui sera utilisé pour chaque matériau sont listés dans le Tableau 1, ainsi que les surfaces spécifiques qui ont été mesurées. Le catalyseur étant toujours disposé de la même manière pour la totalité des mesures de ce chapitre (le catalyseur recouvre la paroi interne du tube en quartz de 1,5 cm de diamètre et sur la longueur de la contre-électrode égale à 10 cm), l'augmentation de surface que représente le matériau par rapport à la surface du tube est aussi donnée dans ce tableau.

nom	qté de particules de SiO_2 (g/m^2)	qté de particules de TiO_2 (g/m^2)	Surface spécifique (m^2/g)	facteur d'augmentation de la surface
fibres	0	0	6	1600 X S
Si20Ti20	20	20	20,6	5600 X S
Si40	40	0	28	7600 X S
Si95	95	0	?	?

Tableau 1 : nature et quantité des particules déposée sur les différents matériaux utilisés tout au long de ce chapitre. La nomenclature utilisée par la suite est définie dans la 1ère colonne. Les surfaces spécifiques sont mesurées par la méthode BET. La 4ème colonne donne l'augmentation de la surface par rapport à la surface S du tube lorsque la paroi interne est couverte de catalyseur sur 10 cm de long

Le chapitre précédent a montré que seul le support fibreux avait une influence sur l'énergie injectée (Fig 42 du chapitre III). L'énergie injectée est donc sensible à la porosité microscopique (les fibres de verre ont un diamètre de 10µm environ) mais pas à la porosité « nanométrique » (les particules ont un diamètre de 40 nm environ). Il n'en est pas de même pour la chimie.

- *Impact de la surface spécifique sur l'oxydation de C_2H_2*

La destruction de C_2H_2 et la production associée de CO et CO_2 sont d'autant plus efficaces qu'il y a de particules déposées sur les fibres (Fig 17).

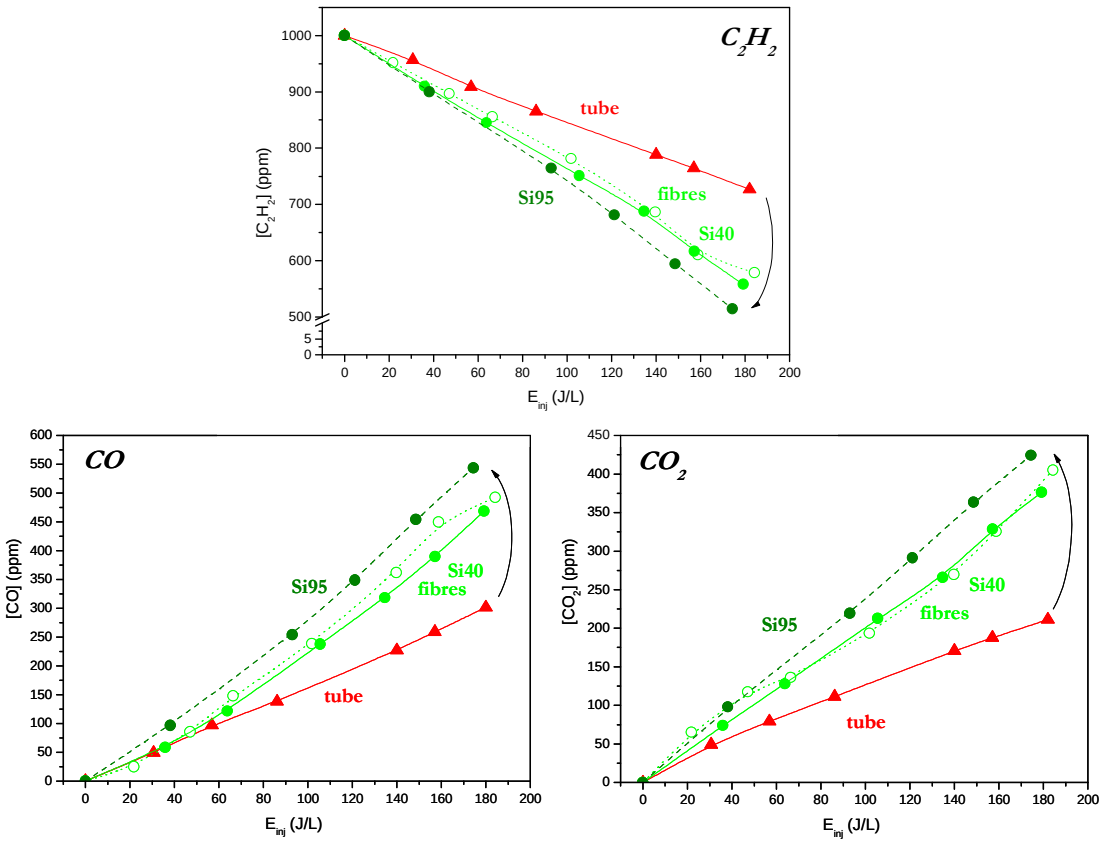


Fig 17 : destruction du C_2H_2 et production de CO et CO_2 en fonction de E_{inj} avec différents supports : plasma seul, Fibres, SI40, Si95

L'ajout des fibres augmente de 60% la destruction de C_2H_2 et les particules ajoutent une contribution supplémentaire. La destruction de C_2H_2 est plus importante d'environ 10% avec Si95 qu'avec Si20 ou les fibres. L'effet sur la production de CO et de CO_2 intervient approximativement dans les mêmes proportions.

La surface du tube en quartz dans la zone plasma est de 47 cm². Lorsque les fibres sont ajoutées dans le réacteur sur la paroi interne du tube sur 10 cm de long la surface ajoutée est de 7,6 m² environ et la destruction de C_2H_2 augmente de 60 %. Avec Si40 l'augmentation de la surface est encore supérieure d'un facteur 4,6 par rapport aux fibres mais pas suffisante pour observer une réactivité chimique supplémentaire. En revanche avec seulement deux fois plus de particules (Si95) l'effet est déjà sensible (10% environ d'augmentation de destruction). Il existe donc une réactivité chimique en surface qui augmente avec la surface ajoutée. Cette réactivité de surface est particulièrement efficace lorsque les nanoparticules sont ajoutées puisque la destruction augmente de 10 % avec seulement un facteur 10 sur la surface par rapport aux fibres. La porosité nanométrique semble donc avoir un impact encore plus fort sur la chimie que la géométrie à l'échelle microscopique des fibres seules.

Cet effet de la surface est très important alors même que les fibres ne remplissent pas l'espace inter-électrode puisqu'elles ne sont disposées que sur la surface interne du tube. La diffusion des

espèces à pression atmosphérique étant mauvaise, l'effet de la surface est particulièrement efficace.

- *Origine de l'amélioration de la réactivité en surface*

SiO_2 n'est pas en principe un catalyseur au sens où sa surface n'induit pas de réaction chimique (pas de liaisons covalentes avec les réactifs). L'action de SiO_2 (fibres et/ou particules) consiste donc à priori à augmenter l'efficacité des processus de la chimie du plasma lui même. Le fait que la hiérarchie des courbes de production de CO et CO_2 soit la même que pour la destruction de C_2H_2 renforce l'idée que SiO_2 ne créé pas de mécanisme d'oxydation différent mais accroit l'efficacité de mécanismes existants déjà dans la phase plasma.

Cette augmentation de l'efficacité de la chimie du plasma est probablement la conséquence d'un temps de résidence effectif plus long. En l'absence de matériau une molécule traverse la zone plasma en 2 s (pour un flux de 500 sccm). L'augmentation de la surface due aux matériaux augmente la probabilité que cette molécule puisse s'adsorber. Le temps que la molécule passe sur la surface avant de désorber s'ajoute au temps nécessaire pour traverser le réacteur. Les équilibres adsorption/désorption augmentent ainsi le temps moyen pendant lequel les molécules sont potentiellement en contact avec les espèces réactives. Cet effet est d'autant plus important que la section précédente à mis en évidence l'importance des espèces à courte durée de vie. Si la chimie pouvait se continuer en post décharge l'impact de la surface serait probablement moins crucial mais dans notre cas, le temps passé dans la zone plasma est essentiel.

Les mesures étant toujours effectuées à l'état stationnaire (environ 30 minutes sont nécessaires pour que les concentrations et l'énergie mesurée soient stables), les équilibres d'adsorption désorption ont le temps de s'établir, avec le C_2H_2 entrant, mais aussi avec les espèces créées par le plasma. La surface peut ainsi se saturer d'espèces réactives produites dans les filaments. L'oxygène atomique par exemple peut s'adsorber et son temps de vie en surface peut être plus long que dans la phase gaz (cf. chapitre V). Cette « concentration » des réactifs sur la surface augmente l'efficacité de destruction.

Une plus grande surface spécifique permet donc d'augmenter le temps de résidence effectif du C_2H_2 dans la décharge et peut aussi concentrer localement les réactifs ce qui augmente l'efficacité des réactions du plasma, sans modifier les chaines réactionnelles. L'analyse des produits d'oxydation confirme que les réactions mises en jeu à la surface de SiO_2 sont probablement les mêmes que dans la phase gaz.

3.2 Bilan carbone et sélectivité

La production de CO et de CO_2 augmente lorsque Si40 est ajouté dans la décharge mais le bilan carbone diminue à basse énergie (Fig 18a)

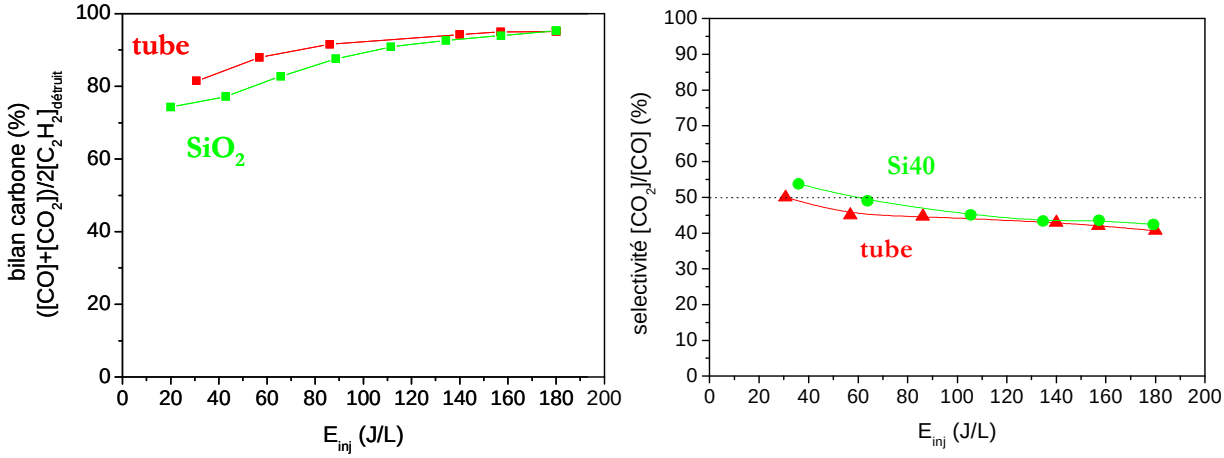


Fig 18a : comparaison du bilan carbone calculé à partir de CO et CO_2 avec et sans Si40 ;
Fig 18b : sélectivité en CO_2 dans les mêmes conditions

La diminution du bilan carbone correspond à une diminution relative de CO plus que de CO_2 ce qui fait que la sélectivité est légèrement meilleure avec Si40 (Fig 18b). L'analyse de la chimie du plasma seul a montré que pour favoriser la production de CO_2 par rapport à CO il faut que le gaz passe plus de temps dans la zone plasma, comme c'est le cas dans le réacteur de recirculation du LACE. L'augmentation de la sélectivité en présence de Si40 est donc cohérente avec un temps de résidence effectif accru. Ogata et al et Ayrault et al [Ogata 99], [Ayrault 04] observent également une sélectivité CO_2/CO accrue en présence de matériau dans la décharge (respectivement Al_2O_3 et cordiérite) respectivement pour l'oxydation du toluène et de la 2-heptanone, avec une légère diminution de la sélectivité lorsque l'énergie augmente.

A forte énergie le bilan carbone et la sélectivité sont les mêmes avec ou sans Si40. Cela correspond à la nécessité de créer plus d'espèce oxydante dans le plasma pour convertir les larges quantités d'espèces carbonées adsorbées. Le bilan carbone moins bon à basse énergie avec Si40 signifie en effet qu'une plus grande proportion d'intermédiaires reste en surface des matériaux. Pour pousser l'oxydation de ces espèces adsorbées jusqu'à la désorption de CO cela induit un léger décalage en énergie par rapport à la réactivité en phase gaz seule.

La surface favorise donc une voie d'oxydation passant par des intermédiaires réactionnels adsorbés difficiles à oxyder. Cette voie concurrence l'oxydation directe de la phase plasma qui produit CO rapidement (voie 1 de la Fig 11). L'augmentation du temps de résidence effectif du fait de l'adsorption des espèces sur la surface permet de favoriser légèrement la formation de CO_2

sur celle de CO en permettant une meilleure oxydation des intermédiaires réactionnels. La conversion en CO_2 d'intermédiaires réactionnels difficiles à oxyder sur la surface de matériau poreux est confirmé par [Holzer 02] et [Demidiouk 03]. Il ne semble pas que cela augmente la conversion directe de CO en CO_2 car des tests de conversion en injectant du CO en entrée de réacteur en présence de matériau n'ont pas été plus efficaces que sans matériau (Fig 14).

3.3 Intermédiaires réactionnels

a. Acides détectés phase gaz

Du fait de son caractère volatil, l'acide formique est le seul acide détecté dans la phase gaz (Fig 19).

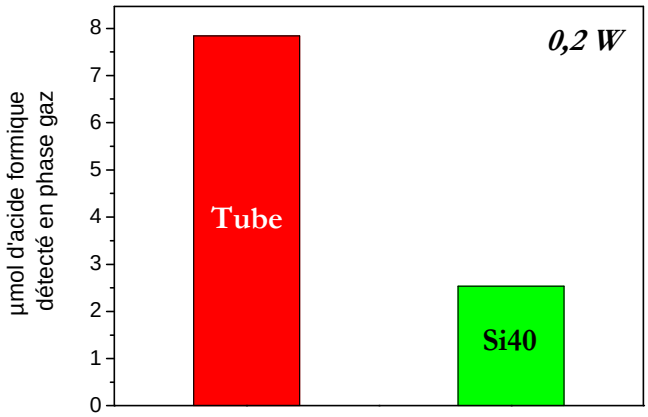


Fig 19 : quantité relative d'acide formique dans la phase gaz avec et sans Si40 dans la décharge

Bien que le bilan carbone soit moins bon avec Si40 et que la quantité de C_2H_2 détruite soit plus grande, la quantité d'acide formique détectée dans la phase gaz est trois fois plus faible. Les intermédiaires créés par le plasma ne se retrouvent donc pas dans la phase gaz mais semblent bien être adsorbés pour suivre des voies d'oxydation en surface.

Parmi les intermédiaires adsorbés pouvant conduire à la formation de CO et CO_2, les acides carboxyliques constituent une étape importante et ce sont des espèces stables donc mesurables après avoir exposé Si40 au plasma. Pour identifier les acides adsorbés, des échantillons de Si40 sont soumis pendant 30 min au plasma, puis les acides sont analysés par HPLC après extraction acide (cf. chapitre II)

b. Nature des acides détectés en surface de Si40

Les sept acides qui ont pu être identifiés en surface de Si40 sont répertoriés dans le Tableau 2.

acides observés sur Si40				
noms	quantité en % du bilan carbone		nombre d'atome C	% de diminution entre 0,2 et 1,3 W
	0,2W	1,3W		
formique	1,1E-02	0,3E-02	1	73
oxalique	7,4E-04	4,6E-04	2	96
acétique	1,1E-04	1,4E-04	2	
glycolique	1,6E-02	0,0E+00	2	
diglycolique	6,4E-03	1,6E-02	4	27
fumarique	2,1E-04	1,6E-04	4	
butyrique	6,8E-02	3,8E-02	4	

Tableau 2 : acides identifiés sur la surface de Si40 après 30 min dans la zone plasma pour 2 valeur de puissance injectée (flux de gaz = 500 sccm, [C_2H_2] = 1000 ppm initiaux)

Les quantités d'intermédiaires détectés sont très faibles puisque la totalité des acides identifiés ne représente pas plus de 0,1 % du bilan carbone à 0,2 W mais ils permettent d'esquisser des étapes de chaines réactionnelles.

Parmi les acides détectés en surfaces, trois d'entre eux comportent 4 carbones : l'acide diglycolique, l'acide fumarique et l'acide butyrique (Fig 20).

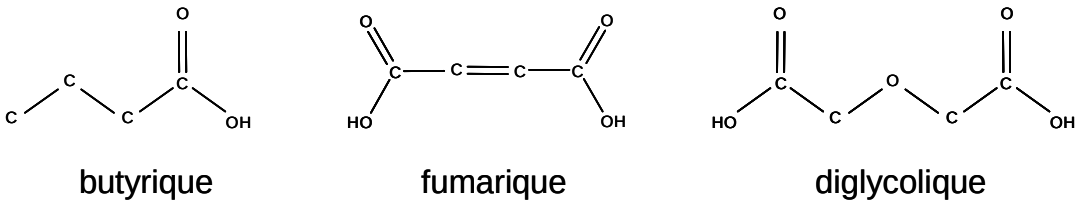


Fig 20 : formules développés des trois acides à quatre carbones détectés sur Si40 après 30 min d'exposition au plasma

L'acide butyrique est le plus concentré des sept acides détectés en surface. Ces trois acides sont tous des chaines carbonées linéaires, provenant sans doute d'une liaison directe entre deux espèces à deux carbones. Le C_2H_2 est utilisé comme précurseur de réaction de polymérisation. Il n'est donc pas étonnant que des molécules issues de la jonction entre deux C_2H_2 se forment. Des essais de mesures avec seulement 10 % de O_2 au lieu des 20 % de l'air ont d'ailleurs dû être arrêtés en raison de la formation d'importants dépôts organiques brun sur les parois du tube. Cependant, même après plusieurs jours d'expérience, jamais aucun dépôt n'a été observé ni sur le tube en quartz, ni les catalyseurs. Dans l'air et dans nos conditions, la quantité d'oxygène doit être suffisante pour que ces acides finissent par être re-dissociés et oxydés, bien que ces réactions semblent relativement difficiles à en juger par la faible diminution des acides à quatre carbones lorsque la puissance augmente.

En regroupant les acides en fonction de leur nombre de carbone il est possible de quantifier la diminution de chaque groupe d'acide en fonction de la puissance injectée dans le gaz (colonne de droite du Tableau 2). L'augmentation de la puissance s'accompagne d'une disparition presque

complète des acides à deux carbones qui sont sans doute oxydés vers des formes plus petites, jusqu'à CO et CO_2. Au contraire, les acides à 4 carbones ne diminuent que de 27 %. Ces molécules plus longues, et leurs formes partiellement oxydées, semblent donc plus difficiles à dégrader et peuvent peut-être expliquer que le bilan carbone ne soit pas complet en constituant un puits d'atome de carbone difficile à oxyder.

Les petits acides à un ou deux carbones sont a priori plus révélateur des chaines réactionnelles principalement responsable de la formation du CO et CO_2 détecté.

c. Schéma réactionnel en phase adsorbée : étude des petits acides

Les petits acides détectés sur la surface de Si40 sont tous des produits d'oxydation des aldéhydes précédemment détectés en phase gaz (cf. Fig 15) : l'acide acétique est produit par oxydation de l'acétaldéhyde, l'acide formique est issu du formaldéhyde et l'acide glycolique vient du glyoxal. Les voies d'oxydation supposées de la phase gaz au paragraphe 2.2 sont donc compatibles avec les intermédiaires détectés en phase adsorbée (Fig 21).

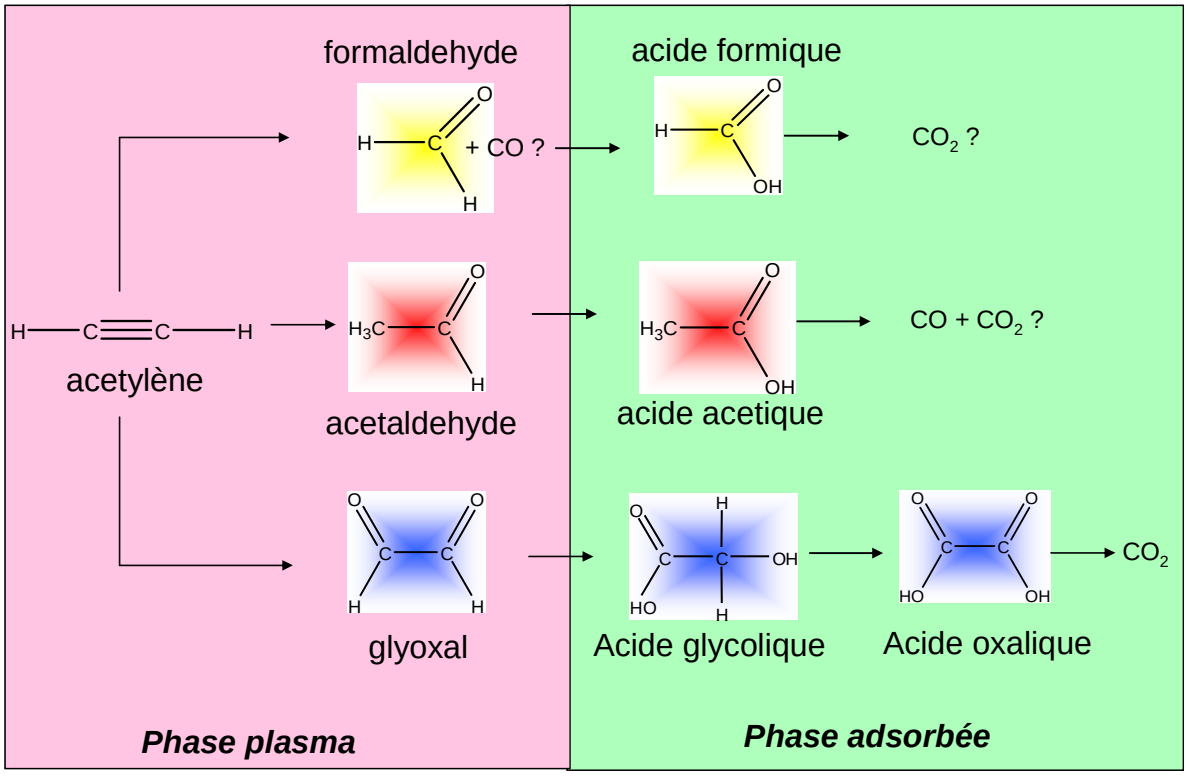


Fig 21 : les acides identifiés sur le Si40 correspondent aux deux voies d'oxydation envisagées avec les aldéhydes mesurés en post décharge avec le plasma seul

Les liens évidents qui existent entre les espèces détectées dans la phase gaz en plasma seul et celles adsorbées sur Si40 étayent le fait que Si40 ne fait qu'amplifier les processus du plasma.

La Fig 22 permet de comparer les quantités d'acides à un ou deux carbones détectées sur Si40 pour les deux valeurs de puissance injectée 0,2 et 1,3 W.

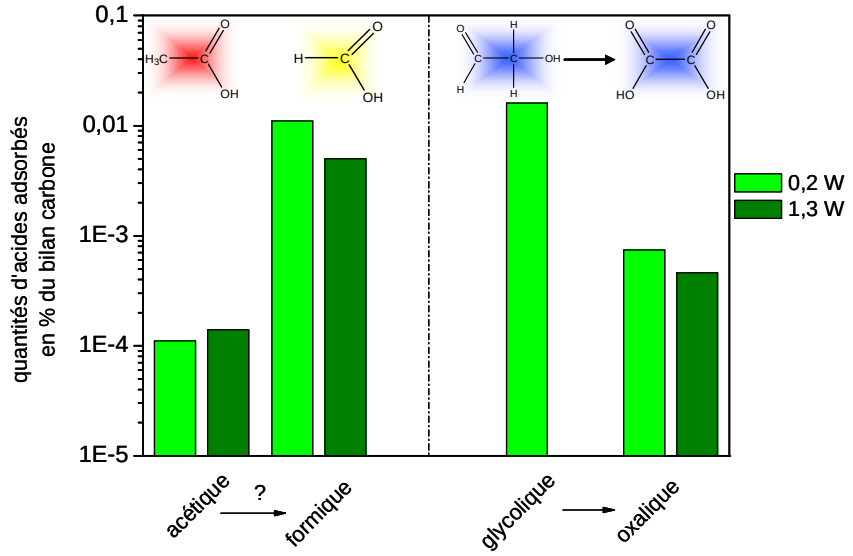


Fig 22 : quantités rapportées en pourcentage du bilan carbone pour chacun des acides à 1 ou 2 carbones détectés à la surface de Si40 pour 0,2 et 1,3 W. L'acide acétique et l'acide formique à gauche correspondent à la première voie d'oxydation supposée en phase gaz tandis que l'acide glycolique et l'acide oxalique correspondent à la deuxième (cf. §2.2.2).

- *première voie d'oxydation*

La puissance injectée modifie peu les quantités d'acides acétique et formique qui correspondent aux voies d'oxydation supposées majoritaires dans la phase gaz (cf. § 2.2). Lorsque la puissance augmente, la quantité de molécules de C_2H_2 détruites, et donc d'acides acétique et formique créées augmente dans les mêmes proportions. Tant que la surface de Si40 n'est pas saturée, les acides acétique et formique sont adsorbés proportionnellement à leur concentration en phase gaz (ou à la concentration de leur précurseur : acétaldéhyde et formaldéhyde). Il n'est donc pas étonnant que la proportion du bilan carbone se retrouvant sous forme d'acide acétique et formique sur Si40 soit la même à 0,2 W et 1,3 W. Ce constat renforce l'hypothèse selon laquelle les voies d'oxydation mettant en jeu l'acide acétique et l'acide formique sont les voies prédominantes de la phase gaz et qu'elles sont simplement amplifiées par la présence d'un matériau poreux du fait de l'adsorption des réactifs (cf. § 3.1). La diminution de l'acide formique peut s'expliquer par le caractère volatil de cet acide qui impose une quantité absolue en phase adsorbée plus faible, d'où sa détection en phase gaz (cf. Fig 19).

- *deuxième voie d'oxydation*

L'acide glycolique et l'acide oxalique (issu de l'oxydation de l'acide glycolique) correspondent à la deuxième voie d'oxydation envisagée à partir du glyoxal mesuré précédemment en phase gaz (cf. § 2.2.2). Le glyoxal, antécédent de l'acide oxalique, était très minoritaire en phase gaz alors que l'acide glycolique est présent en forte quantité relative sur Si40. Cette voie d'oxydation pourrait s'avérer être plus importante en phase adsorbée qu'en phase gaz. L'absence totale d'acide glycolique à 1,3 W n'est pas expliquée, sauf à penser que des quantités très importantes d'espèces oxydantes sont nécessaires pour passer de l'acide glycolique à l'acide oxalique et que ces conditions ne sont permises que pour une forte puissance injectée. La quantité d'acide oxalique est au contraire peu modifiée par l'augmentation de la puissance, ce qui signifierait que sa conversion en CO_2 se fait plus facilement que sa production depuis l'acide glycolique.

- *Bilan sur l'effet d'une surface poreuse*

Finalement, l'étude des acides adsorbés sur Si40 semble confirmer d'une part les voies d'oxydation envisagées en plasma seul, et d'autre part le fait qu'une surface poreuse non active chimiquement ne fait qu'augmenter l'efficacité des chaines réactionnelles du plasma en adsorbant les réactifs. L'importance de ces processus d'adsorption n'est cependant pas équivalente selon les intermédiaires impliqués dans chaque chaine réactionnelle. Ainsi la surface de Si40 a vraisemblablement un effet plus important sur la voie d'oxydation impliquant des espèces peu volatiles (glyoxal, acide glycolique, acide oxalique), que sur une voie d'oxydation créant de petites molécules telles que le formaldéhyde et l'acide formique. Le fait de favoriser légèrement la voie d'oxydation via l'acide oxalique pourrait expliquer la sélectivité CO_2 sur CO légèrement meilleure obtenue avec Si40 à basse puissance (cf. Fig 18b).
Une surface active chimiquement telle que le TiO_2 pourrait en revanche modifier réellement les chaines réactionnelles.

4. Effet du TiO_2

4.1 Influence de la nature chimique de la surface, sans activation UV

Les mesures de la Fig 17 sont réitérées mais cette fois avec Si20Ti20 à la place de Si40. Ni la destruction de C_2H_2, ni la formation de CO et CO_2 ne sont modifiés par les 20 g/m² de particules de TiO_2 présentent sur Si20Ti20 (Fig 23).

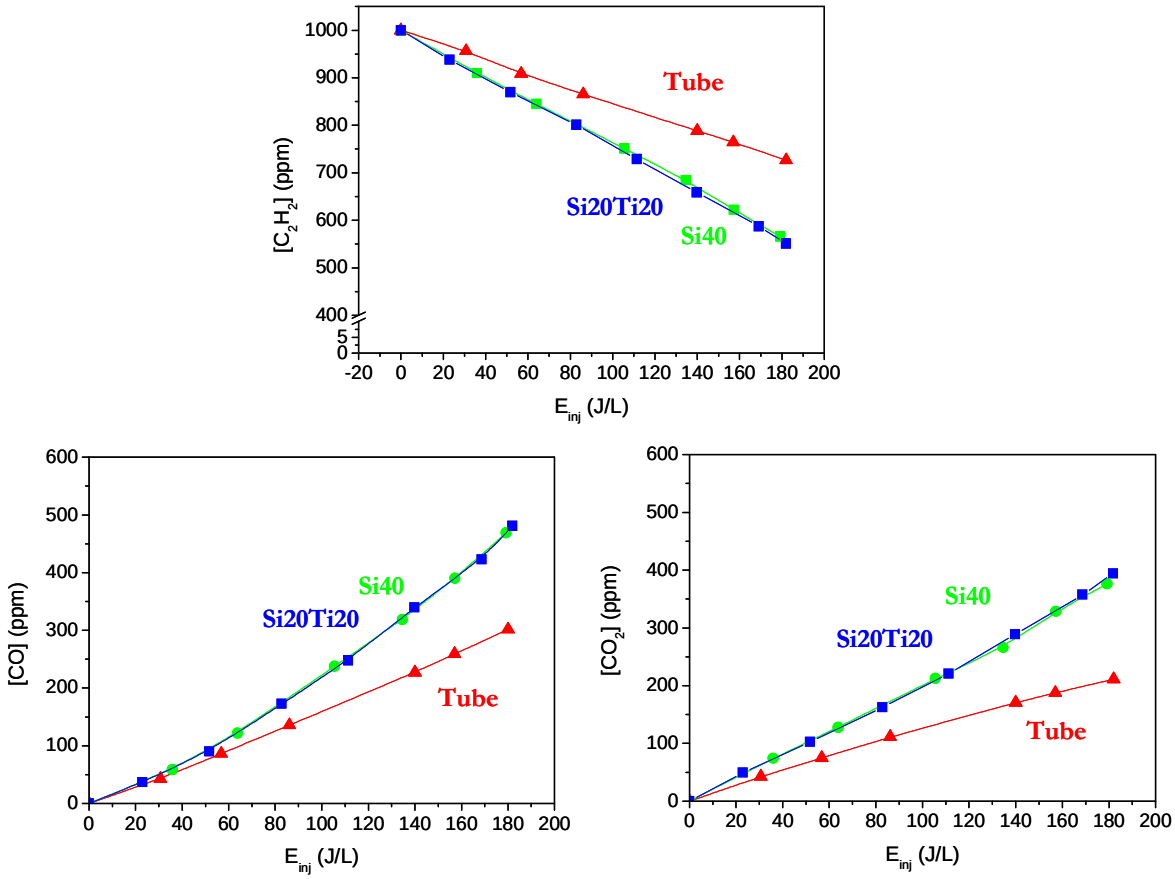


Fig 23 : comparaison des concentrations de C_2H_2, CO et CO_2 avec Si20Ti20, Si40 et dans le tube nu

L'absence d'amélioration de l'oxydation avec la phase active irait dans le sens des résultats de Holzer et al [Holzer 02]. Cependant, la quantité de TiO_2 déposée sur les fibres est faible ce qui peut suffire à expliquer qu'un éventuel effet photocatalytique soit masqué par le simple effet des fibres de verre. De plus, pour qu'il y ait un effet photocatalytique il faut pouvoir activer le TiO_2. En mettant le catalyseur sur la surface interne du tube le flux d'UV et le bombardement par des espèces énergétiques est très faible. Il n'est donc pas étonnant que dans ce réacteur non optimisé il n'y ait pas d'effet photocatalytique notable simplement sous l'effet de l'irradiation plasma. Bien que dans cette configuration l'effet de la porosité domine largement sur un éventuel effet photocatalytique, il est intéressant de tester l'activité photocatalytique maximum que l'on peut

attendre avec ce catalyseur et cette géométrie de réacteur en activant le TiO_2 par les lampes UV externes.

4.2 Effet des UV externes avec TiO_2 : Existence de la synergie plasma/TiO_2

Sans matériau les UV externes n'ont aucun effet ni sur la destruction du C_2H_2 ni sur la production de CO et CO_2 (cf. Fig 8). Avec Si40 les UV ne modifient que très peu l'oxydation de C_2H_2 (Fig 24). Avec Si20Ti20 au contraire les UV augmentent la destruction de C_2H_2 et la production de CO_2, alors que celle de CO est quasiment inchangée.

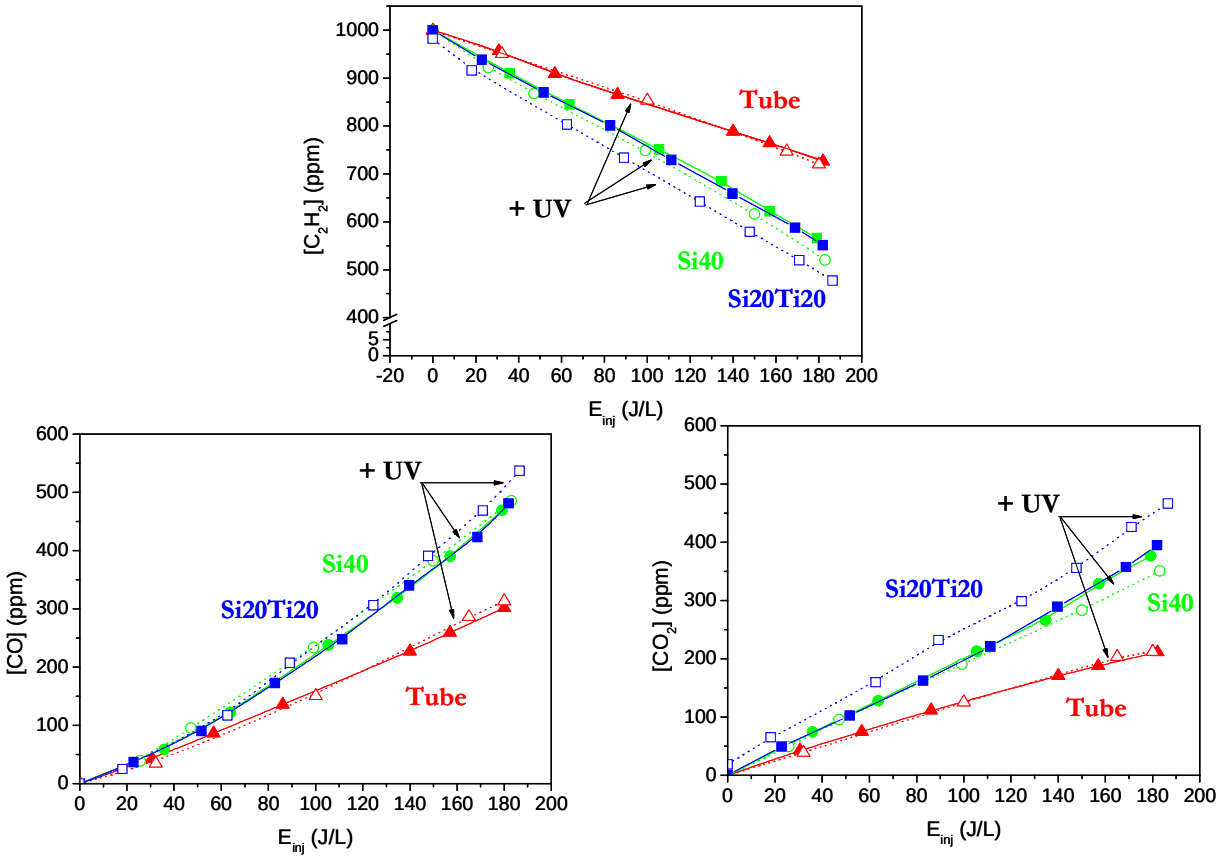


Fig 24 : destruction de C_2H_2 et production de CO et CO_2 en fonction de la densité d'énergie. Les mesures sont effectuées avec et sans UV externes (pointillés), avec Si40 (vert), SI20Ti20 (bleu) ou sans matériau dans le tube (rouge), avec un flux d'air de 500 sccm contenant 1000 ppm de C_2H_2 initial.

L'augmentation de l'oxydation de C_2H_2 en CO_2 n'est observée qu'avec TiO_2 et pas du tout avec SI40. Il s'agit donc bien d'un effet de photocatalyse. Le TiO_2 est réputé en photocatalyse pour son excellente sélectivité en CO_2 par rapport à CO. Dans le plasma l'effet du TiO_2 activé est encore de convertir une partie du C_2H_2 uniquement en CO_2.

Avec les UV une voie d'oxydation photocatalytique se rajoute donc à la réactivité du plasma. L'importance de cette voie photocatalytique peut être estimée en soustrayant la quantité de C_2H_2 détruite par la combinaison {plasma + Si20Ti20} de celle détruite par {plasma + Si20Ti20 + UV} (Fig 25 gauche). En renormalisant par la quantité de C_2H_2 détruit c'est l'efficacité photocatalytique dans le plasma qui est quantifiée (Fig 25 droite)

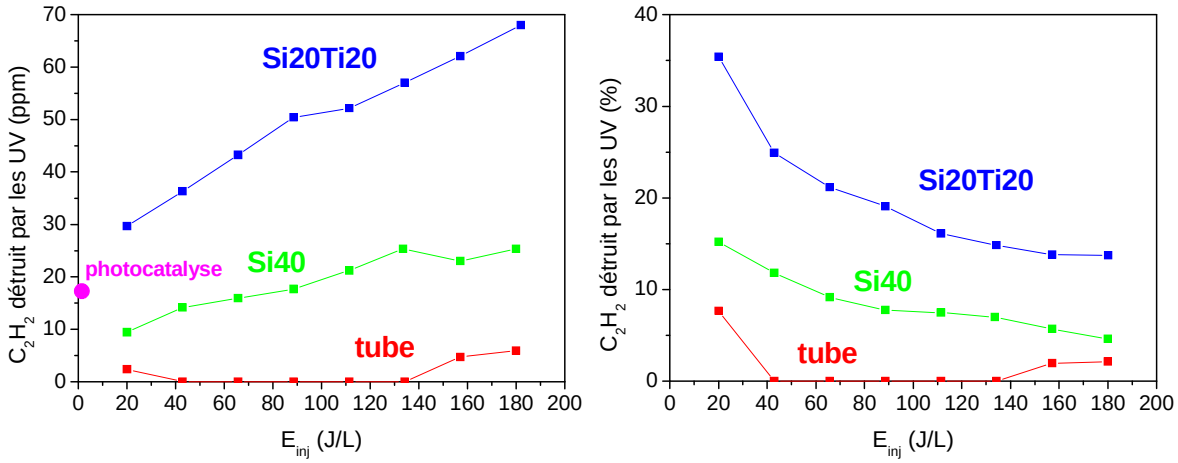


Fig 25 : importance de l'effet des UV externes sur la destruction du C_2H_2. Le graphe de gauche donne le nombre de ppm détruits par les UV. Le graphe de droite est renormalisé par la quantité totale de C_2H_2 détruit ce qui donne l'importance de la photocatalyse sur la destruction en pourcentage.

Les UV additionnels n'ont aucun effet dans le plasma seul. Ils induisent en revanche une petite destruction supplémentaire de C_2H_2 sur Si40, probablement par un mécanisme semblable à celui décrit pour l'effet Joschi (cf. Chapitre III). Les molécules de C_2H_2 adsorbées sur la grande surface de Si40 seraient en partie dissociées par les radiations des lampes. Cependant cette très faible destruction de C_2H_2 n'est pas accompagnée d'une production de CO_2 (cf. Fig 24) contrairement à l'effet photocatalytique observé avec Si20Ti20.

La photocatalyse seule (TiO_2 avec UV sans plasma) détruit entre 15 et 20 ppm de C_2H_2 sur les 1000 ppm introduites dans le mélange gazeux initial (point rose sur Fig 25). Dans la phase plasma la quantité de C_2H_2 détruit par photocatalyse augmente quasi linéairement pour atteindre 68 ppm à 180 J/L. La photocatalyse dans le plasma est capable de traiter plus de molécules que dans un gaz neutre, preuve qu'une réelle synergie chimique entre le plasma et le TiO_2 peut exister. L'activité photocatalytique n'augmente toutefois pas dans les mêmes proportions que la destruction par le plasma lui-même. Le deuxième graphe de la Fig 25 montre que pour les basses énergies la photocatalyse a une plus grande importance car la destruction photocatalytique existe même en l'absence de plasma. En revanche à forte énergie l'importance de la photocatalyse diminue pour se stabiliser vers 14% du total du C_2H_2 détruit. Ces 14% obtenus en utilisant des lampes UV externes représentent le maximum d'activité photocatalytique atteignable dans le réacteur utilisé, compte tenu de la quantité de TiO_2 et de la géométrie.

Cette relativement faible contribution explique que l'effet photocatalytique ne soit pas perceptible sans les lampes UV. D'autres réacteurs seraient nécessaires pour observer une éventuelle activité photocatalytique sans UV externes additionnels. Il n'en reste pas moins que ces résultats prouvent l'existence d'une réelle synergie chimique entre le plasma et le TiO_2 dont il faut comprendre les mécanismes, notamment grâce aux mesures d'intermédiaires réactionnels sur la surface de Si20Ti20.

4.3 Intermédiaires réactionnels dans les réactions photocatalytiques

4.3.1 La photocatalyse seule

Pour discriminer les espèces liées aux réactions photocatalytiques parmi toutes celles mesurées à la surface du Si20Ti20 exposée au plasma, il est intéressant d'identifier dans un premier temps les intermédiaires créés en photocatalyse sans plasma. Des échantillons de Si20Ti20 identiques à ceux utilisés pour les expériences avec plasma sont placés dans le réacteur de la DBD en allumant les lampes UV externes mais sans allumer le plasma. Le flux de gaz, constitué comme pour les autres expériences d'air et de 1000 ppm de C_2H_2, est injecté avec le même débit (500 sccm). Dans ces conditions, la photocatalyse étant un processus lent, la quantité de C_2H_2 détruit sur les 2s de temps de résidence du gaz au dessus du Si20Ti20 ne dépasse pas 20 ppm. Afin d'accumuler des quantités d'acide suffisantes pour être mesurées avec la sensibilité de l'HPLC, les échantillons ont été utilisés en photocatalyse pendant 30 min, 2h, 4h, et 14h. Même après 14h la surface n'est pas saturée puisque la quantité d'acides continu à augmenter (Fig 26).

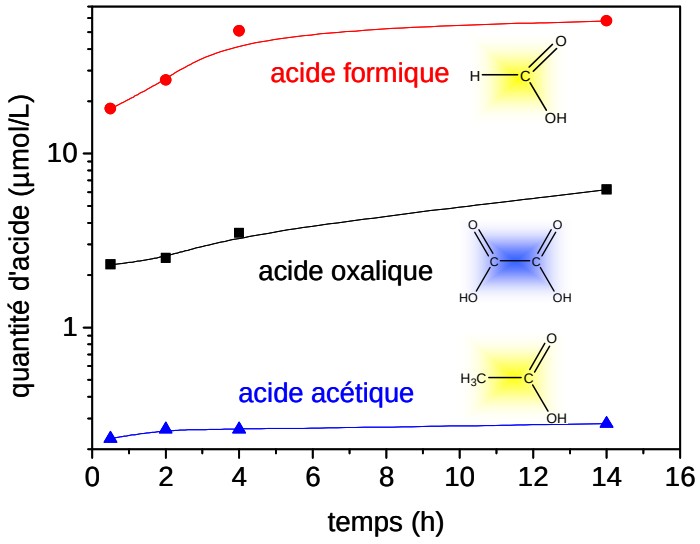


Fig 26 : acides détectés sur la surface de Si20Ti20 en photocatalyse seule, en fonction du temps de traitement.

Seuls trois acides ont été détectés en photocatalyse seule contrairement aux sept acides identifiés sur Si40 : l'acide acétique, l'acide formique et l'acide oxalique. L'acide acétique est un intermédiaire qui est rapidement oxydé en acide formique ce qui explique sa faible concentration. L'acide formique est lui plus difficile à oxyder et sa concentration se stabilise au bout de 10h à des valeurs plus de 100 fois supérieures à celles de l'acide acétique. Ces deux acides attestent de l'existence de la première voie d'oxydation évoquée au paragraphe 2.2.2, mais cette fois en photocatalyse seule. L'acide oxalique correspond lui à la deuxième voie d'oxydation, elle aussi déjà envisagée dans le plasma. La chaine réactionnelle en photocatalyse passe donc par les mêmes acides que la chimie du plasma, même si les espèces oxydantes pourraient être différentes (les e^- de TiO_2 ont un rôle oxydant). Un mécanisme complet d'oxydation de C_2H_2 en photocatalyse a pu être proposé par nos collègues du LACE.

Les acides identifiés dans les réactions photocatalytiques permettent d'établir un mécanisme complet de photocatalyse sur C_2H_2 dans l'air sec. Malheureusement, ces acides étant aussi des intermédiaires de la chimie du plasma lui-même, il devient difficile de séparer les mécanismes photocatalytiques de ceux du plasma. Les mesures d'acides en surface de Si20Ti20 après exposition au plasma donnent néanmoins des informations intéressantes sur l'activité du TiO_2 par rapport à SiO_2.

4.3.2 La photocatalyse dans le plasma

Les sept acides qui avaient été identifiés sur Si40 (cf. Tableau 2) se retrouvent également sur Si20Ti20, que ce soit avec ou sans UV additionnels. Les intermédiaires d'oxydation d'une molécule aussi petite que C_2H_2 ne peuvent pas être totalement différents même si les mécanismes changent un peu d'un matériau à l'autre. Les quantités d'acides mesurés sur Si20Ti20 sont en revanche nettement plus importantes que sur Si40, bien que la surface spécifique de Si40 soit supérieure (Fig 27).

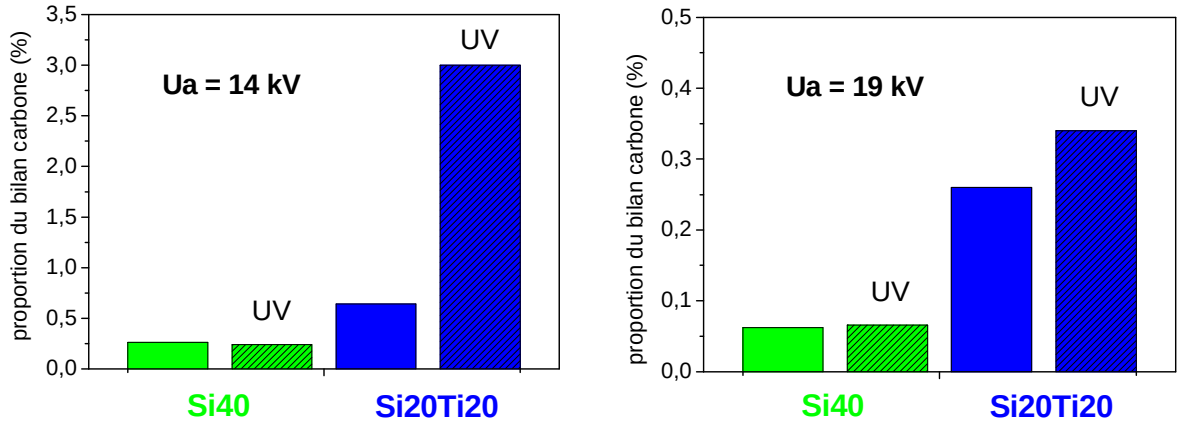


Fig 27 : quantités d'acides mesurées sur les surfaces de Si40 et Si20Ti20, exprimée en pourcentage du bilan carbone pour deux valeurs de tension appliquée (14 et 19 kV), avec et sans UV additionnels

Pour les deux matériaux les quantités absolues d'acides sur la surface augmente avec la tension appliquée, mais ces acides représentent une part beaucoup plus petite du bilan carbone à forte énergie (pour 19 kV). Ceci est cohérent avec le bilan carbone calculé à partir de CO et CO_2 dans la phase gaz qui est plus complet pour 19 kV que pour 14 kV (95% de bilan carbone au lieu de 65%).

Sur Si20Ti20 les quantités d'acides sont supérieures même sans UV. C'est la preuve d'un comportement différent du TiO_2 par rapport à la silice, même en l'absence d'UV externes. Cette spécificité des particules de TiO_2 ne se retrouve pas sur les mesures de C_2H_2, CO et CO_2 car les effets sont trop fins mais la surface du TiO_2 est bien responsable soit d'une adsorption plus forte des espèces organiques créées par le plasma, soit d'une réactivité de surface différente de SiO_2.

Les différences restent faibles sans UV externes mais elles deviennent flagrantes lorsque les lampes sont allumées. La quantité d'acide augmente notablement du fait de l'activation du TiO_2. En proportion l'augmentation est plus importante à basse énergie (0,2 W soit 25 J/L pour 14 kV appliqués) car dans ces conditions la photocatalyse à un impact plus important qu'à forte énergie (1,3 W soit 160 J/L pour 19 kV) où le plasma est responsable de l'essentiel de l'oxydation (cf. Fig 25). Que ce soit à faible ou à forte énergie, les UV ont un effet sur Si20Ti20 qui n'existe pas du tout sur Si40. Cette activité photocatalytique en phase plasma doit être comparée à celle observée en gaz neutre au paragraphe précédent.

4.3.3 Nature des acides adsorbés sur le TiO_2 exposé au plasma

Les sept acides identifiés sur Si20Ti20 sont les mêmes que sur Si40. Trois d'entre eux comportent quatre atomes de carbones (l'acide diglycolique, l'acide fumarique et l'acide butyrique) ce qui correspond à des processus de polymérisation qui peuvent être engendrés par le plasma lui-même. Les quatre autres acides sont ceux déjà envisagés dans les deux voies d'oxydation de la Fig 21. Trois d'entre eux sont également identifiés en photocatalyse seule. Cependant les quantités relatives de ces quatre acides n'évoluent pas de la même façon selon le matériau et selon les conditions expérimentales (Fig 28). La multiplicité des paramètres modifiés dans les mesures de la Fig 28 nécessite que chacun d'entre eux soit traité systématiquement dans les sous paragraphes suivants.

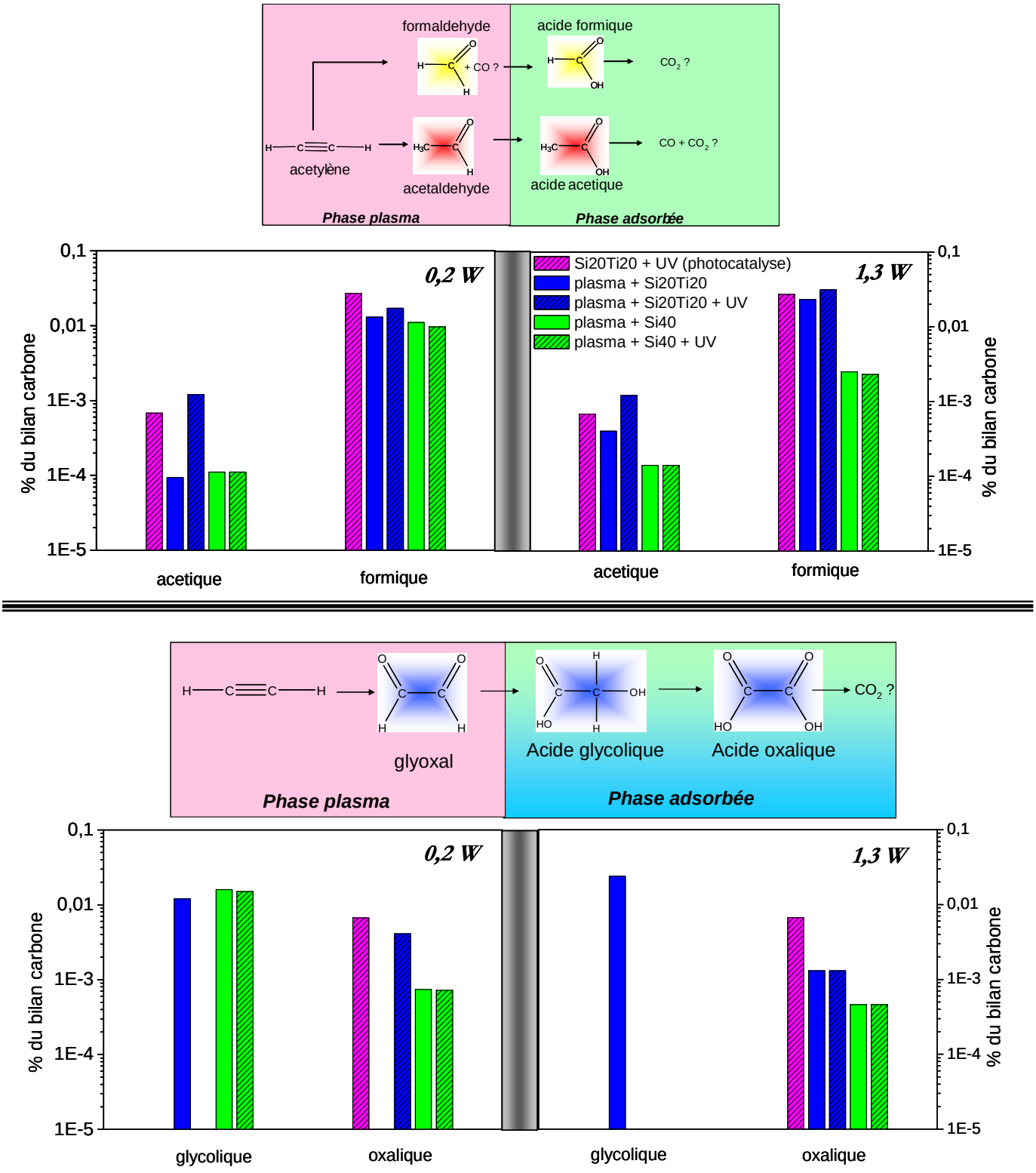


Fig 28 : concentration des 4 acides comportant 1 ou 2 atomes de carbone, sur Si20Ti20 et sur Si40, avec et sans UV, pour 2 valeurs de tension appliquée (14 kV et 19 kV). Tous les échantillons sont exposés 30 min au plasma, sauf pour les barres roses pour lesquelles il n'y a pas de plasma (30 min de photocatalyse seule).

a. Rôle du TiO_2 par rapport à Si40 (sans UV)

Les quantités d'acides adsorbés à la surface de Si40 ont déjà été commentées au paragraphe 3.3. Avec Si20Ti20 sans UV externes, et contrairement à ce qui est observé sur Si40, les quantités de tous les acides adsorbés augmentent avec la puissance injectée.

- *Effet du TiO_2 à 0,2 W*

A faible énergie, les quantités d'acides sur Si20Ti20 sont sensiblement les mêmes que sur Si40, à l'exception de l'acide oxalique. Lorsque le plasma est peu énergétique et en l'absence d'UV externe le TiO_2 n'est pas activé du tout. Ajouter Si20Ti20 dans la décharge est alors équivalent à ajouter Si40 puisque les surfaces spécifiques de ces deux matériaux sont assez similaires. La surface de Si20Ti20 agit alors comme n'importe quelle surface poreuse n'ayant pas d'activité chimique spécifique.
L'acide oxalique révèle néanmoins une activité particulière du TiO_2 par rapport à SiO_2 même à 0,2 W. L'acide glycolique qui est a priori l'antécédent de l'acide oxalique étant aussi abondant sur Si20Ti20 que sur Si40, l'absence d'acide oxalique avec TiO_2 signifie soit que le TiO_2 inhibe la transition entre les deux acides, soit que la suite de la dégradation de l'acide oxalique est particulièrement efficace sur TiO_2. L'excellente sélectivité en CO_2 de la photocatalyse seule étant supposée provenir essentiellement de l'oxydation de l'acide oxalique en CO_2 (cf. § 4.3.1), la deuxième explication semble plus crédible.

- *Effet du TiO_2 à 1,3 W*

A forte énergie les quantités d'acides adsorbés sur TiO_2 sont notablement supérieures à celles sur Si40. Il y a par exemple trois fois plus d'acide acétique et dix fois plus d'acide formique sur le TiO_2 que sur la silice. Il semble donc que le plasma à 1,3 W commence à activer suffisamment le TiO_2 pour que des processus photocatalytiques apparaissent. Il peut s'agir simplement d'une adsorption accrue d'espèces, ou d'une réelle chimie photocatalytique impliquant les paires électrons/trous. L'acide acétique et l'acide formique peuvent être oxydés en photocatalyse jusqu'à CO et CO_2 [Hongmin 05]. L'action du TiO2 sur ces deux acides ne se limite donc pas nécessairement à de l'adsorption, mais au contraire, l'acétaldéhyde et le formaldéhyde pourraient être partiellement oxydés par des mécanismes photocatalytiques.
Le fait que l'acide oxalique inexistant à 0,2 W apparaisse à 1,3 W tend à confirmer l'existence réelle de réactions photocatalytiques nécessitant l'activation du TiO_2. Pourtant, dans le même temps la destruction de C_2H_2 et la production de CO et CO_2 ne sont pas du tout modifiées (Fig 23). L'activation du TiO_2 par le plasma existe à 1,3 W mais elle est trop faible pour induire des

effets sensibles sur l'oxydation globale de C_2H_2. Cette activité photocatalytique en revanche s'accroît avec les UV externes.

b. Rôle des UV sur la nature et la concentration des acides adsorbés

- *Evidence d'une activité photocatalytique*

Quels que soient les acides considérés, les UV n'ont absolument aucun effet sur les quantités mesurées sur Si40. Au contraire sur Si20Ti20, tous les acides à l'exception de l'acide glycolique augmentent avec les UV, ce qui confirme la spécificité du TiO_2 et l'existence de processus photocatalytiques.

Les quantités d'acides sur Si20Ti20 exposés au plasma et irradiés par les UV externes sont encore supérieures à celles mesurées sur Si20Ti20, même à 0,2 W. Un comportement très singulier est à remarquer sur les acides glycoliques et oxaliques à 0,2 W. L'acide glycolique qui était présent dans les mêmes proportions sur Si20Ti20 et Si40 tant que le TiO_2 n'était pas activé (sans UV), disparaît totalement lorsque le TiO_2 est irradié par les UV externes, au profit de l'acide oxalique qui lui s'accumule en quantité supérieure à ce qui est obtenu sur la silice. Ce comportement se retrouve à 1,3 W et semble confirmer que cette voie d'oxydation est une voie caractéristique de la photocatalyse.

- *Comparaison de l'activité photocatalytique en phase plasma et en gaz neutre*

Pour évaluer l'activité photocatalytique dans le plasma, les quantités d'acides mesurées sur Si20Ti20 sans UV sont soustraites des quantités d'acides relevées avec UV. Les résultats obtenus à 0,2 et 1,3 W sont comparés aux quantités d'acides obtenus en photocatalyse sans plasma sur la Fig 29.

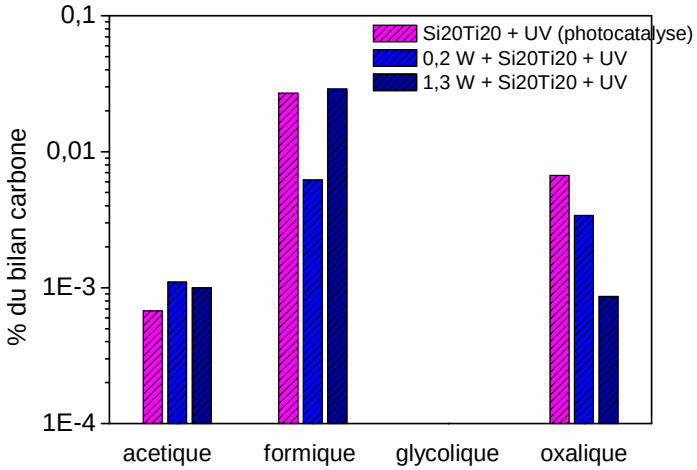


Fig 29 : comparaison des quantités d'acides sur Si20Ti20 dues à l'irradiation par des UV externes exprimée en pourcentage du bilan carbone pour 0,2 et 1,3 W. Ces quantités sont estimées en soustrayant les quantités obtenues sans UV de celles obtenues avec UV

Les quantités d'acides relevées sont, en proportion du bilan carbone, du même ordre de grandeur qu'en photocatalyse sans plasma. Les quantités absolues de molécules traitées étant beaucoup plus importantes dans le plasma, cela signifie que la photocatalyse en phase plasma parvient à s'adapter à la quantité de molécule à traiter pour malgré tout dégrader les produits d'oxydation de C_2H_2 dans les mêmes proportions que dans un gaz neutre.

- *Adsorption accrue ou chimie photocatalytique ?*

Les acides acétique et formique qui ne constituent pas a priori la voie d'oxydation privilégiée en photocatalyse sont présents sur la surface du TiO_2 activé exactement dans les mêmes proportions en plasma et en gaz neutre. Il semble que l'action de la photocatalyse en phase plasma sur ces deux acides se limite à une adsorption toujours dans les proportions du C_2H_2 détruit.
En ce qui concerne la voie d'oxydation photocatalytique l'acide glycolique est systématiquement détruit par photocatalyse pour produire de l'acide oxalique. L'acide oxalique s'accumule en surface car sa dégradation est plus difficile que sa création par photocatalyse. Cependant son accumulation est de moins en moins forte avec la puissance du plasma. Il s'agit là vraisemblablement d'un effet de synergie plasma/TiO_2. Le plasma aide les mécanismes photocatalytiques en permettant une oxydation plus efficace de l'acide oxalique, vraisemblablement en CO_2. Ce résultat semble en accord avec l'observation faite aux Fig 24 et Fig 25 d'un effet photocatalytique de destruction de C_2H_2 et de production de CO_2 croissant avec l'énergie du plasma.

c. Conclusions des mesures d'acides adsorbés sur Si20Ti20

Les intermédiaires réactionnels en surface de Si20Ti20 permettent de mettre en évidence la spécificité des mécanismes chimiques ayant lieu sur le TiO_2 par rapport à ceux de la phase gaz ou sur une surface de SiO_2. Si les espèces créées sont les mêmes dans tous les cas, l'oxydation de C_2H_2 via l'acide acétique et l'acide formique se précise comme étant des voies réactionnelles principalement contrôlées par la phase plasma, tandis que la chaine acide glycolique, acide oxalique, déjà identifiée comme importante à la surface de Si40 (cf. § 3.3), s'avère être une voie faisant intervenir de réels processus photocatalytique.
L'existence d'une activité photocatalytique apparaît sur les acides adsorbés même sans UV, lorsque la puissance du plasma est suffisante pour commencer à activer le TiO_2. Par ailleurs, une fois encore les mesures effectuées avec des UV externes pour augmenter l'activité photocatalytique montrent une probable synergie entre le plasma et le TiO_2. La dégradation de l'acide glycolique en acide oxalique aboutit en photocatalyse seule à l'accumulation $6{,}6.10^{-3}$ % du

bilan carbone. La conversion plus rapide de l'acide oxalique en phase plasma, soit par désorption accrue des produits d'oxydation, soit par apport d'une espèce oxydante supplémentaire, témoigne d'une activité photocatalytique plus efficace en phase plasma. Cette voie réactionnelle est d'ailleurs pressentie comme étant responsable de l'effet photocatalytique observé sur la destruction de C_2H_2 et la production de CO_2 en présence d'UV externes.

La synergie entre le plasma et le TiO_2 étant avérée, une hypothèse possible pour l'expliquer est l'utilisation par le TiO_2 d'espèces oxydantes créées par le plasma.

5. Porosité, photocatalyse et rôle de l'ozone

L'activité photocatalytique du TiO_2 dans le plasma existe. La question est maintenant d'identifier la ou les espèces oxydantes impliquées dans ces mécanismes spécifiques. Comme pour l'étude de la phase plasma, des mesures de concentration d'ozone sont effectuées. Toujours dans l'idée de séparer la contribution de la porosité de celle de la photocatalyse, les mesures sont d'abord réalisées avec Si40 et Si20Ti20 sans UV (donc peu activé), puis dans un deuxième temps avec des UV externes pour activer le TiO_2 plus efficacement que par le plasma seul.

5.1 Effet de la porosité sur O_3

5.1.1 Augmentation de la production d'ozone avec les particules de SiO_2

L'ozone étant une molécule instable, l'ajout d'une surface poreuse favorise sa dissociation. Toutefois l'importance de la décomposition de O_3 en surface dépend de la nature du matériau. La décomposition est forte sur l'alumine γ, faible sur $BaTiO_3$ et quasi inexistante sur l'alumine α et la silice d'après [Holzer 02] et [Roland 05]. Dans notre cas, les mesures d'ozone effectuées dans l'air pur ou dans l'air avec 1000 ppm de C_2H_2 en présence de matériau montrent au contraire une augmentation de la production d'ozone (Fig 30)

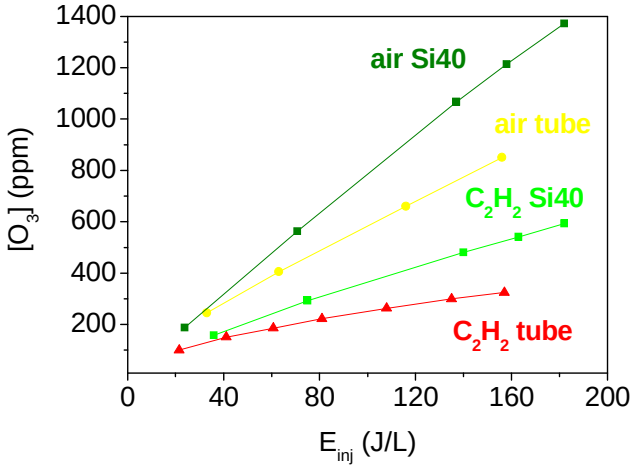


Fig 30 : production de O_3 avec et sans Si40 dans le plasma (C_2H_2 = 0 ou 1000 ppm, flux = 500 sccm)

Ce résultat surprenant a déjà été observé dans la littérature. Jodzis et al parle d'une réaction de surface responsable d'une production d'ozone additionnelle lorsqu'une surface poreuse de silice est située dans le plasma [Jodzis 02], [Schmidt 89]. Delagrange et al observe également une augmentation de la concentration d'ozone avec de l'alumine poreuse, uniquement si le matériau est placé dans la décharge ou en post décharge proche [Delagrange 05]. Dans ce dernier cas, l'augmentation de O_3 est expliquée en considérant la réaction de NO_2 avec la surface de Al_2O_3 qui diminuerait la dissociation de O_3 par un cycle réactionnel qui utilise NO et NO_2 comme catalyseur (cycle proposé dans [Eliasson 91]). Dans notre cas, les énergies utilisées sont plus faibles et NO comme NO_2 sont produits en très petites quantités (< 20 ppm) comme le prouve les spectres d'absorption UV utilisés pour les mesures de O_3. Une autre explication doit donc être trouvée pour rendre compte de l'augmentation de O_3 avec Si40.

La difficulté pour produire de l'ozone est que la collision de O sur O_2 possède un excès d'énergie qui empêche la formation de O_3. De ce fait un troisième corps est toujours nécessaire pour évacuer l'excès d'énergie.

$$\text{(R12)} \qquad O + O_2 + M \ (ou\ S\ ?) \longrightarrow O_3 + M \ (ou\ S\ ?)$$

Malgré cela, l'ozone est souvent formé dans un premier temps dans un état excité.

La surface de Si40 pourrait jouer le rôle de troisième corps pour évacuer l'excès d'énergie. O_3 se formerait donc partiellement en surface, expliquant l'augmentation de O_3 avec Si40. Une autre explication serait que O_3 formé dans un état excité puisse se désexciter en surface.

$$\text{(R13)} \qquad \begin{aligned} & O + O_2 + M \longrightarrow O_3^* + M \\ & puis \quad O_3^* + M'\ (ou\ S\ ?) \longrightarrow O_3 \end{aligned}$$

Un des termes de perte important de O_3 est la dissociation de O_3^* avec O [Kogelschatz 88].

$$\text{(R14)} \qquad O_3^* + O \longrightarrow 2O_2$$

Faciliter la désexcitation de O_3^* permettrait d'augmenter la quantité de O_3 obtenu dans le fondamental. Aucune de ces hypothèses ne peut facilement être validée ou invalidée. Il n'y a pas à ce jour d'explication vraiment convaincante pour rendre compte de l'effet d'une surface poreuse sur l'ozone. Il faut d'ailleurs noter que dans le réacteur en recirculation de Frédéric Thévenet, l'ajout de Si20Ti20 diminue au contraire la quantité d'ozone.

5.1.2 Effet du TiO_2 sans UV et de C_2H_2

Lorsque Si20Ti20 est inséré dans la zone de décharge sans UV externes, l'effet observé sur O_3 est exactement le même qu'avec Si40 (Fig 31).

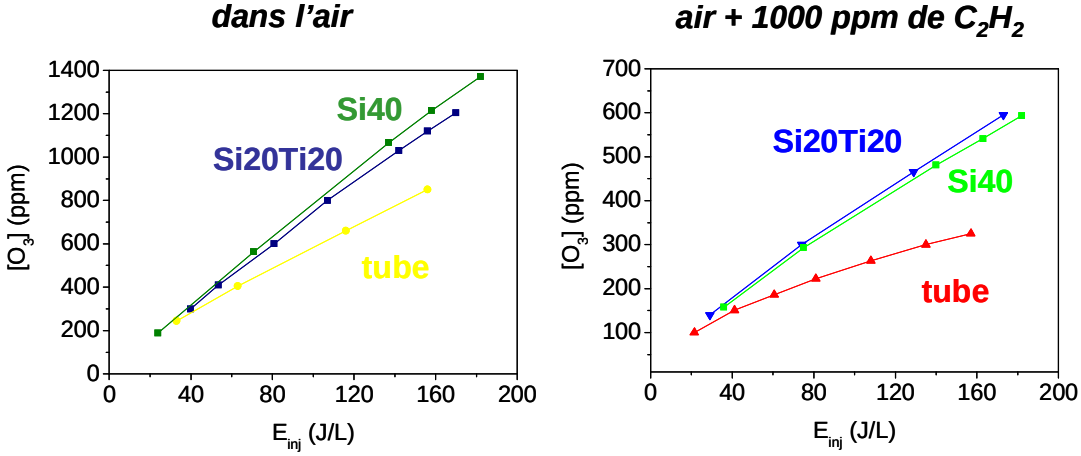


Fig 31 : production de O_3 avec Si20Ti20, Si40 ou sans matériau (C_2H_2 = 0 ou 1000 ppm, flux = 500 sccm)

Les surfaces spécifiques des deux matériaux étant proches, la porosité est peut être le facteur contrôlant l'augmentation de O_3.

Lorsque l'on ajoute 1000 ppm de C_2H_2 dans le mélange initial, la quantité d'ozone mesurée dans les effluents chute. Le même résultat avait été obtenu dans le plasma seul, sans matériau poreux (cf. § 2.1.1). Plus de la moitié de l'ozone disparaît (Fig 30).

Comme dans le cas des mesures sans matériau, la diminution de O_3 en présence de C_2H_2 peut correspondre soit à une consommation de O_3 par des réaction d'oxydation en surface des matériaux, soit à une diminution de la production de O_3.

5.1.3 Rôle de O_3 dans la destruction de C_2H_2 en surface

La décomposition de l'ozone sur une surface poreuse est parfois invoquée comme source d'espèce oxydante permettant l'oxydation de COV sur des surfaces poreuses [Holzer 02], [Roland 05]. Cet effet est même parfois volontairement recherché en utilisant des matériaux favorisant la décomposition de O_3 en surface comme MnO_2 [Futamura 02]. En ce qui concerne le TiO_2, Ohtani et al a prouvé que O_3 se décomposait sur TiO_2 même sans UV [Ohtani 93]. L'ozone pourrait donc être impliqué dans des réactions d'oxydation en surface de Si40 ou de Si20Ti20.

Si O_3 est effectivement responsable de la destruction de C_2H_2 à la surface d'un matériau poreux, une production plus élevée de O_3 due à Si40 et Si20Ti20 pourrait expliquer que dans le même temps C_2H_2 soit détruit plus efficacement en présence de matériau. Cependant l'augmentation de la production de O_3 due à Si40 (ou Si20Ti20 sans UV) est au maximum de 40% ce qui ne suffit pas à expliquer les 60% de destruction supplémentaire de C_2H_2.

Pour être certain du rôle joué par l'ozone dans les mécanismes d'oxydation en surface, les matériaux poreux sont placés en post décharge. Dans ce cas, les espèces à courte durée de vie ne peuvent plus intervenir, et seul l'ozone peut encore avoir un effet en surface. La Fig 32 montre la concentration d'ozone mesurée en plaçant Si20Ti20 non activé en post décharge de telle sorte que le gaz mette 2 s environ pour aller de la zone plasma à la surface du matériau.

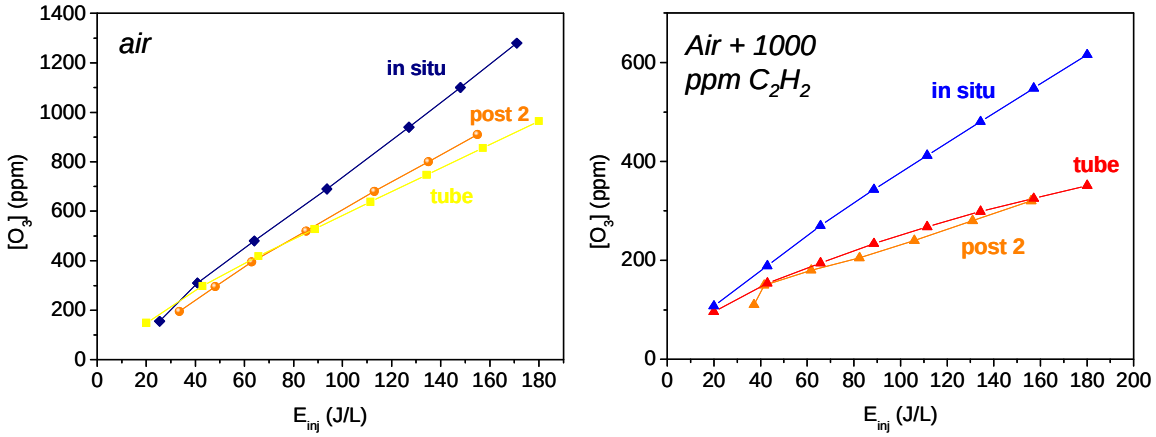


Fig 32 : mesure de la concentration d'ozone avec Si20Ti20 sans UV placé dans la décharge (in situ) ou 10 cm après la zone de décharge (post 2). Cette position correspond au fait que le gaz arrive au contact de Si20Ti20 2 s après être sorti de la zone plasma.

La concentration d'ozone obtenue avec Si20Ti20 en post décharge est exactement la même que dans la situation sans matériau, que ce soit dans l'air pur ou avec 1000 ppm de C_2H_2. Cela impose deux conclusions :

- la surproduction de O_3 lorsqu'un matériau poreux est placé *in situ* est nécessairement une conséquence de mécanismes impliquant des espèces à courte durée de vie, O ou O_3^*.
- Si O_3 se dissocie effectivement sur une surface poreuse, les 2 s de temps de résidence du gaz au contact de la bande de Si20Ti20 placée en post décharge ne sont pas suffisants pour que la quantité d'ozone diminue significativement.

L'absence de dissociation significative de O_3 sur Si20Ti20 placé en post décharge est confirmée par l'absence d'effet de Si20Ti20 placé en post décharge sur la destruction de C_2H_2 ainsi que sur son oxydation en CO et CO_2 (Fig 33).

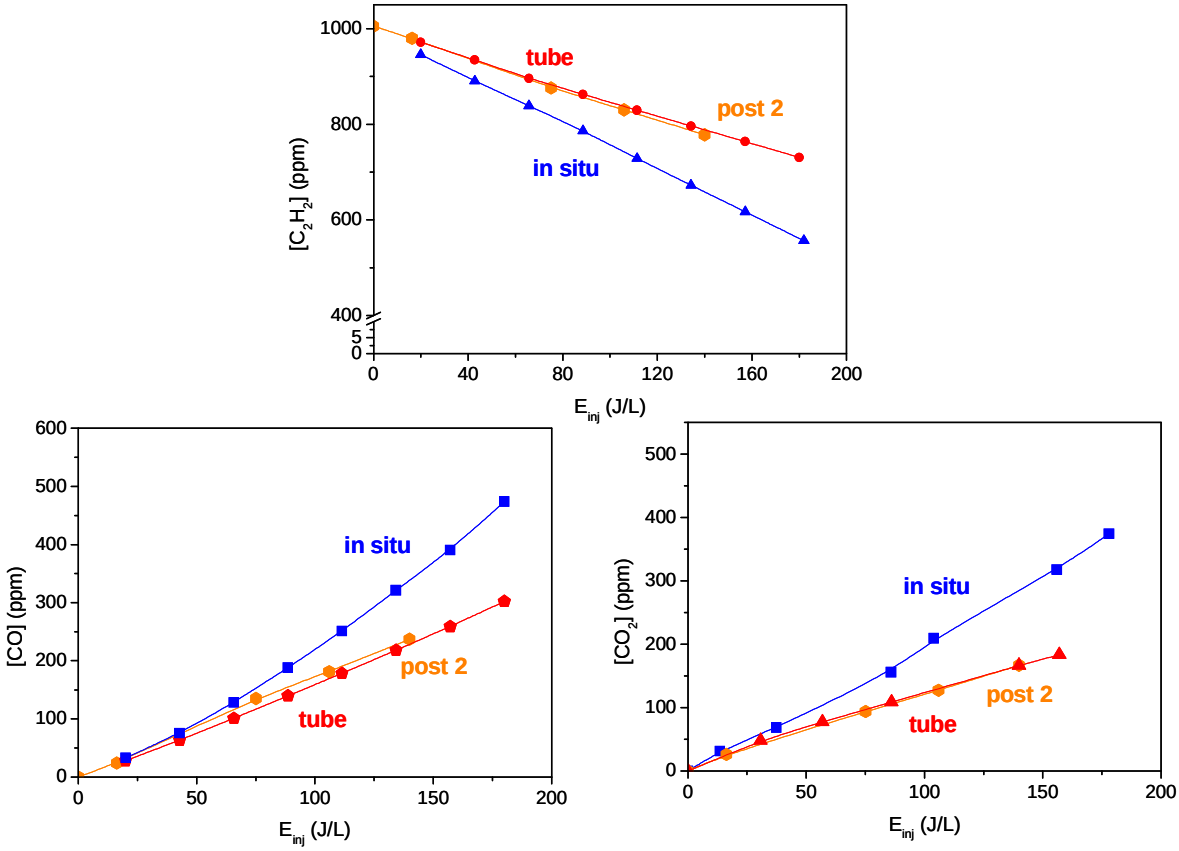


Fig 33 : destruction de C_2H_2 et production de CO et CO_2 avec Si20Ti20 placé 10 cm après la zone plasma (post 2) comparées aux mesures effectuées sans matériau et avec Si20Ti20 *in situ*.

La destruction de C_2H_2 ainsi que la production de CO et CO_2 n'est pas due à O_3 dans son état fondamental, même à la surface d'un matériau poreux. La conclusion est donc la même que celle tirée à propos de la chimie dans le plasma seul : la diminution de l'ozone observée lorsque C_2H_2 est ajouté dans le mélange gazeux est due à la diminution des précurseurs de formation de O_3 et non pas à une consommation de O_3 lui-même.

5.1.4 Utilisation des précurseurs de O_3 par une surface poreuse pour l'oxydation de C_2H_2

- *Diminution de O_3 et destruction de C_2H_2*

La quantité d'ozone manquant lorsque C_2H_2 est ajouté peut être estimée en soustrayant la concentration d'ozone mesurée en présence de C_2H_2 de celle mesurée dans l'air pur (Fig 34).

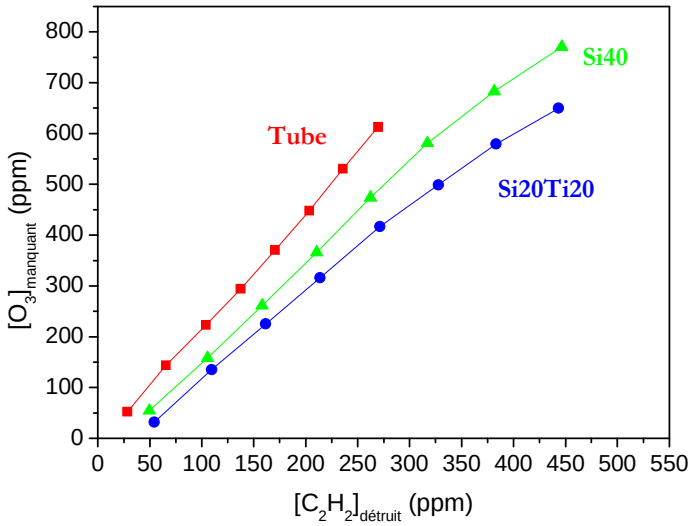


Fig 34 : comparaison des quantités d'ozone qui disparaissent en présence de C_2H_2 sans matériau, avec Si40 ou avec Si20Ti20 en fonction de la quantité de C_2H_2 détruit.

Pour chaque molécule de C_2H_2 détruite, il y a moins d'ozone manquant avec Si40 et encore moins avec Si20Ti20. Les courbes obtenues sont quasiment des droites dans tous les cas ce qui tend à dire que O et/ou O_3^* sont toujours utilisés dans les mêmes proportions sur toute la gamme d'énergie. L'ordonnée à l'origine de ces droites avec Si40 et Si20Ti20 n'est pas nulle en raison de l'adsorption de C_2H_2 sur la surface des matériaux poreux qui induit une perte supplémentaire de C_2H_2 sans disparition de O_3. La pente des droites obtenues reflète l'efficacité avec laquelle O et/ou O_3^* sont utilisés dans les mécanismes de destruction. Pour une même quantité de $C_{2H}2$ détruit, la diminution de O_3, donc la consommation de ses précurseurs est plus faible en présence de matériau et particulièrement en présence de TiO_2. L'efficacité accrue des chaines réactionnelles lorsque les réactifs sont adsorbés sur une surface poreuse est donc confirmée.
Le rôle de O et O_3^* peut être analysé séparément sur les formations de CO et de CO_2.

- *Rendement de production de CO et CO_2*

Le rapport de la quantité de CO (ou de CO_2) produit par la quantité de C_2H_2 détruit exprime le rendement de conversion de C_2H_2 en CO (ou en CO_2). La Fig 35 représente le rendement de production de CO ou CO_2 en fonction de l'ozone manquant.

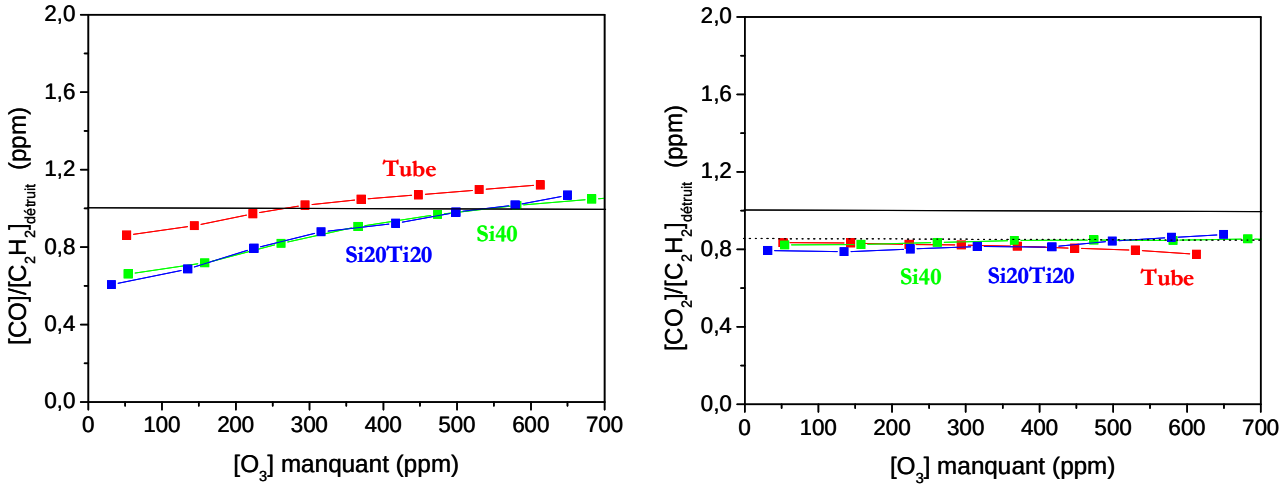


Fig 35 : rendement de conversion du C_2H_2 détruit en CO et CO_2 en fonction de l'ozone manquant (différence calculée à partir des mesures dans l'air et dans l'air avec C_2H_2) dans le tube sans matériau, et avec Si40 ou Si20Ti20 placé *in situ*

Le rendement de production de CO_2 est indépendant de la quantité d'ozone manquante. La production de CO_2 est donc, soit indépendante de toute espèce liée à l'ozone, soit est réalisée toujours dans les mêmes proportions quelle que soit l'énergie injectée (lié à la quantité d'ozone manquant). Les résultats étant les mêmes pour toutes les surfaces, le CO_2 est produit soit en phase gaz, mais dans ce cas il ne devrait pas y avoir plus de CO_2 produit en présence de matériau, soit les mécanismes sont les mêmes en phase adsorbée et en phase gaz.

L'indépendance vis-à-vis de l'énergie injectée dans le gaz suggère que les réactions à l'origine de la formation du CO_2 sont très favorables et se font systématiquement dans les proportions maximales où elles peuvent se produire, contrairement à la production de CO.

Le rendement de production de CO augmente lorsque la quantité d'ozone manquant augmente. Un décalage apparaît entre la situation sans matériau, et la situation avec catalyseur. Ces deux faits plaident en faveur d'une oxydation difficile d'intermédiaires réactionnels adsorbés qui aboutit à une production supplémentaire de CO à condition que les oxydants soit produits en quantité suffisante. L'ozone n'ayant aucun effet en post décharge, ce sont O et/ou O_3^* qui interviennent dans l'oxydation des intermédiaires adsorbés, complétant ainsi le bilan carbone à forte énergie injectée (cf. Fig 18).

Cette présentation des résultats confirme que les précurseurs de O_3 permettent vraisemblablement une formation rapide de CO_2 (et sans doute autant de CO) aussi bien en phase gaz que sur une surface poreuse, et qu'ils participent à l'oxydation plus difficile d'intermédiaires adsorbés.

5.1.5 Bilan sur l'impact d'une surface poreuse

Aucune différence entre les mécanismes d'oxydation en phase plasma et en phase adsorbée sur un matériau poreux n'a pu être mise en évidence, que ce soit sur la destruction de C_2H_2, sur sa conversion en CO et CO_2, sur les intermédiaires réactionnels identifiés, ou encore sur le taux de consommation des espèces oxydantes.

L'oxydation de C_2H_2 est toujours due à des espèces à courte durée de vie impliquant une réactivité dans la zone plasma uniquement. Même la décomposition éventuelle de l'ozone sur une surface poreuse en post décharge n'est pas effective dans nos conditions, contrairement à ce qui peut être obtenu sur de l'alumine par exemple [Delagrange 05]. Du fait de l'importance des espèces à courte durée de vie, l'augmentation du temps de résidence effectif des molécules dans la zone plasma est déterminante dans l'efficacité d'oxydation de C_2H_2. L'adsorption des différents réactifs sur une surface poreuse est donc le principal effet observé de l'ajout d'un matériau poreux dans la décharge. L'ensemble de la réactivité du plasma s'en trouve accrue.

Les seules mesures prouvant une activité spécifique de la surface d'un matériau dans le plasma concernent les acides adsorbés sur TiO_2. Ces résultats sont les seuls à prouver l'existence d'une activité photocatalytique dans le plasma en l'absence d'irradiation UV externes. La surface du TiO_2 a une activité chimique propre, différente de la chimie du plasma mais elle est trop peu développée dans notre réacteur pour être sensible sur le bilan de l'oxydation de C_2H_2. Pour identifier le rôle de l'ozone et/ou de ses précurseurs sur les mécanismes photocatalytiques il est donc une fois encore nécessaire de réitérer les mesures avec des UV externes.

5.2 Rôle de O_3 dans les processus photocatalytiques (mesures avec UV externes)

5.2.1 TiO_2 irradié *in situ*

Le fait que O_3 ne soit pas impliqué dans les réactions en phase adsorbée sur une surface inerte chimiquement ne signifie pas pour autant que O_3 n'a pas d'effet en surface de TiO_2 activé.

La difficulté pour évaluer l'impact de l'ozone dans les mécanismes photocatalytiques vient du fait que dans nos conditions la production d'ozone est affectée par les UV externes (cf. § 2.1.3). Cependant, en présence de matériau la situation est différente. Avec Si40 et avec Si20Ti20 les UV n'ont aucun effet dans l'air (Fig 36).

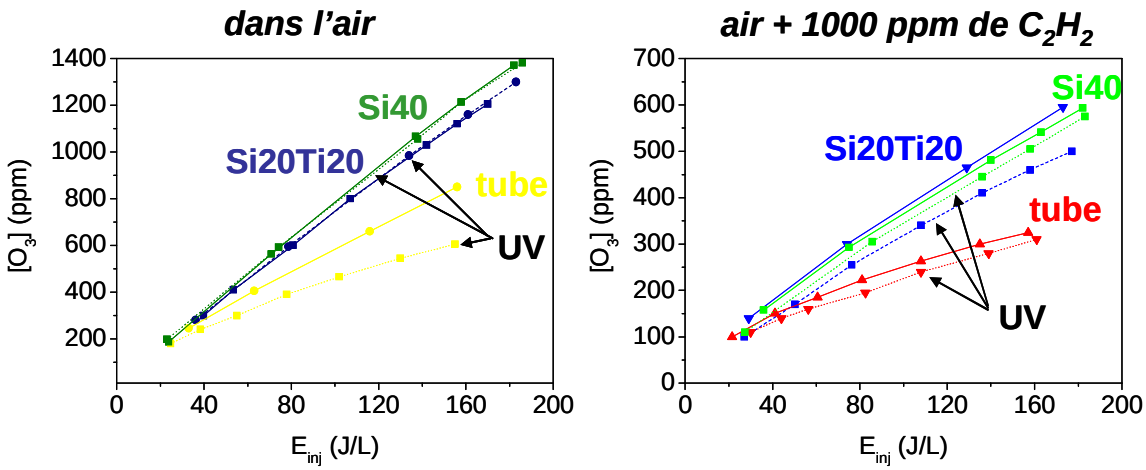


Fig 36a : production d'ozone avec et sans UV externes dans l'air avec Si40, Si20Ti20 ou sans matériau. Les courbes en pointillés sont celle obtenues avec UV externes.
Fig 36b : mêmes mesures mais dans l'air avec 1000 ppm de C_2H_2

En fait, les radiations des lampes sont absorbées par les matériaux disposés sur la surface interne du tube à décharge. L'intensité lumineuse des lampes mesurée en intercalant des morceaux de matériaux entre les lampes et une fibre optique reliée à un spectromètre montre que les fibres et Si40 ne laissent passer que 10% du flux des lampes et que Si20Ti20 diminue encore cette valeur à 5% (Fig 37).

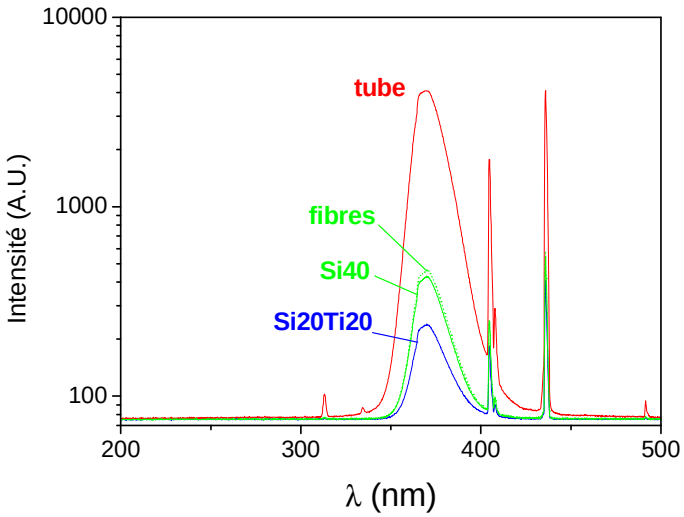


Fig 37 : intensité lumineuse des lampes UV externes. Le flux transmis au travers des fibres, de Si40 et Si20Ti20 est obtenu en intercalant entre les lampes et le spectromètre un morceau de catalyseur identique à celui utilisé pour les mesures de chimie.

Les lampes UV ne peuvent donc pas, ou peu avoir d'effet sur la phase gaz au travers des matériaux. Par conséquent, la diminution de O_3 observée uniquement sur Si20Ti20 (et non sur Si40) lorsque les UV externes sont allumés, et en présence de C_2H_2 relève nécessairement d'un effet d'activation de la surface du TiO_2 (cf. Fig 36b).

Le TiO_2 activé par les lampes semble utiliser l'ozone pour oxyder C_2H_2 mais une fois encore il faut tenter de séparer une possible consommation de O_3 d'une diminution de sa production par consommation de ses précurseurs.

La décomposition de l'ozone sur du TiO_2 activé est un fait avéré [Pichat 00] : l'ozone réagit soit directement avec un photo-électron du TiO_2, soit indirectement avec une espèce $O_2^{\cdot-}$ déjà créée en surface de TiO_2. La création de O_2^- partir de O_3 pourrait être à l'origine de la synergie plasma/photocatalyse mais cet effet doit être discriminé de l'impact éventuel de O et/ou O_3^* en surface du TiO_2. Roland et al [Roland 02] en particulier décrivent l'impact de O atomique sur une surface poreuse et cet effet pourrait être amplifié par l'activité photocatalytique du TiO_2.

Pour tenter de séparer ces deux contributions potentielles, ce sont une nouvelle fois des mesures avec Si20Ti20 en post décharge qui sont réalisées, cette fois irradié par des UV externes.

5.2.2 Oxydation de C_2H_2 et concentration de O_3 avec TiO_2 irradié en post décharge

- *Oxydation de C_2H_2 en CO et CO_2 et production d'ozone*

La Fig 38 montre la destruction de C_2H_2 et les productions de O_3, CO et CO_2 obtenues avec Si20Ti20 placé en post décharge et irradié par des UV externes, comparé aux résultats déjà présentés avec le plasma seul et avec Si20Ti20 *in situ*.

Bien que l'effet des UV sur C_2H_2 avec Si20Ti20 ne soit pas net, la production de CO_2 augmente lorsque le TiO2 est activé en post décharge. L'existence d'une activité photocatalytique est normale et existerait même sans plasma puisque le TiO_2 est irradié par des UV. La question est donc de savoir si cette activité photocatalytique est plus importante en post décharge qu'elle ne le serait sans plasma.

L'ozone est une espèce créée par le plasma et la Fig 38 (b) montre une diminution de O_3 lorsque le TiO_2 est activé (Rem : la comparaison doit être faite entre la courbe plasma + UV et la courbe post 2 + UV car l'irradiation de la zone plasma diminue la production d'ozone). Les écarts observés tant sur O_3 que sur C_2H_2 et CO_2 sont toutefois trop faibles pour pouvoir conclure quant à une efficacité égale ou supérieure à la photocatalyse seule. En effet la photocatalyse seule dans notre réacteur et avec le même flux de gaz (500 sccm) détruit de 15 à 20 ppm de C_2H_2 et produit de 30 à 40 ppm de CO_2. Les mesures effectuées en post décharge doivent être affinées pour être certain que la destruction de C_2H_2 par photocatalyse en post décharge révèle effectivement un effet supérieur aux valeurs obtenues en photocatalyse seule.

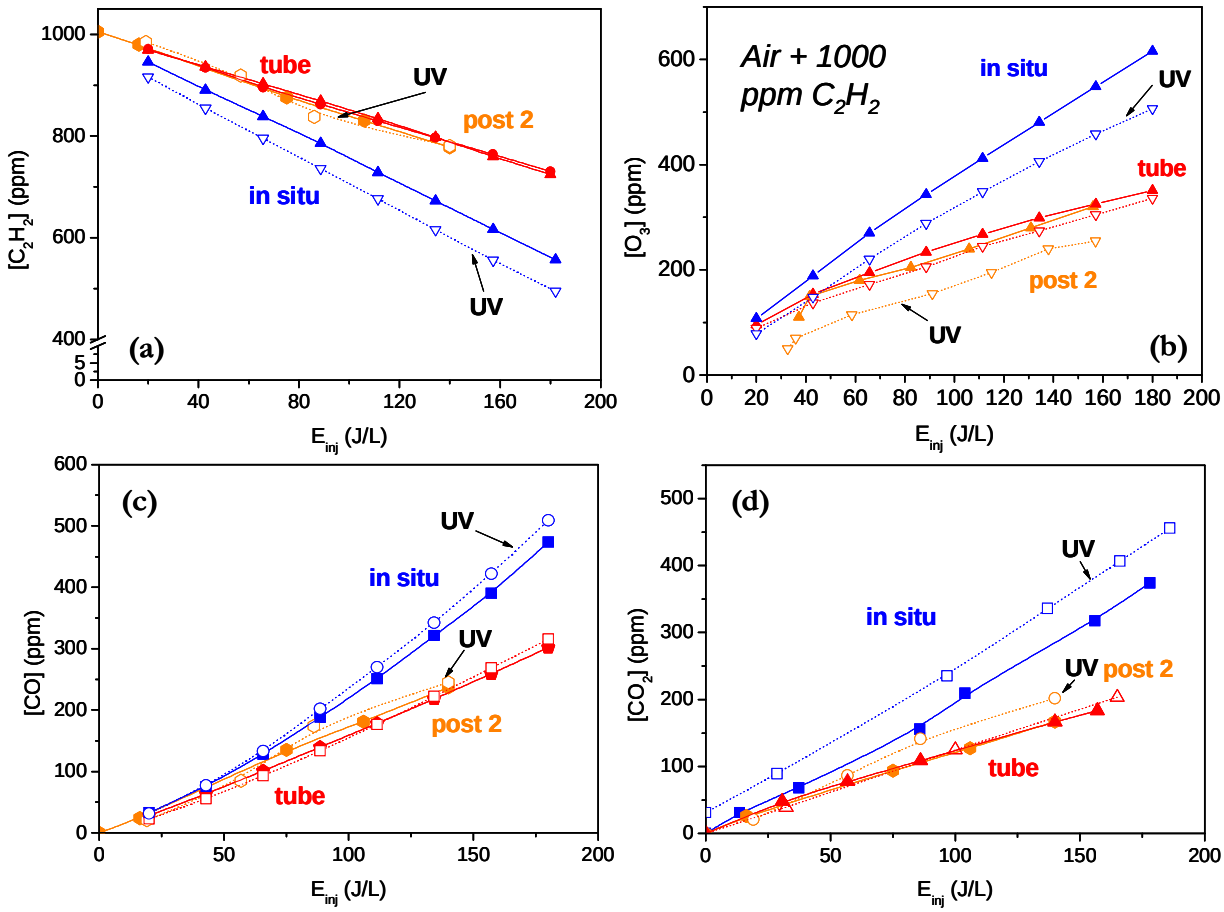


Fig 38 : mesures de C_2H_2 (a), O3 (b), CO (c) et CO2 (d) sans matériau et avec Si20Ti20 in situ ou en post décharge (2s après la décharge) avec et sans UV externes.

Des informations supplémentaires sont données par l'analyse des acides adsorbés sur Si20Ti20 placé en post décharge, avec et sans UV externes.

- *Intermédiaires réactionnels en post décharge*

Les quantités d'acides adsorbées qui augmentent fortement lorsque le TiO_2 est irradié *in situ* sont au contraire beaucoup plus faibles lorsque le TiO_2 est irradié en post décharge.

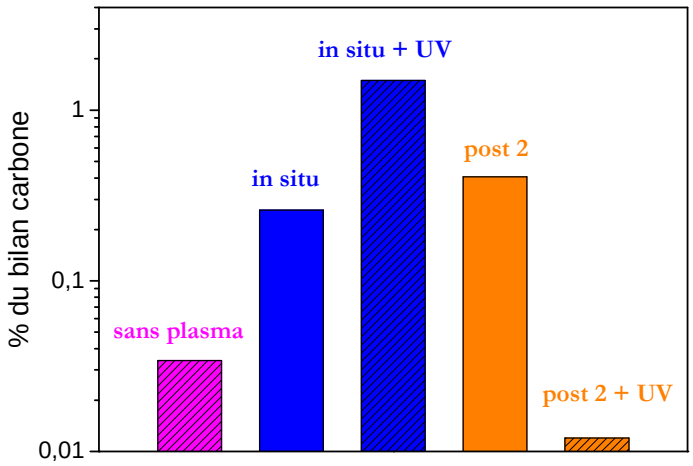


Fig 39 : pourcentage du bilan carbone représenté par l'ensemble des acides détectés à la surface de Si20Ti20 en photocatalyse sans plasma, placé *in situ* avec et sans UV ou placé en post décharge avec et sans UV (P_{inj} = 0,2 W, ϕ = 500 sccm air sec, $[C_2H_2]_i$ = 1000 ppm, P = 1 bar)

En l'absence d'UV la quantité d'acides adsorbés sur Si20Ti20 est sensiblement la même *in situ* et en post décharge. En revanche, lorsque les UV externes sont allumés, la quantité totale d'acides augmente in situ alors qu'elle diminue en post décharge. Le TiO_2 exposé au plasma est donc susceptible d'adsorber beaucoup plus d'espèces que lorsqu'il est localisé en post décharge. Cette différence signifie soit que le TiO_2 situé *in situ* ne parvient pas à traiter les espèces adsorbées et qu'elles s'accumulent, soit au contraire que la quantité d'espèces traitée par photocatalyse dans le plasma est beaucoup plus importante qu'en post décharge. Les effets de la photocatalyse *in situ* sur C_2H_2 et CO_2 étant plus net qu'en post décharge, la deuxième hypothèse semble la bonne.

Par ailleurs, la photocatalyse en post décharge semble plus efficace que la photocatalyse sans plasma. Le pourcentage du bilan carbone restant en phase adsorbée sur Si20Ti20 est en effet plus faible en post décharge qu'en photocatalyse sans plasma alors que la quantité de C_2H_2 traitée est beaucoup plus importante dans le cas de la post décharge. La photocatalyse en post décharge semble donc traiter des quantités de molécules supérieures à la photocatalyse sans plasma, ce qui irait dans le sens d'une photocatalyse assistée par ozone.

Le détail des mesures d'acides adsorbés en post décharge est donné acide par acide en annexe 7. Ces résultats donnent de nombreuses informations mais la superposition des effets d'adsorption dans la décharge et des effets photocatalytiques rend leur interprétation délicate et nécessiterait donc d'autres mesures complémentaires.

5.2.3 Bilan sur l'influence de l'ozone dans les mécanismes photocatalytiques

Les mesures de destruction de C_2H_2, aussi bien que de production de CO_2 ou de quantité d'acides adsorbés montrent toutes un effet de Si20Ti20 en post décharge. Néanmoins, toutes ces mesures semblent aussi montrer que l'effet est moins important que lorsque le TiO_2 est placé *in situ*. La précision des mesures effectuées et la faible amplitude des phénomènes photocatalytiques dans nos conditions empêchent de pouvoir conclure strictement sur le rôle de l'ozone dans la destruction photocatalytique du C_2H_2.

Néanmoins, il semble que l'ozone participe effectivement à l'accroissement de l'activité photocatalytique pour la destruction de C_2H_2, contrairement à ce qui a été conclu concernant les mécanismes d'oxydation à la surface d'un matériau poreux inerte chimiquement. Les paires électrons trous seraient donc à même d'adsorber O_3, voire de le dissocier, puis de l'utiliser dans des réactions d'oxydation en phase adsorbée.

L'activité photocatalytique semble néanmoins encore supérieure *in situ*. Trois raisons sont possibles pour expliquer cette synergie accrue dans la zone plasma :

- les réactions photocatalytiques sont capables d'utiliser des espèces à courte durée de vie créées par le plasma, en particulier O atomique
- Le plasma participe à l'activation du TiO_2 en créant des paires électrons/trous par irradiation UV ou par bombardement ionique et de métastables
- Le plasma favorise la désorption des produits d'oxydation et accélère ainsi les réactions photocatalytiques

A ce stade il est malheureusement encore impossible de déterminer la ou lesquelles de ces trois causes sont impliquées.

6. Conclusions sur les mécanismes d'oxydation de C_2H_2 par combinaison plasma/TiO_2

L'ensemble des résultats de ce chapitre permet de différencier l'oxydation de C_2H_2 en phase gaz, en phase adsorbée sur un matériau poreux, ou l'oxydation due à des mécanismes photocatalytiques. La (Fig 40) synthétise schématiquement ces résultats.

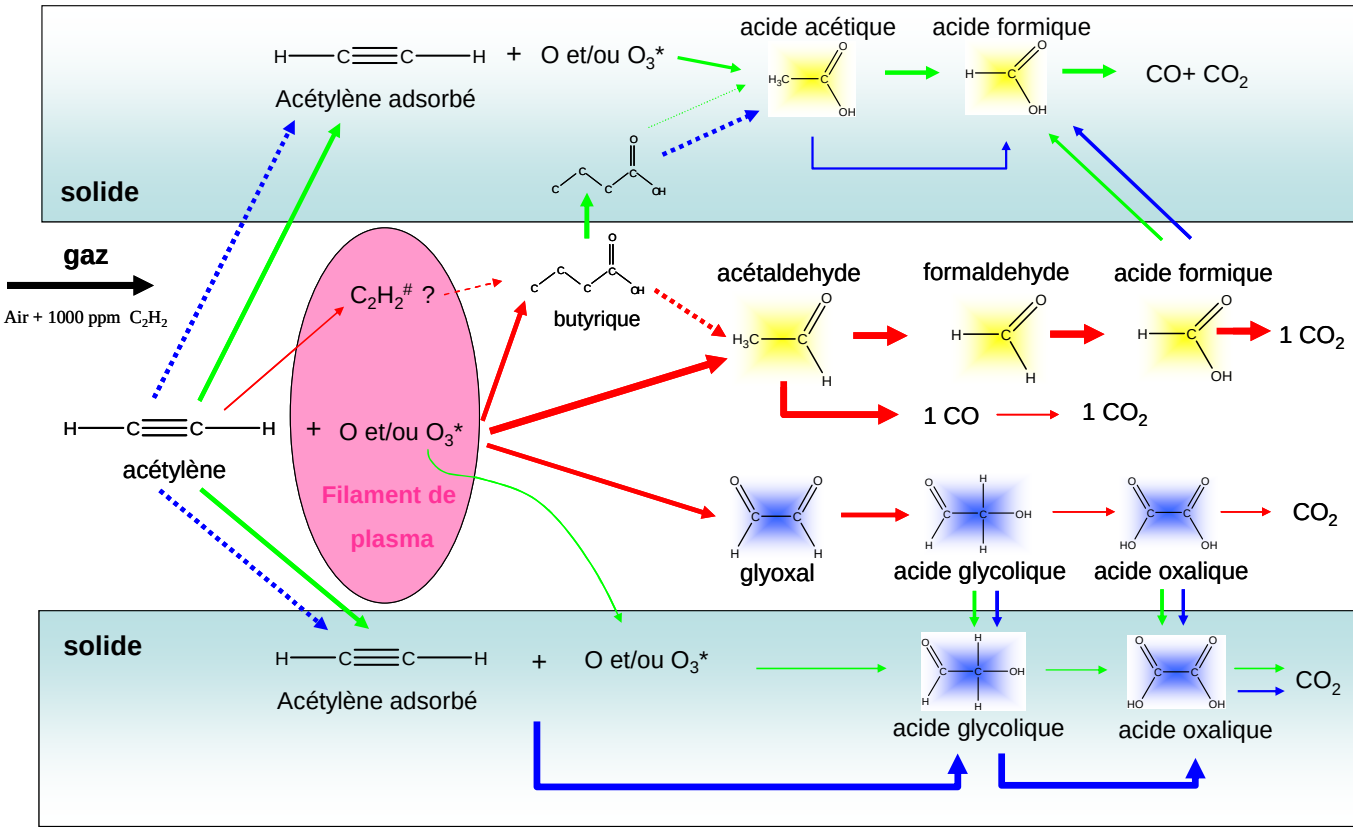


Fig 40 : bilan des interactions chimiques entre le plasma et la surface poreuse du catalyseur. Les flèches rouges correspondent aux mécanismes de la phase gaz, les vertes au mécanismes de surface, et les bleues aux mécanismes spécifiques de la photocatalyse.

- *Oxydation dans la phase gaz*

L'oxydation en phase gaz est due à des espèces à courte durée de vie, et non à l'ozone. L'oxygène atomique et l'ozone dans un état excité sont les deux agents oxydants les plus probables. Toutefois C_2H_2 peut aussi être activé dans la zone plasma c'est-à-dire excité par impact électronique, photonique ou par des radicaux, lui conférant l'énergie nécessaire pour réagir avec des espèces moins oxydantes, peut-être même O_3 dans le fondamental. Ces différents mécanismes ne sont pas incompatibles entre eux. Leur coexistence pourrait même expliquer que deux voies au moins d'oxydation existent en phase gaz.

L'acétaldéhyde, le formaldéhyde et l'acide formique détectés en phase gaz semblent intervenir dans la ou les voie d'oxydation majoritaires. Leur oxydation aboutit vraisemblablement à la formation d'une molécule de CO et d'une molécule de CO_2.
Le glyoxal révèle l'existence d'une deuxième voie d'oxydation distincte qui elle produirait uniquement CO_2. Cette voie semble minoritaire dans la phase gaz

- *Oxydation en surface d'un matériau poreux*

L'ajout d'un matériau poreux dans la décharge augmente l'efficacité d'oxydation de C_2H_2 à énergie fixée. Une surface inerte chimiquement induit une augmentation de réactivité grâce aux équilibres d'adsorption désorption qui permettent d'augmenter le temps de résidence effectif des molécules dans la zone plasma. La réactivité du plasma étant due dans notre cas exclusivement à des espèces à courte durée de vie, augmenter le temps nécessaire pour qu'une molécule de C_2H_2 traverse le réacteur revient à augmenter sa probabilité d'être en contact avec les espèces réactives. Les chaines réactionnelles identifiées sur SiO_2 ne sont donc pas différentes de celles de la phase gaz mais leur impact est juste amplifié.
La voie d'oxydation impliquant le glyoxal, puis l'acide glycolique et l'acide oxalique semble légèrement favorisée par l'ajout de matériau par rapport à la voie d'oxydation de l'acide formique. L'acide formique étant plus volatil que l'acide glycolique, il est cohérent que les mécanismes en phase adsorbée augmentent un peu plus l'oxydation de l'acide glycolique.
Les chaines réactionnelles n'étant pas modifiées par rapport à celle de la phase gaz, l'ozone dans son état fondamental n'a pas plus d'efficacité sur une surface poreuse. La production d'ozone augmente en raison d'un mécanisme mettant en jeu la surface et des espèces à courte durée de vie (peut être la désexcitation de O_3^*) mais l'oxydation de C_2H_2 en phase adsorbée est due à des espèces à courte durée de vie comme dans la phase gaz.

- *Oxydation photocatalytique dans un plasma*

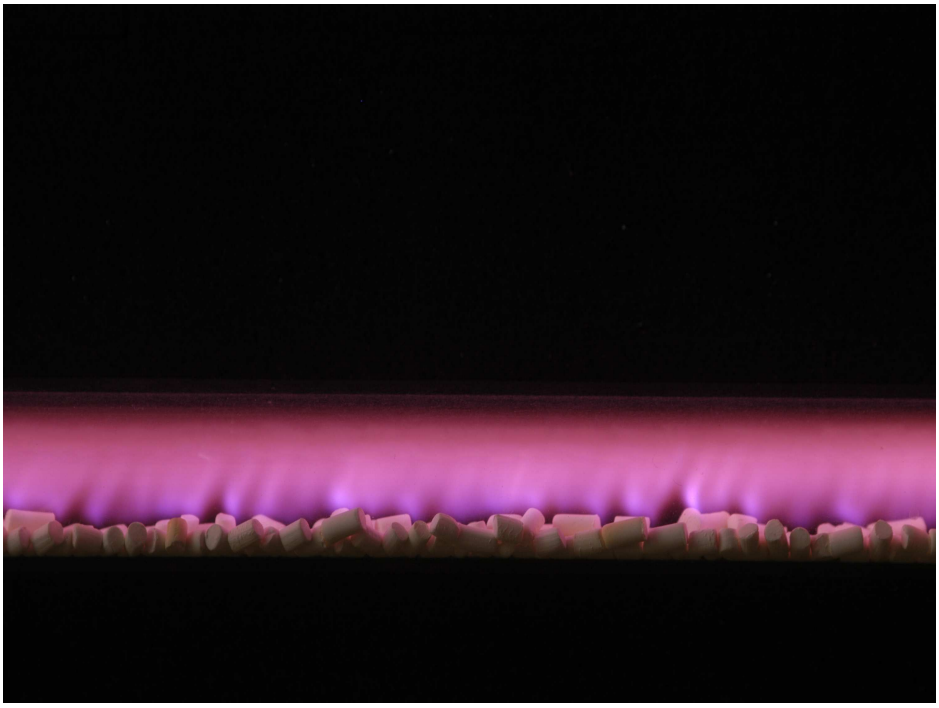
La preuve de l'existence de mécanismes photocatalytique dans un plasma est faite sans ambigüité. La photocatalyse sous exposition plasma semble favoriser une voie d'oxydation passant par l'acide glycolique et l'acide oxalique, comme c'est également le cas en photocatalyse sans plasma. Ces réactions photocatalytiques sont mises en évidence sur les acides adsorbés lorsque le plasma est suffisamment énergétique mais elles sont trop faibles dans notre réacteur pour être sensible sur la destruction de C_2H_2. En revanche, en activant le TiO_2 par des UV externes, une activité photocatalytique du TiO_2 supérieure à celle obtenue sans plasma peut être observée sans doute possible. Cette synergie plasma/photocatalyse augmente la destruction de C_2H_2 et sa conversion

en CO_2 avec une très bonne sélectivité en CO_2. L'effet synergétique s'accroît avec l'énergie injectée ce qui s'explique probablement par l'utilisation d'espèces oxydantes du plasma en surface du TiO_2. L'ozone en particulier semble cette fois jouer un rôle en étant dissocié en surface de TiO_2 activé. L'ozone n'est cependant pas la seule cause de la synergie plasma/TiO_2. De nouvelles expériences sont nécessaires pour identifier précisément le rôle de O et O_3^*, ou des processus de désorption des sous produits d'oxydation du fait de l'exposition de la surface au plasma.

Si la synergie chimique entre le plasma et le TiO_2 est avérée, les mécanismes qui en sont responsables ne sont pas encore identifiés avec certitude. Un des obstacles est la difficulté à obtenir des informations sur les radicaux du plasma, en particulier O atomique. L'étude de O atomique ainsi que des phénomènes d'adsorption et de désorption de C_2H_2 peut être approfondie grâce à la décharge DC pulsée. L'étude de l'interaction plasma/TiO_2 à basse pression permet en particulier d'analyser l'impact du TiO_2 sur la production et/ou l'adsorption de O atomique.

Chapitre V

Etude de l'interaction plasma/TiO_2 à basse pression



1. Introduction

L'étude du couplage DBD/photocatalyseur pour l'oxydation du C_2H_2 a mis en évidence l'existence d'effets de synergie entre le plasma et le TiO_2, en particulier grâce à des réactions chimiques en surface du matériau utilisant des espèces à courte durée de vie. L'oxygène atomique est probablement une des espèces responsables de l'oxydation du C_2H_2 dans le gaz, et de l'efficacité accrue de la photocatalyse en phase plasma. Une compréhension plus approfondie des mécanismes de la synergie passe par deux axes :

- L'étude de la cinétique d'oxydation de C_2H_2 par O en présence de TIO_2
- La caractérisation des processus d'adsorption et de désorption de O et C_2H_2 en surface du TiO_2

Ces deux objectifs requièrent des mesures résolues en temps, directement dans la zone plasma, ce qui est très difficilement réalisable à pression atmosphérique. L'utilisation de la décharge DC pulsée est donc un outil de choix pour répondre à ces problématiques.

Le fait de travailler avec un plasma à basse pression présente en effet deux avantages :

- La décharge DC autorise l'utilisation de l'absorption laser IR et de l'actinométrie, deux techniques permettant aussi bien la mesure d'espèces stables (C_2H_2, CO, NO, NO_2…) qu'instables (O atomique) directement dans la zone de décharge et avec une résolution temporelle jusqu'à quelques centaines de microsecondes.
- la fréquence et la durée des pulses plasma ainsi que le courant de décharge peuvent être contrôlés aisément, contrairement aux caractéristiques des streamers qui ne peuvent être maîtrisées.

Dans l'air sec et à basse pression, O atomique est a priori l'oxydant majoritaire, comme cela a déjà été suggéré par de nombreux auteurs [Gordiets 95]. O sera donc vraisemblablement responsable de tout ou partie de la destruction de C_2H_2 dans la décharge DC pulsée. Ce chapitre s'articule donc autour de mesures concernant O atomique et C_2H_2.

i) la cinétique de O dans la décharge DC pulsée est d'abord étudiée pendant les pulses plasma, puis entre les pulses plasma (post décharge temporelle) par actinométrie et technique PIF (cf. chapitre II).

ii) La destruction de C_2H_2 est ensuite étudiée dans les mêmes conditions, cette fois par spectroscopie d'absorption IR, permettant d'abord des mesures moyennées en temps, puis des mesures résolues en temps au cours d'une série de pulses en réacteur clos. L'ensemble de cette étude du plasma seul vise à identifier les réactions prédominantes

impliquées dans la destruction de C_2H_2 par le plasma à basse pression, afin de pouvoir comprendre par la suite les modifications induites par l'ajout de TiO_2 dans la décharge.

iii) La cinétique de O et celle de C_2H_2 sont ensuite à nouveau étudiées, mais cette fois avec du TiO_2 inséré dans le réacteur. Les mécanismes d'adsorption/désorption de O et d'oxydation de C_2H_2 sur TiO_2 sont développés pendant les pulses et en post décharge à la lumière des résultats établis dans les même conditions en plasma seul.

L'ensemble des mesures de cette étude s'inscrit dans un axe de recherche plus large sur la cinétique des plasmas d'air et sa modification par des matériaux catalytiques. Afin d'offrir une vue d'ensemble de toutes les mesures qui seront présentées dans ce chapitre, et de les replacer dans l'ensemble des mesures de l'équipe, le prochain paragraphe dresse un récapitulatif de cette activité de recherche.

2. Récapitulatif des expériences à basse pression

Le premier volet des mesures effectuées par l'équipe dans la décharge basse pression vise à approfondir la cinétique des plasmas d'air (NO, NO_2, O), puis à décrire l'oxydation de (C_2H_2, CO) par le plasma. Le deuxième volet consiste à étudier les modifications induites sur ces cinétiques par la présence de matériaux poreux et photocatalytiques. Un récapitulatif des principales mesures réalisées et des articles associés est présenté dans le Tableau 1.

sujet	diam. (cm)	P (Torr)	E/N (Td)	D (ms)	F (Hz)	I (mA)	flux (sccm)	$[C_2H_2]$ (ppm)	TiO_2	méth. Mes.	raies	références
production de O	2	1,6	80	10	1	30	100	0	granulés	actino	O : 844,6 nm Ar : 842,4 nm	[Guaitella 05]
adsorption/ désorption O	2	1,6	77,6	5	1	50	30	900	Si40, Si20Ti20 fibres	PIF	O : 844,6 nm Ar : 842,4 nm	[Allegraud 06] soumis
formation de NO_2	1,9	3,0	65	0,02-3	50-1000	10-80	20	0	_	laser	NO_2 : 1626,348 et 1626,395	[Rousseau 05]
formation de NO	1,9	3,0	65	0,02-3	50-1000	10-80	20	0	_	laser	NO : 1863,683 et 1863,214 et 1867,213	[Rousseau 05] [Gatilova 06]
destruction C_2H_2 (monopulse)	2,1	1,6	80	1000	0	3	0	900	granulés	laser	C_2H_2 : 771,40482 cm^{-1}	[Rousseau 05b]
destruction C_2H_2 (multipulses)	2,1	2,4	70	0,2-1	1	55	0-110	900	granulés, dépôt	laser	C_2H_2 : 1349,57 cm^{-1}	[Rousseau 06]
adsorption/ désorption C_2H_2												
tests d'autres catalyseurs	1,9	3,0	65	0,02-3	100-1000	80	50	3200	Al_2O_3 poreuse	laser	CO : 2082 et 2099 cm^{-1} CO_2 : 2285 cm^{-1}	[Rousseau 06b]

Tableau 1: Principales séries de mesures effectuées sur la décharge DC pulsée avec les paramètres expérimentaux essentiels et les références des articles qui en sont issus

L'étude des NOx est traitée dans la thèse de Lina Gatilova, ainsi que le développement d'un code numérique modélisant la cinétique d'un plasma d'air avec ou sans C_2H_2. L'étude de la cinétique de O atomique, et de C_2H_2 est présentée dans ce travail.

Les paramètres du plasma étant très variables d'une série de mesure à l'autre, le Tableau 1 permet de situer dans quelle gamme de courant, de durée de pulse, de fréquence et de pression les différents résultats ont été obtenus. Ces différents paramètres correspondent en fait à deux valeurs de champs réduits différentes comme indiqué sur la courbe donnant la dépendance du champ réduit avec le produit P.R extraite de [Raizer 91] (Fig 1).

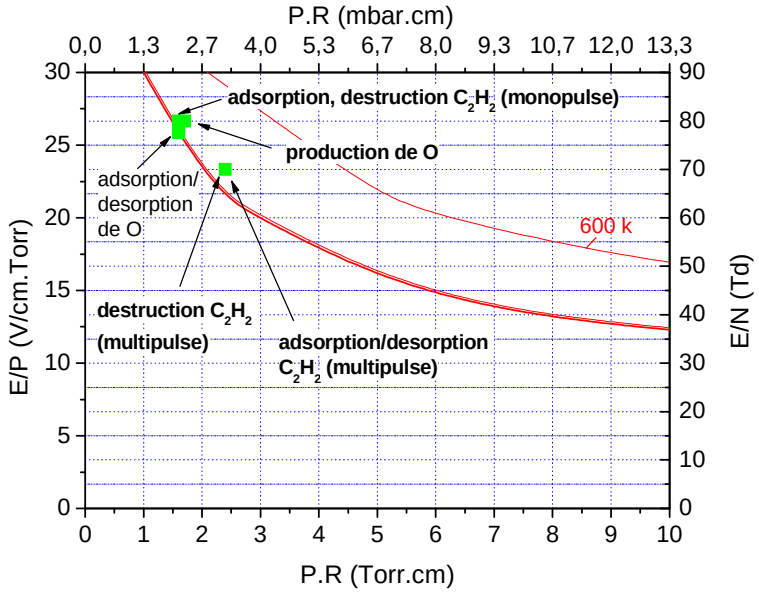


Fig 1 : variation du champ réduit avec le produit pression.rayon du tube à décharge extraite de [Raizer 91]. Les points correspondent aux champs réduits des différentes séries de mesures présentées dans ce chapitre

Toutes les mesures présentées dans la suite correspondent en fait à deux valeurs de champs réduits : 70 et 80 Td. Limiter le nombre de conditions de champ réduit utilisées permet de faciliter la comparaison des résultats d'une mesure à l'autre.

3. Cinétique de O atomique en plasma DC pulsé

3.1 Préambule sur la méthode d'actinométrie

La concentration de O a été mesurée par actinométrie. Il s'agit d'une technique de spectroscopie d'émission dont les principes généraux sont rappelés en annexe 4. Cette technique est sujette à diverses sources d'erreur sur les valeurs de concentration obtenues. L'un des écueils classique de cette technique dans le cas de la mesure de O est la surestimation de la concentration de O du fait de l'excitation dissociative de O_2. Cette contribution éventuelle sera discutée dans la suite.

Une autre source d'erreur potentielle plus particulière à nos mesures a été le choix de la raie d'argon considérée. Dans le domaine de longueur d'onde où nous avons travaillé, la raie de Ar la plus couramment utilisée pour l'actinométrie est une raie à 840,8 nm. Les interférences avec d'autres raies d'émission, probablement de N_2, et la faible intensité lumineuse récoltée pour Ar dans nos conditions expérimentales nous a contraint à choisir une autre raie. La raie de Ar à 842,4 nm présentait l'avantage d'être très intense et simultanément très proche de la raie de O utilisée (844,6 nm). Des sections efficaces existent dans la littérature pour ce niveau de Ar et les mesures ont donc pu être exploitées [Zapesochnyi 66], [Laborie 68], [Ballou 73]. Néanmoins il s'agit d'une raie beaucoup moins étudiée que la raie à 840,8 nm. Par conséquent, il est possible que la valeur de la section efficace ne soit pas connue avec autant de précision, ou que certains processus de peuplement de ce niveau, ou dépeuplement non radiatif soient méconnus. Par conséquent les valeurs absolues de concentration de O seront données principalement à titre indicatif.

Le doute sur ces valeurs absolues n'est pas handicapant pour l'étude présentée ici. L'objectif est en effet d'identifier les modifications induites par du TiO_2 ou par un simple matériau poreux sur les concentrations de O. L'essentiel de ce travail consiste donc à effectuer des comparaisons entre les situations avec ou sans matériau dans la décharge. Les erreurs éventuelles sur les valeurs absolues, si elles existent, sont des erreurs systématiques qui ne nuisent pas du tout à des comparaisons relatives.

Quelles que soient les incertitudes sur les valeurs absolues de concentration, l'essentiel pour nous reste donc de valider le fait que le signal mesuré est bien dû à l'émission de O atomique et non pas à la dissociation de O_2. Le détail de l'application de la technique d'actinométrie à nos mesures est développé dans ce qui suit.

3.2 Application et validité de l'actinométrie dans nos conditions

3.2.1 Expression de [O]

Pour mesurer O par actinométrie il faut d'une part mesurer une raie de O, mais aussi une raie de l'argon qui sert d'actinomètre, c'est-à-dire de référence pour s'affranchir de toutes les fluctuations d'intensité lumineuse non liées à l'évolution de la concentration de O (cf. annexe 3). Plusieurs raies ont été utilisées, comme cela sera discuté ultérieurement, mais les deux raies principalement utilisées dans cette étude sont la raie à 844,6 nm de O (niveau O(3p3P)) et la raie à 842,4 nm de Ar (niveau Ar ($2p^8$)). Les transitions correspondantes sont schématisées dans la Fig 2.

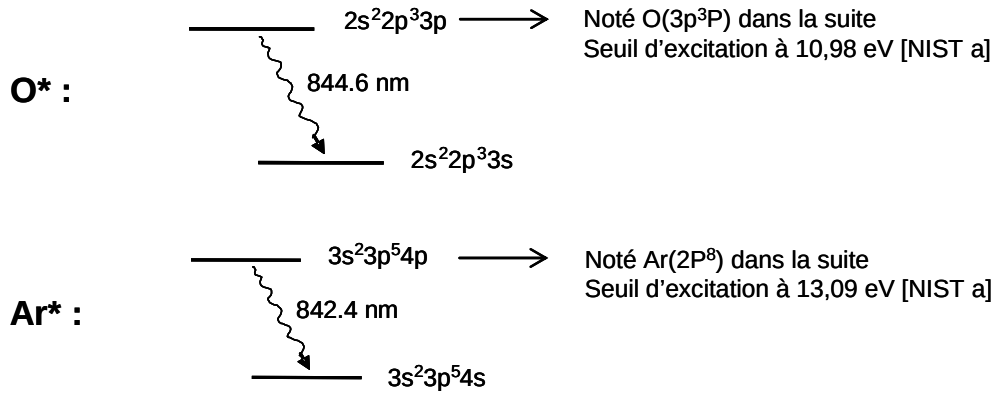


Fig 2 : schématisation des transitions à 844,6 nm de O et à 842,4 nm de Ar

Cette raie de l'oxygène a été choisie car c'est l'une des plus utilisées pour mesurer O [Gordiets 95], [Pagnon 95]. La raie de Ar a quant à elle été choisie la plus proche possible de celle de O afin de s'affranchir de tout problème de réponse en longueur d'onde du système optique.

La lumière émise par un état excité est proportionnelle à la concentration de cet état excité. Ceci est vrai aussi bien pour O que pour Ar :

$$I_O = F\left(\nu_{8446}\right) A_{8446} \left[O^*\right] \tag{1}$$

$$I_{Ar} = F\left(\nu_{8424}\right) A_{8424} \left[Ar^*\right] \tag{2}$$

Où I_0 est l'intensité lumineuse émise par O à 844,6 nm et I_{Ar} celle émise par Ar à 842,4 nm , F le facteur de réponse global du système optique, A_{8446} le coefficient d'Einstein d'émission spontanée du niveau, [O*] la population du niveau. L'intensité lumineuse ne varie donc qu'avec la concentration de l'état excité. En supposant que ces états excités ne sont peuplés que par impact électronique sur O dans l'état fondamental (avec les coefficients d'excitation k_{exc}^{O} et k_{exc}^{Ar}), et qu'ils sont perdus soit par désexcitation radiative (ce qui est mesuré sous réserve que le niveau ne se désexcite pas à d'autres longueurs d'ondes) soit par collision avec les molécules de N_2 et O_2 (« quenching » avec les coefficients k_q^{O} et k_q^{Ar}), l'évolution des densités [O*] et [Ar*] s'écrivent :

$$\frac{d\left(\left[O^*\right]\right)}{dt} = k_{exc}^{O} n_e \left[O\right] - \left(A_{8446} + k_{qO2}^{O}\left[O_2\right] + k_{qN2}^{O}\left[N_2\right]\right)\cdot\left[O^*\right] \tag{3}$$

$$\frac{d\left(\left[Ar^*\right]\right)}{dt} = k_{exc}^{Ar} n_e \left[Ar\right] - \left(A_{8424} + k_{qO2}^{Ar}\left[O_2\right] + k_{qN2}^{Ar}\left[N_2\right]\right)\cdot\left[Ar^*\right] \tag{4}$$

Pour pouvoir exploiter facilement ces équations il faut considérer un état quasi-stationnaire. Bien que la décharge soit pulsée, l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire (stable à chaque instant) pour

les états excités peut être formulée car le temps caractéristique d'excitation et d'émission de O est très faible devant celui de la dissociation d'O_2 (cf. [Cartry 06]).
A l'état stationnaire les concentrations de O* et Ar* sont constantes et par conséquent

$$[O^*] = \frac{k_{exc}^{O} n_e [O]}{A_{8446} + k_{qO2}^{O}[O_2] + k_{qN2}^{O}[N_2]} \tag{5}$$

$$[Ar^*] = \frac{k_{exc}^{Ar} n_e [Ar]}{A_{8424} + k_{q}^{Ar}([O_2] + [N_2])} \tag{6}$$

Tant que le taux de dissociation de O_2 reste faible (i.e. faible concentration de O), il est raisonnable de considérer $[O_2]$ constant dans ces équations. Les coefficients d'excitation dépendent très fortement de l'énergie des électrons dans le plasma. Plus précisément ils dépendent de la fonction de distribution en énergie des électrons selon la relation

$$k_{exc} = \left(\frac{2}{m_e}\right)^{1/2} \int_0^{\infty} f(\varepsilon)\sigma(\varepsilon)\varepsilon d\varepsilon \tag{7}$$

Avec m_e la masse d'un électron ($9{,}11.10^{-31}$ kg), f la fonction de distribution en énergie (ε) des électrons (FDEE) et σ la section efficace du phénomène considéré. La FDEE de l'équation (7) est normalisée en énergie ($\int_0^{\infty} f(\varepsilon)d\varepsilon = 1$). Les incertitudes sur la fonction de distribution sont susceptibles de générer d'importantes erreurs sur la concentration de O mesurée mais le rapport des intensités lumineuses de O* et Ar*, minimise cette dépendance envers la FDEE.

$$\frac{I_O}{I_{Ar}} = \frac{A_{8446}[O^*]}{A_{8424}[Ar^*]} \tag{8}$$

Le rapport des fonctions de réponse est négligé car les deux raies utilisées sont très proches en longueur d'onde. Finalement, en utilisant les équations (5) et (6) l'équation (8) devient

$$\frac{I_O}{I_{Ar}} = \frac{A_{8446}}{A_{8424}} \frac{k_{exc}^{O} n_e [O]}{A_{8446} + k_{qO2}^{O}[O_2] + k_{qN2}^{O}[N_2]} \frac{A_{8424} + k_{q}^{Ar}([O_2] + [N_2])}{k_{exc}^{Ar} n_e [Ar]} \tag{9}$$

D'où l'expression de la concentration en oxygène atomique :

$$[O] = \frac{I_O}{I_{Ar}} \left(\frac{A_{8424} \cdot k_{exc}^{Ar}}{A_{8446} \cdot k_{exc}^{O}} \right) \left(\frac{A_{8424} + k_{qO2}^{O}[O_2] + k_{qN2}^{O}[N_2]}{A_{8424} + k_q^{Ar}([O_2] + [N_2])} \right) [Ar] \quad (10)$$

C'est-à-dire que l'on a :

$$[O] = K \frac{I_O}{I_{Ar}} \frac{k_{exc}^{Ar}}{k_{exc}^{O}} \quad (11)$$

$$\text{avec} \quad K = \left(\frac{A_{8424}}{A_{8446}} \right) \left(\frac{A_{8446} + k_{qO2}^{O}[O_2] + k_{qN2}^{O}[N_2]}{A_{8424} + k_q^{Ar}([O_2] + [N_2])} \right) [Ar] \quad (12)$$

qui est une constante dans toutes les mesures en considérant les variations de O_2 négligeables. Pour une valeur donnée du champ réduit E/N, le rapport des coefficients d'excitation est constant, et donc la concentration d'oxygène atomique est proportionnelle au rapport des intensités lumineuses I_O/I_{Ar}. La concentration de Ar est connue et constante car l'argon est totalement inerte chimiquement. Il reste alors deux difficultés à lever pour accéder à la concentration de O :

- il faut estimer la FDEE dans notre milieu pour calculer les coefficients d'excitation
- Il faut s'assurer que l'hypothèse faite au début de peuplement du niveau excité de O uniquement par impact électronique est justifiée. Il faut pour cela vérifier que l'excitation dissociative de O_2 directement en O(3P) est négligeable dans nos conditions.

3.2.2 Calcul des coefficients d'excitation :

Pour connaître les valeurs des coefficients d'excitation il faut d'abord calculer la FDEE. Un code de résolution de l'équation de Boltzmann développé à Toulouse (BOLSIG [1]) permet de calculer pour un mélange N_2 O_2 Ar les FDEE pour différentes valeurs de champs réduits (Fig 3)

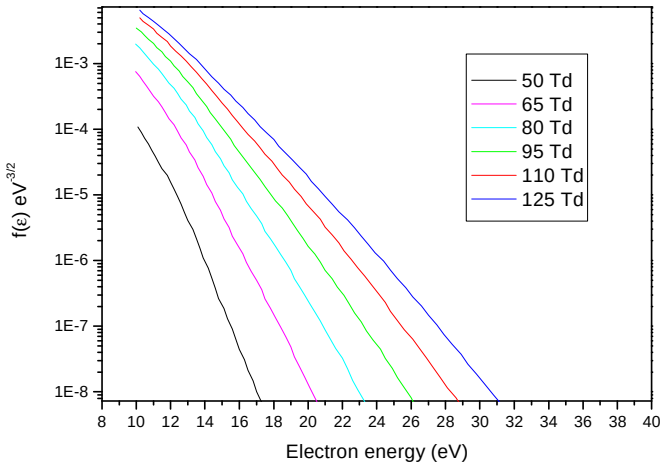


Fig 3 : fonction de distribution en énergie des électrons dans un mélange 76 % N_2, 19 % O_2 et 5 % Ar calculée par le code BOLSIG [1]

Les FDEE sont représentées seulement pour des énergies supérieures à 10 eV car les seuils d'excitation qui nous intéressent sont 10,98 eV pour l'excitation directe de $O(^3P)$, 13,09 eV pour $Ar(2p^8)$ et 15,0 eV pour l'excitation dissociative de $O(^3P)$ par collision électronique sur O_2 dans le fondamental [Pagnon 95]. Le produit de ces fonctions de distribution avec les sections efficaces de ces trois processus d'excitation ([Laher 90] et [Julienne 76] pour O^*, [Zapesochnyi 66] pour Ar^*, et enfin [Schulman 85] pour l'excitation dissociative du niveau $O(^3P)$) permet de calculer les valeurs des coefficients d'excitation en fonction du champ réduit E/N grâce à l'équation (7).

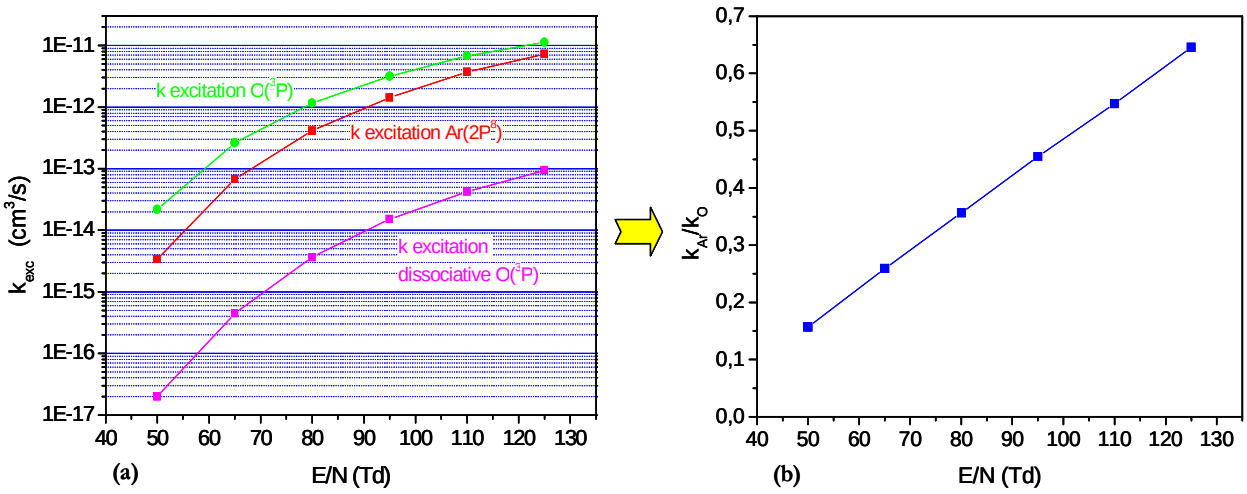


Fig 4 : coefficient d'excitation de O et Ar (a) et leur rapport (b) en fonction du champ réduit, calculé à partir des FDEE de la Fig 3 et des sections efficaces de [Laher 90] et [Julienne 76] pour O*, [Zapesochnyi 66] pour Ar*, et enfin [Schulman 85] pour l'excitation dissociative

Quand les coefficients d'excitation directe de O et Ar varient sur trois ordres de grandeur, leur rapport ne varie que de 0,2 à 0,7. L'erreur commise sur l'estimation du champ réduit dans nos conditions aura donc beaucoup moins d'impact sur la valeur de la concentration d'oxygène grâce à la technique d'actinométrie.

Le coefficient d'excitation dissociative est beaucoup plus faible que celui de l'excitation directe pour le niveau $O(^3P)$ ce qui serait moins net pour le niveau $O(^5P)$ par exemple. L'excitation dissociative ne doit donc pas poser de problème mais une vérification expérimentale peut être faite.

3.2.3 Quantification de l'excitation dissociative

Lorsque le taux de dissociation est très élevé, comme cela peut être le cas dans les plasmas d'hydrogène par exemple [Rousseau 94a], la contribution de l'excitation dissociative est difficile à estimer. Dans notre cas les courants de décharges ainsi que les rapports cycliques seront toujours choisis de manière à garder des taux de dissociation faibles.

Le peuplement du niveau excité de O peut se faire directement par dissociation de la molécule de O_2 via la réaction (R1)

$$(R1) \qquad e^- + O_2 \xrightarrow{k_{diss}^{exc}} O^* + O + e^-$$

Si cette réaction est importante dans nos conditions, elle doit créer d'importantes quantités d'oxygène atomique excité dès le début des pulses plasma, contrairement à l'excitation de O dans l'état fondamental qui nécessite que l'oxygène atomique soit déjà créé. (R1) devrait donc générer une émission lumineuse non nulle de la raie de O dès le début du pulse plasma [Booth 91]. La Fig 5 montre que pendant des pulses plasma de 10 ms à 5 Hz dans l'air l'intensité lumineuse de la raie d'oxygène démarre à un niveau très proche de 0.

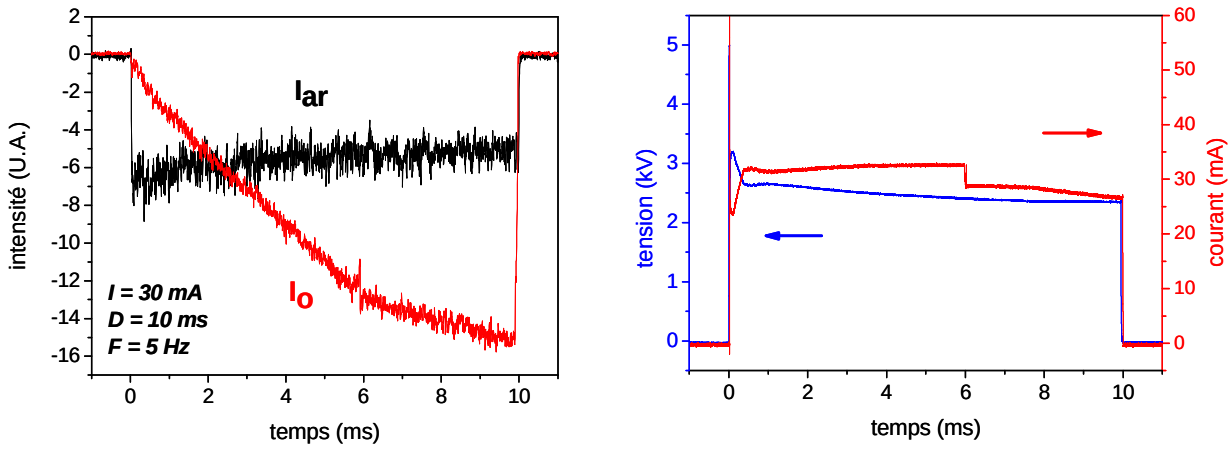


Fig 5a : signaux bruts des raies de O et Ar à 844,6 et 842, 4 nm pendant un pulse plasma de 10 ms à basse fréquence (5 Hz) et courant moyen (30 mA).
Fig 5b : signaux de tension et courant de décharge correspondants.

Dans le même temps, la raie de Ar montre que le champ réduit est plus fort au début du pulse que quelques millisecondes plus tard. Le champ plus élevé est dû à la phase d'amorçage bien visible sur les signaux de tension et courant de décharge (tension plus élevée et courant plus bas qu'à l'état stationnaire, Fig 5b). Même avec un champ plus fort au début du pulse, l'excitation dissociative reste négligeable par rapport au signal mesuré de l'excitation de O atomique. Cette vérification ne pouvait être faite qu'à basse fréquence car si le temps entre les pulses est trop réduit, il peut rester des atomes d'oxygène d'un pulse à l'autre ce qui génère un signal lumineux en début de pulse.

Outre l'absence d'excitation dissociative ces signaux bruts font apparaître les limites du premier système d'alimentation utilisé (alimentation continue hachée par un thyratron décrite au chapitre II). Le décrochement vers 6 ms sur le pulse de courant est dû au fait que les capacités du switch n'emmagasinent pas suffisamment de charges pour être capable de délivrer la puissance

nécessaire pour toute la durée du pulse plasma. Le pulse de courant obtenu n'est donc pas rigoureusement un créneau ce qui se traduit par un changement de pente sur les intensités lumineuses. Le rapport des intensités de O et Ar permet de corriger l'essentiel de cet artéfact.

3.2.4 Bilan sur la technique d'actinométrie

Même si des doutes subsistent sur les valeurs absolues qui seront mesurées avec ces raies atomiques, il est certain que le signal mesuré correspond effectivement à un signal de O atomique, ce qui est suffisant pour des études comparatives relatives.

3.3 Production de O pendant un pulse plasma

De nombreux auteurs ont déjà étudié la cinétique de O dans une décharge DC. Les paragraphes suivants traitent malgré tout la cinétique de O dans notre décharge avec différents objectifs :

- confronter nos mesures aux résultats établis dans la littérature afin d'en évaluer la précision
- obtenir des courbes de références réellement mesurées dans notre système pour pouvoir les comparer au même système avec un matériau catalytique introduit dans la décharge (ce qui sera fait au paragraphe 5)
- établir le jeu minimal de réactions à prendre en compte pour être en mesure d'expliquer les résultats expérimentaux au premier ordre afin de pouvoir utiliser ce système réactionnel minimaliste dans l'interprétation des résultats avec TiO_2

3.3.1 Résultat expérimental

Pour suivre la cinétique de production de O pendant les pulses plasma la concentration de O en début de pulse doit être nulle. La fréquence est donc choisie très basse pour que tous les atomes de O se soient perdus entre chaque pulse. La Fig 6 montre la production de O pendant un pulse plasma de 10 ms à 1 Hz.

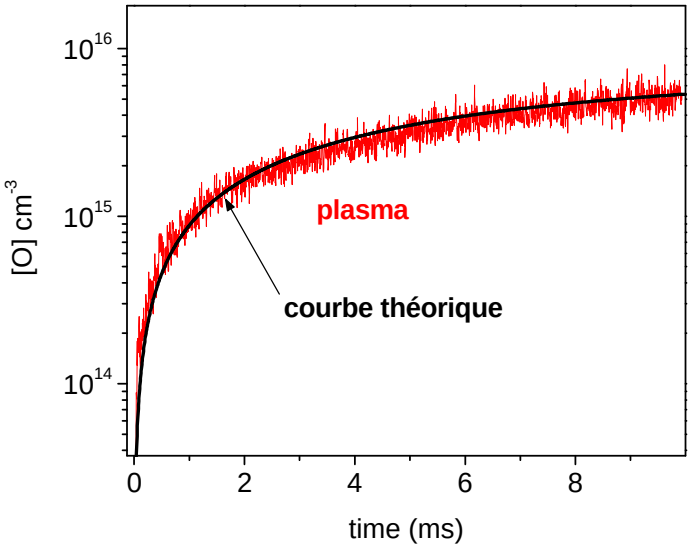


Fig 6 : production de O pendant un pulse de 10 ms à 1 Hz et 30 mA avec un flux d'air de 100 sccm et un flux d'argon de 10 sccm, P=1,6 Torr.

La courbe monotone croissante obtenue correspond à une phase durant laquelle les processus de création s'équilibrent petit à petit avec les processus de perte.

3.3.2 Processus de création et de perte de O

- *création en volume*

O est créé par dissociation de O_2 par impact électronique.

$$\text{(R2)} \qquad e^- + O_2 \xrightarrow{k_{diss}} O + O + e^-$$

Une partie de O pourrait aussi être créée par la formation de NO via la réaction

$$\text{(R3)} \qquad N + O_2 \longrightarrow NO + O$$

D'autres processus plus minoritaires pour être envisagé comme la formation de O à partir d'états excités de N_2 ($N_2^* + O_2 \longrightarrow N_2 + 2O$).

Les pertes de O se font soit en volume (formation de O_3 ou de NOx), soit en surface.

- *Pertes en volume*

La cinétique des NOx est détaillée dans la thèse de Lina Gatilova [Gatilova 06]. La réaction principale de consommation de O pour la formation de NO est

$$\text{(R4)} \qquad N_2(A) + O \longrightarrow NO + N$$

La concentration maximale atteinte par $N_2(A)$ est de l'ordre de 8.10^{11} cm^{-3} et le coefficient de réaction de (R4) vaut $0{,}7.10^{-12}$ $cm^3 s^{-1}$ [Atkinson 84]. L'ordre de grandeur de la fréquence de perte due à la formation de NO est donc 0,5 s^{-1}.

La formation d'ozone est la perte majoritaire à pression atmosphérique via la réaction (R5).

$$\text{(R5)} \qquad O + O_2 + M \xrightarrow{k_{O3}} O_3 + M$$

Le coefficient de la réaction (R5) vaut 6.10^{-34} $cm^6.s^{-1}$. A 1,6 Torr et pour une température de 400 K la fréquence de perte due à la formation de O_3 vaut donc 0,4 s^{-1}.

- *Pertes en surface*

Les pertes par recombinaison aux parois recouvrent de très nombreux processus différents regroupés ici sous deux réactions :

$$\text{(R6)} \quad O + s \xrightarrow{k_{s1}} O_{ads}$$

$$\text{(R7)} \quad O + O_{ads} \xrightarrow{k_{s2}} O_2$$

où O_{ads} correspond à un atome d'oxygène adsorbé. Chacune de ces deux réactions représente une perte d'atome d'oxygène pour la phase gaz. Les sites d'adsorption s peuvent être aussi bien des sites de physisorption que de chimisorption (où une liaison covalente se fait avec un atome de la surface). De même les O_{ads} peuvent être physisorbés ou chimisorbés. La réaction (R7) peut se faire directement ou après migration des deux atomes de O en surface. Le détail de tous ces mécanismes à été décrit expérimentalement et par la modélisation par Cartry et al sur la silice [Cartry 99], [Cartry 00]. L'étude de chacun de ces mécanismes serait intéressante à mener sur la surface du TiO_2. Le travail présenté ici n'est cependant encore qu'une étude exploratoire des principaux effets du TiO_2 dans une décharge. A ce stade, et compte tenu de la faible caractérisation des surfaces des matériaux utilisés, il est illusoire de prétendre distinguer les différents processus de surface. C'est pourquoi même les deux réactions (R6) et (R7) sont ici considérées comme une seule et unique source de perte de O pour la phase gaz avec un coefficient k_s.

La grandeur qui est donnée dans la littérature pour quantifier les pertes au paroi est la probabilité de recombinaison à la paroi γ, caractéristique de l'état de surface. Le flux d'atome de O arrivant à la paroi (flux thermique dans notre cas), multiplié par la probabilité de recombinaison γ correspond à un taux de recombinaison Γ_s. en $cm^{-2}.s^{-1}$.

$$\Gamma_s = \frac{1}{4}\langle v_{th} \rangle [O] \cdot \gamma \qquad (13)$$

Où v_{th} est la vitesse thermique. Les pertes de O en surface par unité de temps sont égales au produit du taux de recombinaison par le rapport surface sur volume du tube à décharge : $\frac{2}{R}\Gamma_s$.

Finalement le terme de perte en surface peut s'écrire $-\frac{\gamma v_{th}}{2R}[O]$ c'est-à-dire que le coefficient de recombinaison k_s s'exprime à partir de la probabilité γ selon l'expression :

$$k_s = \frac{\gamma v_{th}}{2R} \tag{14}$$

Les valeurs de la probabilité de recombinaison pour une surface de pyrex exposée à un plasma donnés dans la littérature sont de l'ordre de 10^{-3} ([Gousset 89], [Pagnon 95], [Gordiets 96]) ce qui correspond à une fréquence de perte aux parois supérieure à 30 s^{-1} à 300 K (température de la paroi).

Le principal terme de perte de O dans nos condition est donc la recombinaison aux parois (30 au lieu de ~0,5 s^{-1}), ce qui est confirmé dans la littérature [Cartry 06], [Kanka 02]. Seules les pertes aux parois seront considérées dans la suite.

3.3.3 Cinétique simple de O atomique

Le bilan création perte sur O s'écrit finalement :

$$\frac{d([O])}{dt} = 2k_{dis} n_e [O_2] - k_s [O] \tag{15}$$

En considérant que O n'est perdu que sur les parois, la totalité du O_2 disparu est transformé en O atomique qui après une étape d'adsorption reforme O_2 :

$$\frac{d([O_2])}{dt} = -\frac{1}{2}\frac{d([O])}{dt} \tag{16}$$

$$\Rightarrow \quad [O_2] = [O_2]_0 - \frac{[O]}{2} \tag{17}$$

Avec $[O_2]_0$ la densité initiale de O_2. En supposant de plus que la concentration de O_{ads} est à peu près constante, alors les solutions de l'équation (15) s'écrivent :

$$[O](t) = [O]_\infty \left(1 - e^{-t/\tau}\right) \tag{18}$$

$$avec \quad [O]_\infty = \frac{2n_e k_{dis}[O_2]_0}{n_e k_{dis} + k_s} \quad et \quad \tau = \frac{1}{n_e k_{dis} + k_s} \tag{19}$$

La courbe théorique sur la Fig 6 correspond au tracé de cette fonction en prenant $[O]_\infty = 7{,}5.10^{15}$ cm^{-3} et τ = 8 ms.

La courbe expérimentale de la Fig 6 n'atteint pas la saturation (l'alimentation ne permettant pas d'obtenir des pulses plasma plus longs) et de ce fait les valeurs de $[O]_\infty$ et τ peuvent être légèrement modifiées sans dégrader la corrélation entre le calcul et la courbe expérimentale. La

suite des calculs sera réalisée avec les valeurs énoncées ici mais la discussion tiendra compte du fait que $[O]_\infty$ peut être compris entre 7.10^{15} et 8.10^{15} cm^{-3} tandis que τ peut varier entre 7 et 10 ms.

3.3.4 Comparaison des valeurs expérimentales et théoriques

Les deux valeurs de $[O]_\infty$ et τ permettent de calculer k_s et $n_e k_{dis}$:

$$\begin{cases} [O]_\infty = \dfrac{2 n_e k_{dis} [O_2]_0}{n_e k_{dis} + k_s} \\ \tau = \dfrac{1}{n_e k_{dis} + k_s} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} n_e k_{dis} = \dfrac{[O]_\infty}{2\tau [O_2]_0} \\ k_s = \dfrac{1}{2\tau}\left(\dfrac{2[O_2]_0 - [O]_\infty}{[O_2]_0} \right) \end{cases} \quad (20)$$

Finalement les données expérimentales permettent de trouver les valeurs $k_s = 78\ s^{-1}$ et $n_e k_{dis} = 47\ s^{-1}$ pour T = 300 K. La valeur de γ déduite de cette valeur de k_s vaut

$$\gamma = 2,5.10^{-3}$$

Cette valeur est égale à celle donnée par Pagnon et al [Pagnon 95]. Les fluctuations sur γ engendrées par les barres d'erreur sur $[O]_\infty$ et τ donnent des valeurs comprises entre 2 et $2,6.10^{-3}$ ce qui est toujours en très bon accord avec la littérature.

Pour évaluer k_{dis} il faut estimer n_e. Le courant de décharge est toujours mesuré pendant les expériences et permet de connaître n_e avec

$$\langle n_e \rangle = \frac{\langle j \rangle}{e\mu E} = \frac{\langle I \rangle}{e\mu SE} \quad (21)$$

où $<n_e>$ est la densité électronique moyenne pendant les pulses plasma, <j> la densité de courant moyenne, <I> le courant moyen, e la charge d'un électron, μ la mobilité électronique dans l'air (égale à $2,81.10^5$ $cm^2/V.s$ [Raizer 91]), S la section du tube et E le champ dans la colonne positive (obtenu à partir du champ réduit égal à 80 Td dans ces conditions, cf Fig 1). La densité électronique est de $9,8.10^9$ $e^-.cm^{-3}$ (valeur de n_e similaire à celle donnée dans [Gordiets 95]) ce qui permet d'obtenir :

$$k_{dis} = 5.10^{-9}\ cm^3.s^{-1}$$

En tenant compte de l'incertitude sur les valeurs de $[O]_\infty$ et τ, k_{dis} peut être évalué entre 3.10^{-9} et 1.10^{-8} $cm^3.s^{-1}$. Dans tous les cas Ces valeurs de k_{dis} sont trop élevées par rapport à celles de la littérature (Fig 6).

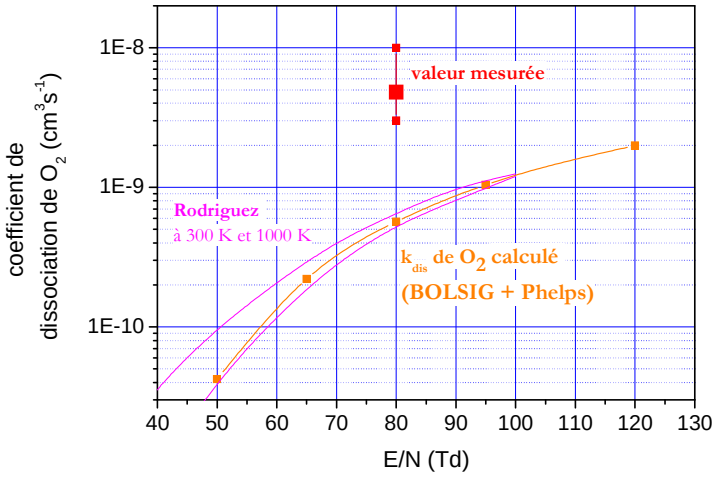


Fig 7: coefficient de dissociation de O_2 par impact électronique en fonction du champ réduit calculé à partir des sections efficaces de Phelps et al [Phelps 85] et des FDEE calculées par le code BOLSIG et résultat du code de Rodriguez et al à 300 et 1000 K [Rodriguez 91]. Le point rouge donne la valeur obtenue à partir de la courbe de la Fig 6

Le coefficient de dissociation calculé sur la Fig 7 est obtenu à partir des sections efficaces données par Phelps et al pour les deux processus suivants :

$$\text{(R8)} \qquad e^- + O_2 \xrightarrow{k_{diss}} O(^3P) + O(^3P) + e^-$$

$$\text{(R9)} \qquad e^- + O_2 \xrightarrow{k_{diss}} O(^1D) + O(^3P) + e^-$$

L'effet de la température est peu sensible à 80 Td sur la valeur de k_{dis} comme le montre les valeurs de Rodriguez et al [Rodriguez 91]. La valeur de k_{dis} obtenu à partir des valeurs expérimentales est donc nettement surestimée. Trois raisons peuvent être invoquées :

- d'autres processus secondaires peuvent aussi dissocier O_2 et créer O atomique, par photodissociation, ou par dissociation de O_2^+ par exemple. Cependant, ces processus annexes ne suffisent pas à expliquer un tel écart sur le coefficient de dissociation.
- Les valeurs de la littérature sont données pour un plasma continu à l'état stationnaire, or les mesures sont effectuées avec des pulses de 10 ms à très basse fréquence. En négligeant la phase d'amorçage le champ moyen pendant le pulse est sous estimé et donc k_{dis} est légèrement surestimé mais là encore cette contribution n'est pas suffisante.
- La principale source d'erreur vient probablement de la valeur absolue de $[O]_\infty$. Les mesures d'actinométrie réalisées sont en particulier entachées de l'incertitude sur la valeur de la section efficace du niveau de Ar considéré (cf. § 3.1).

La limite de précision de nos mesures est illustrée par l'erreur commise sur k_{dis}. En dépit de ces imprécisions, le schéma cinétique extrêmement simple utilisé permet d'obtenir des ordres de

grandeur satisfaisants pour décrire l'évolution de la concentration de O atomique pendant les pulses plasma, confirmant ainsi que les réactions (R1), (R2) et (R6) sont les processus prépondérants de création et de perte de O atomique.

O étant créé par impact électronique, la production de O s'arrête très vite à la fin du pulse plasma. La disparition complète de O demande toutefois du temps car les processus de recombinaison à la paroi sont relativement lents. Pour décrire totalement la cinétique de O pendant une série de pulse plasma il faut donc pouvoir mesurer [O] entre les pulses, ce qui est possible avec la technique PIF (pulse induced fluorescence).

3.4 destruction de O en post décharge temporelle

3.4.1 Mise en œuvre de la technique « Plasma Induced Fluorescence » (PIF)

Pour pouvoir mesurer O par actinométrie, il faut que O émette de la lumière. Une fois le pulse plasma éteint il faut donc ré-exciter ponctuellement les atomes restant en post-décharge pour être capable de les étudier. Cela peut être réalisé classiquement par un laser (technique de TALIF [Joly 00]) mais le laser peut être moins onéreusement remplacé par un second pulse plasma. En effet, si un pulse plasma très court est amorcé pendant la post décharge les atomes encore présents dans le gaz seront ré-excités et émettront de la lumière permettant de les mesurer (cf. chapitre II et Fig 8).

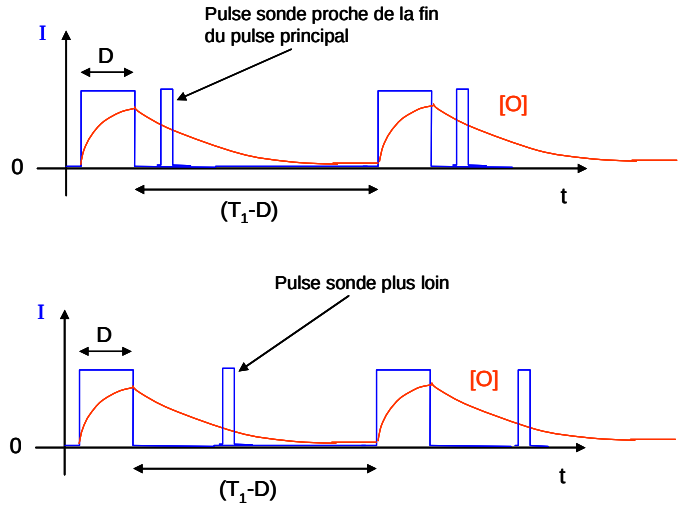


Fig 8 : schéma de principe de la mesure de temps de vie en post décharge par déplacement d'un pulse plasma servant de sonde

Pour ne pas perturber le système le pulse sonde doit être suffisamment court pour que la proportion de O produit pendant ce « pulse sonde » reste négligeable par rapport à la quantité d'atomes produits pendant le pulse principal. Néanmoins, pour que la mesure pendant le pulse sonde ne soit pas perturbée par la phase d'amorçage du plasma, le pulse sonde ne peut pas non

plus être trop court. Typiquement des pulses de 300 µs sont utilisés pour sonder la post décharge suivant un pulse de 5 ms.

La valeur du rapport I_O/I_{Ar} en début de pulse sonde doit être extrapolée à partir de l'ensemble du pulse sonde pour s'affranchir de la phase d'amorçage. La valeur retenue est toujours l'intersection entre la pente de production de O et la verticale au début du pulse sonde (Fig 9).

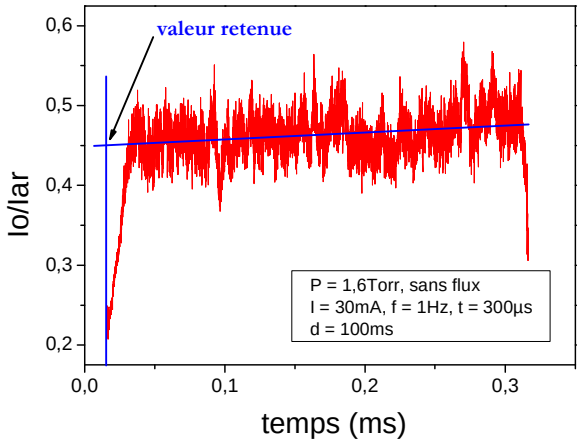


Fig 9 : méthode de dépouillement du pulse sonde pour obtenir la valeur Io/IAr retenue pour la décroissance de O en post décharge

La concentration absolue de O pendant le pulse sonde est difficile à connaître avec précision car la phase d'amorçage joue un rôle d'autant plus important que le pulse est court. La valeur absolue de la concentration peut malgré tout être calculée comme précédemment (cf. § 3.2.1) et comparée à la valeur mesurée en fin de pulse principal. Un bon accord à 10% près a été trouvé, validant ainsi toute la courbe de décroissance de O en post décharge temporelle.

Une dernière contrainte, déjà présente sur les mesures d'actinométrie pendant les pulses, est ici critique du fait des échelles de temps considérées : le flux de gaz.

L'accumulation rapide de NOx dans le tube ainsi que la nécessité de moyenner le signal d'actinométrie sur de nombreuses périodes contraint à effectuer les mesures de PIF avec un flux de gaz. Le renouvellement du gaz dans le tube peut vite devenir critique sur la décroissance de O en post décharge temporelle car celle-ci peut durer plusieurs centaines de milliseconde. Un compromis est nécessaire entre le renouvellement du gaz et l'erreur commise sur la décroissance de O. Une mesure test dans de l'oxygène pur montre qu'avec 30 sccm de flux total et une fréquence de pulse égale à 1 Hz, la concentration de O mesurée n'est pas trop affectée par le renouvellement du gaz jusqu'à 100 ms après le pulse (Fig 10).

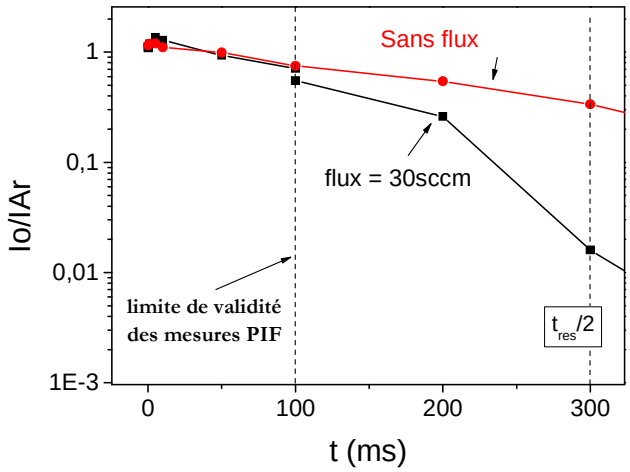


Fig 10 : comparaison du rapport des intensités lumineuses de l'oxygène et de l'argon avec et sans flux de gaz. (O_2 pur, P=1,6 Torr, ϕ = 30 sccm ou 0, D = 5 ms, F = 1 Hz). Temps de résidence du gaz = 600 ms

Sous réserve de respecter les précautions qui viennent d'être décrites, les valeurs de [O] mesurées en post décharge sont cohérentes avec les mesures en fin de pulse principal. Ces mesures en post décharge donnent accès à la probabilité de recombinaison sur la paroi en post décharge temporelle.

3.4.2 Calcul de γ après les pulses plasma

En post décharge temporelle il n'y a plus de création de O et seuls les processus de perte à la paroi modifient la concentration de O. La décroissance de O est donc décrite par

$$\frac{d([O])}{dt} = -k_s[O] \qquad (22)$$

$$\Rightarrow \qquad [O](t) = [O](D)e^{-k_s t} \qquad (23)$$

où [O](D) est la concentration de O atteinte en fin de pulse principal (durée de pulse *D*), et *t* le temps depuis la fin du pulse principal. La décroissance de O doit donc suivre une exponentielle ayant un temps caractéristique égal à $1/k_s$, ce qui est effectivement observé expérimentalement (Fig 11).

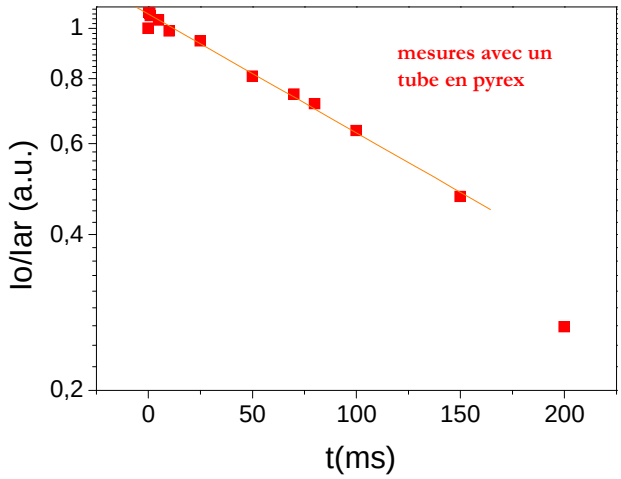


Fig 11 : décroissance du rapport des intensités lumineuses Io/IAr pendant les 200 premières ms suivant des pulses plasma de 5 ms, 1Hz, 50mA avec un flux de 30 sccm à 1,6 Torr

L'interpolation linéaire effectuée sur les 150 premières millisecondes (pour éviter l'effet du au renouvellement du gaz par le flux) permet de calculer une valeur de la probabilité de recombinaison à la paroi égal à

$$\gamma = 1,9.10^{-4}$$

La probabilité de recombinaison de O sur la surface du pyrex est donc dix fois plus faible en post décharge temporelle que pendant le pulse plasma. L'écart entre les coefficients de recombinaison aux parois sous irradiation plasma ou en post décharge a déjà été observé par de nombreux auteurs, que ce soit dans des décharges RF, micro-ondes ou DC [Tserepi 95], [Cartry 99], [Cartry 06], [Rousseau 94b], [Rousseau 01], [Kae-Nune 96], [Shiratani 97]. La valeur trouvée ici est tout à fait cohérente avec les valeurs mesurées pour la recombinaison de O en post décharge spatiale par Kim et al ($4,8.10^{-4}$ [Kim 91]) ou Diamy et al ($5,1.10^{-4}$ [Diamy 97]) ou en post décharge temporelle, la surface étant donc exposée à un plasma juste avant la mesure, par Cartry et al (4.10^{-4} à $8,6.10^{-5}$ [Cartry 99]). Les résultats de la littérature cités sont obtenus sur de la silice au lieu du pyrex mais l'accord avec notre valeur est malgré tout significatif.

La différence entre la probabilité de recombinaison pendant les pulses ou en post décharge peut se comprendre en considérant le nombre fini des sites d'adsorptions sur la surface du tube.

Un atome perdu en surface peut soit s'adsorber sur un site vacant, que ce soit par physisorption ou chimisorption (réaction (R6)), soit se recombiner directement avec des atomes déjà présents en surface, qu'il s'agisse de O (réaction (R7)) ou de N adsorbés [Gordiets 96]. Pendant les pulses plasma le bombardement ionique, et peut être aussi l'irradiation UV, libère des sites d'adsorption [Cartry 06]. En post décharge au contraire, la surface va petit à petit se saturer sans qu'il y ait de renouvellement efficace des espèces adsorbées, diminuant d'autant les possibilités de recombinaison.

Disposant des principales réactions contrôlant la concentration de O pendant et après les pulses, la cinétique de O peut être décrite pendant une série de pulses.

3.5 Cinétique de O pendant une série de pulses

3.5.1 Expressions de O pendant et entre les pulses

Les valeurs de coefficient de perte obtenues à partir des mesures d'actinométrie et d'un modèle cinétique de O réduit à sa plus simple expression sont malgré tout en très bon accord avec la littérature, aussi bien pendant les pulses que durant la post décharge. La concentration de O peut donc être raisonnablement décrite pendant une série de pulse plasma par un jeu d'équation très simple :

$$\begin{cases} [O]_{ON}(t) = [O]_{\infty}\left(K_1 e^{-t/\tau} + \left(1 - e^{-t/\tau}\right)\right) \quad pour \quad t \in [0;D]\ [T] \\ [O]_{OFF}(t) = [O]_{\infty} K_2 e^{-k_{spd}(t-D)} \quad pour \quad t \in [D;T]\ [T] \end{cases} \qquad (24)$$

Avec $K_1 = \left(\frac{1 - e^{-D/\tau}}{e^{k_{spd}(T-D)} - e^{-D/\tau}}\right)$ et $K_2 = \left(\frac{1 - e^{D/\tau}}{e^{k_{spd}(D-T)} - e^{D/\tau}}\right)$

Où $[O]_{ON}$ est la concentration de O pendant les pulses plasma et $[O]_{OFF}$ la concentration en post décharge. T est la durée de la période, D la durée des pulses, k_s le coefficient de recombinaison en surface pendant les pulses, et k_{spd} le coefficient de recombinaison en surface durant la post décharge. Ces expressions sont obtenues en écrivant l'égalité de la concentration de O en fin de pulse et en début de post décharge.

Ces équations permettent de tracer l'évolution de [O] pendant une série de pulses plasma (Fig 12).

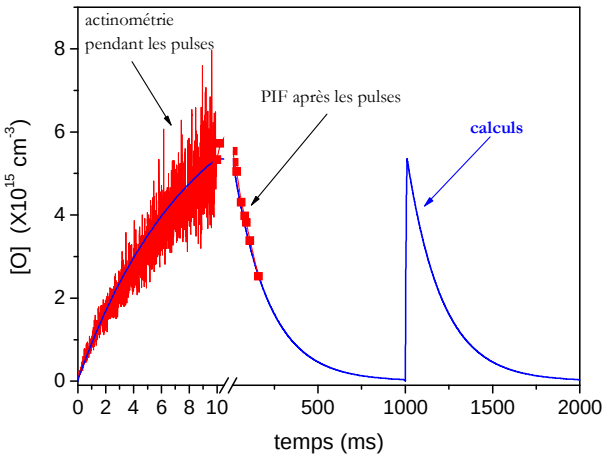


Fig 12 : superposition des mesures d'actinométrie pendant les pulses plasma et des mesures PIF en post décharge présentées dans les paragraphes précédents et du résultat des équations (24)

Le calcul confirme que pour des fréquences supérieures à 1 Hz la concentration de O en début de pulse n'est pas nulle car la décroissance de O en post décharge est trop lente.
Ce jeu d'équations est suffisant pour retrouver les résultats expérimentaux obtenus en fonction de l'énergie injectée dans le plasma.

3.5.2 Concentration de O et énergie injectée

a. concentration moyenne pendant les pulses

La Fig 13 montre les concentrations de O pour des durées de pulses de 0,3 à 3 ms et des fréquences de 10 à 200 Hz.

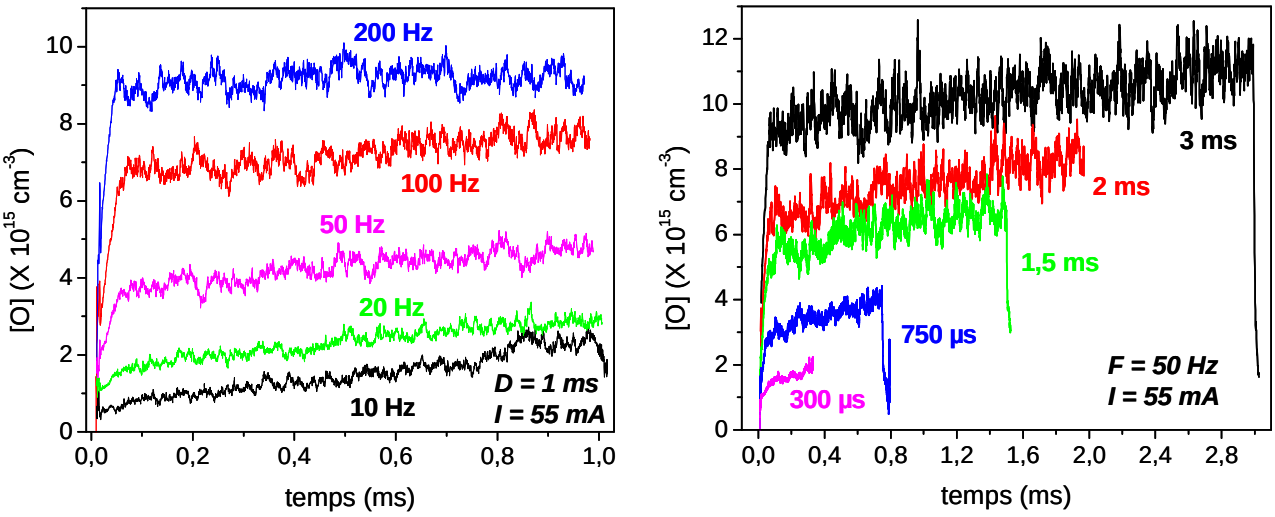


Fig 13 : concentration de O pendant les pulses plasma en faisant varier soit la fréquence (gauche) soit la durée des pulses (droite). Le flux de gaz est de 10 sccm d'air pour 1 sccm de Ar, la pression est de 2,4 Torr

La concentration de O croît pendant les pulses plasma et les valeurs atteintes augmentent avec D et F. La pente de la concentration de O est d'autant plus faible que le temps entre chaque pulse est court (i.e. la fréquence est élevée), en raison des quantités importantes d'atomes de O restantes en début de pulse si la fréquence est trop élevée. En calculant la concentration moyenne pendant les pulses plasma pour chacune des courbes de la Fig 13, les deux graphes précédents peuvent être regroupés en fonction du courant moyen I.D.F (produit du courant de décharge et du rapport cyclique D/T) (Fig 14).

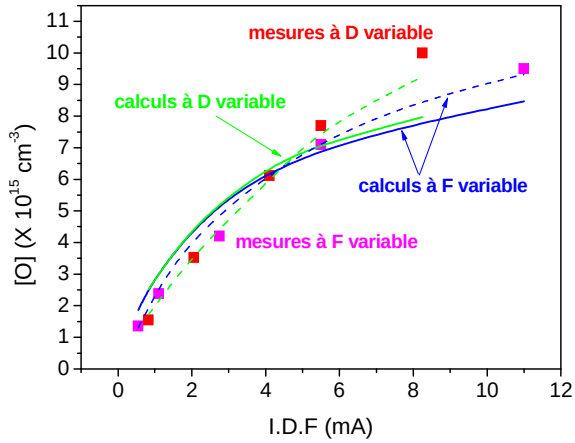


Fig 14 : concentrations moyennes de O pendant les pulses calculées par intégration des résultats de la Fig 13 et tracées en fonction du courant moyen. Les résultats expérimentaux sont comparés au résultat de l'équation 25 calculée pour les mêmes jeux de paramètres I, D et F.

Le champ dans la colonne positive ne variant pas beaucoup pour un tube et une pression donnée, le courant moyen est proportionnel à l'énergie injectée dans le gaz. La production de O est donc entièrement contrôlée par l'énergie injectée, au moins pour les faibles valeurs de courant moyen, c'est-à-dire tant que le taux de dissociation de O_2 n'est pas trop élevé. Les calculs du paragraphe précédents sont cohérents avec ces résultats.

La concentration moyenne de O pendant un pulse est déduite de l'équation (24) par

$$\left\langle [O]_p \right\rangle = \frac{1}{D}\int_0^D [O]_p \, dt = \frac{[O]_\infty}{D}\left(D + \tau\left(1-K_1\right)\left(e^{-D/\tau}-1\right)\right) \qquad (25)$$

Les valeurs utilisées précédemment de $[O]_\infty$ et τ ne sont plus valables car le courant est de 55 mA au lieu de 30 mA. La quantité maximale d'oxygène atomique produit par la décharge ($[O]_\infty$) augmente avec le courant de décharge. De plus, le coefficient de recombinaison à la paroi varie avec l'état de surface, que ce soit pendant ou après le pulse plasma. Il est possible qu'il diminue si les sites sont saturés par une trop grande quantité d'espèces produites, c'est-à-dire lorsque le courant est plus élevé.

La figure 11 permet d'estimer la quantité maximale de O potentiellement produite dans la phase gaz $[O]_\infty$ égale à environ $1.10^{16}cm^{-3}$. En prenant les mêmes valeurs de τ et k_{spd} qu'au paragraphe 3.3 , l'équation (25) permet d'avoir un bon ordre de grandeur de $<[O]_p>$ en fonction des paramètre D et F (durée et fréquence des pulses plasma), donc du courant moyen I.D.F (I étant le courant de décharge). Le résultat obtenu est représenté par les courbes pleines bleue et verte sur la Fig 14. Comme pour les résultats expérimentaux, les courbes obtenues en faisant varier la durée du pulse ou la fréquence se superposent et ont une pente qui diminue pour les fortes valeurs du courant moyen.

Une corrélation encore meilleure entre les points expérimentaux et les valeurs calculées peut être atteinte en faisant varier les coefficients de recombinaison à la paroi k_s et k_{spd}.

Lorsque le courant moyen augmente (D ou F plus grand), le bombardement de la surface pendant le pulse plasma est plus efficace ce qui augmente les pertes aux parois et donc diminue τ. A l'inverse, la quantité d'espèces dont O atomique étant plus grande, les sites d'adsorption sont plus vite saturés en post décharge, ce qui augmente le temps de recombinaison en post décharge. Ces deux hypothèses bien que spéculatives permettent d'obtenir les courbes en pointillés vert et bleu sur la Fig 14 en diminuant τ entre 10 et 6 ms et k_{spd} entre 6 et 4 s^{-1} sur la gamme de courant moyen représentée. L'accord obtenu entre ces calculs et les mesures expérimentales en imposant des variations relativement faibles des coefficients d'adsorption permet de justifier la pertinence du modèle cinétique utilisé pour décrire l'évolution de O, en dépit de sa simplicité.

La concentration moyenne en post décharge peut être extrapolée à partir de ce modèle analytique.

Tant que la durée de pulse est courte par rapport à $1/k_s$, et que la période est courte devant $1/k_{spd}$, la concentration de O peut être linéarisée. La concentration moyenne de O en post décharge est alors de manière évidente à peu près égale à celle pendant la décharge. L'expression exacte de la concentration moyenne en post décharge le confirme :

$$\left\langle [O]_{pd} \right\rangle = \frac{1}{(T-D)} \int_D^T [O]_{pd}\, dt = \frac{[O]_\infty K_2}{k_{spd}(T-D)} \left(1 - e^{-k_{spd}(T-D)}\right) \qquad (26)$$

Dans la plupart de nos mesures les expressions (25) et (26) peuvent être simplifiées car le courant moyen est volontairement choisi faible pour ne pas trop chauffer le gaz.

Les expressions linéarisée de la concetration de O permettront de calculer plus facilement l'ordre de grandeur de la quantité de C_2H_2 oxydé par O.

b. Cas des faibles valeurs de IDF

Lorsque le courant moyen est faible, le taux de dissociation de O_2 est faible et donc les variations de $[O_2]$ peuvent être négligées. Les solutions des équations (15) et (22) donnent alors des expressions simplifiées pour la concentration de O :

$$\begin{cases} pulse \quad : \quad [O]_p(t) = 2n_e \dfrac{k_{dis}}{k_s} [O_2] \left(1 - e^{-k_s t}\right) \\ post \quad déch\arg e \quad : \quad [O]_{pd}(t) = 2n_e(D) \dfrac{k_{dis}}{k_s} [O_2] \left(1 - e^{-k_s D}\right) e^{-k_{spd} t} \end{cases} \qquad (27)$$

Ce qui donne en moyenne temporelle :

$$\begin{cases} pulse \quad : \quad \left\langle [O]_p \right\rangle = \dfrac{2k_{dis}[O_2]}{k_s \cdot e\mu ES} \cdot \dfrac{I}{D}\left(D - \dfrac{1}{k_s}\left(1 - e^{-k_s D}\right)\right) \\ post \quad déch\arg e \quad : \quad \left\langle [O]_{pd} \right\rangle = \dfrac{2k_{dis}[O_2]}{e\mu ES \cdot k_s k_{spd}} \cdot \dfrac{I}{(T-D)}\left(e^{-k_{spd}T} - e^{-k_{spd}D}\right) \end{cases} \tag{28}$$

Ce calcul est fait uniquement lorsque le taux de dissociation reste faible, donc pour des durées de pulse courtes d'où $e^{-kD} \approx 1$. En considérant de plus que la période est grande par rapport au temps caractéristique de recombinaison aux parois en post décharge (ce qui correspond encore aux valeurs faibles de courant moyen), le terme en exponentiel est négligeable $e^{-k_{spd}T} \approx 0$ ainsi que $1/k_{spd}T \approx 0$. La moyenne temporelle de O est alors directement proportionnelle au courant moyen.

$$\left\langle [O] \right\rangle \approx \frac{2k_{dis}[O_2]}{e\mu ES}\left(IDF - \frac{F}{k_{spd}} \right) \approx \frac{2k_{dis}[O_2]}{k_s \cdot e\mu ES} \cdot IDF \tag{29}$$

Cette expression très simple permet de linéariser les équations différentielles relatives à la cinétique de destruction de C_2H_2.

3.6 Effet du C_2H_2 sur la cinétique de O

O étant a priori l'espèce oxydante majoritaire dans le plasma, l'ajout de C_2H_2 dans le gaz pourrait diminuer sensiblement la concentration de O.

Des réactions d'oxydation de O sur C_2H_2 ont déjà été étudiées. La littérature mentionne en particulier deux réactions produisant respectivement CO ou CHCO [Baulch 95]

$$\text{(R10)} \qquad C_2H_2 + O \;\rightarrow\; CH_2 + CO$$

$$\text{(R11)} \qquad C_2H_2 + O \;\rightarrow\; CHCO + H$$

Ces processus d'oxydation peuvent être considérés comme un seul processus de perte de O ayant une constante de réaction k_{Ox}. Ces réactions auront un impact important sur la cinétique de O seulement si le produit $k_{Ox}[C_2H_2]$ est non négligeable devant le coefficient de recombinaison à la paroi γ. Ce coefficient à été mesuré égal à $2{,}3.10^{-5}$ mais il dépend des conditions de plasma imposées et notamment de la présence ou non de C_2H_2. Dans la littérature les valeurs de γ sont comprises entre 5.10^{-4} et $2{,}5.10^{-3}$ [Pagnon 95]. En considérant une température moyenne du gaz variant entre 300 et 500 K, et compte tenu du fait que la concentration de C_2H_2 est comprise dans entre 0 et 1000 ppm, les gammes de variations des coefficients k_{Ox} et k_s peuvent être comparées (Tableau 2)

température	300 K	500 K
k_s (s^{-1})	20-100	25-125
k_{Ox} (s^{-1})	0-12	0-66

Tableau 2 : comparaison des coefficients de perte de O par recombinaison aux parois et par oxydation de C_2H_2

L'écart entre les deux contributions n'est pas suffisant pour être certain de pouvoir négliger l'effet du C_2H_2 sur la cinétique de O, même si la recombinaison aux parois semble un peu plus efficace. Pour vérifier l'impact du C_2H_2, la concentration de O est mesurée dans les mêmes conditions de plasma, avec et sans C_2H_2 (Fig 15).

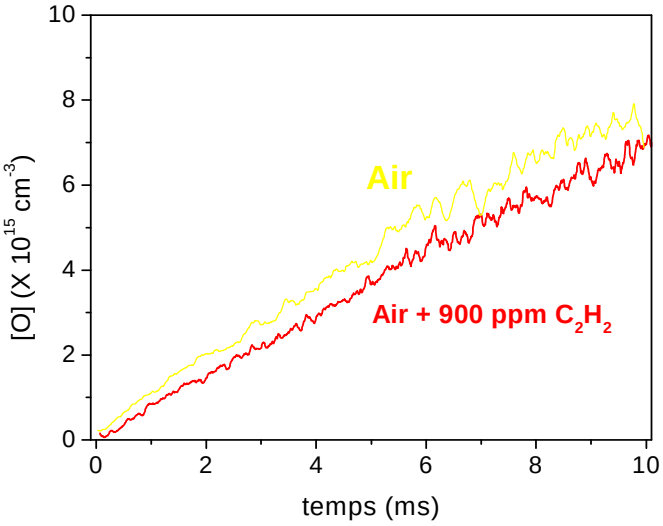


Fig 15 : mesure de O pendant un pulse plasma de 10 ms, avec un courant de 30 mA et une fréquence de 1 Hz. Le flux de gaz est constitué de 10 sccm d'air et 1 d'Ar pour les mesures dans «l'air» et 9 sccm d'air, 1 sccm de C_2H_2 à 1% dans N_2 et 1 sccm de Ar pour les mesures avec C_2H_2. Le gaz est renouvelé entre deux pulses. La pression est de 2,4 Torr.

Il y a bien une diminution de O en présence de C_2H_2. Toutefois, cette diminution paraît trop importante pour être imputable uniquement à l'oxydation de C_2H_2 par O. A 2,4 Torr, la densité initiale de C_2H_2 est de $6{,}9.10^{13}$ cm^{-3}. Si la totalité du C_2H_2 est convertie en CO_2, $2{,}8.10^{14}$ atomes/cm^3 de O sont consommés, or l'écart entre les courbes jaunes et rouge vaut jusqu'à 7.10^{14} cm^{-3} à 10 ms. L'ordre de grandeur de la diminution de O due à l'oxydation de C_2H_2 est bon, mais comme au paragraphe 3.3.4, les valeurs absolues de O semblent surestimées d'un facteur 3 à 5. Cet écart correspond peut être à l'imprécision sur la section efficace de Ar qui décalerait les valeurs absolues mesurée dans les deux cas, et donc la quantité absolue de O « consommé » en présence de C_2H_2.

Quoi qu'il en soit, l'ajout de C_2H_2 ne modifie que très peu la cinétique de O. La cinétique de C_2H_2 est étudiée dans la suite plus précisément grâce aux mesures d'absorption IR.

4. Cinétique de destruction de C_2H_2

Pour comprendre les effets éventuels d'un matériau catalytique sur la destruction du C_2H_2, il faut identifier les mécanismes principaux de l'oxydation due au plasma lui-même. L'étude présentée ici a donc pour objet d'établir un modèle le plus simple possible permettant de décrire correctement les résultats expérimentaux afin d'isoler quelques processus véritablement dominants dans nos conditions.

4.1 Etude dynamique : avec flux de gaz

4.1.1 Décroissance de C_2H_2 avec l'énergie injectée

Si O est bien responsable de l'oxydation de C_2H_2, la concentration de C_2H_2 doit diminuer avec le courant moyen car la production de O ne dépend que de ce paramètre (cf. paragraphe 3.5.2). Le C_2H_2 est introduit à hauteur de 900 ppm et sa concentration est mesurée dans le tube pour différent jeux de paramètre I, D et F (respectivement courant de décharge, durée et fréquence des pulses). L'ensemble des mesures effectuées peuvent toutes être regroupées en fonction du courant moyen (Fig 16).

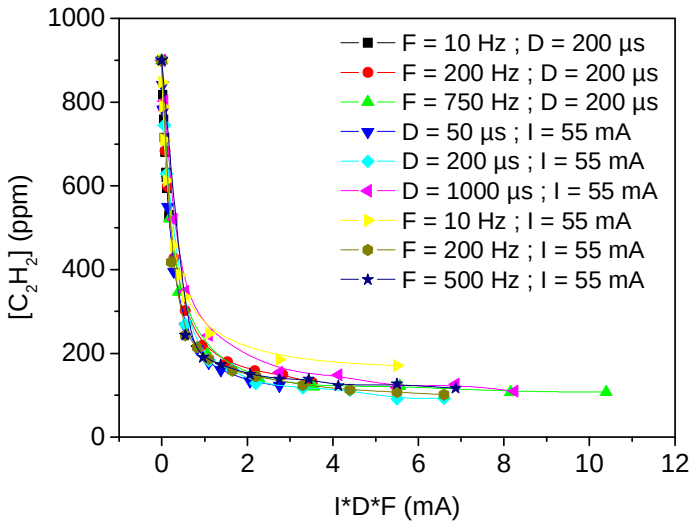


Fig 16 : Courbes de destruction de C_2H_2 par le plasma mesurées en faisant varier soit la fréquence, soit la durée des pulses, soit la courant de décharge, et tracées en fonction de courant moyen I*D*F

Comme à la pression atmosphérique, la destruction de C_2H_2 par le plasma ne dépend que de l'énergie injectée. Les mesures sont réalisées cette fois *in situ*. Il semble donc que la cinétique de destruction de C_2H_2 soit plus rapide que le temps de résidence dans le tube, soit 0,2 s ce qui serait cohérent avec une réactivité de O atomique. En post décharge de la DBD, après 20 s toute la chimie d'oxydation de C_2H_2 était également finie mais ici la pression est 1000 fois plus faible diminuant d'autant les probabilités de rencontre entre les espèces. La cinétique de destruction de

C_2H_2 paraît donc très rapide. Pour vérifier la réactivité en post décharge des mesures de chromatographie en phase gaz ont aussi été réalisées sur la décharge DC pulsée (Fig 17)

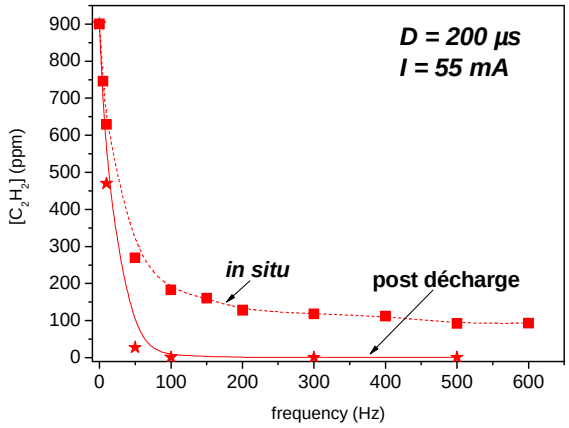


Fig 17: comparaison des mesures effectuées in situ par spectroscopie d'absorption IR et en post décharge par chromatographie en phase gaz.

Les mesures laser ont été répétées avec plusieurs raies différentes (notamment 1359,28 et 1349,57 cm^{-1}) et même plusieurs diodes assurant de la justesse des courbes obtenues. Un écart important existe entre les mesures in situ et les mesures en post décharge mais il ne correspond pas à une réactivité chimique en post décharge. Il s'agit d'une conséquence du renouvellement du gaz par le flux comme cela sera explicité dans le paragraphe suivant, et donc la comparaison avec la post décharge ne peut pas être effectuée immédiatement.

4.1.2 Cinétique d'oxydation de C_2H_2

L'acétylène peut a priori être détruit principalement par deux espèces : O atomique (cf. § 3.6) et les électrons. Les collisions électroniques peuvent conduire à la dissociation de C_2H_2 ou à son ionisation.

$$(R12) \quad e^- + C_2H_2 \rightarrow C_2H + H$$

$$(R13) \quad e^- + C_2H_2 \rightarrow ion + 2e^-$$

Considérons le volume de gaz compris dans une section du tube à décharge de longueur dz (Fig 18).

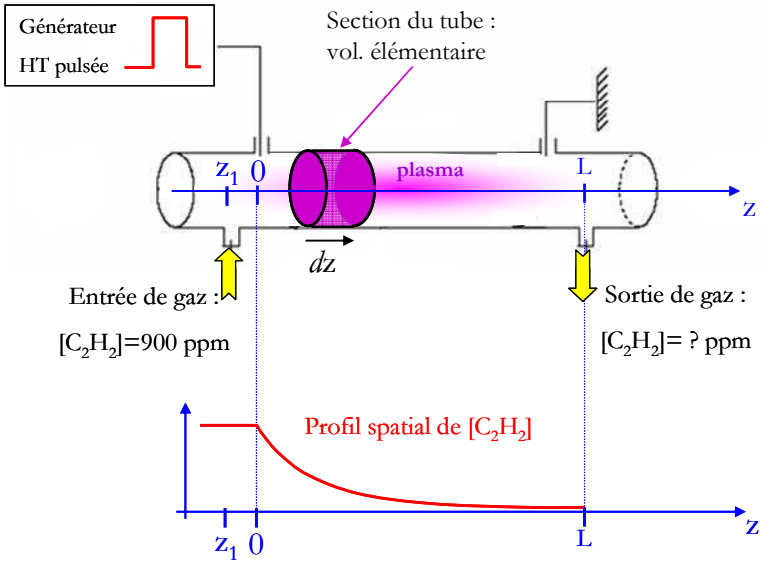


Fig 18 : schéma de principe du calcul de la concentration de C_2H_2 en fonction de l'abscisse le long du tube à décharge.

Dans ce volume élémentaire, l'ensemble des processus de destruction de C_2H_2 se traduit par deux termes de perte dans l'équation (30)

$$\frac{d\left([C_2H_2]\right)}{dt} = -k_e n_e [C_2H_2] - k_{Ox}[O][C_2H_2] \qquad (30)$$

où k_e est le coefficient de réaction global pour les processus électroniques, et k_{Ox} celui pour les processus d'oxydation par O (réactions (R10) et (R11)). Les valeurs relatives de ces deux coefficients seront discutées ultérieurement.

Pour un champ réduit et une température de gaz donnés, la concentration de C_2H_2 n'évolue qu'avec n_e et [O]. L'équation (30) est en principe non linéaire car [O] dépend de $[C_2H_2]$ mais une bonne approximation de l'évolution temporelle de $[C_2H_2]$ peut être obtenue en considérant les valeurs moyennes de n_e et [O].

Les réactions d'oxydation de C_2H_2 influent peu sur la cinétique de O dans nos conditions, comme en attestent les mesures du paragraphe 3.6. Les mécanismes envisagés précédemment pour exprimer la concentration de O sont donc encore valables. Il a été montré que la moyenne

temporelle de [O] ne dépend que du courant moyen, et même qu'il y a proportionnalité entre <[O]> et IDF pour les faibles valeurs de IDF.

La moyenne temporelle de n_e est quant à elle évidemment proportionnelle au courant moyen.

Finalement la concentration de C_2H_2 ne dépend que du courant moyen :

$$\frac{d[C_2H_2]}{dt} \approx -[C_2H_2]\left(k_e\langle n_e\rangle + k_{Ox}\langle[O]\rangle\right) \quad avec \quad \langle n_e\rangle = \frac{\langle i\rangle}{e\mu ES} \quad et \quad \langle i\rangle = IDF \qquad (31)$$

Dans le cas des faibles valeurs de IDF, l'équation (29) permet d'exprimer <$[C_2H_2]$> simplement :

$$\frac{d[C_2H_2]}{dt} \approx -\frac{\langle i\rangle}{e\mu ES}\left(k_e + k_{Ox}\frac{2k_{dis}[O_2]}{k_s \cdot}\right)[C_2H_2] = -\alpha\langle i\rangle[C_2H_2] \qquad (32)$$

En appelant $[C_2H_2]_0$ la concentration initiale de C_2H_2 :

$$[C_2H_2](t) = [C_2H_2]_0\, e^{-\alpha\langle i\rangle t} \qquad (33)$$

Le gaz se déplace dans le tube à décharge car les mesures sont effectuées en flux. En admettant un écoulement laminaire, l'évolution temporelle se traduit par un déplacement le long du tube. Le calcul de la concentration est effectué dans un volume élémentaire de gaz à l'abscisse z (cf. Fig 18), c'est-à-dire à un temps $t = z/V$ où V est la vitesse de déplacement du gaz. Le profil spatial de la concentration de C_2H_2 dans le tube est donc donné par :

$$[C_2H_2](z) = [C_2H_2]_0\, e^{-\alpha\langle i\rangle z/V}$$

Lorsque le faisceau laser traverse le tube à décharge, la valeur mesurée est donc égale à :

$$[C_2H_2]_{moy} = \frac{1}{L}\int_0^L [C_2H_2](z)\,dz = \frac{1}{L}\left(\int_{z_1}^0 [C_2H_2]_0\,dz + \int_0^{z_2} [C_2H_2]_0\, e^{-\alpha\langle i\rangle z/V}dz\right) \qquad (34)$$

Où L est la longueur du tube à décharge, et $|z_1|$ (z_1 est défini négatif) est la longueur du volume mort en début de tube dans lequel la concentration de C_2H_2 est approximativement égale à la concentration initiale (cf. Fig 18). La longueur totale du tube est égale à $L = z_2 - z_1$. Finalement la valeur $\left[C_2H_2\right]_{moy}$ mesurée avec le laser est égale à :

$$[C_2H_2]_{moy} = \frac{[C_2H_2]_0}{L}\left(\frac{V}{\alpha\langle i\rangle}\left(1 - e^{-\alpha\langle i\rangle z_2/V}\right) + L - z_2\right) \qquad (35)$$

Cette formule qui repose sur un modèle cinétique simple comportant les réactions d'oxydation et de dissociation électronique de C_2H_2, ainsi que des approximations au premier ordre de la cinétique de O permet de corriger les courbes expérimentales afin d'en déduire la concentration de C_2H_2 en sortie de tube à décharge.

4.1.3 Comparaison du modèle cinétique et des mesures expérimentales

Plusieurs paramètres de l'expression (35) sont constants pour toutes les mesures des Fig 16 et Fig 17.

La longueur L et la concentration initiale $[C_2H_2]_0$ sont connues et fixes, égales respectivement à 53 cm et 900 ppm. La longueur z_2, égale à la longueur comprise entre l'électrode reliée à la haute tension et la sortie du tube (zone remplie d'espèce active) est également fixée, égale à 48 cm. Cette longueur devrait en fait être prise comme paramètre variable car elle dépend de la longueur z_1 du volume mort dans lequel la concentration de C_2H_2 est encore égale à la concentration initiale. En raison de la diffusion des espèces actives, cette zone peut en toute rigueur fluctuer en fonction des paramètres plasma. Ici elle est fixée pour déterminer l'ordre de grandeur du paramètre α/V qui regroupe finalement toutes les dépendances en champ et en température du gaz.

La Fig 19 présente la comparaison du résultat du calcul de l'équation (35) pour $\alpha/V = 160\ cm^{-1}.A^{-1}$ avec l'ensemble des mesures des Fig 16 et Fig 17.

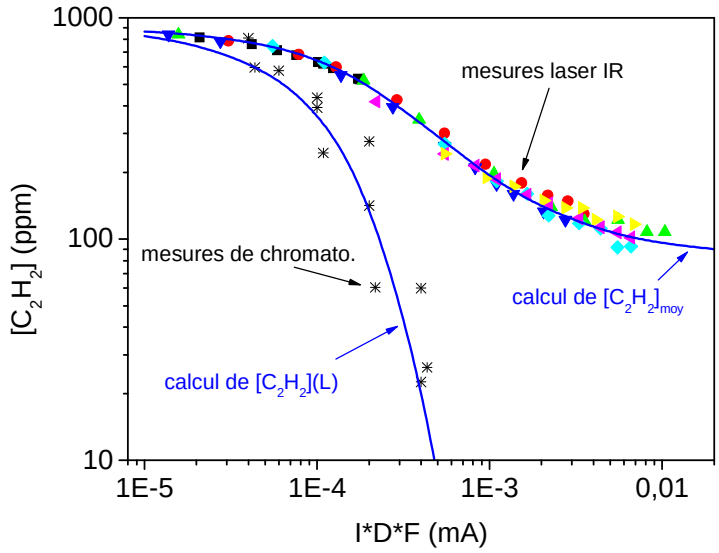


Fig 19 : comparaison de la concentration calculée à partir de l'équation (35) pour une valeur de α/V égale à 160 $cm^{-1}.A^{-1}$, avec les mesures d'absorption IR de la Fig 16 et des mesures par chromatographie en phase gaz obtenues en faisant varier I, D et F sur les mêmes gammes que pour les mesures laser

La valeur de α/V ainsi déterminée permet de calculer la valeur de la concentration de C_2H_2 en sortie du tube à décharge, afin de la comparer aux mesures de chromatographie effectuées en post décharge lointaine. L'accord obtenu est excellent prouvant ainsi que toute la réactivité chimique a lieu dans le tube à décharge. L'écart apparent entre les mesures d'absorption IR *in situ* et de chromatographie en post décharge de la Fig 17 ne correspond pas à une chimie sur des

temps longs, mais seulement à l'intégration de la concentration de C_2H_2 le long du trajet du faisceau laser dans le tube.

Le modèle utilisé, bien que simple semble à même d'expliquer les comportements de O et C_2H_2 en fonction du courant moyen dans la décharge DC pulsée. Pour évaluer la pertinence de ce modèle, la valeur de α/V trouvée à partir des mesures peut être comparée à une valeur calculée à partir de données de la littérature.

La vitesse V dépend du flux de gaz ϕ. C'est en fait un débit de matière qui est contrôlé puisque le flux est fixé à 110 sccm. La vitesse du gaz dépend donc de la pression P (fixée à 2,4 Torr) et de la température du gaz T_g selon la formule :

$$V(cm.s^{-1}) = \frac{\varphi(sccm)}{60} \cdot \frac{760}{P(Torr)} \cdot \frac{T_g(K)}{300} \tag{36}$$

Le champ réduit à 2,4 Torr et pour un rayon de tube de 1 cm est égal à 70 Td [Raiser 91], ce qui permet d'évaluer les coefficients de dissociations de O_2 et C_2H_2. Pour une valeur moyenne du gaz égale à 400 K, le coefficient α défini à l'équation (32) peut être calculé par :

$$\alpha = \left(\frac{1}{e\mu ES}\right)\left(k_e + k_{Ox}\frac{2k_{dis}[O_2]}{k_s}\right) \tag{37}$$

La valeur trouvée en utilisant les coefficients répertoriés dans le Tableau 3 est alors égale à 120 $cm^{-1}A^{-1}$.

paramètres utilisés	réactions	références utilisées	valeurs calculées	résultat
P = 2,4 Torr T = 450 K E/N = 80 Td $\gamma = 2{,}5.10^{-3}$ R = 1 cm	R5 $e^- + O_2 \xrightarrow{k_{diss}} O(^3P) + O(^3P) + e^-$	[Phelps 85]	$k_{dis} = 5{,}8.10^{-10}$	$\alpha/V =$ 120 $cm^{-1}A^{-1}$
	R6 $e^- + O_2 \xrightarrow{k_{diss}} O(^1D) + O(^3P) + e^-$			
	R3 $O + s \xrightarrow{k_{s1}} O_{ads}$	Mesures et [Pagnon 95]	$k_s = 95\ s^{-1}$	
	R4 $O + O_{ads} \xrightarrow{k_{s2}} O_2$			
	R7 $C_2H_2 + O \rightarrow CH_2 + CO$	[NIST]	$k_{Ox} = 1{,}3.10^{-12}\ cm^3s^{-1}$	
	R8 $C_2H_2 + O \rightarrow CHCO + H$	[NIST]		
	R9 $e^- + C_2H_2 \rightarrow C_2H + H$	[Tahara 95]	$k_e = 3{,}1.10^{-11}\ cm^3s^{-1}$	
	R10 $e^- + C_2H_2 \rightarrow ion + 2e^-$	[Shirai 02]		

Tableau 3 : récapitulatif des réactions prises en compte pour le calcul de α/V, et des coefficients donnés pour chacune d'entre elle dans la littérature

Cette valeur est inférieure aux 160 $cm^{-1}A^{-1}$ nécessaires pour avoir une bonne corrélation avec les mesures *in situ* et en post décharge (cf. Fig 19). Deux causes principales peuvent être invoquées pour expliquer cet écart :

- la valeur du coefficient de recombinaison à la surface qui est ici considérée comme fixe alors qu'elle varie en fonction des paramètres du plasma
- la méconnaissance de la température réelle du gaz.

En dépit d'approximations importantes sur les réactions envisagées, l'ordre de grandeur obtenu est convenable. Les processus prédominants sont donc vraisemblablement bien pris en compte. Les valeurs numériques permettent même de simplifier encore plus la cinétique de destruction de C_2H_2.

Il s'avère en effet que pour les valeurs de courant moyen employées pour nos mesures, les processus de dissociation de C_2H_2 par impact électronique ne jouent qu'un rôle mineur par rapport à l'oxydation par O. Dans le cas de l'application numérique du Tableau 3 par exemple, le terme $k_{Ox}\frac{2k_{dis}[O_2]}{k_s}$ vaut 2.10^{-7} cm^3s^{-1} au lieu de $3{,}1.10^{-11}$ cm^3s^{-1} pour k_e.

Au-delà des concentrations moyennes, les équations analytiques développées ici permettent de décrire l'évolution de la concentration en C_2H_2 au cours d'une série de pulses.

4.2 Etude statique : série de pulses plasma sans flux de gaz

Le tube à décharge est donc cette fois fermé avant de démarrer le plasma. Le mélange gazeux est établi de telle sorte que la concentration initiale de C_2H_2 soit toujours de 900 ppm. Les performances du laser à diode IR et la force des raies moléculaires dans ce domaine de longueur d'onde permettent d'avoir une sensibilité suffisante pour réaliser des mesures résolues en temps avec un seul passage au travers du tube à décharge, soit 50 cm de chemin optique. Il est ainsi possible de suivre à partir du premier pulse plasma toute la destruction de C_2H_2 au cours du temps pour différentes durées de pulse (Fig 20).

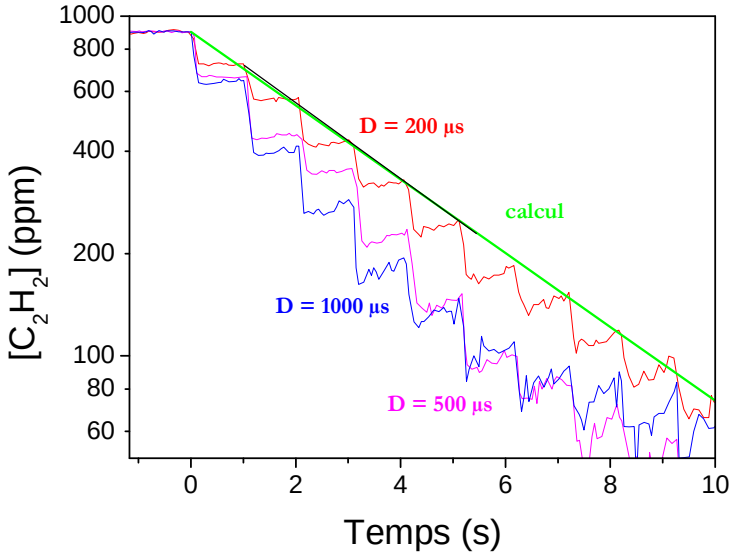


Fig 20: destruction de C_2H_2 pendant une série de pulses pour trois durées différentes (D = 200, 500 et 1000 µs), sans flux de gaz et avec une concentration initiale de 900 ppm, F = 1 Hz, I = 55 mA P = 2,4 Torr

La décroissance de C_2H_2 est d'autant plus rapide que la durée des pulses est longue. La fréquence des pulses est suffisamment petite (1 Hz), pour que la concentration de O en début de pulse soit nulle. Par ailleurs la durée des pulses est suffisamment petite par rapport à la période pour pouvoir linéariser la production de O pendant les pulses :

$$[O]_{ON}(t) = 2n_e k_{dis}[O_2]t \tag{38}$$

La concentration de C_2H_2 restant après un pulse $[C_2H_2](D)$ peut donc s'exprimer en fonction de la concentration de C_2H_2 au début de ce pulse $[C_2H_2]_0$:

$$[C_2H_2](D) = [C_2H_2](0)e^{-n_e k_{Ox} k_{dis}[O_2]D^2} = [C_2H_2]_0 e^{-\beta_{ON}} \tag{39}$$

En post décharge O atomique décroît exponentiellement par recombinaison aux parois. La concentration de C_2H_2 à la fin d'une période peut donc se calculer avec :

$$\frac{d[C_2H_2]}{dt} = -k_{Ox}[O](D)e^{-k_{spd}t}[C_2H_2] \tag{40}$$

$$\Rightarrow \quad \ln\left(\frac{[C_2H_2](T)}{[C_2H_2](D)}\right) = -\frac{k_{Ox}[O](D)}{k_{spd}}\left(e^{-k_{spd}T} - e^{-k_{spd}D}\right) \tag{41}$$

Les mêmes approximations que pour l'équation (39) peuvent être faites en considérant la période T beaucoup plus grande que la durée des pulses D, ce qui conduit à une expression de la concentration à la fin de la post décharge $[C_2H_2](T)$ en fonction de la concentration en fin du pulse précédent $[C_2H_2](D)$:

$$[C_2H_2](T) = [C_2H_2](D)e^{\left(-\frac{2n_e k_{Ox} k_{dis}[O_2]D}{k_{spd}}\right)} = [C_2H_2](D)e^{-\beta_{OFF}} = [C_2H_2]_0 e^{-(\beta_{ON}+\beta_{OFF})} \tag{42}$$

La Fig 20 donne l'impression que le C_2H_2 est détruit pendant les pulses et qu'il ne se passe rien en post décharge. Ce n'est en fait qu'une impression visuelle compte tenu de la résolution temporelle relativement faible de ces mesures (40 ms). Le calcul des coefficients β_{ON} et β_{OFF} montre au contraire que l'essentiel de l'oxydation de C_2H_2 a lieu en post décharge, quelle que soit la température utilisée.

L'importance de la post décharge et les faibles valeurs du courant moyen justifient que les calculs des coefficients soient réalisés pour une température de 300 K (Tableau 4).

paramètres	valeurs calculées	résultat
P = 2,4Torr	$n_e = 10^{10}$ cm^{-3}	$\beta_{ON} = 2,6.10^{-4}$
T = 300 K	$k_{dis} = 2,6.10^{-10}$ cm^{3}s^{-1}	*et*
I = 55 mA	$k_{ox} = 2,3.10^{-13}$ cm^{3}s^{-1}	$\beta_{OFF} = 0,24$
D = 200 µs	$k_{spd} = 11$ s^{-1}	

Tableau 4: valeurs utilisées pour le calcul de l'évolution temporelle de C_2H_2 au cours d'une série de pulses de 200 µs

Ce résultat était prévisible compte tenu du temps caractéristique d'oxydation de C_2H_2 par O. En prenant la concentration de O égale à 10^{15} cm^{-3} au bout d'une milliseconde (cf. Fig 6), l'ordre de grandeur du temps caractéristique d'oxydation de C_2H_2 par O est d'environ 5 ms ce qui est supérieur à la durée des pulses plasma. La valeur de β_{OFF} montre que l'oxydation a lieu principalement durant les 100 premières millisecondes de la post décharge et donc la résolution temporelle ne permet pas de distinguer cette phase la faible destruction intervenant pendant le pulse.

L'évolution de $[C_2H_2]$ au fil des pulses peut finalement s'écrire en fonction du nombre n de périodes écoulées :

$$[C_2H_2](n) = [C_2H_2]_0 \, e^{-n\beta_{OFF}} \qquad (43)$$

Le résultat obtenu avec les valeurs du Tableau 4 est représenté par la courbe verte sur la Fig 20. L'accord avec les mesures expérimentales est obtenu pour une valeur du coefficient de perte en surface durant la post décharge égal à 11 s^{-1}. Cette valeur est environ deux fois plus grande que celle mesurée lors des mesures PIF (cf. § 3.4.2) mais le courant de décharge n'est pas le même (55 mA au lieu de 30 mA) et surtout les mesures PIF sont réalisées sans C_2H_2.

Le coefficient de perte étant très sensible à l'état de surface, les molécules de C_2H_2 adsorbées peuvent considérablement affecter la valeur de ce coefficient. Ces phénomènes de surface qui apparaissent déjà sur un simple tube en pyrex pourraient être amplifiés en présence de TiO_2.

Finalement, au premier ordre, l'ensemble de ces mécanismes ne dépend que du courant moyen qui contrôle $<n_e>$ et donc le taux de production de O qui lui-même contrôle le taux de destruction de C_2H_2. Comment le TiO_2 peut-il modifier ces mécanismes ?

5. Interactions plasma/TiO_2

Outre les matériaux déjà utilisés pour les mesures sur la DBD, deux types de TiO_2 différents ont été utilisés à basse pression. Avec l'aide de Frédéric Thévenet, des dépôts sol/gel ont été réalisés sur les parois internes des tubes. Il s'agit de particules de TiO_2 semblables à celles utilisées sur les fibres de verre, mais piégées dans une matrice de TiO_2. Par ailleurs, des granulés de TiO_2 massifs et poreux commerciaux (Alfa Aesar # 43828, surface spécifique 37m²/g) ont été utilisés pour pouvoir faire varier la quantité de TiO_2 ajoutée dans la décharge plus facilement qu'avec le dépôt sol/gel. Cette différence de nature des TiO_2 employés empêche une comparaison quantifiée des effets obtenus dans la DBD et dans la DC pulsée, elle ne nuit absolument pas à la mise en évidence de l'existence de mécanismes synergétiques. L'emploi du TiO_2 pur pourrait même s'avérer plus intéressant dans cet objectif.

L'ensemble de l'étude présentée précédemment en plasma seul est reproduit en présence de TiO_2, d'abord pour les mesures de O atomique puis pour celles portant sur C_2H_2.

5.1 Modifications de la cinétique de O engendrée par le TiO_2

5.1.1 Adaptation de la méthode d'actinométrie

Lorsque du TiO_2 est ajouté dans la décharge, le matériau étant poreux, la surface effective du réacteur devient beaucoup plus grande, ce qui augmente les pertes d'espèces chargées. Pour compenser ces pertes, le champ réduit nécessaire à l'entretien de la décharge doit être plus élevé. Cette augmentation du champ est observée sur l'intensité de la raie d'argon qui augmente en présence de TiO_2 (Fig 21).

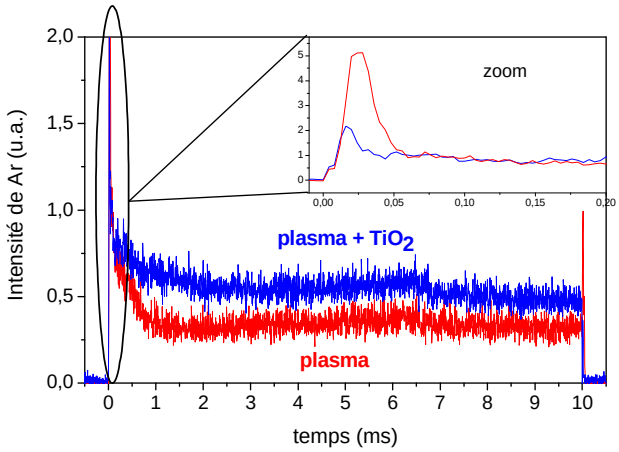


Fig 21 : signal de la raie d'Ar avec et sans TiO_2 pendant un pulse de 10 ms. La partie supérieure droite montre un agrandissement de la phase d'amorçage.

Le rapport des intensités I_{Ar} avec et sans TiO_2 permet d'estimer l'augmentation du champ E/N grâce à la relation (44).

$$\frac{I_{Ar}^{Ti}}{I_{Ar}} = \frac{k_{excAr}^{Ti}[Ar]n_e}{k_{excAr}[Ar]n_e} \qquad (44)$$

Le rapport des intensités avec et sans TiO_2 doit en effet être égal au rapport des coefficients d'excitation de Ar avec et sans TiO_2. La densité électronique est la même pour les deux mesures car le courant est maintenu constant. Connaissant la valeur du coefficient d'excitation sans TiO_2 grâce à la pression et au rayon du tube (ici 80 Td à 1,6 Torr), il est facile d'en déduire la valeur du champ avec TiO_2 grâce à la courbe donnant le coefficient d'excitation de Ar en fonction de E/N (Fig 4). La valeur de champ ainsi estimée (92 Td dans le cas de la Fig 21) permet ensuite de calculer la concentration de O par la même méthode que précédemment (cf. § 3.2.1).

Le champ réduit est supérieur avec TiO_2 pendant la quasi-totalité du pulse plasma sauf au début de pulse (agrandissement de la Fig 21). La forte permittivité diélectrique du TiO_2 contribue sans doute à faciliter l'amorçage et limiter la surtension. Seule la valeur moyenne du champ réduit sera utilisée pour calculer O sur toute la durée du pulse.

5.1.2 Production de O en présence de TiO_2

La mesure de O en présence de pastilles de TiO_2 effectuée dans les mêmes conditions de plasma que pour la Fig 6 (D = 10 ms, F = 1 Hz, I = 30 mA, P = 1,6 Torr) montre deux effets différents du TiO_2 (Fig 22) :

- le TiO_2 augmente fortement [O] en début de pulse
- [O] est plus faible en fin de pulse avec TiO_2

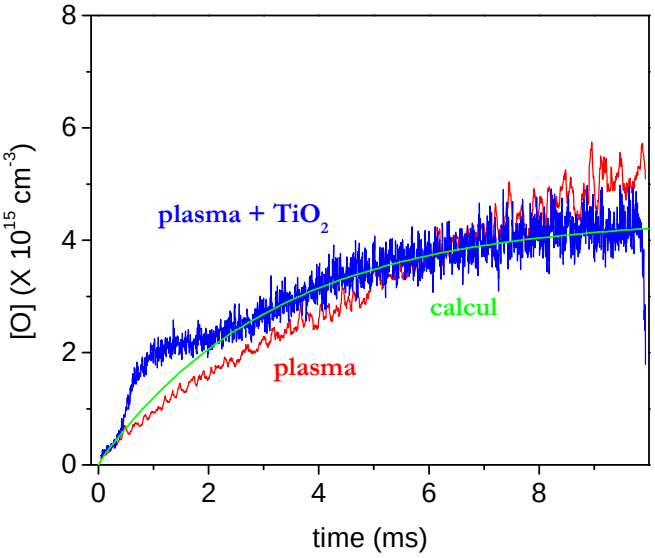


Fig 22 : comparaison des productions de O atomique avec ou sans pastilles de TiO_2 pendant un pulse plasma de 10 ms à 1 Hz et 30 mA, avec un flux de gaz de 100 sccm d'air et 10 sccm de Ar. La courbe verte est calculée à partir de l'équation (18)

La courbe verte est obtenue avec l'équation (24). Les valeurs de $[O]_\infty$ et τ nécessaires pour décrire la courbe avec TiO_2 traduisent la vitesse de création supérieure ($\tau = 3$ ms au lieu de 8 ms) et la concentration maximale inférieure ($[O]_\infty$ = 4,4.10^{15} cm^{-3} au lieu de 7,5.10^{15} cm^{-3}) par rapport au cas sans TiO_2. Le matériau pourrait ainsi augmenter la production de O sans que cela se traduise par une augmentation en phase gaz car l'adsorption serait aussi plus forte.

Un pic de O apparait en début de pulse qui ne peut être décrit simplement avec l'équation (24). Cette forte augmentation ne démarre qu'après 200 µs environ. Au bout de 1 ms la concentration de O est deux fois plus élevée en présence de TiO_2. Cet effet pourrait a priori être dû à trois phénomènes :

1) Le TiO_2 augmente le champ réduit, et donc la dissociation de O_2
2) La production de O par réaction photocatalytique en surface
3) La désorption de O de la surface

- L'augmentation du champ réduit dû au TiO_2 est constante pendant la quasi-totalité du pulse. Si cette augmentation du champ était responsable du pic de O en début de pulse, l'augmentation devrait être constante pendant tout le pulse. L'effet du TiO_2 sur le champ pourrait tout au plus expliquer que l'excès de O n'apparaisse qu'après 200 µs, mais ne paraît pas une cause crédible du pic à 1 ms.

- Un éventuel effet photocatalytique à l'origine d'une surproduction de O paraît lui aussi peu probable. Le TiO_2 irradié par des UV est susceptible de créer des ions O_2^- a sa surface [Carp 04] qui pourraient être dissociés par impact électronique mais là aussi, si tel est le cas, cela devrait se produire pendant tout le pulse et non simplement durant la première milliseconde.

- L'hypothèse la plus probable semble donc être la désorption de O de la surface du TiO_2. Cette hypothèse est renforcée par la diminution de la valeur de τ calculée en présence de TiO_2 qui traduirait dans ce cas non pas une production de O plus grande mais simplement une désorption de O venant s'ajouter à la production du plasma.

Le coefficient τ dépend de k_{dis} et k_s selon $\tau = \frac{1}{n_e k_{dis} + k_s}$. Le calcul de k_s à partir des valeurs de t déduite des courbes calculées, et en prenant en compte l'augmentation de champ réduit qui modifie k_{dis}, aboutit à $k_s = 231\ s^{-1}$ avec TiO_2 au lieu de 80 s^{-1} sans TiO_2. La perte de O en surface est donc beaucoup plus forte avec TiO_2 ce qui suppose une adsorption de O très forte aussi. L'adsorption de O sur TiO_2 explique également que la concentration maximale atteinte dans la phase gaz soit plus faible avec TiO_2, bien que l'augmentation du champ réduit augmente la dissociation de O_2.

Le pic de O des deux premières millisecondes serait donc une désorption d'atomes lorsque la surface est soumise au bombardement du plasma. La fréquence des pulses pour ces mesures étant de 1 Hz, cela signifie que O peut rester adsorbé sur la surface du TiO_2 sur des temps très longs (plusieurs centaines de millisecondes) sans se recombiner.

La synergie chimique avérée entre le plasma et le TiO_2 à pression atmosphérique a été expliquée précédemment par l'implication probable de O dans les mécanismes photocatalytiques (cf. chapitre IV). Le fait que O atomique soit fortement adsorbé par le TiO_2 renforce cette hypothèse. Ce point étant important, de nouvelles mesures d'actinométrie ont été réalisées en collaboration avec Katia Allegraud (thèse débutée en octobre 2005) mais cette fois en utilisant les mêmes catalyseurs que ceux utilisés dans la DBD.

5.1.3 Différentiation de l'effet de SiO_2 et de TiO_2

Afin d'avoir des effets nets, le courant utilisé pour ces mesures est plus élevé que précédemment (50 mA au lieu de 30). Les catalyseurs utilisés sont les fibres de verre, sans particules, et avec 40 g/m² de SiO_2 (Si40) ou 20g/m² de SiO_2 et 20 g/m² de TiO_2 (Si20Ti20). La Fig 23 donne l'évolution de O pendant des pulses plasma de 5 ms avec ces différents matériaux.

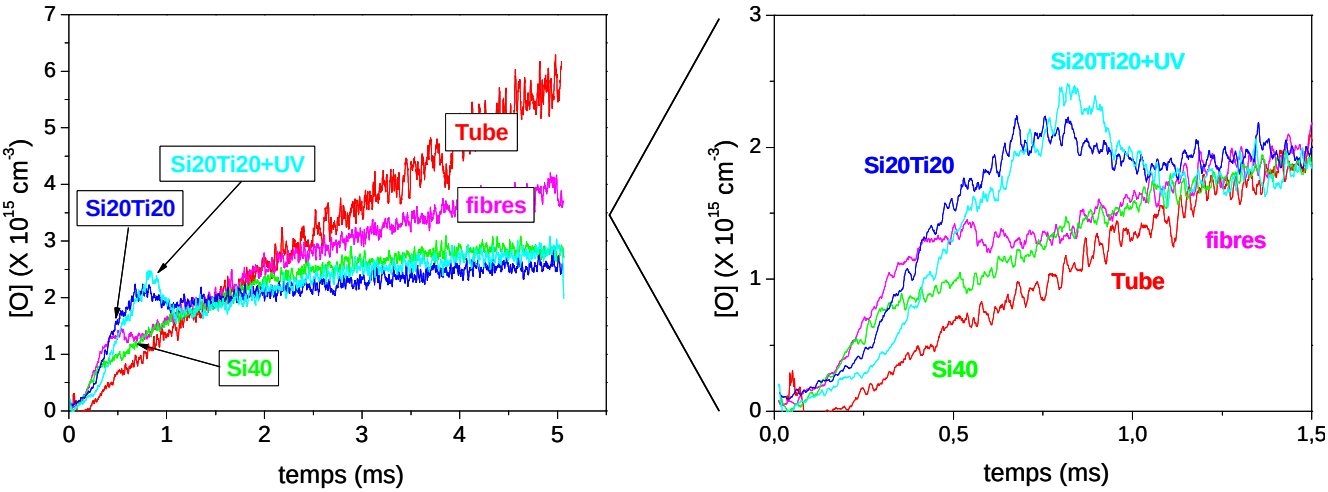


Fig 23 : étude des effets d'adsorption/désorption de O sur la surface des catalyseurs précédemment utilisés dans la DBD : fibres, Si40 et Si20Ti20. D = 5 ms, F =1 Hz, I = 50 mA, P = 1,6 Torr, flux total = 30 sccm. Le graphe de droite est un agrandissement des premières ms de pulse.

Les courbes de la Fig 23 peuvent donc être corrélées aux graphes calculés à partir de l'équation (24) donnant l'évolution de [O] pendant un pulse plasma, en adaptant la valeur de k_{dis} et de la concentration maximale atteignable en phase gaz $[O]_\infty$. Les résultats obtenus avec les valeurs listées dans le Tableau 5 sont tracés sur la Fig 24.

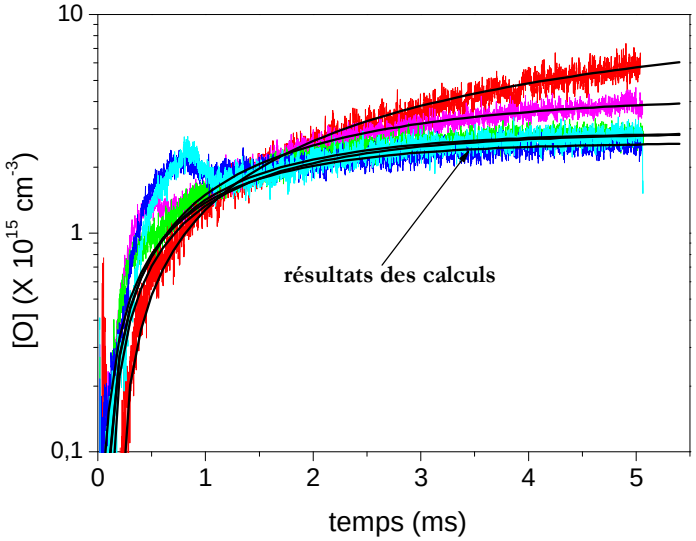


Fig 24: superposition des résultats des calculs réalisés avec les paramètres du Tableau 5, et des courbes expérimentales de la Fig 23

L'allure des courbes est très bien décrite par le modèle cinétique du paragraphe 3.5, à l'exception du pic de désorption qui apparaît avec certains matériaux en début de pulse.

	[O] (cm^{-3})	τ (ms)	E/N (Td)	n_e (cm^{-3})	k_{dis} ($cm^{-3}s^{-1}$)	k_s (s^{-1})	S. spé. (m^2g^{-1})	γ	β
plasma	$1,15.10^{16}$	11,0	77,6	$8,6.10^{9}$	5.10^{-10}	139		$2,4.10^{-3}$	$2,4.10^{-3}$
fibres	$4,5.10^{15}$	3,1	83	$8,1.10^{9}$	$6,6.10^{-10}$	379	6,2	$8,7.10^{-3}$	$2,5.10^{-5}$
Si40	$2,9.10^{15}$	1,4	86,8	$7,8.10^{9}$	$7,8.10^{-10}$	708	28	$1,9.10^{-2}$	$1,3.10^{-5}$
Si20Ti20	$2,6.10^{15}$	1,3	86,8	$7,8.10^{9}$	$7,8.10^{-10}$	763	20,6	$2,1.10^{-2}$	$1,8.10^{-5}$
Si20Ti20 UV	$2,9.10^{15}$	1,5	86,8	$7,8.10^{9}$	$7,8.10^{-10}$	661	20,6	$1,8.10^{-2}$	$1,6.10^{-5}$

Tableau 5 : paramètres utilisés pour avoir une bonne corrélation entre les courbes expérimentales et le résultat de l'équation (24)

- *Effet de la porosité*

Les pertes de O en surface pendant le pulse augmentent avec la surface spécifique (Si40 > fibres > tube), ce qui se retrouve sur les valeurs du k_s ($87 < 317 < 708$ s^{-1}) et de la concentration maximale en phase gaz. Les porosités microscopique (due au support en fibres de verre) et nanoscopique (due aux nano particules de SiO_2 et de TiO_2 déposées sur les fibres) jouent donc toutes les deux un rôle sur l'adsorption et/ou la recombinaison de O.

La probabilité de recombinaison calculée à partir de $k_s = \frac{\gamma v_{th}}{2R_{eq}}$ ne correspond qu'à une valeur apparente. La probabilité de recombinaison γ est en fait proportionnelle à la rugosité (notée ε) de la surface, définie comme étant le rapport entre la surface réelle et la surface macroscopique du tube s'il était parfaitement lisse. Kim et al [Kim 91] ont ainsi estimé la rugosité de leur tube à décharge à 2,4. Pour tenir compte de l'augmentation très importante de la surface lorsque des matériaux catalytiques sont insérés dans la décharge, il faut estimer la rugosité.

Les matériaux sont placés sur la surface interne du tube à décharge sous la forme de bandelettes de 25 cm de long. La densité surfacique des matériaux valant $1,6.10^{-2}$ g/cm², la surface ajoutée peut donc être obtenue à partir de la surface spécifique de chaque matériau. Une nouvelle valeur de la probabilité de perte (notée β) est alors donnée par :

$$\gamma = \beta\varepsilon = \beta\frac{S_{réelle}}{S_0} \qquad (45)$$

Les valeurs de β trouvées pour chaque matériau sont données dans le Tableau 5. Les fibres devraient a priori avoir une probabilité de recombinaison proche de celle trouvée sur le tube, or l'écart sur β est de deux ordres de grandeurs.

Si la valeur de γ est cette fois divisée par le rapport surface/volume, les valeurs sont toutes comprises entre 2 et $2,9.10^{-3}$ quelque soit le matériau de la surface. La variation du taux de

recombinaison serait donc due essentiellement à l'augmentation du rapport surface/volume plus qu'à la rugosité.

- *Effet du TiO_2*

Le TiO_2 ne modifie que très peu l'allure de [O](t) par rapport à Si40, cependant la surface spécifique de Si20Ti20 est sensiblement inférieure (20,6 m^2/g au lieu de 28 m^2/g pour Si40). Les pertes de O en surface sont donc encore plus efficaces sur TiO_2.

Les probabilités de recombinaison sur les fibres ou sur Si40 sont assez proches. C'est avec TiO_2 qu'elle est la plus forte ($\gamma = 2{,}1.10^{-2}$). Les UV tendent à diminuer légèrement cette valeur, soit parce qu'ils aident la désorption de O, soit parce qu'ils augmentent légèrement la production de O. Un éventuel effet de désorption de O serait cohérent avec la petite augmentation de $[O]_\infty$.

L'effet largement prédominant reste l'augmentation des pertes dues simplement à l'augmentation de surface. Outre ces pertes de O pendant toute la durée du pulse plasma, l'ajout de matériau induit aussi un pic de O durant les 2 premières millisecondes (cf. agrandissement de la Fig 23) vraisemblablement dû à la désorption de O lorsque la surface des matériaux est soumise au plasma.

5.1.4 Etude du pic de désorption de O

L'écart entre la courbe obtenue par le calcul de l'équation (24) et les courbes expérimentales permet d'obtenir une estimation de la quantité de O en excès au début du pulse par rapport à la cinétique attendue de production de O. La soustraction entre les mesures et les courbes calculées permet de tracer la Fig 25.

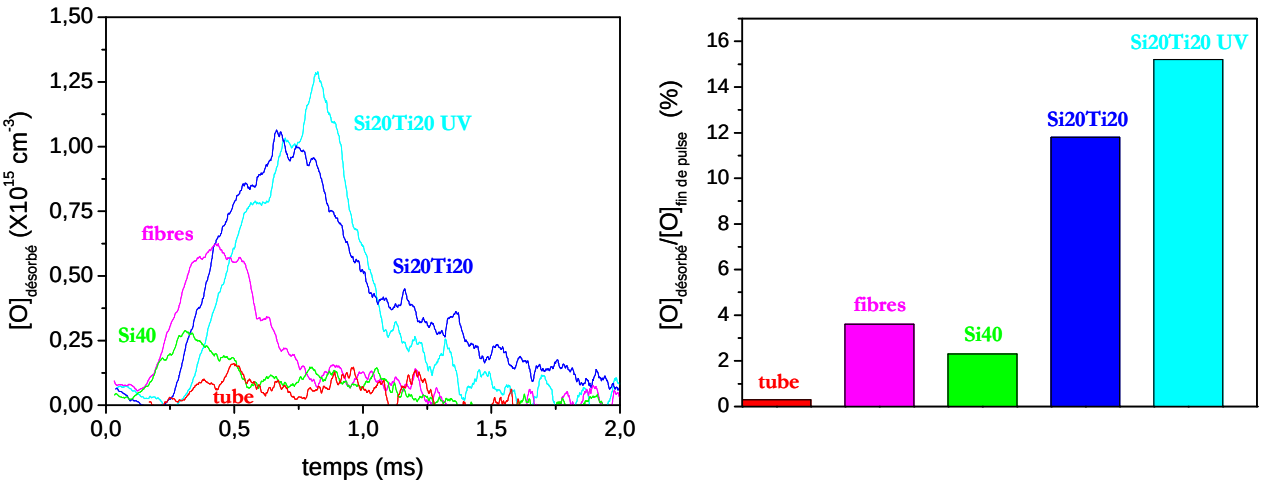


Fig 25a : différence entre les mesures de la Fig 23 et les courbes calculées avec l'équation (24) sur les deux premières millisecondes du pulse.

Fig 25b : Moyenne de la quantité d'atomes de O désorbés pendant les deux premières millisecondes du pulse donnée en pourcentage de la quantité de O en phase gaz à la fin des pulses pour chaque matériau

Le pic de désorption est plus grand avec Si20Ti20 (20,6 m^2/g) qu'avec les fibres (6 m^2/g), et plus grand avec les fibres que sur le tube seul. La surface spécifique semblerait donc augmenter la quantité d'atomes désorbés en début de pulse mais la surface spécifique n'est pas le seul paramètre à prendre en compte. Le pic de désorption avec Si40 ($28m^2/g$) est beaucoup plus petit qu'avec Si20Ti20 en dépit d'une surface spécifique plus grande.

Les valeurs du k_s obtenues avec Si40 et Si20Ti20 indiquent que les pertes de O sur toute la durée du pulse sont similaires avec les deux matériaux, voire légèrement supérieures sur Si40. Si la quantité d'atomes désorbés en début de pulse est plus faible ce n'est donc pas a priori en raison d'une quantité plus faible d'atomes perdus sur Si40. Un atome de O perdu pour la phase gaz peut être soit simplement adsorbé, soit recombiné en O_2 (ou d'autres molécules). Si les pertes de O sont équivalentes avec Si40 et Si20Ti20 mais que la désorption en début de pulse est plus faible avec Si40 cela peut signifier deux choses :

- soit les atomes de O sont plus fortement liés sur Si40 et les processus de désorption en début de pulse ne permettent pas de les arracher à la surface
- soit le taux de recombinaison des atomes adsorbés sur Si40 est plus fort

Il n'est pas possible à ce stade de préciser quelle hypothèse est la bonne.

Quoi qu'il en soit, l'importance du pic de désorption avec TiO_2 semble signifier que O s'adsorbe sur TiO_2 en se recombinant peu.

La quantité totale d'atomes désorbés pendant les deux premières millisecondes avec Si20Ti20 irradiés atteint $1{,}0.10^{15}$ cm^{-3} soit 40 % du O restant dans la phase gaz à la fin du pulse. Si les atomes responsables de ce pic de concentration initial sont bien des atomes de la phase gaz adsorbés pendant la post décharge sur la surface du TiO_2, leur temps de vie en surface du TiO_2 est très long puisque la période des pulses est de 1 s. La valeur moyenne de O désorbé sur les deux premières millisecondes (calculée avec l'aire du pic de désorption divisée par 2 ms), rapportée à la quantité d'atome restant en phase gaz à la fin du pulse met en évidence la particularité du TiO_2 par rapport aux autres surfaces (Fig 25b).

Si O atomique peut s'adsorber en surface de TiO_2 sans se recombiner, cela constituerait une cause possible de la synergie plasma TiO_2, l'oxygène atomique ayant alors une probabilité plus grande de rencontrer des hydrocarbures adsorbés.

Afin de confirmer que le pic de concentration est bien dû à des atomes adsorbés en post décharge, des mesures PIF sont effectuées avec chacune des surfaces et pour les mêmes pulses plasma.

5.1.5 Evolution de O en post décharge en présence de matériau

Les mesures PIF ont été effectuées simultanément avec celles de la Fig 23 et sont donc réalisées avec un flux total de 30 sccm. Le temps de vie de O dans la phase gaz après le pulse plasma est considérablement réduit en présence d'une surface poreuse (Fig 26)

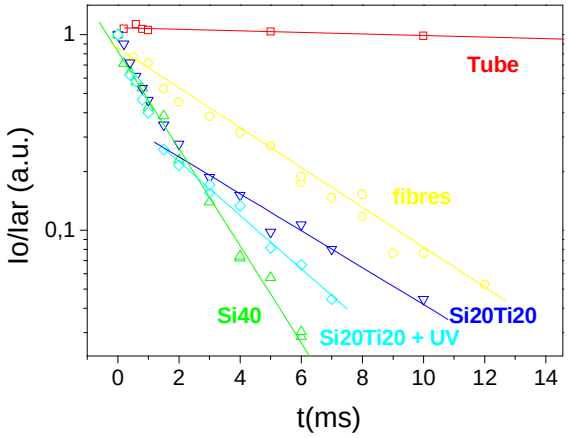


Fig 26 : mesure de la décroissance du rapport des intensités de la raie de O et de celle de Ar après la fin des pulses plasma de la Fig 23 (la fin des pulses de 5 ms est ici au temps 0)

C'est le rapport I_O/I_{Ar} normalisé qui est tracé sur la Fig 26 car les concentrations à la fin du pulse de 5 ms dépendent de la surface considérée.

Les valeurs des coefficients γ calculées sans tenir compte de la rugosité sont données dans le

	$k_s(s^{-1})$	$\gamma 1$	k_s (s^{-1})	$\gamma 2$
Tube	5	1,7E-04		
Fibres	210	6,8E-03		
SiO_2	570	1,8E-02		
TiO_2	730	2,3E-02	210	6,70E-03
TiO_2+UV	847	2,70E-02	304	

Tableau 6: valeurs des coefficients de recombinaison et des probabilités de recombinaison calculées à partir des pentes des courbes de la Fig 26

- *Effet de la porosité*

Le temps de vie de O diminue fortement avec la surface spécifique du matériau placé dans le tube (Si40 < fibres < tube). Avec une surface inerte chimiquement (tube en quartz, fibres ou Si40) une seule pente apparaît sur la décroissance de O.

Le coefficient de perte sur la surface du tube vaut environ 5 s^{-1}. Il augmente considérablement sur les fibres (210 s^{-1}) et sur Si40 (570s^{-1}). Comme pour les coefficients de perte pendant les pulses, le taux de perte augmente environ dix fois moins que la surface réellement ajoutée. D'un matériau à

l'autre en revanche, l'importance des pertes de O augmente dans des proportions similaires à l'augmentation de surface spécifique.

- *Effet du TiO_2*

Les mesures avec TiO_2 font clairement apparaître deux pentes, nécessitant le calcul de deux probabilités de recombinaison différentes dans le Tableau 6. Des exemples de recombinaison d'atomes en post décharge temporelle faisant apparaître deux pentes existent dans la littérature pour H [Rousseau 01], [Poucques 01], ou pour O [Macko 04] , [Cartry 06]. Cartry et al explique l'apparition de deux pentes par la transition entre un état de surface où de nombreux sites d'adsorption vacants sont disponibles suite au bombardement subit pendant le pulse plasma (première pente forte juste après l'arrêt du plasma), et un état de surface saturé en atomes de N ou O limitant les pertes d'atomes à la recombinaison sur des atomes déjà adsorbés.

Dans notre cas, la première pente est similaire avec Si40 ou avec SI20Ti20, éclairé par des UV ou non. Cette décroissance initiale rapide semble donc contrôlée par la surface spécifique, donc le nombres de site d'adsorption potentiels de la surface après avoir été bombardée par le plasma (même conditions de plasma avec Si20Ti20 ou Si40). L'apparition de la deuxième pente, uniquement avec Si20Ti20, pourrait être cohérente avec la désorption observée en début de pulse plasma (Fig 23).

Le fait que des quantités importantes de O soient désorbées en début de pulse plasma peut signifier que O se recombine peu sur le TiO_2. Dans ce cas, les pertes de O sur TiO_2 se limiteraient à l'adsorption sur des sites vacants, les processus de recombinaison directe (O avec O adsorbé) ou indirect étant dans ce cas beaucoup plus faibles. La recombinaison se faisant difficilement, il ne peut pas non plus y avoir de désorption de O_2, de sorte que les sites d'adsorption du TiO_2 seraient rapidement saturés de O atomiques. La décroissance de O deviendrait alors plus lente, expliquant la deuxième pente, en accord avec les explications avancées dans la littérature [Rousseau 01], [Cartry 06].

Dans le cas du Si20Ti20 irradié par des UV externes, les atomes d'oxygène adsorbés pourraient être utilisés par des réactions photocatalytiques, peut être avec des impuretés, libérant de ce fait des sites d'adsorption. La deuxième pente resterait ainsi plus forte avec Si20Ti20 irradié.

Reste à savoir pourquoi O atomique se recombinerait peu sur TiO_2 ?

Ces hypothèses sont encore spéculatives. Les faits se résument en trois points :

- l'augmentation de la surface spécifique augmente les pertes de O
- le TiO_2 engendre un pic de désorption de O au début du pulse plasma

- le TiO_2 est aussi à l'origine d'un mécanisme de perte de O en post décharge plus lent que sur de la silice.

Les mécanismes d'adsorption désorption sont complexes car ils sont simultanés et se mêlent aux réactions chimiques. D'autres mesures seront nécessaires pour véritablement comprendre ces mécanismes mais il est certain que la surface du TiO_2 possède un comportement spécifique vis-à-vis de O atomique qui n'est pas simplement dû à sa porosité.

La forte adsorption de O sur de la silice poreuse pourrait permettre d'expliquer l'oxydation efficace de C_2H_2 sur un matériau poreux à condition que les réactions d'oxydation soient plus rapide que la recombinaison en O_2. L'adsorption et le temps de vie accrus de O sur la surface du TiO_2 pourrait être responsable d'une meilleure oxydation de C_2H_2 en surface par des processus photocatalytique utilisant ces oxygènes adsorbés et non recombinés.

5.2 Concentration moyenne de C_2H_2 en présence de TiO_2 : Etude en flux de gaz

Les mesures effectuées dans le plasma seul au § 4.1 sont reproduites avec les mêmes paramètres plasma mais avec un tube a décharge couvert de dépôt sol/gel ou en introduisant des granulés de TiO_2. Quel que soit le TiO_2 employé, la destruction de C_2H_2 n'est pas améliorée par la présence de TiO_2 (Fig 27).

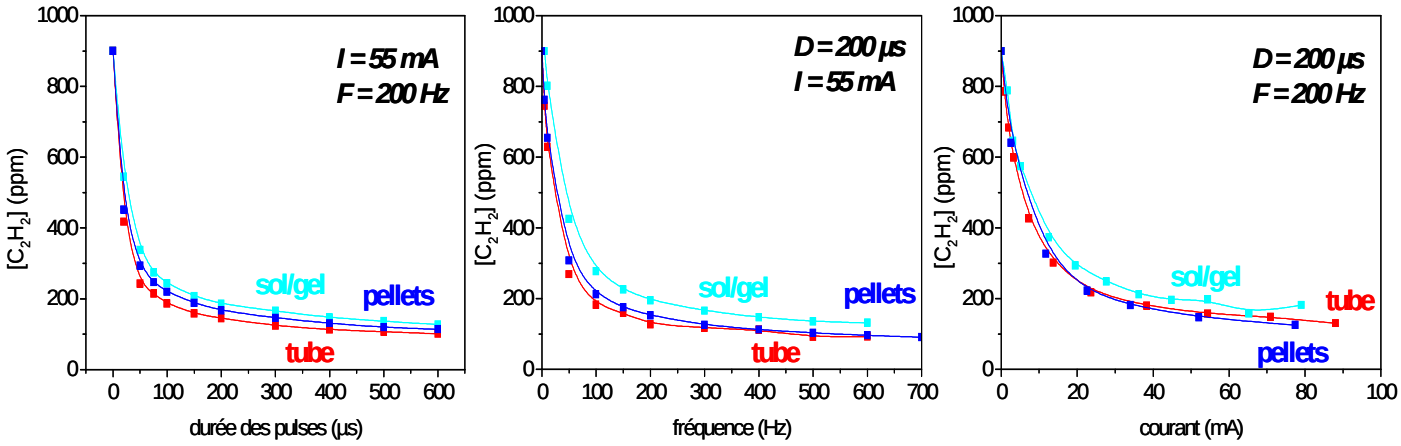


Fig 27 : comparaison des courbes de destruction de C_2H_2 obtenues avec et sans TiO_2 (dépôt sol gel ou TiO_2 Alfa Aesar commercial) en fonction de D, F et I

Le dépôt sol/gel a tendance à diminuer légèrement la destruction de C_2H_2, quant aux granulés, au mieux, ils n'ont aucun effet ! Le plasma semble être trop efficace seul pour qu'un effet additionnel dû à la surface puisse être significatif. Si tel est le cas, augmenter la quantité de TiO_2 devrait permettre de dégager un effet du photocatalyseur. La quantité de granulés placés dans le tube est doublée (Fig 28).

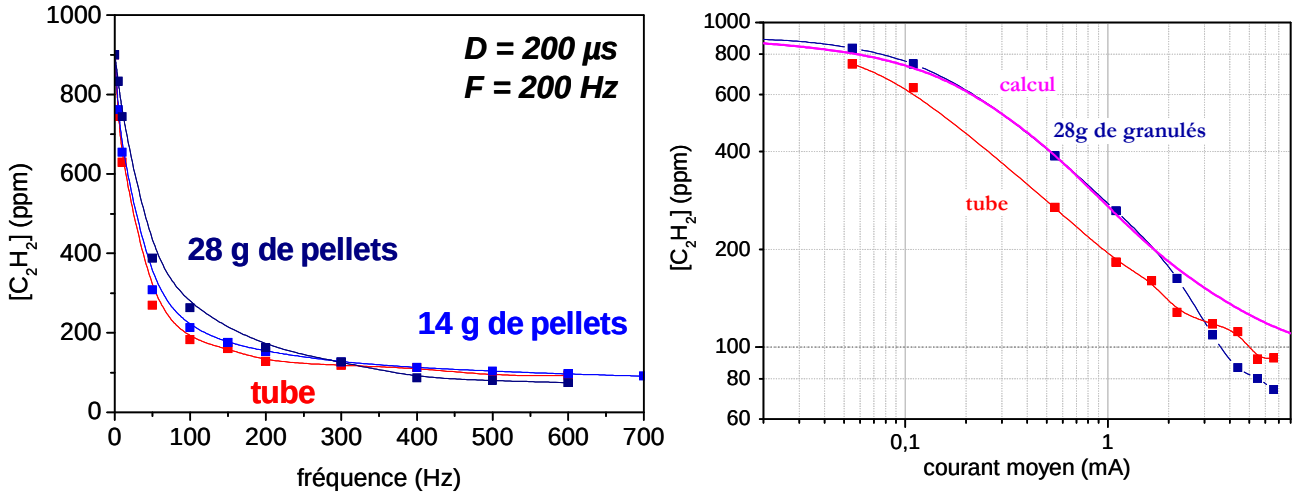


Fig 28 : destruction de C_2H_2 avec 14 g ou 28 gde granulé de TiO_2 dans le tube à décharge. La courbe de droite donne le fit obtenu avec une fonction du même type que pour la Fig 19

Un effet positif du TiO_2 sur la destruction de C_2H_2 apparaît peut être pour les fortes énergies (au-delà de 400 Hz) mais pour les faibles fréquences, l'augmentation de la quantité de TiO_2 semble au contraire diminuer d'autant l'efficacité de destruction. Le fit de la figure de droite est d'ailleurs obtenu pour une valeur du paramètre $\alpha/V = 90\, cm^{-1}A^{-1}$ au lieu $\alpha/V = 160\, cm^{-1}A^{-1}$ pour le plasma seul (cf. équation (35) et Fig 19). Ce résultat ne signifie pas pour autant que la destruction de C_2H_2 soit nécessairement moins bonne avec TiO_2 que sans. Des effets d'adsorption et de désorption de C_2H_2 sur la surface du TiO_2 pourraient masquer une éventuelle activité chimique de la surface.

Les mesures étant effectuées à l'état stationnaire et en flux de gaz, la surface du TiO_2 est saturée de molécules de C_2H_2 adsorbées. De plus, ces mesures ont été réalisées avec des granulés de TiO_2 massifs (37 m²/g). Le nombre de molécules à traiter dans la zone plasma est donc grandement augmenté lorsque les granulés de TiO_2 sont ajoutés. La désorption de ces molécules rend apparemment la destruction de C_2H_2 moins bonne avec TiO_2.

Les molécules adsorbées jouent un rôle plus important à basse pression qu'à pression atmosphérique. Le nombre de sites d'adsorption disponibles sur la surface est sensiblement le même dans les deux cas, mais le nombre de molécules dans la phase gaz est 1000 fois plus faible dans la décharge DC pulsée. Par conséquent, pour un même rapport surface/volume, la proportion de molécules adsorbée par rapport aux molécules dans la phase gaz est très supérieure dans la décharge basse pression. Pour étudier les effets réels du TiO_2 il est donc nécessaire de visualiser l'évolution de la concentration pendant, et entre les pulses plasma, ce qui requiert des mesures résolues en temps. Les évolutions temporelles étant faussées par le flux de gaz et la

saturation de la surface en molécule de C_2H_2 qu'il induit, les mesures suivantes sont effectuées en statique, c'est-à-dire sans flux de gaz.

5.3 Destruction de C_2H_2 sans flux de gaz : étude statique

La principale difficulté pour réaliser des mesures en statique est de s'assurer d'avoir le même état de surface avant chaque nouvelle mesure. Ne disposant pas de moyen d'analyse des molécules adsorbées avant le début de chaque expérience, la pertinence du protocole utilisé repose uniquement sur la reproductibilité des mesures suivant ce protocole.

Deux méthodes opposées ont été employées :

1) saturer la surface en C_2H_2
2) nettoyer le mieux possible la surface

Dans le premier cas, un flux de gaz chargé de C_2H_2 passe dans le tube à décharge sans plasma pendant 30 min, le temps que la surface adsorbe autant de C_2H_2 qu'elle le peut. La quantité totale de molécules de C_2H_2 adsorbées est donc différente d'une surface à l'autre, mais pour une surface donnée, la reproductibilité de l'état de surface est assurée car la quantité de molécule d'une mesure à l'autre reste la même.

La deuxième approche permet de travailler avec toujours la même quantité totale de molécules de C_2H_2 introduites dans le volume de gaz et sur la surface des matériaux. Cette approche nécessite un protocole de nettoyage qui sera décrit avec les résultats obtenus sur « surfaces propres ».

5.3.1 Evolution de la concentration pendant une série de pulses avec une surface saturée de C_2H_2

Après 30 min de flux d'air à 110 sccm contenant 900 ppm de C_2H_2 dans le tube à décharge contenant ou non du TiO_2, les différentes surfaces semblent être saturées en C_2H_2 car la concentration initiale dans la phase gaz se stabilise à 900 ppm lorsque l'on ferme le tube, que ce soit avec ou sans TiO_2. Une fois le tube clos et la concentration de C_2H_2 dans la phase gaz stabilisée, l'évolution de la concentration en C_2H_2 est mesurée pendant une série de pulses plasma à 1 Hz et 55 mA pour trois valeurs différentes de la durée de pulse D et pour les différentes surface de TiO_2 utilisées au paragraphe précédent (Fig 29).

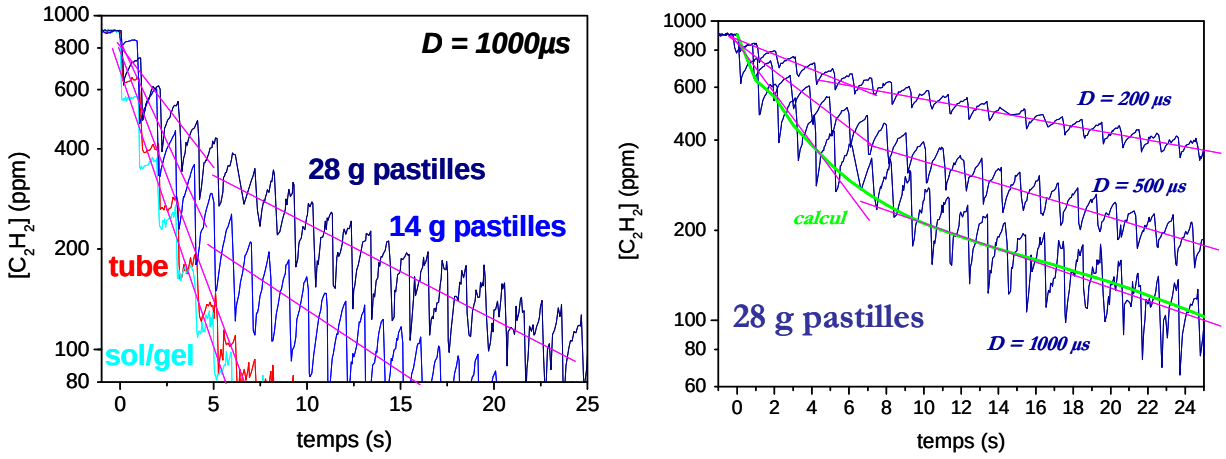


Fig 29a : courbes de destruction de C2H2 pendant une série de pulses plasma de 1000 µs avec différentes quantités de TiO_2 (tube seul, dépôt sol/gel, 14 ou 28 g de granulés) représentées en échelle log pour faire apparaître les deux pentes existant avec les granulés de TiO_2.
Fig 29b : Mêmes mesures effectuées avec 28 g de granulés de TiO_2 pour différentes durées de pulses (200, 500 et 1000 µs). La courbe verte est le résultat d'un calcul simple avec une fonction bi exponentielle.

Quelle que soit la surface, la destruction est plus rapide lorsque la durée des pulses (donc l'énergie injectée) est plus grande. Par ailleurs, pour les 3 durées de pulses testées, plus la quantité de TiO_2 est importante, plus la disparition de C_2H_2 dans la phase gaz est lente. Le comportement observé sur les mesures moyennées en temps à la Fig 28 semble donc amplifié sur les mesures en statique. La quantité de molécules pouvant être adsorbées étant fixée par la surface, l'impact de ces molécules sur la phase gaz est d'autant plus important que l'on considère un système clos, sans renouvellement de gaz. La décroissance de C_2H_2 est en fait modifiée par la désorption de molécules entre les pulses. Cette désorption est responsable des oscillations des courbes de la Fig 29.

- *quantités moyennes de C_2H_2 désorbé*

L'évolution de C_2H_2 est mesurée en fonction du temps avec une résolution de 40 ms ce qui est suffisant pour visualiser la remontée de la concentration de O en post décharge temporelle. La Fig 30 est un agrandissement des mesures effectuées avec D = 1000 µs sur lequel apparaît clairement qu'il y a une destruction très rapide de C_2H_2 pendant le pulse plasma ou en post décharge temporelle proche (durant les 200 premières millisecondes de post décharge), et une remontée de la concentration entre les pulses plasma.

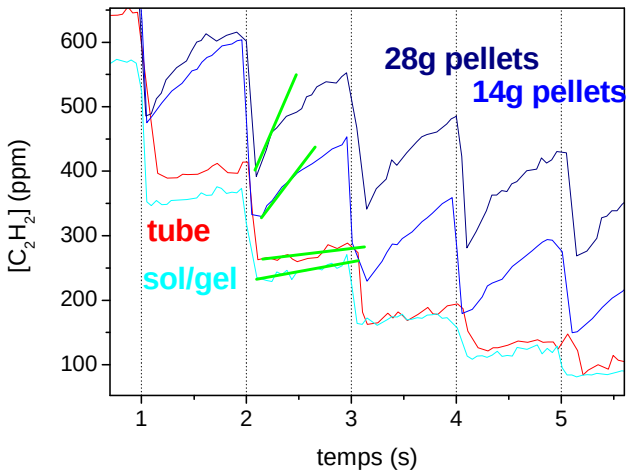


Fig 30: zoom sur les oscillations des courbes de la Fig 29a (D = 1000 µs). Les traits verts permettent de comparer les pentes de désorption de C_2H_2 en fonction des différentes surfaces considérées (tube, dépôt sol/gel, 14 ou 28 g de granulés de TiO_2)

La fréquence des pulses plasma est ici de 1 Hz. Les pulses plasma interviennent donc au niveau des traits verticaux en pointillés sur la Fig 30. La remonté de la concentration de C_2H_2 dans la phase gaz entre les pulses plasma est d'autant plus forte que la quantité de TiO_2 et donc la surface est grande.

La désorption du C_2H_2 accumulé sur le TiO_2 massif est responsable de la décroissance bi-exponentielle observée avec 14 et 28 g de granulés alors que cette même décroissance ne présente qu'une seule pente avec le dépôt sol/gel ou le tube seul pour lesquels la quantité de C_2H_2 adsorbée est beaucoup plus faible.

Le Tableau 7 liste les quantités moyennes de C_2H_2 désorbées entre chaque pulse dans le cas où 28g de pastilles de TiO_2 sont ajoutés dans le tube à décharge.

D (µs)	C_2H_2 désorbé (ppm)	
	1ère pente	2ème pente
200	60	50
500	100	70
1000	125	95

Tableau 7: moyenne des quantités de C_2H_2 désorbées entre les pulses plasma pour les différentes valeurs de durée de pulse dans le cas des 28 g de pastilles de TiO_2

En moyenne, la quantité de C_2H_2 qui réapparaît entre chaque pulse augmente avec la durée des pulses. Cette constatation suggère que le C_2H_2 est désorbé en quantité d'autant plus grande que la proportion de C_2H_2 de la phase gaz détruit est importante (durée de pulse plus longue). Cependant, au bout de 10s la quantité de C_2H_2 dans la phase gaz est très faible et par conséquent la désorption devrait être d'autant plus forte. Au contraire, les quantités de C_2H_2 désorbées

diminuent pendant la deuxième pente (cf. Tableau 7). La modification de la composition moyenne de la phase gaz au fil des pulses pourrait être une explication au changement de comportement de la surface des pastilles. La deuxième pente peut aussi simplement révéler que la quantité de C_2H_2 restant sur la surface commence à être trop faible pour réalimenter la phase gaz en C_2H_2 au même rythme que lors des premiers pulses plasma.

- *Dépeuplement en C_2H_2 de la surface*

L'augmentation de C_2H_2 entre les pulses peut être décrite par une fonction exponentielle dont le temps caractéristique dépend de l'écart à l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase gaz. Cet équilibre étant initialement établi à 900 ppm, en première approximation, la vitesse de désorption peut être supposée proportionnelle à l'écart entre la concentration restant dans la phase gaz et 900 ppm. Par ailleurs la quantité maximale de C_2H_2 qui peut être désorbée dépend de la quantité de C_2H_2 restant sur la surface. Cette amplitude est donc une fonction décroissante du temps, qui est ici approximée par une fonction affine. L'équation (43) qui a permis de décrire la décroissance de C_2H_2 en fonction du nombre n de pulses avec le plasma seul peut donc être complétée simplement par l'équation (46) , pour décrire le comportement à deux pentes observé avec les pastilles de TiO_2.

$$\left[C_2H_2\right](n) = \left[C_2H_2\right]_{p0} e^{-n\beta_{pd}} + A(1-\delta n) e^{-k_{dés}\left(900-\left[C_2H_2\right](n-1)\right)} \qquad (46)$$

Le résultat de cette équation en prenant A = 500 ppm, δ = 0.025, et le coefficient de désorption $k_{dés} = 10^{-3}$ ppm^{-1} est tracé en vert sur la Fig 29. L'amplitude A correspond à la quantité de C_2H_2 qui est initialement adsorbé sur les pastilles et peut tout à fait être égal à 500 ppm comme cela sera constaté dans le paragraphe suivant. Dans la phase gaz, 10 pulses sont nécessaires pour faire décroître la quantité de C_2H_2 d'un facteur 5 pour une durée de pulse de 1 ms. Le coefficient δ égal à 0,025 traduit le fait qu'au bout de 10 pulses, un quart du C_2H_2 adsorbé a été désorbé ou détruit en surface, ce qui signifie que le C_2H_2 est un peu plus difficile à traiter en surface que dans la phase gaz.

Bien que les valeurs numériques obtenues semblent assez cohérentes, elles ne sont pas véritablement exploitables car le modèle utilisé est beaucoup trop simple. En particulier, la vitesse de désorption dépend en principe de la nouvelle valeur de pression partielle en C_2H_2 à l'équilibre qui est fonction de la quantité de C_2H_2 restant sur la surface. Le couplage entre l'amplitude et l'argument du terme exponentiel décrivant la désorption est donc théoriquement plus complexe et nécessiterait un modèle plus élaboré des phénomènes de surface mais l'équation (46) a le

mérite de prouver que les deux pentes peuvent simplement être le résultat de la désorption du C_2H_2.

- *Bilan sur les mesures avec une surface saturée en C_2H_2*

Les phénomènes de désorption maintiennent la concentration moyenne de C_2H_2 dans la phase gaz à des valeurs plus élevées avec TiO_2 que sans, donnant l'impression que la présence de TiO_2 est nuisible à l'efficacité de destruction du C_2H_2. En fait, cela signifie simplement que, une fois le tube fermé, le système {gaz + surface} contient beaucoup plus de molécules à traiter en présence de TiO_2 qu'avec le tube seul. Si une activité chimique de la surface du TiO_2 existe, elle est totalement masquée par la quantité de molécules désorbées. Le comportement du dépôt sol/gel (concentration de C_2H_2 légèrement inférieure à celle du tube en dépit d'une surface plus grande) pourrait d'ailleurs laisser penser qu'une réelle activité chimique existe bel et bien.
Si l'activité photocatalytique du TiO_2 exposé à un plasma énergétique existe, elle n'est de toute façon pas suffisante pour compenser l'excès de C_2H_2 adsorbé lorsque les mesures sont effectuées sur une surface saturée.
Pour vérifier si l'activité photocatalytique existe réellement dans la décharge DC pulsée, il faut être capable d'étudier précisément la destruction du C_2H_2 pendant les pulses plasma, avec et sans TiO_2, en s'affranchissant du mieux possible des effets de désorption. Dans ce but, les résultats suivants ont été obtenus avec une surface nettoyée avant chaque mesure.

5.3.2 Adsorption de C_2H_2 sans plasma sur une surface nettoyée

Pour travailler en statique avec une surface « propre » il faut appliquer un protocole de nettoyage toujours identique, puis remplir le tube à décharge avec toujours la même quantité de molécules de C_2H_2. La procédure adoptée allie une phase de plasma d'air (30 min), puis d'irradiation UV sous air (20 min), entrecoupé de pompages en vide limite qui a été retenue. Le plasma de nettoyage est réalisé dans l'air et non pas dans l'oxygène pur afin de ne pas modifier les quantités d'espèces oxydantes restant sur la surface par rapport à la configuration requise pour les mesures elles-mêmes. Les UV permettent de s'assurer qu'aucun hydrocarbure ne reste sur la surface du TiO2 car ils sont alors dégradés par photocatalyse. Cette étape est donc surtout utile lorsque du TiO_2 est ajouté dans le réacteur mais elle est néanmoins appliquée pour toutes les mesures afin de respecter un protocole identique dans tous les cas. Après l'extinction des UV, le flux d'air est maintenu pendant 5 minutes puis le tube est pompé pendant 30 min pour que le TiO_2 se désactive avant de remplir le tube avec le mélange gazeux souhaité.
Cette procédure n'a pas de validation objective quant à l'état de « propreté » réel des surfaces mais elle est justifiée par la très bonne reproductibilité des mesures obtenues.

La procédure de remplissage est quant à elle permise grâce à l'utilisation d'un volume tampon en parallèle du tube à décharge. Pour une pression et une concentration donnée dans le volume tampon, une quantité fixée de molécules de C_2H_2 est ensuite transférée dans le tube à décharge (cf. chapitre II).

Cette procédure exige une étanchéité quasi parfaite de l'ensemble du montage. Les résultats présentés dans la suite ont été obtenus avec un montage ne disposant pas encore de vanne pneumatique rapide pour isoler efficacement et rapidement le tube une fois le remplissage effectué. Une proportion variable de C_2H_2 a donc pu perturber ces résultats du fait de la diffusion de molécule en provenance du reste du circuit de gaz. Suite à ces résultats un nouveau montage complet à été réalisé grâce à Jean Guillon, avec cette fois exclusivement des raccords ultravide et des vannes pneumatiques (cf. chapitre II). Ce montage est actuellement en cours d'utilisation pour approfondir les résultats de cette étude.

Lors de la phase de remplissage, les molécules de C_2H_2 sont pour partie adsorbées sur la surface du tube et du TiO_2 lorsqu'il y en a, et seules les molécules restant dans la phase gaz sont mesurées grâce au laser. La procédure de remplissage du tube peut ainsi être suivie dans le temps et permet de visualiser l'adsorption des molécules de C_2H_2 sur le tube ou sur le TiO_2 (Fig 31).

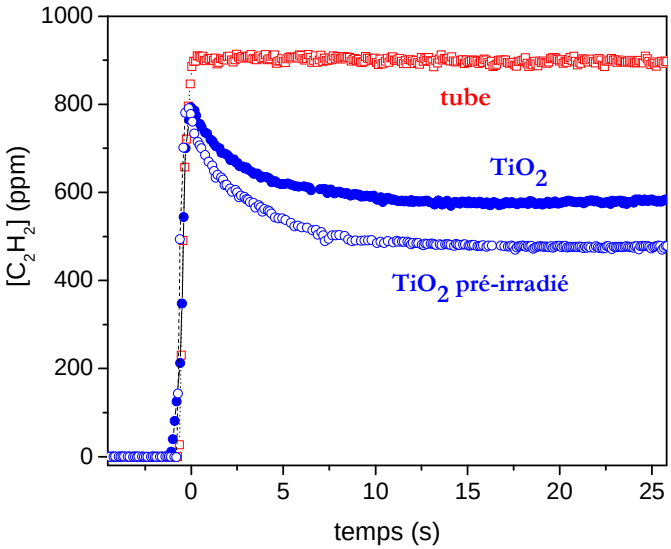


Fig 31 mesure de la concentration de C_2H_2 dans la phase gaz au cours de la procédure de remplissage dans le tube à décharge, avec ou sans granulés de TiO_2 (P = 1,6 Torr, 20 g de pastilles de TiO_2)

Sans TiO_2 la concentration dans le tube à décharge se stabilise très rapidement à la valeur attendue de 900 ppm. Par conséquent, très peu de molécules sont adsorbées sur la surface du

tube. Avec TiO_2 au contraire la concentration de C_2H_2 dans la phase gaz chute sur des temps caractéristiques de plusieurs secondes.

Environ 325 ppm de C_2H_2 sur les 900 initiales sont adsorbées sur les 20 g de pastilles de TiO_2 non activé, ce qui est très similaire à la quantité maximale de C_2H_2 adsorbé estimée au paragraphe 5.3.1 (500 ppm pour 28 g de pastilles). Lorsque le TiO_2 est activé pendant 20 min par des UV externes juste avant le remplissage du tube (UV externes éteints 1 s avant le début du remplissage), l'adsorption augmente encore pour atteindre 430 ppm de C_2H_2 disparu. Il est difficile de savoir si cette disparition supplémentaire de C_2H_2 est due à de l'adsorption ou a une oxydation photocatalytique sur le TiO_2. Il a déjà été rapporté dans la littérature que les coefficients d'adsorption sur TiO_2 de diverses molécules mesurés sous irradiation UV sont généralement supérieurs à ceux mesurés dans le noir [Enriquez 01], [Mills 93] [Lin 02]. Xu et al a même établi une proportionnalité entre la constante d'adsorption de Langmuir et l'intensité lumineuse [Xu 00]. Ces phénomènes sont liés à la présence de paires électrons trous dans le matériau qui sont susceptibles de créer des liaisons avec les molécules environnantes.

Près de 40% du C_2H_2 est adsorbé sur les granulés. Dans le même temps, la pression du gaz reste à la valeur souhaitée de 1,6 Torr. Si les molécules de O_2 ou N_2 étaient adsorbées sur TiO_2 dans les mêmes proportions que C_2H_2, la pression dans le tube à décharge serait beaucoup plus faible en présence de TiO_2. C_2H_2 est donc une molécule qui s'adsorbe beaucoup mieux sur TiO_2 que O_2 et N_2.

Au chapitre IV l'adsorption des acides carboxyliques a été mise en évidence par les résultats d'HPLC. Les résultats de la Fig 31 apportent la confirmation que le C_2H_2 lui-même peut être adsorbé en grande quantité sur TiO_2 avant que son oxydation en acide carboxylique n'ait commencé. Les différences observées sur les extrema des pics de courant avec Si40 et Si20Ti20 (chapitre III) pourraient être expliquées par cette adsorption préférentielle de C_2H_2 sur TiO_2 qui modifie la phase d'amorçage des filaments par l'effet Joschi. L'adsorption directe de C_2H_2 sur le TiO_2 confirme par ailleurs la possibilité d'une réactivité de surface importante même sur les premières étapes d'oxydation.

Une fois l'équilibre entre la phase gaz et la phase adsorbée établi (comme sur la Fig 31), l'efficacité de destruction d'une même quantité de molécules de C_2H_2 peut être étudiée, avec et sans TiO_2, lors de l'amorçage d'un plasma DC.

5.3.3 Destruction de C_2H_2 à l'amorçage d'un long pulse plasma : synergie plasma/TiO_2 à basse pression

L'évolution de la concentration de C_2H_2 est mesurée pendant les 80 premières millisecondes de l'allumage d'un plasma continu. Le courant de décharge est choisi volontairement faible (3 mA) afin d'augmenter les temps caractéristiques de destruction. La résolution temporelle du laser est de 1,2 ms ce qui permet d'effectuer une moyenne sur 3 spectres pour chaque point enregistré, étant donné que chaque spectre élémentaire est acquis en 400 µs. L'acquisition du signal d'absorption IR est déclenchée juste avant l'allumage du plasma afin de pouvoir suivre les premières millisecondes de la décroissance du C_2H_2. Le maximum d'activité photocatalytique est testé en éclairant le tube à décharge par l'extérieur avec les lampes UV. La destruction du C_2H_2 est mesurée en photocatalyse seule (TiO_2 + UV) et avec le plasma, en présence ou non de TiO_2, lui-même activé ou non par des UV externes (Fig 32) grâce au système IRMA de l'INP Greifswald [Roepcke 00].

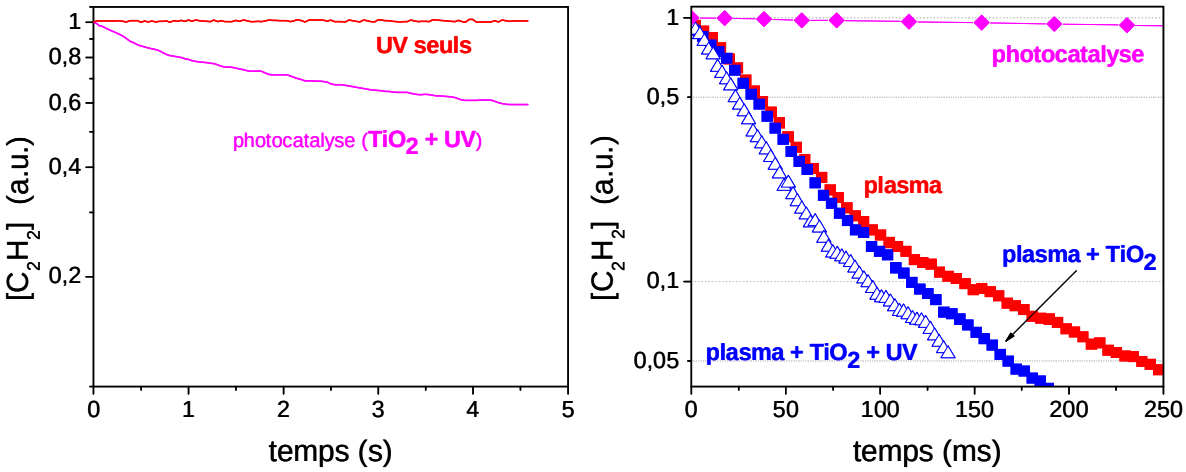


Fig 32 a : destruction de C_2H_2 sur plusieurs secondes avec UV externes en présence ou non de granulés de TiO_2. Fig 32 b : destruction de C_2H_2 pendant les 250 premières millisecondes d'amorçage du plasma (I = 3 mA , P = 1,6 Torr, 20 g de pastilles de TiO_2)

La concentration de C_2H_2 est normalisée à 1 car le plasma est allumé une fois l'état stationnaire atteint lors de la phase de remplissage (cf. Fig 31), et donc la concentration initiale n'est pas la même pour chaque mesure, ce qui n'empêche pas de comparer les temps caractéristiques de décroissance.

La Fig 32 a atteste du fait que la photocatalyse seule dégrade bien C_2H_2 à basse pression, ce qui n'était pas certain puisque toute la littérature concernant l'oxydation d'hydrocarbure par photocatalyse seule est réalisée à pression atmosphérique. Cependant, comme dans la DBD, la

destruction photocatalytique de C_2H_2 est beaucoup plus lente que la destruction par le plasma (Fig 32 b).

Deux pentes apparaissent dans la destruction de C_2H_2 par le plasma, que ce soit avec ou sans TiO_2. Les temps caractéristiques de pertes relatifs à chacune de ces pentes sont listés dans le Tableau 8.

	fréquence de perte de C_2H_2 (s^{-1})	
	1ère pente	**2ème pente**
photocatalyse seule	0,33	
plasma	20,8	7
plasma + TiO_2	22,2	14
plasma + TiO_2 + UV	30,3	14

Tableau 8 : fréquence de perte de C_2H_2 pour chacune des deux pentes des courbes de destruction de la Fig 32 b

Après 100 ms de décharge le champ réduit et la densité électronique sont constants et ne peuvent donc pas être responsables de la rupture de pente. Il s'agit plus vraisemblablement d'une évolution de la cinétique des espèces neutres due soit à la diminution importante de la quantité de C_2H_2, soit à l'accumulation d'autres espèces dans le milieu, comme les NO_x par exemple.

L'ajout de TiO_2 dans la décharge n'augmente que très légèrement la destruction de C_2H_2 durant les 80 premières millisecondes. Il n'est pas étonnant que cet effet soit très faible. La surface du TiO_2 est saturée de C_2H_2 puisque le plasma n'est allumé qu'une fois l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase gaz établi. L'adsorption ne peut donc pas jouer de rôle sur des temps aussi courts juste après l'allumage du plasma. De plus, en l'absence d'UV externes le TiO_2 n'a pas encore eu le temps d'être activé par le plasma dont l'intensité lumineuse dans l'UV reste relativement faible. Sans effet de porosité et avec une faible activité chimique, l'effet du TiO_2 juste à l'allumage du plasma ne peut pas être très conséquent. Lorsque 90 % du C_2H_2 de la phase gaz a déjà été détruit au bout de 100 ms, il est probable que l'essentiel du C_2H_2 qui était adsorbé a aussi été détruit, libérant ainsi des sites d'adsorption sur le TiO_2. La surface très importante des pastilles de TiO_2 pourrait donc expliquer que la deuxième pente reste plus forte en présence de TiO_2 que dans le plasma seul.

L'effet le plus important est celui obtenu lorsque le TiO_2 est activé par les UV externes. La différence sur les temps caractéristiques entre la destruction par photocatalyse et par le plasma, permet d'allumer les lampes UV environ 1 s avant de déclencher le plasma sans que la photocatalyse seule n'ait eu le temps d'agir notablement. Lorsque le plasma est allumé, le TiO_2 est donc déjà activé par les lampes externes. La destruction de C_2H_2 est alors sensiblement plus

rapide que lorsque le TiO_2 placé dans la décharge n'est pas activé. Une réelle chimie photocatalytique en phase plasma existe donc même à basse pression. Une synergie plasma/catalyseur avait déjà été prouvée à basse pression avec de l'alumine poreuse placée dans une décharge DC [Rousseau 06] mais il s'agit ici de la première preuve d'une synergie plasma/TiO_2 à basse pression.

L'efficacité de la photocatalyse en phase plasma correspond à la différence entre les fréquences de perte avec {plasma + TiO_2} et avec {plasma + TiO_2 + UV}. Cette différence vaut environ 8 s^{-1} ce qui est 25 fois supérieur à la fréquence de perte de la photocatalyse seule (0,33 s^{-1}). A basse pression comme à pression atmosphérique, il existe donc une synergie chimique entre le plasma et le TiO_2 qui rend la photocatalyse sous irradiation plasma beaucoup plus efficace que dans un gaz neutre. A pression atmosphérique l'origine de cette synergie est supposée être l'utilisation par le TiO_2 des radicaux O et/ou de O_3 créés par le plasma. Qu'en est-il à basse pression ?

5.3.4 Origine de la synergie plasma/TiO_2 à basse pression

La synergie plasma/TiO_2 pourrait a priori être la conséquence de trois phénomènes :

1) une augmentation du nombre de paires électron/trous créés dans le TiO_2 grâce au plasma, soit en raison des UV du plasma soit en raison du bombardement d'espèces chargées
2) la surface du TiO_2 peut être « nettoyée » continûment par le plasma accélérant ainsi la phase de désorption des produits d'oxydation qui sinon ralentissent les processus photo catalytiques
3) l'utilisation par le TiO_2 des radicaux O créés par la décharge

Le premier point ne peut pas être la source première de la synergie car si le plasma activait de manière efficace le TiO_2, l'effet photocatalytique serait nettement visible même en l'absence d'UV externe. Cet effet est donc au mieux responsable de la très petite augmentation de la fréquence de perte observé entre le plasma seul et le plasma avec TiO_2 (augmentation de 1,4 s^{-1} de la fréquence de perte, cf. Tableau 8).

Le deuxième point ne peut pas être exclu mais parmi les différents tests effectués afin de déterminer une procédure de nettoyage de la surface, la comparaison a été faite entre les quantités de C_2H_2 adsorbé après exposition de la surface à un plasma d'argon pur, d'azote pur ou d'air. Le temps d'exposition et le courant de décharge étant fixés, la quantité de C_2H_2 adsorbé lors de la phase de remplissage est plus grande et l'adsorption est plus rapide après un traitement à l'air, c'est-à-dire en présence d'espèces oxydantes, capables d'attaquer les hydrocarbures sous produits

d'oxydation de C_2H_2. L'action des espèces oxydantes et donc en particulier de O atomique paraît donc plus vraisemblable que les deux autres hypothèses.

Les contributions du bombardement ionique et de l'oxydation par O peuvent d'ailleurs être estimées en comparant le flux de Bohm pour les ions au flux thermique pour O. Le flux d'ion bombardant la surface peut être approximé par le flux entrant dans la gaine dont la valeur est donnée par le critère de Bohm :

$$\varphi_i = n_i \sqrt{\frac{k_b T_e}{m_i}} \tag{47}$$

Où ϕ_i est le flux d'ion, n_i la densité d'ion égale à la densité électronique n_e, T_e la température électronique, k_b la constante de Boltzmann et m_i la masse des ions. Les radicaux O arrivent quant à eux sur la surface principalement en raison de leur agitation thermique. Leur flux est donc donné par :

$$\varphi_O = n_O \sqrt{\frac{k_b T_g}{2m_O}} \tag{48}$$

Où ϕ_O est le flux d'atome O, n_O leur densité, T_g la température du gaz, et m_O la masse de O atomique. A 3 mA moyen n_O est environ égal à $4{,}5.10^{15} cm^{-3}$ (cf. Fig 14) et la densité électronique vaut environ 10^9 cm^{-3}. Le flux de O peut donc être estimé à 6.10^{22} $m^{-2}s^{-1}$ tandis que le flux ionique n'excède pas $2{,}3.10^{18}$ $m^{-2}s^{-1}$. L'étude sur la concentration de O pendant et entre les pulses plasma ayant par ailleurs montré la forte propension du TiO_2 à adsorber O sans le recombiner (cf. § 5.1), un fort faisceau de présomptions laisse penser que la synergie plasma/TiO_2 à basse pression est due à l'utilisation de O atomique dans les processus photocatalytiques.
Les conclusions semblent finalement cohérentes à basse pression et à pression atmosphérique.

6. Conclusions et comparaison avec les mesures à pression atmosphérique

La cinétique de destruction du C_2H_2 dans une décharge DC pulsée à basse pression peut être expliquée au premier ordre en ne considérant que l'oxydation par l'oxygène atomique. Le TiO_2 modifie cette cinétique d'oxydation autant par une action sur O que sur C_2H_2. Cinq effets principaux sont mis en exergue par les mesures à basse pression :

- Le C_2H_2 s'adsorbe préférentiellement à N_2 ou O_2 sur la surface du TiO_2
- Dans nos conditions, la photocatalyse dans le plasma est un phénomène mineur comparé aux effets d'adsorption et de désorption en surface

- L'oxygène atomique s'adsorbe sur les matériaux catalytiques dans des proportions principalement contrôlées par la surface spécifique du matériau.
- Le TiO_2 semble limiter la recombinaison de O en O_2 sur la surface par rapport à ce qui est observé sur du SiO_2
- Sous réserve de se placer dans des configurations permettant de ne pas être perturbé par le C_2H_2 adsorbé, la destruction de C_2H_2 par photocatalyse est plus efficace en phase plasma que dans l'air seul

Les trois premiers points sont cohérents avec l'effet de la porosité du photocatalyseur qui, dans le cas d'une décharge très courte temporellement comme c'est le cas des filaments de la DBD, améliore la destruction en augmentant le temps de résidence effectif du C_2H_2.

Le quatrième point renforce l'hypothèse d'une utilisation des radicaux créés par le plasma par le photocatalyseur.

Enfin, le dernier point confirme qu'une synergie chimique entre un plasma et un photocatalyseur peut exister, même à basse pression, où pourtant l'ozone est minoritaire.

La Fig 33 illustre le parallèle qui peut être fait entre la destruction du C_2H_2 mesurée en fonction du temps dans la DBD plan/plan du LACE (l'étude cinétique a été menée par Frédéric Thévenet tandis que la DBD du LPTP était vouée à une étude en fonction de l'énergie, de la porosité, et de la position in situ ou ex situ du photocatalyseur), ou dans la décharge DC pulsée.

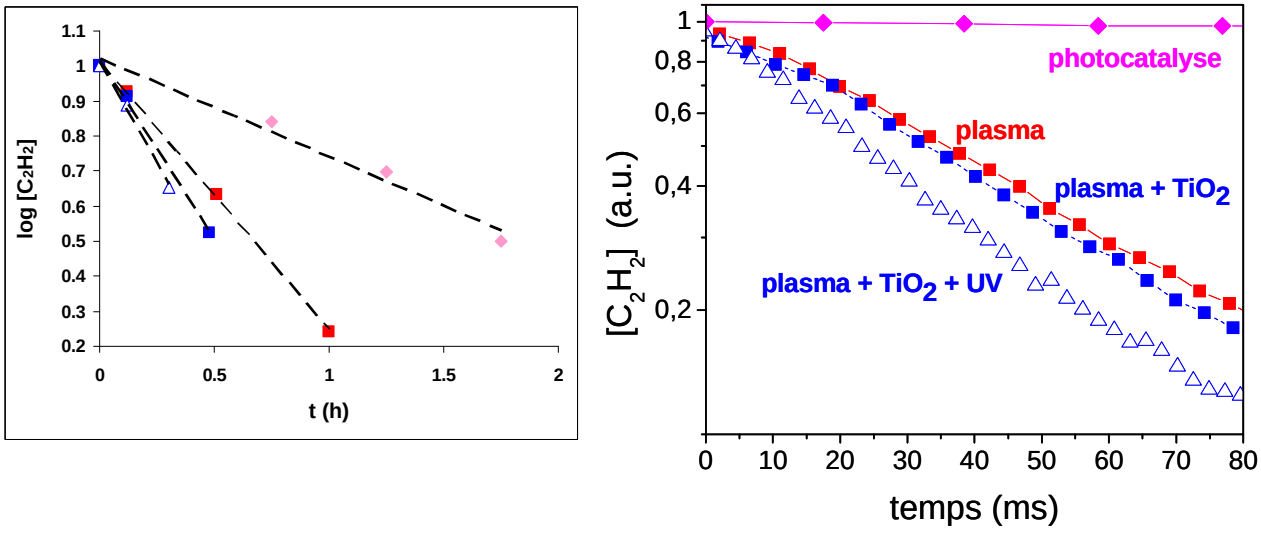


Fig 33 : destruction du C2H2 dans le réacteur de recirculation à pression atmosphérique du LACE (à gauche), et dans la décharge DC pulsée en statique (à droite)

La hiérarchie des différents processus se retrouve dans les deux cas :

- La photocatalyse, bien que lente, existe dans les deux systèmes
- Le plasma est plus efficace que la photocatalyse seule dans nos conditions de puissance

- Il existe une synergie plasma-surface poreuse
- Le TiO_2 est difficilement activé par le plasma seul
- La photocatalyse en phase plasma est plus efficace qu'en gaz neutre, probablement en raison de l'utilisation du O atomique par le TiO_2

Au-delà de l'existence de la synergie plasma/TiO_2, le résultat de la Fig 32 b permet de créditer la validité de l'approche à basse pression pour l'étude de l'interaction plasma TiO_2. En effet, les mesures cinétiques effectuées dans le cadre de la thèse de Frédéric Thévenet avec le réacteur plan/plan du LACE sont à rapprocher des mesures laser dans la DC pulsée au sens où il s'agit dans les deux cas de l'évolution temporelle de la concentration en C_2H_2 dans un système fermé (Fig 33).

La similarité des comportements dans des systèmes aussi différents est presque surprenante mais le dénominateur commun est peut être l'oxygène atomique.

Le TiO_2 s'est avéré avoir à basse pression une action spécifique sur O atomique (oxydant majoritaire dans ce cas) différente de celle d'une simple surface poreuse. En parallèle, les résultats obtenus avec la DBD montrent qu'une espèce à courte durée de vie est responsable de l'effet d'une surface poreuse et pourrait aussi être impliquée dans la synergie plasma/TiO_2 (cf. chapitre IV). S'il n'y a pas de certitude, l'utilisation de l'oxygène atomique par le TiO_2 dans des processus photocatalytique est tout au moins plausible. Pour préciser le rôle de ce radical en photocatalyse sous plasma, l'étude de l'oxydation du C_2H_2 dans la décharge DC pourrait être complétée par des mesures laser d'absorption IR sur CO et CO_2.

Conclusions

Au début de cette thèse il y a trois ans, l'interaction plasma/photocatalyseur n'était évoquée que par quelques équipes japonaises constatant une augmentation de la destruction de COV lorsque du TiO_2 était ajouté dans des décharges couronnes ou à barrière diélectrique. Il s'agissait alors d'une toute nouvelle thématique de recherche dans l'équipe et l'objet de cette thèse était donc d'explorer l'interaction plasma/TiO_2 sous différents angles afin d'en identifier les principales composantes. Deux approches complémentaires ont été menées en parallèle, la première à pression atmosphérique à l'aide d'une décharge à barrière diélectrique cylindrique classique, et la deuxième, plus originale pour ce qui concerne le couplage plasma/TiO_2, dans une décharge DC pulsée à basse pression.

Quatre aspects du couplage apparaissent aujourd'hui :

- la modification des mécanismes d'amorçage du plasma en présence de matériau photocatalytique
- la synergie plasma/surface poreuse
- la synergie plasma/photocatalyse
- l'importance des phénomènes d'adsorption/désorption et la spécificité du TiO_2 vis-à-vis de ces phénomènes

1) modification des mécanismes d'amorçage

Le premier point implique que pour une même densité d'énergie conférée au gaz, le mode de transfert de cette énergie n'est pas le même selon que la décharge se produit avec ou sans matériau photocatalytique. Cette modification du comportement de la décharge intervient même lorsque la géométrie adoptée empêche les filaments de se développer au contact d'une surface diélectrique sur toute la largeur de l'espace inter-électrode (espace gazeux conservé avec et sans matériau). L'observation d'une distribution bimodale des pics de courant (petits pics de quelques milliampères et grands pics de quelques ampères) obtenue dans une DBD avec un large espace inter-électrode (6 mm) permet d'entamer une réflexion sur le rôle de l'état de surface du diélectrique dans l'amorçage des filaments de plasma. L'hypothèse formulée des « effets collectifs » est un scénario qui semble être en mesure de rendre compte d'une part de la distribution bimodale des pics, et d'autre part de l'évolution opposée des amplitudes maximales des pics de courant et de la densité d'énergie injectée. L'impact des charges adsorbées, le mode d'adsorption de ces charges

sur le diélectrique, ou la présence de molécules sur la surface en particulier des hydrocarbures, sont autant de paramètres méconnus mais qui semblent bel et bien critiques pour le développement des filaments. Les phénomènes de surface apparaissant déterminants sur la nature des filaments de plasma développé dans une DBD, a fortiori la présence de matériau poreux et/ou photocatalytique est essentielle. L'implication exacte du TiO_2 dans les mécanismes d'amorçage et en particulier dans l'apparition des effets collectifs reste à préciser mais la modification du type de décharge généré en présence de photocatalyseur est un paramètre qui pourrait influer aussi sur la chimie, indépendamment de toute réactivité de surface.

2) Synergie plasma/surface poreuse

L'augmentation de l'efficacité d'oxydation en présence de matériau dans le plasma est observée pour la dégradation du C_2H_2, comme cela avait été précédemment le cas pour le benzène ou le toluène par d'autres auteurs. Toutefois dans notre cas, le catalyseur ne rempli pas l'espace inter électrode, ce qui empêche le développement de décharges de surface et rend donc plus comparable les configurations avec et sans matériau, en dépit des observations rappelées ci-dessus sur les effets collectifs.

La synergie plasma/surface poreuse est la conséquence de l'augmentation du temps de résidence effectif des réactifs (C_2H_2 et probablement ses produits d'oxydation) dans la zone plasma (Fig 1).

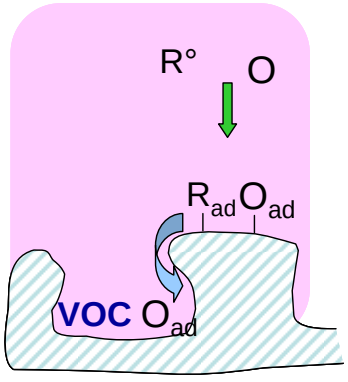


Fig 1: schéma représentant les causes probables de la synergie plasma/surface poreuse pour l'oxydation de C_2H_2

Les chaines réactionnelles et en particulier les espèces responsables de l'oxydation, ne semblent pas différentes en surface et dans le volume du gaz. L'oxydation du C_2H_2 est due dans nos conditions à des espèces à courtes durée de vie aussi bien en phase gaz qu'en phase adsorbée. L'oxygène atomique et/ou des états excités de O_3 pourraient être les oxydants. Les matériaux poreux peuvent adsorber le C_2H_2 lui-même ainsi que certains produits d'oxydation (dont des acides carboxyliques), ce qui expose potentiellement les hydrocarbures aux filaments de plasma

pendant un temps plus long et donc augmente la probabilité d'être au contact des oxydants à courte durée de vie du plasma. Dans nos conditions, la réactivité chimique n'est ainsi améliorée par un matériau poreux que si celui-ci est placé in situ et non en post décharge.

3) Synergie plasma/photocatalyse

Outre cet effet de la porosité du matériau, le TiO_2 est responsable d'une activité chimique spécifique. L'activité photocatalytique n'est sensible dans la DBD sur la destruction du C_2H_2 et son oxydation en CO_2 (sans formation de CO) uniquement en irradiant le catalyseur avec des UV externes. L'analyse des acides carboxyliques adsorbés en surface du TiO_2 ou de SiO_2 prouve l'existence d'une activité photocatalytique du TiO_2 dans le plasma, même sans UV externes, mais cet effet est trop faible dans nos conditions pour se traduire par une augmentation significative de la destruction du C_2H_2.

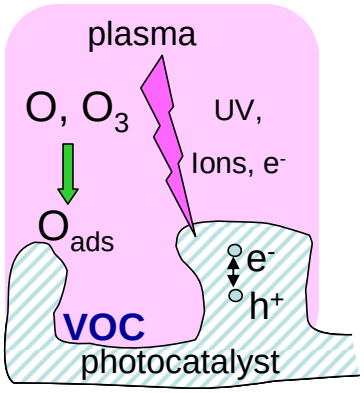


Fig 2 : représentation des mécanismes vraisemblables de la synergie plasma/photocatalyse pour l'oxydation du C_2H_2

En revanche, la photocatalyse assistée par plasma (TiO_2 dans le plasma et irradié par les lampes UV) s'avère notablement plus efficace que sans plasma, preuve d'une réelle synergie chimique entre le plasma et le TiO_2, s'ajoutant à l'effet de porosité. Il est difficile de déterminer avec la DBD si cette synergie est due à l'utilisation de radicaux par le TiO_2 activé ou simplement à l'utilisation de l'ozone comme cela a déjà souvent été décrit dans la littérature.

4) Combinaison plasma/TiO_2 à basse pression

Les résultats obtenus à basse pression dans la décharge DC pulsée laissent penser que l'oxygène atomique pourrait être responsable de la synergie plasma/photocatalyse.

En effet, à quelques Torr l'adsorption du C_2H_2 est privilégiée sur le TiO_2, en particulier lorsqu'il est activé. De plus, les atomes de O adsorbés semblent se recombiner moins vite en O_2 sur TiO_2 que sur SiO_2. Ces deux faits pourraient favoriser l'oxydation du C_2H_2 en surface du TiO_2.

D'ailleurs, même si les effets d'adsorption/désorption prédominent aussi à haute pression, la synergie plasma/TiO_2 a également été prouvée à basse pression, alors que l'ozone est minoritaire dans ces conditions. L'implication de l'oxygène atomique dans les processus photocatalytiques n'est donc pas prouvée mais paraît vraisemblable.

L'ensemble de ces résultats a suscité la publication d'articles dans des revues à comité de lecture et des interventions dans diverses conférences listées en fin de manuscrit dans la partie « production scientifique ». Ils posent surtout les bases du travail désormais effectué dans le cadre de trois nouvelles thèses (Katia Allegraud, Sébastien Célestin, Joseph Youssef) visant à approfondir les thématiques identifiées durant ce travail :

- l'impact du TiO_2 sur les charges adsorbées et le développement des filaments de plasma
- le rôle exact des radicaux dans la synergie plasma/TiO_2
- l'optimisation nécessaire de la géométrie de réacteur et du type de support catalytique employé afin d'augmenter la contribution de la photocatalyse par rapport à cella du plasma et de la porosité

Du succès de ces trois axes de recherche dépend la pertinence d'éventuelles applications industrielles du couplage plasma/TiO_2 mais l'existence d'un intérêt fondamental quant aux mécanismes chimiques de l'oxydation du C_2H_2 en CO_2 avec une excellente sélectivité est désormais acquise.

Si l'association plasma/photocatalyseur parvient à être optimisée, la conception d'un prototype industriel devra probablement allier l'action du TiO_2 à celui d'autres matériaux afin de pouvoir contrôler l'ensemble des espèces chimiques en sortie de réacteur. L'exemple typique est l'emploi de MnO_2 en post décharge pour éviter les rejets d'ozone mais il est certain que la multiplicité des molécules à traiter nécessitera la combinaison de différents matériaux catalytiques adaptés aux polluants que le TiO_2 ne sera pas en mesure d'oxyder totalement.

Annexe 1

Dimensionnement et étalonnages de la sonde de courant de type « shunt inductif »

1) dimensionnement de la sonde

La boucle totale de la sonde est découpée en deux tores pour le calcul (1 en rouge et 2 en bleu sur la Fig 1). L'inductance se calcule alors à partir du flux du champ B dans les deux tores qui constituent la boucle totale.

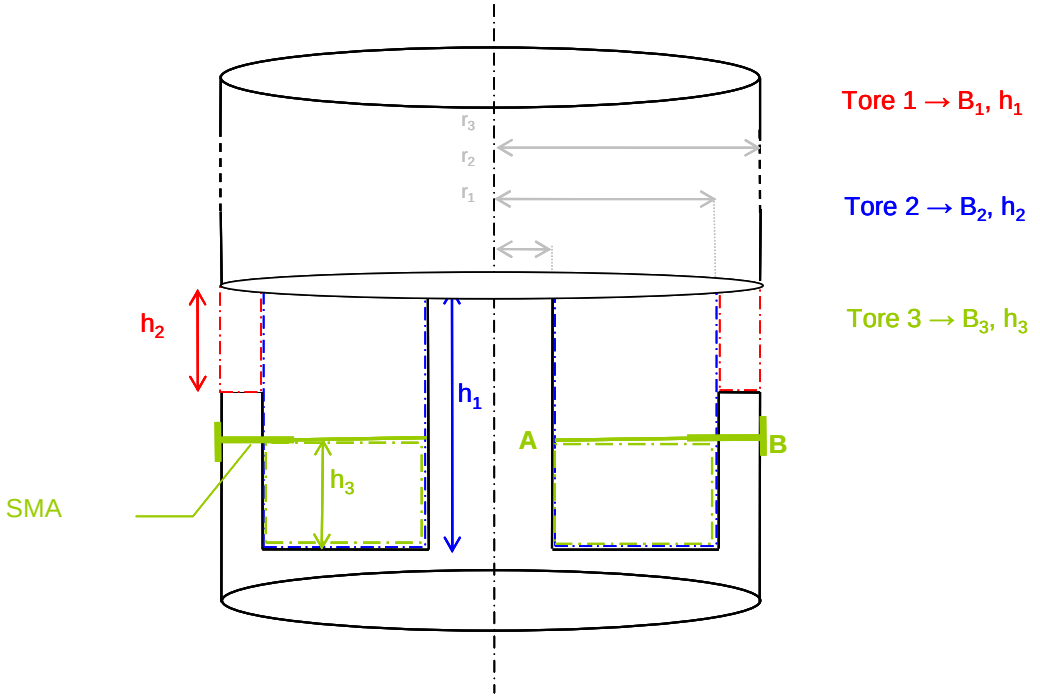


Fig 1 : sonde de courant fabriquée au laboratoire dans un cylindre de laiton

En première approximation, on peut considérer que le champ magnétique dans la boucle B (r, z) ne dépend que de r, le rayon pris depuis l'axe de symétrie de la sonde. En négligeant le terme du second ordre $\varepsilon_0 \frac{\partial E}{\partial t}$ (E champ électrique et ε_0 permittivité du vide), il vient que $B(r) = \frac{\mu_0 I}{2\pi r}$. Le flux de B (noté ϕ) dans les tores 1 et 2 (cf Fig 1) s'écrit alors :

$$\phi = \iint \vec{B}.\vec{ds} = \iint \vec{B_1}.\vec{ds} + \iint \vec{B_2}.\vec{ds} = \frac{\mu_0 I}{2\pi}\left(h_1 \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) + h_2 \ln\left(\frac{r_3}{r_2}\right)\right)$$

$$\text{Or} \quad \frac{d\phi}{dt} = L\frac{dI}{dt} = \frac{\mu_0}{2\pi}\left(h_1 \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) + h_2 \ln\left(\frac{r_3}{r_2}\right)\right)\frac{dI}{dt}$$

Par identification, on obtient : $L_{ajoutée} = \frac{\mu_0}{2\pi}\left(h_1 \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) + h_2 \ln\left(\frac{r_3}{r_2}\right)\right)$

Cette inductance est l'inductance totale ajoutée dans le circuit. Il ne s'agit pas de l'inductance de mesure qui elle est délimitée par le positionnement des SMA. Et dont l'expression est obtenue que ci-dessus mais appliqué au tore n°3 (en vert sur la Fig 1):

$$L_{mesure} = \frac{\mu_0}{2\pi} h_3 \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)$$

En maximisant L_{mesure}, on augmente l'amplitude du signal mesuré par notre sonde, et en minimisant $L_{ajoutée}$, on minimise les perturbations engendrées par notre sonde sur le circuit initial. Les dimensions retenues ont donc été (en mm) : h_1=10, h_2=3, h_3=6, r_1=5, r_2=19.9, r_3= 23.9.

L'étroitesse de l'ouverture de hauteur h_2 (3mm) permet d'isoler la gorge des perturbations électromagnétiques extérieures. La valeur de r_2-r_1 (environ15 mm) permet, compte tenu des épaisseurs de peau estimées plus haut, d'éviter que le courant ne passe directement par la colonne centrale de la sonde en ignorant la gorge.

Les valeurs d'inductance correspondantes sont : L_{mesure} =1.11 nH, $L_{ajoutée}$ = 2.84 nH.

2) étalonnages de la sonde

- *avec un analyseur de réseau (faible puissance)*

Deux types d'étalonnage ont été réalisés sur cette sonde. Le premier consiste à utiliser un analyseur de réseau qui génère un signal basse tension haute fréquence et qui mesure le signal réfléchit par le circuit ainsi que le signal transmis. Le circuit utilisé est simplement une résistance d'étalonnage de 50 Ω en série avec la sonde. Le résultat est donné sur la Fig 2.

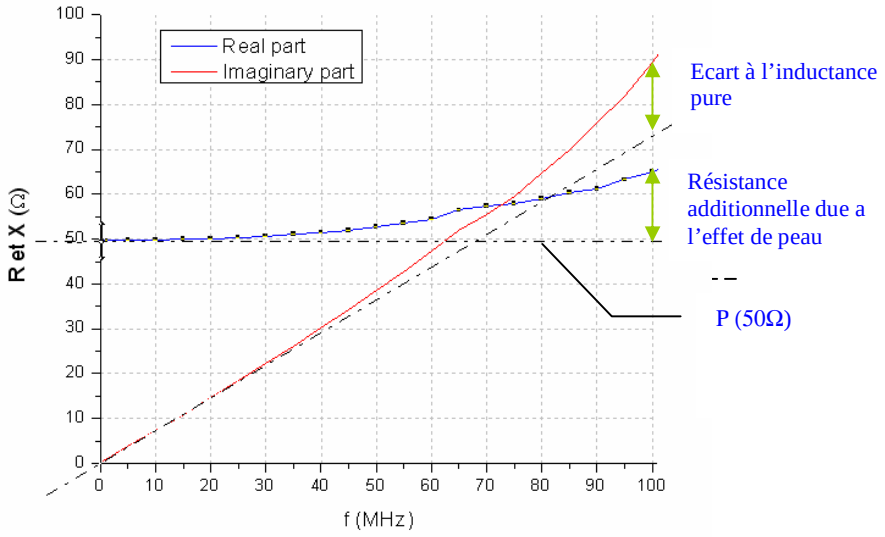


Fig 2 : résultat de l'étalonnage avec l'analyseur de réseau

La partie résistive est majoritairement constituée de la résistance d'étalonnage et la partie inductive ne diverge que très peu de l'inductance pure attendue.

- *avec une générateur RF (forte puissance)*

Un deuxième étalonnage effectué cette fois en puissance. Un générateur RF permet d'appliquer une tension sinusoïdale entre 10 kHz et 100 MHz. Un Wattmètre mesure la puissance réfléchie et la puissance transmise ce qui permet de remonter à la valeur de l'inductance de mesure. Une fois encore l'inductance mesurée est comprise entre 1,1 et 1,4 nH entre 10 kHz et 100 MHz. Qui plus est les petites variations de l'inductance semblent dues au circuit d'étalonnage plus qu'à l'inductance de mesure elle-même. La valeur de l'inductance de mesure est donc en très bon accord avec la valeur théorique.

Annexe 2

Système à 3 colonnes du chromatographe en phase gaz

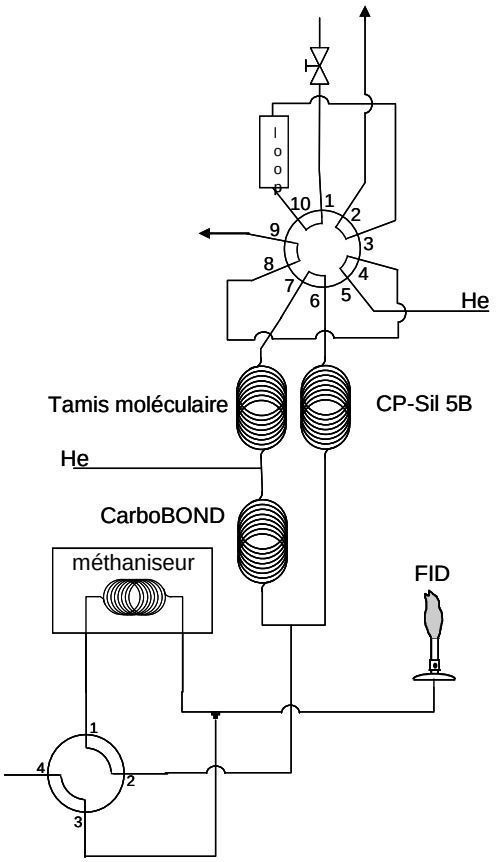


Fig 1 : schéma de principe du chromatographe en phase gaz

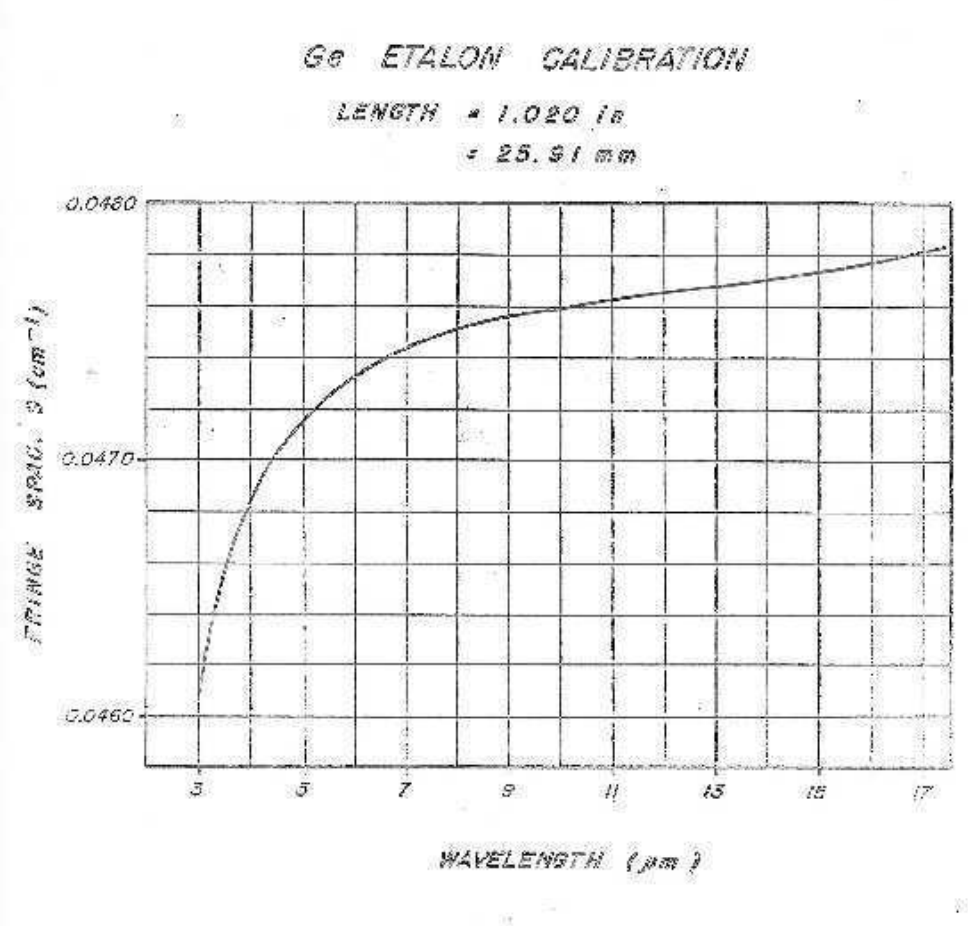
Le schéma représente les vannes 10 voies et 4 voies dans leur position avant l'injection, lorsque la boucle d'injection (loop) est en balayage avec les effluent sortant du réacteur. Au moment de l'injection, l'hélium venant de l'entrée 5 de la vanne entraîne le contenu de la boucle d'injection vers la sortie 7, c'est-à-dire l'entrée du tamis moléculaire. Ce tamis permet de ralentir les hydrocarbures pendant que N_2, O_2 et CO, CO_2 traverse très rapidement. Ce tamis est placé en série avec une colonne CarboBOND (50 m de longueur, 0,53 mm de diamètre et 10 µm d'épaisseur de résine, note d'application en annexe) permettant de séparer CO et CO_2. Les hydrocarbures légers peuvent également être séparés dans cette seconde colonne, en revanche si des hydrocarbures lourds devaient être produits, il faut une colonne plus longue pour les séparer. Une entrée de gaz vecteur (He) est donc prévue entre le tamis

et la carboBOND pour pouvoir pousser le gaz en sens inverse dans le tamis, juste après le passage des espèces légères. Les hydrocarbures lourds sont alors envoyés dans la CP-sil 5 B (50 m de longueur, 0,32 mm de diamètre et 5 µm d'épaisseur, note d'application en annexe) qui elle, permet de les séparer.

Annexe 3

Abac de l'étalon au Ge utilisé pour les mesures laser

Les diodes laser émettent une rampe de longueur d'onde qu'il faut étalonner pour avoir la correspondance entre le canal de la carte d'acquisition et le nombre d'onde relatif. Cet étalonnage s'effectue en enregistrant un interférogramme grâce à un étalon Fabry-Pérot au Ge dont l'interfrange varie légèrement avec la longueur d'onde, comme le montre l'Abac suivant.



Annexe 4

Calcul de la concentration d'une espèce A mesurée par actinométrie

a. Principe de la méthode

En effet, l'intensité lumineuse I_A émise par un niveau radiatif A* est proportionnel à la population de ce niveau, à l'énergie du niveau ($h\nu_{A^*}$) et à la durée de vie radiative A_{A^*} :

$$I_A = A_{A^*}[A^*]h\nu_{A^*} \quad (1)$$

La population du niveau A* peut se faire par différents processus (impact électronique, cascade radiative, dissociation excitative, etc…). Dans un cas simple où l'on ne considère que les impacts électroniques sur le niveau fondamental de A, le peuplement de A* est proportionnel à la densité électronique n_e, à la concentration de A et au coefficient d'excitation du niveau k_{A^*}. Par conséquent la variation de densité du niveau A* s'écrit :

$$\frac{d([A^*])}{dt} = k_{A^*}n_e[A] - A_{A^*}\cdot[A^*] \quad (2)$$

A l'état stationnaire, la concentration de A* est constante et donc

$$[A^*] = \frac{k_{A^*}n_e[A]}{A_{A^*}} \quad (3)$$

et par conséquent la concentration de A recherchée s'écrit à partir de (1) et (3) :

$$[A] = \frac{I_A}{k_{A^*}\cdot n_e \cdot h\nu_{A^*}} \quad (4)$$

Même en connaissant le courant de décharge (donc n_e), cette expression ne suffit pas à connaître la concentration de A car le coefficient d'excitation est fortement dépendant de l'énergie des électrons ou plus précisément la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE).

$$k_{A^*} = \left(\frac{2}{m_e}\right)^{1/2}\int_0^\infty f(\varepsilon)\sigma_{A^*}(\varepsilon)\varepsilon d\varepsilon \quad (5)$$

où m_e la masse d'un électron ($9{,}11.10^{-31}$ kg), f la fonction de distribution en énergie (□) des électrons (FDEE), et σ_{A^*} la section efficace du phénomène considéré. Cette fonction n'est pas toujours connue avec beaucoup de précision or son impact est critique sur la densité de population des états excité d'un atome ou d'une molécule dans le plasma. L'excitation d'un atome

est un phénomène à seuil (via la section efficace σ_{A*}). La quantité d'électrons ayant une énergie supérieure à ce seuil est directement proportionnel à la quantité d'atome pouvant être excités, et donc aussi à la quantité d'atome qui se désexcite en émettant un photon à la longueur d'onde que l'on mesure (Fig 1).

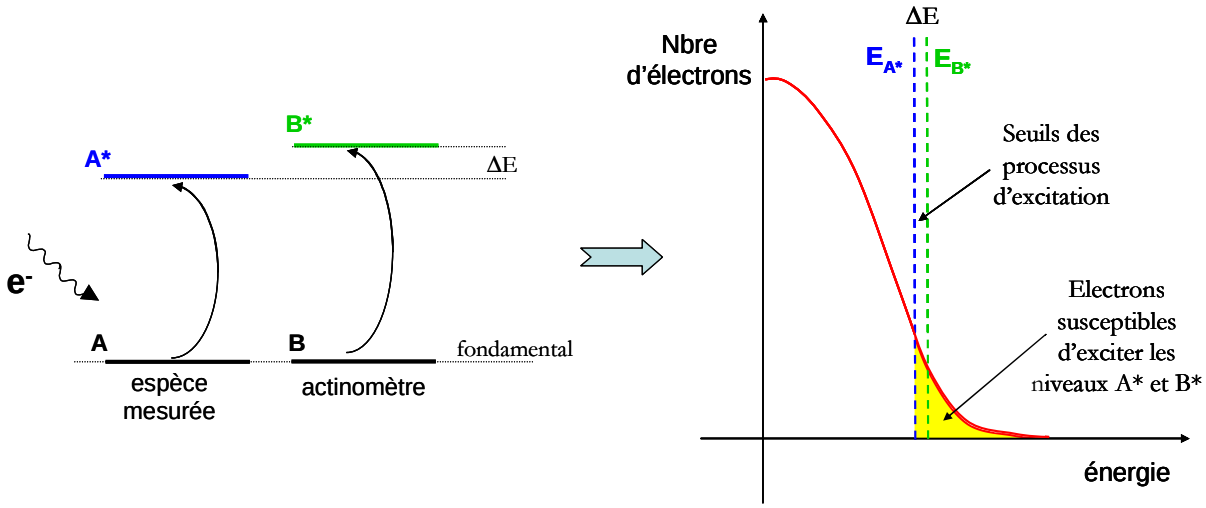


Fig 1 : schéma représentant l'excitation d'un niveau A* de l'espèce mesurée et d'un niveau B* de l'actinomètre. Lorsque A* et B* sont proches en énergie, les électrons du plasma susceptible de les exciter sont les mêmes.

Pour s'affranchir des fluctuations de la FDEE et de leur impact sur k_{A*} , on introduit l'actinomètre B qui peut être excité sur le niveau B*.

Lorsque l'actinomètre B est introduit dans le plasma, il est soumis aux collisions des mêmes électrons que A, et un niveau radiatif B* peut être peuplé avec un coefficient d'excitation k_{B*}. Le même raisonnement que pour A permet d'exprimer l'intensité lumineuse I_B due à la désexcitation du niveau B* à la fréquence ν_{B*} :

$$[B] = \frac{I_B}{k_{B*} \cdot n_e \cdot h\nu_{B*}} \quad (6)$$

L'actinomètre est une espèce neutre chimiquement donc sa concentration est constante, égale à ce qui est introduit. La concentration de A peut donc s'exprimer en fonction du rapport des intensités lumineuse :

$$[A] = [B] \cdot \frac{k_{B*} \cdot \nu_{B*}}{k_{A*} \cdot \nu_{A*}} \frac{I_A}{I_B} \quad (7)$$

Les coefficients d'excitation sont toujours dans l'expression mais cette fois sous la forme du rapport de deux coefficients d'excitation qui dépendent de l'énergie des mêmes électrons. Si l'énergie des électrons est mal connue ou si elle n'est pas constante, les coefficients d'excitation

évolueront simultanément, limitant l'erreur induite par la méconnaissance de l'énergie exacte des électrons dans le plasma pendant la mesure.

b. Précautions d'emploi !

- *proximité des niveaux excités*

La première des précautions est de prendre des niveaux A* et B* les plus proches possible en énergie pour que les électrons susceptible de les peupler soit effectivement les mêmes. Si l'écart en énergie de ces deux niveaux est trop important, les fluctuations de l'intensité lumineuse de l'actinomètre ne seront plus représentatives des fluctuations lumineuses de l'espèce mesurée (cf. Fig 1).

- *Modification de la FDEE par l'actinomètre*

Le gaz ajouté pour servir d'actinomètre (un gaz rare, généralement Ar) ne doit pas être introduit en trop grande quantité. Il n'y a aucun risque de modifier la chimie de plasma avec un gaz rare, mais en revanche, leur potentiel d'ionisation peut modifier le plasma. Si l'énergie nécessaire pour créer des charges dans le milieu devient moins importante, la FDEE est modifiée et c'est alors l'ensemble des processus d'excitation, et par la suite de chimie qui sont modifiés. Pour étudier le plasma sans trop le modifier l'actinomètre doit toujours être introduit en petite concentration (< 10 %).

- *Origine du peuplement de A**

La principale difficulté de cette technique est de s'assurer que les niveaux excités qui sont mesurés, sont bien peuplés par collision électronique. Il arrive que d'autres processus, comme les cascades radiatives où la dissociation excitative augmente la concentration de [A*] et du même coup l'intensité lumineuse de la raie correspondante. Le calcul décrit au paragraphe précédent devient alors faux et la concentration de A mesuré est surestimée. C'est en particulier un écueil fréquent pour la mesure de O atomique car O_2 peut se dissocier en O et O* par impact électronique. Les mesures de O atomique nécessitent donc de vérifier l'importance de ce processus dans les conditions de l'expérience.

- *Multiplicité des processus de dépeuplement de A**

Si le peuplement du niveau A* par des processus annexe peut conduire à une surestimation de [A], la désexcitation de A* par collision avec d'autres espèces (« quenching ») ou désexcitation sur d'autres niveaux d'énergie que la raie observée peut conduire à une sous-estimation de [A]. Il est donc important de choisir des niveaux déjà longuement étudiés, pour lesquels les processus de

désexcitation sont connus, et les cœfficients de quenching tabulés afin de prendre en compte si nécessaire des processus dans l'équation(2).

- *Réponse en longueur d'onde du matériel*

Enfin, il est plus facile de prendre des niveaux qui se désexcitent à des fréquences (des longueurs d'onde) proches pour s'affranchir des fonctions d'appareil du système optique. La mesure des intensités lumineuse de A* et B* se fait grâce à un ensemble de matériels optiques qui ont chacun un profil de transmission en fonction de la longueur d'onde. Pour être tout à fait rigoureux, l'expression de l'intensité lumineuse de l'équation (1) doit donc s'écrire

$$I_A = F\left(\nu_{A^*}\right) \cdot A_{A^*}\left[A^*\right] h\nu_{A^*} \quad (8)$$

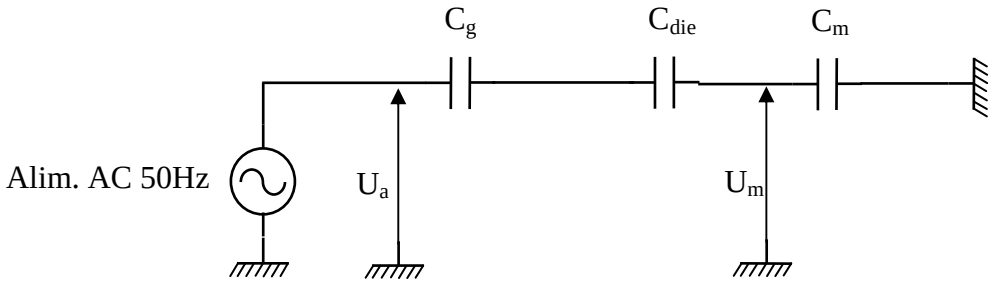
où $F(\nu_{A^*})$ est la fonction d'appareil qui traduit la transmission du matériel en fonction de la longueur d'onde. Si les fréquences de désexcitation de A* et B* sont très proches, le facteur F est le même pour les deux raies et disparaît donc dans l'expression du rapport des intensités lumineuses. Lorsque ce n'est pas possible, un étalonnage en longueur d'onde de tout le système optique est nécessaire, de la fibre optique au photomultiplicateur.

Annexe 5

Mesure de l'énergie injectée dans la DBD par la méthode de Manley

Equivalent électrique simple de la décharge barrière cylindrique :

Tant qu'il n'y a pas de plasma on peut modéliser le circuit électrique par une succession de condensateurs :



C_g : capacité du gaz
C_{die} : capacité du diélectrique
C_m : capacité de mesure

La capacité équivalente du tube à décharge s'écrit :

$$C_{dbd} = \frac{C_g C_{die}}{C_g + C_{die}}$$

et la capacité totale du circuit vaut :

$$C_{tot} = \frac{C_{dbd} C_m}{C_{dbd} + C_m} = \frac{C_g C_{die} C_m}{C_g C_{die} + C_m C_g + C_m C_{die}}$$

Or, on sait que aux bornes d'un condensateur on a :

$Q = \int I dt$ et $I = C\frac{dU}{dt}$ donc que $U = \frac{Q}{C}$

dans notre cas on a donc :

$$U_m = \frac{Q}{C_m}$$

$$\text{et} \quad U_a = \frac{Q}{C_{tot}} = \frac{Q \cdot \left(C_g C_{die} + C_m C_g + C_m C_{die}\right)}{C_g C_{die} C_m} = U_m \frac{C_g C_{die} + C_m C_g + C_m C_{die}}{C_g C_{die}}$$

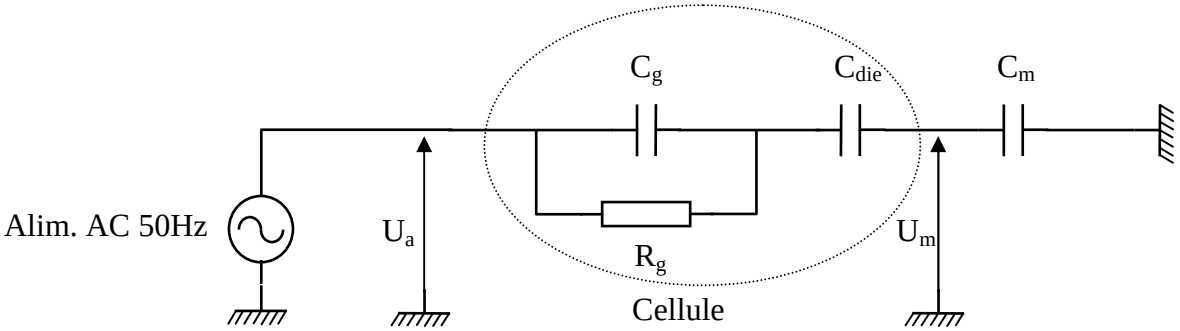
ce qui peut se réécrire :

$$U_a = U_m\left(1+\frac{C_m}{C_{dbd}}\right)$$

On obtient donc C_{dbd} à partir de la pente de $U_m = f(U_a)$ en calculant :

$$C_{dbd} = \frac{pente \cdot C_m}{1 - pente}$$

Lorsque le plasma s'établit on peut modéliser le système par :



Raisonnons à partir du tracé réel de Manley à savoir Qcell = f(Ucell).
Les trois équations de base sont :

$$U_{cell} = U_{die} + U_{gas} \qquad (1)$$

$$U_{die} = \frac{Q_{die}}{C_{die}} = \frac{Q_{cell}}{C_{die}} \qquad (2)$$

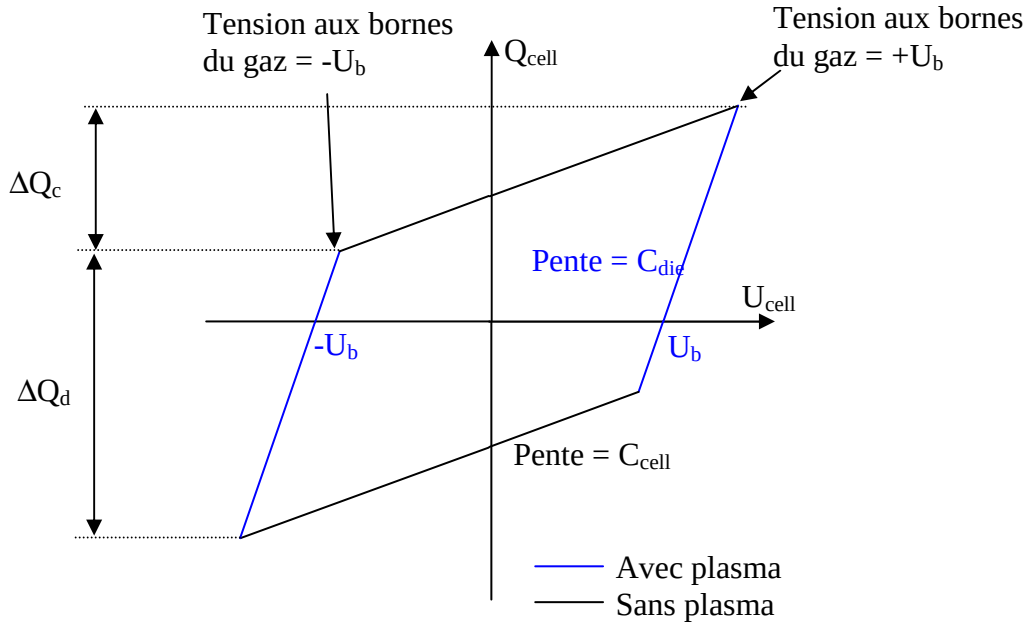
$$U_{gas} = \frac{Q_{gas}}{C_{gas}} \qquad (3)$$

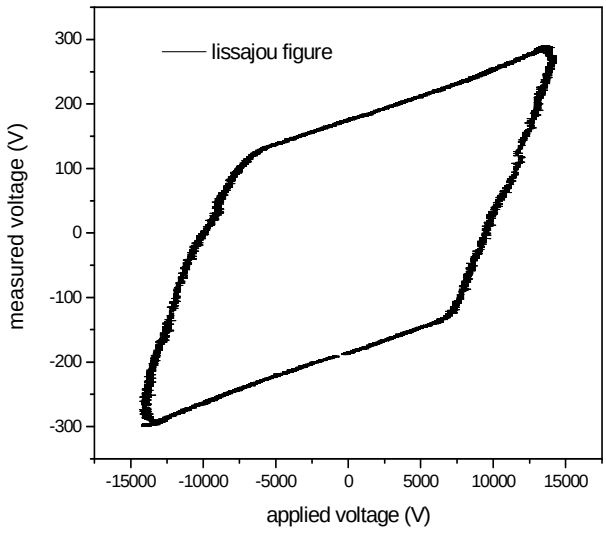
L'équation (2) n'est valable que si l'on néglige les capacités parasites car sinon il faut prendre en compte une capacité supplémentaire en parallèle.
Lorsque le plasma est amorcé on a l'équation (3) qui devient :

$$U_b = \frac{Q_{gas}}{C_{gas}}$$

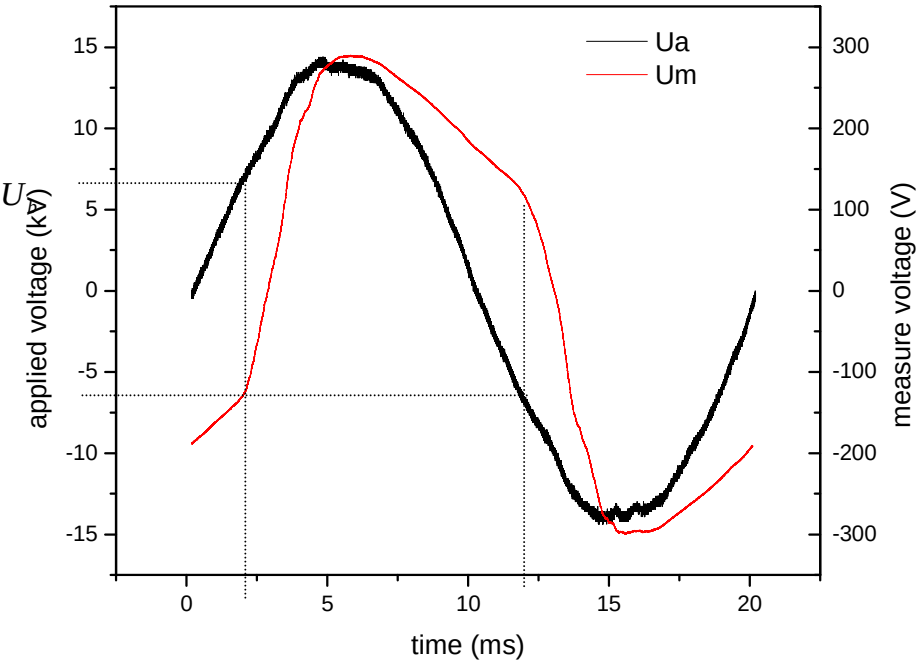
où U_b (lire U breakdown) est la tension de claquage aux bornes du gaz. Dès que cette tension est atteinte elle reste constante aux bornes du gaz car le surplus de charge est dissipé de manière résistive au travers du gaz. C'est pourquoi on rajoute la résistance en parallèle de la capacité dans ce cas.
Exprimons Q_{cell} en fonction de U_{cell} à partir de ces équations :

$$Q_{cell} = C_{die}\left(U_{cell} - U_{gas}\right) \qquad (4)$$


Tension aux bornes
du gaz = -Ub
Qcell
Tension aux bornes
du gaz = +Ub
ΔQc
Pente = Cdie
Ucell
-Ub
Ub
ΔQd
Pente = Ccell
Avec plasma
Sans plasma


lissajou figure
measured voltage (V)
applied voltage (V)
300
200
100
0
-100
-200
-300
-15000
-10000
-5000
0
5000
10000
15000

$$U_a = U_m + U_{die} + U_{\Delta}$$



1) Sans plasma et en négligeant les capa parasites :

L'équation (4) peut se réécrire

$$Q_{cell} = C_{die}\left(U_{cell} - \frac{Q_{cell}}{C_{gas}}\right)$$

car le courant dans la décharge est égal au courant dans tout le circuit tant que l'on néglige les capa parasites.

d'où $$Q_{cell} = \frac{C_{die}C_{gas}}{C_{die}+C_{gas}}U_{cell} = C_{cell}U_{cell} + cste$$

La pente de la figure de Lissajous tant qu'il n'y a pas de plasma est égale à la capacité de la décharge.

2) Avec Plasma et en négligeant les capa parasites :

Dans ce cas la tension aux bornes du gaz est égale à U_b. On a alors :

$$Q_{cell} = C_{die}\left(U_{cell} - U_b\right)$$

C'est donc une droite de pente C_{die}.

3) Calcul de l'énergie dissipée dans le gaz avec ces hypothèses :

La charge maximale accumulée aux bornes de la décharge s'écrit

$$Q_{peak} = C_{die}\left(U_{peak} - U_b\right)$$

La somme des charges nécessaires pour inverser la tension aux bornes du gaz de Ub à –Ub sans tenir compte des charges dissipées (donc en ne prenant en compte que la transition capacitive) vaut :

$$\Delta Q_c = 2C_{gas}U_b$$

Géométriquement on voit facilement que

$$2Q_{peak} = \Delta Q_c + \Delta Q_d$$

De ces trois équations il vient :

$$\Delta Q_d = 2C_{die}\left[U_{peak} - \frac{C_{die}+C_{gas}}{C_{die}}\cdot U_b\right]$$

Cette valeur représente les charges dissipées dans la décharge pendant la moitié d'un cycle. Pendant le temps où la décharge plasma est établie, la tension aux bornes de la décharge vaut U_b . Or l'énergie dissipée est égale au produit de la charge par la tension donc pendant un cycle complet l'énergie dissipée est égale à :

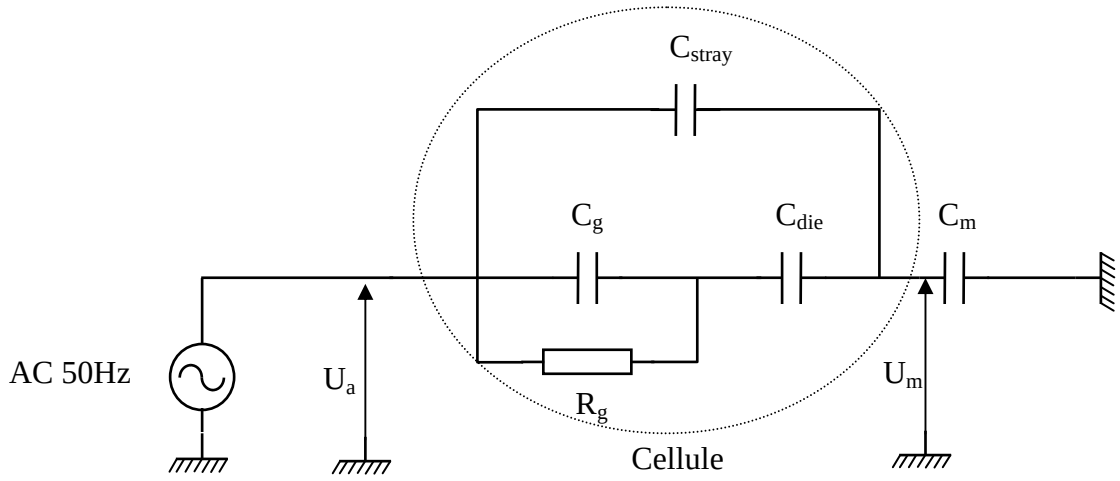
$$W = 2\Delta Q_d U_b$$

Finalement la puissance injectée dans le gaz est égale à l'énergie multipliée par la fréquence c'est-à-dire :

$$P_{injectée} = 4f\cdot U_b C_{die}\left[U_{peak} - \frac{C_{die}+C_{gas}}{C_{die}}\cdot U_b\right]$$

4) Modifications pour tenir compte des capacités parasites :

S'il y a des capacités parasites dans le système, soit elles sont en série avec la décharge auxquel cas de toute facon elles seront prises en compte en modifiant la valeur du C_{die}, soit elles sont en parallèle avec la décharge. Pour évaluer l'impact de celles-ci, on place une capacité en parallèle de la DBD.



ATTENTION : dans la suite C_{cell} continue à désigner le même paramètre que précédemment c'est-à-dire sans tenir compte de C_{stray}

Les trois équations de base sont alors un peu modifiées :

$$U_{cell} = U_{die} + U_{gas} \qquad (1)$$

$$U_{die} = \frac{Q_{die}}{C_{die}} \qquad (2)$$

$$U_{gas} = \frac{Q_{gas}}{C_{gas}} \qquad (3)$$

$$Q_{cell} = Q_{die} + Q_{stray}$$

Si on cherche à nouveau à exprimer Q_{cell} en fonction de U_{cell} les équations sont un peu modifiées. Sans plasma on obtient :

$$U_{cell} = \frac{Q_{die}}{C_{die}} + \frac{Q_{gas}}{C_{gas}} = \frac{Q_{cell} - Q_{stray}}{C_{cell}} = \frac{Q_{cell} - U_{cell} C_{stray}}{C_{cell}}$$

Donc $$Q_{cell} = U_{cell}\left(C_{cell} + C_{stray}\right)$$

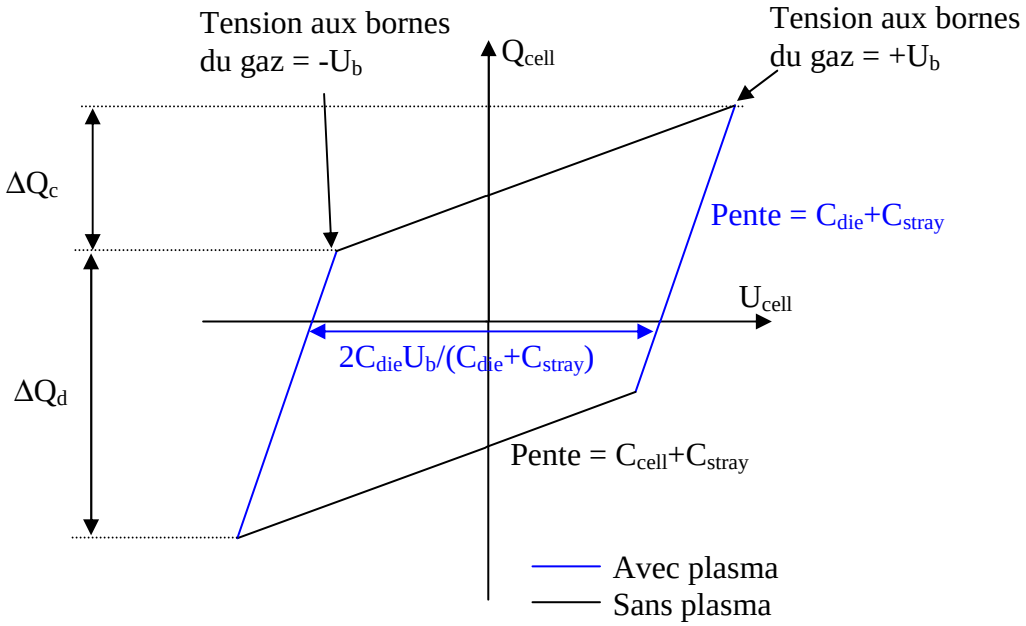
La pente dans la partie capacitive (sans plasma) est cette fois égale à $C_{cell} + C_{stray}$

Lorsque le plasma est amorcé, on a toujours la tension aux bornes du gaz égale à U_b. On a donc :

$$U_{cell} = \frac{Q_{die}}{C_{die}} + \frac{Q_{gas}}{C_{gas}} = \frac{Q_{cell} - Q_{stray}}{C_{die}} + U_b = \frac{Q_{cell} - U_{cell} C_{stray}}{C_{die}} + U_b$$

d'où $$Q_{cell} = \left(C_{die} + C_{stray}\right) \cdot U_{cell} - C_{die} U_b$$

La pente durant la phase plasma est cette fois égale à $C_{die} + C_{stray}$.



Déterminons l'énergie injectée pendant un cycle :

$$Q_{peak} = \left(C_{die} + C_{stray}\right) \cdot U_{peak} - C_{die} U_b$$

et on a toujours :

$$\Delta Q_c = 2C_{gas}U_b$$
$$2Q_{peak} = \Delta Q_c + \Delta Q_d$$

donc $$\Delta Q_d = 2\left[\left(C_{die} + C_{stray}\right)\cdot U_{peak} - \left(C_{die} + C_{gas}\right)\cdot U_b\right]$$

et finalement :

$$P = 4f\cdot U_b\left[\left(C_{die} + C_{stray}\right)\cdot U_{peak} - \left(C_{die} + C_{gas}\right)\cdot U_b\right]$$

Concrètement, les mesures sont faites sur U_a et U_m. Comment faire le lien ?
On trace en fait

$$U_m C_m = f(U_a - U_m)$$

Ensuite, pour exploiter ce graphe on récupère les quatre paramètres suivants :

$$\begin{cases} \dfrac{C_{die}C_g}{C_{die}+C_g} + C_{stray} = p_1 & \text{(a)} \\ C_{die} + C_{stray} = p_2 & \text{(b)} \\ \dfrac{2C_{die}U_b}{C_{die}+C_{stray}} = A & \text{(c)} \\ \Delta Q_c = 2C_{gas}U_b = B & \text{(d)} \end{cases}$$

(c) et (d) donnent :

$$\frac{C_{die}B}{C_g\left(C_{die}+C_{stray}\right)} = A$$

avec (b) on obtient :

$$C_{die} = \frac{A}{B}p_2 C_g$$

En injectant cela dans (a) on arrive à :

$$\frac{\frac{A}{B}p_2 C_g}{\frac{A}{B}p_2 + 1} + p_2 - \frac{A}{B}p_2 C_g = p_1$$

d'où :

$$C_g\left(\frac{A}{B}p_2\right)^2 = (p_2 - p_1)(\frac{A}{B}p_2 + 1)$$

et finalement :

$$C_g = (p_2 - p_1)\frac{(Ap_2 + B)B}{(Ap_2)^2}$$

$$C_{die} = (p_2 - p_1)\frac{Ap_2 + B}{Ap_2}$$

On peut alors calculer tous les paramètres voulus…

Annexe 6

Méthode de mesure des FDA

Pour réaliser ces mesures, l'oscilloscope doit pouvoir sélectionner les pics dans une plage temporelle très étroite. Un déclenchement conditionnel permet de mesurer les pics de courant en déclenchant sur un front montant du pic de courant supérieur à la valeur voulue, seulement si la tension appliquée U_a a aussi dépassé un certain niveau. L'oscilloscope va alors prendre en compte le premier pic de courant qu'il détectera après que U_a soit supérieure à une valeur donnée. Cela permet de se déplacer temporellement dans la période en modifiant le niveau imposé sur U_a . L'amplitude du pic de courant est détecté et enregistrée dans un histogramme qui accumule sur 10000 événements le nombre de pics en fonction de leur amplitude. D'un événement à l'autre, le temps auquel l'acquisition est faite peut fluctuer légèrement car cela dépend de la fréquence d'apparition des pics de courant après que la tension appliquée a dépassé le seuil demandé. La résolution temporelle ne peut donc pas être imposée. Elle peut cependant être mesurée grâce à une statistique sur la valeur de U_a au moment des acquisitions des amplitudes de pics de courant. Plus les pics de courant seront nombreux, plus la plage temporelle nécessaire pour faire l'acquisition sera étroite. Une autre difficulté pour réaliser ces mesures vient de la très large gamme d'amplitude des pics de courant. Les plus petits pics mesurés n'ont une amplitude que de quelques mA alors que les plus grands font plusieurs A. L'acquisition de tous ces pics ne peut pas se faire en une seule fois sur toute la gamme d'amplitude. Le premier histogramme réalisé mesure les pics les plus petits. Tous les pics dépassant le calibre de l'oscilloscope sont alors cumulés dans l'histogramme comme une seule et unique population d'amplitude égale à l'amplitude de saturation de l'oscilloscope dans le calibre sélectionné. Le deuxième histogramme est alors réalisé en utilisant comme seuil de détection le niveau de saturation du calibre précédent. Cela permet d'obtenir un histogramme des pics de courant qui avaient saturé pendant la première mesure. L'opération est recommencée le nombre de fois nécessaire pour couvrir toute la gamme d'amplitude des pics de courant, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'il n'existe plus aucun pic qui sature l'oscilloscope dans le calibre sélectionné. Pour pouvoir tracer l'histogramme complet sur toute la gamme d'amplitude il suffit ensuite de normaliser l'intégrale des histogrammes des pics les plus grands par le nombre de pics ayant saturé dans l'histogramme juste inférieur. Les plages temporelles nécessaires à l'acquisition des pics les plus grands sont supérieures à celles nécessaires pour les pics plus petits car l'histogramme des petits pics comporte en fait la totalité des événements supérieurs au seuil. Le rapport des plages temporelles d'acquisition s'est avéré être le même que le rapport des nombres d'événements saturés pour chaque histogramme, ce qui valide

la pertinence de la concaténation des histogrammes successifs. L'ensemble de ces opérations sont répétée pour une valeur supérieure de U_a pour obtenir l'histogramme suivant dans la période. Le seuil de U_a est choisit de telle sorte que les événements détectés soient toujours plus tardifs que les derniers événements détectés dans les histogrammes effectués pour la valeur précédente de U_a. La même démarche peut être faite sur l'alternance M+Q- ou M-Q+ simplement en inversant les fronts montant de déclenchement par des fronts descendants.

Les histogrammes ainsi recueillis cumulent systématiquement 10 000 événements. Le nombre d'événements associé à chaque amplitude ne correspond donc pas à ce qu'il est réellement en moyenne à un instant donné de la période. Il peut arriver en effet que l'oscilloscope ne détecte aucun événement compatible avec les conditions demandées, auquel cas cette période de l'alimentation ne sera pas prise en compte et l'oscilloscope attendra la période suivante pour détecter l'événement suivant. Ce problème ne peut pas être corrigé en prenant en compte le temps d'acquisition de l'oscilloscope car celui-ci a besoin d'un certain temps, indéterminé, pour effectuer toutes les opérations. Par conséquent, rien ne peut garantir que l'oscilloscope prend en compte toutes les périodes de l'alimentation durant lesquelles un événement répondant aux conditions apparaît. Certaines peuvent être non comptabilisées même si elles auraient dues l'être. Pour palier à ce problème, les mesures d'histogramme sont complétées par des mesures de densité temporelle de pics de courant.

Un comptage « manuel » des pics est effectué. L'oscilloscope est utilisé cette fois avec une résolution temporelle suffisante pour résoudre les pics de courant, mais permettant aussi de voir plusieurs pics à l'écran. Le signal de courant est cumulé de sorte que environ une dizaine de pics soient à l'écran. Le nombre de période sur lequel le cumul est fait est adapté en fonction de la fréquence d'apparition des pics. Une dizaine de pics au maximum permet d'éviter que les pics se superposent les uns sur les autres d'une période à l'autre. Le nombre de pics est ensuite compté puis divisé par le nombre de période utilisé pour le cumul, et par la plage temporelle utilisée. Le résultat est un nombre d'événement par unité de temps pendant une période. Afin d'avoir une mesure statistiquement fiable, cette mesure est répétée 10 fois pour une plage temporelle. Cette mesure est ensuite répétée pour deux autres plages temporelles (typiquement les mesures sont effectuées pour 10 µs, 20 µs et 50 µs à l'écran). La reproductibilité des valeurs obtenues est en général excellente (erreur inférieure à 10 %) et la valeur prise en compte est la moyenne des valeurs trouvées pour els 3 plages temporelles. Cette démarche est effectuée pour tous les seuils de déclenchement utilisés lors des mesures d'histogrammes. Les valeurs de densité temporelle de pics ainsi obtenues permettent de normaliser l'intégrale de chaque histogramme.

Le résultat définitif est alors une fonction de distribution en amplitude des pics de courant dont l'ordonnée est un nombre de pic par ms et par période.

Annexe 7

Détail de l'ensemble des mesures d'acides adsorbés

L'effet photocatalytique est révélé par les intermédiaires réactionnels mesurés en surface de Si20Ti20 placé en post décharge (2s après la décharge). L'ajout des UV externes diminue les quantités d'acide en post décharge contrairement à la tendance observée avec Si20Ti20 placé in situ (Fig 1).

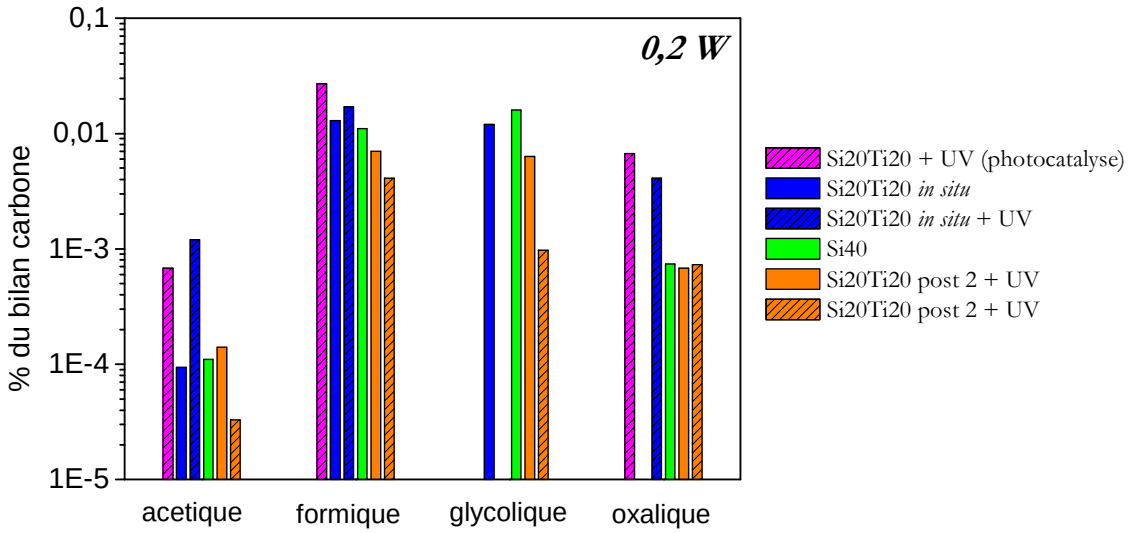


Fig 1 : comparaison des mesures d'acides adsorbés présentés à la avec les mesures effectuées sur Si20Ti20 situé en post 2 (en orange) avec un plasma à 14 kV (0,2W).

L'acide butyrique se retrouve en plus grande quantité sur Si20Ti20 sans UV en post décharge que in situ (Fig 2).

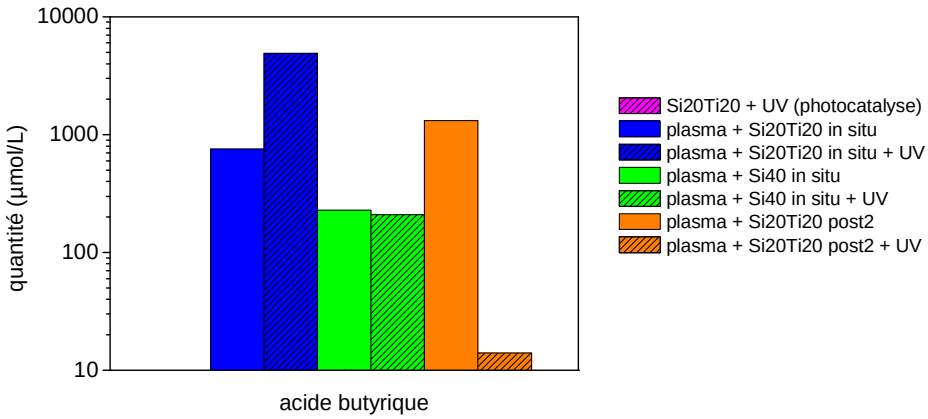


Fig 2 : quantités d'acide butyrique détecté sur Si20Ti20 in situ et en post 2 et sur Si40 in situ, avec et sans UV additionnels

Le TiO_2 en post décharge sans UV n'a aucune raison d'avoir une réelle activité chimique puisqu'il n'est pas activé. L'acide butyrique ne peut donc pas être formé par une réaction photocatalytique en post décharge. Cette conclusion est d'ailleurs renforcée par l'absence totale d'acide butyrique en photocatalyse seule. L'acide butyrique est donc formé par le plasma puis adsorbé par le TiO_2. Cette acide se retrouve en plus grande quantité sur Si20Ti20 en post décharge que sur Si40 in situ soit parce que TiO_2 a un plus grand pouvoir d'adsorption pour cette molécule que SiO_2, soit parce que le Si40 est nettoyé par l'exposition au plasma. L'écart entre Si20Ti20 et Si40 in situ tend à prouver que TiO_2 possède bien un plus grand pouvoir d'adsorption de cette espèce. Lorsque les UV sont allumés sur le TiO_2, la quantité d'acide butyrique augmente encore in situ alors qu'elle chute considérablement en post décharge. Le résultat en post décharge prouve que la photocatalyse est efficace pour détruire l'acide butyrique. L'augmentation observée in situ est donc probablement une adsorption encore accrue par l'activation du TiO_2 de l'acide créé dans le plasma. Les quantités d'acides butyrique adsorbées in situ sont alors tellement importante que même si la photocatalyse est capable de dégradé cet acide une large quantité de celui-ci reste en surface. Néanmoins, une quantité importante d'acide butyrique doit ainsi être traitée par photocatalyse sur le TiO_2 in situ produisant peut-être un surplus d'acide acétique comme observé sur la Fig 1.

L'acide butyrique est ainsi un de ces sous produits de la chimie du plasma plus gros que la molécule initiale et que le TiO_2 permet de traiter. Il s'agit là d'un des buts essentiels de la combinaison plasma/catalyse qui semble bien rempli dans ce cas précis.

Production scientifique

Publications dans des revues internationales

1. **Combination of pulsed microwave plasma and catalysis for VOC oxidation ,**
   A.Rousseau, O. Guaitella, J. Röpcke, L. V. Gatilova, Y. A. Tolmachev
   Appl. Phys. Let **85** (2004) 2199-2201

2. **Plasma-photocatalyst interaction: production of oxygen atoms in a low pressure discharge**
   O. Guaitella, L. Gatilova, A. Rousseau
   Appl. Phys. Lett. **86**, (2005) 151502

3. **Photocatalytic degradation of acetylene over various titanium dioxide based photocatalysts**
   F. Thevenet, O. Guaïtella, J.M. Herrmann, A. Rousseau, C. Guillard
   Applied catalysis B: Environmental, **61** (2005) 62–72

4. **Photocatalyst activation in a pulsed low pressure discharge**
   A. Rousseau, O. Guaitella, L.V. Gatilova, C. Guillard, F. Thevenet, J. Roepcke, G. Stancu
   Appl. Phys. Let. **87** (2005) 221501

5. **Dynamic of the plasma current amplitude in a barrier discharge: influence of TiO2 as a photocatalytic material**
   O. Guaitella, F. Thevenet, C. Guillard, A. Rousseau
   J. Phys. D: Appl. Phys. **39** (2006) 2964

6. **Oxidation of acetylene by photocatalytic process coupled with dielectric barrier discharge**
   F. Thevenet, O. Guaitella, E. Puzenat, C. Guillard, J .-M. Herrmann, A.Rousseau
   accepted to *Catalysis Today*

7. **Measurement of the C_2H_2 destruction kinetics by infrared laser absorption spectroscopy in a pulsed low pressure DC discharge**
   A. Rousseau1, O. Guaitella, L. Gatilova, M. Hannemann, J. Röpcke
   Accepted to *J.Phys D : Appl. Phys*

8. **Comparison of the Plasma-Photocatalyst Synergy at low and Atmospheric pressure**
   F. Thevenet[1,2], O. Guaitella[1], C. Guillard[2], E. Puzenat[2], G. Stancu[3] and J. Röpcke[3] and A. Rousseau, accepted to *International Journal of Plasma Environmental Science and Technology*

9. **Kinetics studies of the photocatalytic degradation of acetylene over titanium dioxide based materials**
   F. Thevenet, E. Puzenat, O. Guaitella, A. Rousseau, and C. Guillard
   soumis à *Journal of catalysis*

Brevet

1. **Traitement combiné d'effluents gazeux par plasma froid et photocatalyse**
   F. Thevenet, E. Puzenat, C. Guillard, J.M. Herrmann, A. Rousseau, O. Guaitella, J. Dussaud, R. Clavel, E. Rutman
   N°FR 05.53358, déposé le 7/11/2005.

Communications à des conférences internationales

1. **Mechanisms of plasma-photocatalyst interaction**
   O. Guaitella, L. Gatilova, A. Rousseau, F. Thevenet, C. Guillard, J. Röpcke
   57th Annual GEC, Bunratty, Ireland, Bulletin of the American Phys. Soc. **49**/5 (2004), FM1 4
2. **VOC removal by plasma-photocatalyst combination : comparison between a low and an atmospheric pressure plasma**.
   A. Rousseau, O. Guaitella, L. Gatilova, F. Thevenet, C. Guillard, M. Hannemann, J. Röpcke
   57th Annual GEC, Bunratty, Ireland, Bulletin of the American Phys. Soc. **49**/5 (2004), FM1 4
3. **Plasma-photocatalysis synergy in a pulsed low pressure discharge**
   O. Guaïtella, L. Gatilova, G. Stancu , J. Röpcke, F. Thevenet, C. Guillard, A. Rousseau
   15th International Colloquium on Plasma Processes 5-9 - June, 2005 - Grenoble / Autrans (France)
4. **IR time resolved measurements : Plasma/TiO_2 synergy for VOC removal**
   O. Guaïtella, L. Gatilova, G. Stancu, C. Guillard, F. Thevenet, J. Röpcke, A. Rousseau
   FLTPD VI, Frontiers in Low Temperature Plasma Diagnostics, Les Houches, France April 17-21, 2005
5. **Dynamic of interaction between a pulsed plasma and a porous semiconductor surface**
   O. Guaïtella, G. Stancu, J. Röpcke, F. Thevenet, C. Guillard, A. Rousseau
   ICPIG 2005, XXVII International Conference on Phenomena in Ionized Gases, Eindhoven, The Netherlands, July 17-22, 2005
6. **Combination of Photocatalysis and Non-Thermal Plasma for VOC Treatment**
   C. Guillard, F. Thevenet, O. Guaitella, A Rousseau
   8th International Conference on Solar Energy and Applied Photochemistry
   Louxor - EGYPTE20-25 février 2005
7. **Photocatalytic removal of VOCs by powder and supported titania photocatalysts**
   F. Thevenet, E. Puzenat, O. Guaitella, A Rousseau, J.M. Herrmann, C. Guillard
   7th European Congres of Catalysis (EUROPACAT VII)
   Sofia – BULGARIE 27 Aout – 1er Septembre 2005
8. **Kinetic study of acetylene degradation over various titanium based photocatalysts: Langmuir-Hinshelwood and Mars van Krevelen models**
   F. Thevenet, C. Conrath, E. Puzenat, O. Guaitella, A. Rousseau, J.M. Herrmann, C. Guillard
   ECOR-2 (European Conference on Oxidation & Reduction Technologies)
   Göttingen – ALLEMAGNE
   12-15 Juin 2005

9. **Photocatalyst activation in a pulsed low pressure discharge**
   O. Guaitella, A. Rousseau, L.V. Gatilova, F. Thevenet, C. Guillard, J. Röpcke, G.D. Stancu
   ISPC 2005 17th International Symposium on Plasma Chemistry, Toronto, Canada August 7-12, 2005

10. **Decomposition of VOCs Using Photocatalysis and Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge**
    F. Thevenet, E. Puzenat, O. Guaïtella, T. Le Loarer, A. Rousseau, C. Guillard
    ISPC 2005 17th International Symposium on Plasma Chemistry, Toronto, Canada August 7-12, 2005

11. **NO kinetics in pulsed DC low-pressure discharge: influence of TiO_2 surface**
    L. Gatilova, O. Guaitella, A. Rousseau, Y. Ionikh, S. Welzel, J. Roepcke
    58th Gaseous Electronics Conference ; San Jose, California, USA October 16-20, 2005

12. **Infrared laser diagnostics of the plasma-photocatalyst interaction in a pulsed low pressure discharge**
    O. Guaitella, F. Thevenet, C. Guillard, G. Stancu, J. Röpcke, A. Rousseau
    58th Gaseous Electronics Conference ; San Jose, California, USA October 16-20, 2005

13. **Combination of atmospheric pressure dielectric barrier discharge and photocatalysis for C_2H_2 oxydation**
    F. Thevenet, C. Guillard, O. Guaïtella and A. Rousseau
    58th Gaseous Electronics Conference ; San Jose, California, USA October 16-20, 2005

14. **Mechanisms of the synergy of DBD with TiO_2 for C_2H_2 removal**
    O. Guaitella, F. Thevenet, C. Guillard, A. Rousseau
    ESCAMPIG 18, LECCE, Italy, 11-16 July 2006

15. **Dynamic of the plasma current amplitude in a barrier discharge: influence of TiO_2 as a photocatalytic material**
    O. Guaitella, S. Célestin , A. Bourdon, A. Rousseau
    ESCAMPIG 18, LECCE, Italy, 11-16 July 200

16. **Dynamic of the plasma current amplitude in a barrier discharge: influence of a photocatalytic material**
    O Guaitella, C. Celestin, A. Bourdon and A Rousseau
    59th Annual GEC, October 10-13, 2006, Columbus, Ohio.

17. **Plasma-photocatalysis combination for air pollutant removal: identification of the synergy mechanisms**
    O. Guaitella, F. Thevenet, C. Guillard, J. Roepcke, and A. Rousseau
    59th Annual GEC, October 10-13, 2006, Columbus, Ohio

18. **O atoms loss coefficient on porous SiO2 and TiO2 measured by plasma induced fluorescence**
    K. Allegraud, L. Gatilova, O. Guaitella, J. Guillon, A. Rousseau
    59th Annual GEC, October 10-13, 2006, Columbus, Ohio

19. **Dynamic of the current filaments amplitude distribution function in a cylindrical DBD: influence of TiO2**
    O. Guaitella, S. Celestin, A. Bourdon and A. Rousseau
    IWM 3, Greifswald, Germany, 8-11 may 2006

20. **Time resolved measurements of the C_2H_2 decay in a single plasma pulse: influence of a porous semiconductor surface.**
    O. Guaitella, F. Thevenet, G. Stancu, J. Röpcke, A. Rousseau
    1st International workshop on Infrared Plasma Spectroscopy, Greifswald, 14-16 june 2006
21. **Comparison of the plasma-photocatalyst synergy at low and atmospheric pressure**
    F. Thevenet, O. Guaitella, C. Guillard, E. Puzenat, G. Stancu and J. Röpcke and A. Rousseau
    5th International Symposium on Non Thermal Plasma Technology , Ile d'Oléron, France, June 19-23, 2006
22. **Time resolved current amplitude distribution function in a barrier discharge containing photocatalytic material**
    O. Guaitella, F. Thevenet, C. Guillard and A. Rousseau
    5th International Symposium on Non Thermal Plasma Technology , Ile d'Oléron, France, June 19-23, 2006

Références bibliographiques

[Alardin 05] F. Alardin, H. Wullens, S. Hermans, M. Devillers, *J. Molec Catal. A: Chem* 225 (2005) 79

[Alberici 97] R. M. Alberici, W.F. Jardim, *Appl. Catal. B: Env.* 14 (1997) 57

[An 02] T. An, Y. Xiong, G. Li, C. Zha, X. Zhu, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 152 (2002) 155

[Atkinson 84] R. Atkinson, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 13 (1984) 315

[Ayrault 04] C. Ayrault, J. Barrault, N. Blin-Simiand, F. Jorand, S. Pasquiers, A. Rousseau, J. M. Tatibouët, *Catal. Today*, 89 (2004) 75-81

[Baeva 01] M. Baeva, H. Gier, A. Pott, J. Uhlenbusch, J. Höschele, J. Steinwandel, *Plasma Chem. Plasma Process.* 21 (2001) 225

[Bailin 78] L.J. Bailin, *Env. Sci. Tech.* 9 (1978) 254

[Ballou 73] Ballou *Phys. Rev. A* 8, 4 (1973) 1797

[Bamwenda 01] G.R. Bamwenda, T. Uesigi, Y. Abe, K. Sayama, H. Arakawa, *Appl. Catal. A: Gen.* 205 (2001) 117

[Barbeni 85] M. Barbeni, E. Pramauro, E. Pelizzetti, E. Borgarelo, N. Serpone, *Chemosphere* 14 (1985) 195

[Barni 05] R. Barni, P. Esena, C. Riccardi, *Surf. and Coat. Technol.* 200 (2005) 924

[Bartnikas 68] Bartnikas R. Brit. *J. Appl. Phys. Ser. 2* 1 (1968) 659

[Baulch 95] D.L. Baulch, J. Phys. Chem. Ref. Data 24 (1995) 1609

[Becker 05] Becker K.H., Kogelschatz U., Schoenbach K.H., Barker R.J. "non equilibrium air plasmas at atmospheric pressure" *Institute of Physics Publishing* bristol and philadelphia (2005)

[Bertein 73] Bertein H *J. Phys. D: Appl. Phys.* 6 (1973) 1910-1916

[Bogaerts 02] A. Bogaerts, E. Neyts, R. Gijbels, J. Van Der Mullen, *Spectrochim. Acta B: Atom. Spectrosc.* 57 (2002) 609

[BOLSIG] J.-P. Boeuf, L.C. Pitchord, W.L. Morgan http://www.siglo-kinema.com/bolsig.htm

[Booth 91] J. P. Booth , N. Sadeghi *J. Appl. Phys.* 70 (1991) 611

[Bouchoule 91] Bouchoul, Ranson T, *J Vac. Sci. Technol. A* 9 (1991) 317

[Bourdon 05] A. Bourdon, D. Bessieres, J. Paillol, A. Michau, K. Hassouni, E. Marode, and P. Ségur *proceedings of XXVIIth ICPIG, Eindhoven,*17 (2005)

[Bröer 00] Stefan Bröer and Thomas Hammer *Applied Catalysis B : environmental* 28 (2000) 101-111

[Buss 32] Buss K. *Arch. Elektrotech* 26 (1932) 261

[Cao 99] L. Cao, A. Huang, F.-J. Spiess, S.L. Suib, *J. Catal.* 188 (1999) 48

[Carp 04] O. Carp , C.L. Huisman and A. Reller *Progress in Solid State Chemistry* 32 (2004) 33-177

[Cartry 99] Cartry G, Magne L and Cernogora G *J. Phys. D: Appl. Phys.* 32 (1999) L53–6

[Cartry 00] Cartry G, Magne L and Cernogora G 2000 *J. Phys. D: Appl. Phys.* 33 (2000) 1–12

[Cartry 06] G. Cartry, X. Duten and A. Rousseau *Plasma Sources Sci. Technol.* 15 (2006) 479–488

[Chang 91] Chang J-S, Lawless P A and Yamamoto T, *IEEE trans. Plasma Sci.* 19 (1991) 1102-1166

[Chang 92] M. B. Chang, M.J. Kushner and M.J. Rood, *Plasma chem.. plasma Process.,* 12 (1992) 565

[Chang 05a] Chung-Liang Chang and Tser-Sheng Lin *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 25 (2005) 227-243.

[Chang 05b] Chung-Liang Chang *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 25 (2005) 641-657

[Chen 02] Z. Chen, V. Mathur, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 2082

[Chung 02] S.H. Chung, B.J. Kim and S. M. Cho (2002)

[Coburn 80] J.W. Coburn and M. Chen, *J. Appl. Phys.*, 51 (1980) 3134

[Coronado 03] J.M. Coronado, M. E. Zorn, I. Tejedor-Tejedor, M.A. Anderson, *Appl. Catal. B:Env* 43 (2003) 329

[Dakin 74] Dakin TW, Luxa G, Oppermann G, Vigreux J, Wind G and Winkelnkemper H *Electra* 32 (1974) 61-82

[Datta 79] Datta R.K., Rao K.N., *Indian J. Chem*, 18 (1979) 312

[Delagrange 05] S. Delagrange, thèse de l'université de Poitiers (2005)

[Delagrange 06] S. Delagrange, L. Pinard, J.M. Tatibouët, *Appl. Cat. B : Env.* 68 (2006) 92

[Demidiouk 03] V. Demidiouk, S. I. Moon, J. O. Chae, *Catal. Comm.*, 4 (2003) 51-56

[Deng 01] X.Y. Deng, Y.H. Yue, Z. Gao, *Appl. Catal. B: Env.* 32 (2001) 181

[Diamy 97] Diamy A M, Legrand J C and Al Andari J *New J. Chem.* 21 **(**1997) 177–85

[Diebold 03] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* 48 (2003) 53

[Donohoe 79] K. G. Donohoe and T. Wydeven, *J. Appl. Polymer Sci.* 23 (1979) 2591

[Dorai 00] R. Dorai, K. Hassouni, M.J. Kushner, *J. of Appl. Phys* 88 (2000) 6060

[Dors 04] Miroslaw Dors and Jerzy Mizeraczyk *Catalysis Today* 89 (2004) 127-133

[Einaga 02] H. Einaga, S. Futamura, T. Ibusuki, *Appl. Catal. B: Env.* 38 (2002) 215

[Eiteneer 03] Eiteneer B., Frenklach M., *Int. J. Chem. Kinet.* 35 (2003) 391-314

[Ekdhal 80] Ekdahl Rev.Sci.Instr. 51 (1980) 1645-1648

[Eliasson 87] B. Eliasson, M. Hirth, and U. Kogelschatz, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 20 (1987) 1421

[Eliasson 91] Eliasson B and Kogelschatz U *IEEE Trans. Plasma Sci.* 19 (1991) 1063–77

[Enriquez 01] R. Enriquez and P. Pichat, Langmuir 17 (2001) 6132

[Falkenstein 97a] Falkenstein, Z. and Coogan, J.J. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 30 (1997) 817-825

[Falkenstein 97b] Falkenstein, Z *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 5975 - 5979

[Falkenstein 97c] Falkenstein, Z. *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 7158 - 7162

[Fitzsimmons 00] C. Fitzsimmons, F. Ismail, J. C. Whitehead, and J. J. Wilman, *J. Phys. Chem.* A104 (2000) 6032

[Foster 72] R. N. Foster and J. B. Butt, Enhancing reaction rates, US Patent No. 3,674,666 (1972)

[Fresnet 00] F. Fresnet, G. Baravian, L. Magne, S. Pasquiers, C. Postel, V. Puech, A. Rousseau, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 4018

[Fresnet 01] F. Fresnet thèse de l'université Pris Sud XI (2001)

[Fridman 99] O. Mutaf-yardimci, A. Saveliev, A. Fridman, L. Kennedy, *J. Appl. Phys.* 83 (1999)

[Francke 00] Francke, *Plasma Chem and Plasma Process.* 20 (2000) 393

[Friedman 05] G. Friedman *conference record of the ISPC 17th* Toronto (2005)

[Fujishima 72] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 37 (1972) 238

[Futamura 95] S. Futamura , T. Yamamoto, L.T. Lawless, *Proc. IEEE/IAS Ann. Meet. Florida* (1995) p1453

[Futamura 97] S. Futamura, T. Yamamoto, *J. Electrostatics* 42 (1997) 51

[Futamura 98] S. Futamura, A. Zhang, G. Prieto, and T. Yamamoto, *IEEE Trans. Ind. Appl.* 34, (1998) 967

[Futamura 02] S Futamura, A Zhang, H Einaga, H Kabashima, *Catalysis Today*, 72 (2002) 259

[Futamura 04] Shigeru Futamura , Hisahiro Einaga , Hajime Kabashima and Lee Yong Hwan *Catalysis Today* 89 (2004) 89-95

[Gallezot 92] P. Gallezot, R. de Mesantourne, Y. Christidis, G. Mattioda, A. Schouteeten, *J. Catal.* 133 (1992) 479

[Gatilova 06] Lina Gatilova, Thèse de l'université Paris Sud XI (2006)

[Gibalov 00] V. I. Gibalov, G. J. Pietsch, J. Phys. D : Appl. Phys., 33 (2000) 2618-2636

[Golubovski 02] Yu B Golubovskii, V A Maiorov, J Behnke and J F Behnke *J. Phys. D: Appl. Phys.* 35 (2002) 751-761

[Gordiets 95] B.F. Gordiets, C.M. Ferreira, V.L. Guerra, J.M.A.H. Loureiro, J. Nahorny, D. Pagnon, M Touzeau, M. Vialle, *IEEE trans. Plasma Science* 23 (1995) 750

[Gordiets 96] B.F. Gordiets, C.M. Ferreira, J. Nahorny, D. Pagnon, M Touzeau, M. Vialle, J.Phys. D : Appl. Phys. 29 (1996) 1021

[Gordiets 97] B.F. Gordiets, C.M. Ferreira, 32nd Therm. Conf. AIAA paper n° AIAA-97-2504

[Gousset 89] Gousset G. Touzeau M. Vialle M. Ferreira C.M. Plasma Chem. Plasma Process. 9 (1989) 189

[Guillard 93] C. Guillard, J.-M. Herrmann, P. Pichat, *Catal. Today* 17 (1993) 7

[Hammer 04] Th. Hammer, Th. Kappes and M. Baldauf 2004 *Catalysis today* 89 (2004) 5-14

[Hanst 83] P.L. Hanst, B.W. Gay, *Atmosph. Env.* 17 (1983) 2259

[He 02] C. He, Y. Xiong, X. Zhu, *Thin Solid Films* 422 (2002) 235

[Holzer 02] F. Holzer, U. Roland, F. -D. Kopinke, *Appl. Catal. B: Env.* 38 (2002) 163-181

[Hongmin 05] L. Hongmin, L. Zhiwei, Y. Xiaojiang, S. Wenfeng, *Chemosphere* 60 (2005) 630

[Hsiao 96] M. C. Hsiao, B. T. Merrit, B. M. Penetrante, G. E. Vogtlin, P. H. Wallman, R. G. Tonkyn, R. R. Shah, and T. M. Orlando, *J. Adû. Oxid. Technol.* 1 (1996) 79

[Jarrige 06] J. Jarrige, V. Vervisch, J. Appl. Phys. 99 (2006) 113303

[Jiang 04] Z. Jiang, H. Wang, H. Huang, C. Cao, *Chemosphere* 56 (2004) 503

[Jidenko 02] N. Jidenko, M. Petit, J. P. Borra, HAKONE VIII, 21-25 Juillet 2002, Pühajärve (Estonie)

[Jodzis 02] Sławomir Jodzis *Science and Engineering*, 25 (2003) 63

[Jolly 05] Jolly J and Booth J-P *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 97–103

[Julienne 76] Julienne *J. Geophys. Res.* 81 (1976) 1397

[**Kae-Nune 96]** Kae-Nune P, Perrin J, Jolly J and Guillon J *Surf. Sci.* 360 (1996) L495–8

[Kameoka 95] S.Kameoka, T. Kuriyama, M. Kuroda, S. Ito, K. Kurimori *Applied surface science* 89 (1995) 411-415

[Kanazawa 88] S. Kanazawa, M. Kogoma, T. Moriwaki, and S. Okazaki, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 21 (1988) 838

[Kang 02] Misook Kang, Bum-Joon Kim, Sung M. Cho, Chan-Hwa Chung, Byung-Woo Kim, Gui Young Han and Ki Joon Yoon *Journal of molecular catalysis A: chemical* 180 (2002) 125-132

[Kanka 02] A. Kanka, O. Kylian, V. Hrachova *Vacuum* 67 (2002) 415–420

[Khacef 02] A. Khacef, J.M. Cormier, J-M Pouvesle, *J. Phys. D : Appl. Phys.* 35 (2002) 1491

[Kim 91] Kim Y C and Boudart M *Langmuir* 7 (1991) 2999–3005

[Kim 01] H H Kim, K Takashima, S Katsura and A Mizuno *Journal of Physics D : Applied physics* 34 (2001) 604-613

[Kim 03] Hyun-Ha Kim , Yong-Hwan Lee , Atsushi Ogata and Shigeru Futamura *Catalysis communications* 4 (2003) 347-351

[Kim 04] Hyun-Ha Kim, Atsushi Ogata and Shigeru Futamura *Journal of the Korean Physical Society,* 44, 5 (2004) 1163 – 1167

[Kim 05] H.H. Kim, S.M.Oh, A. Ogata, S. Futamura, *Appl. Cat. B: Env.* 56 (2005) 213

[Kinoshita 97] K. Kinoshita , Y. Fujiyama , H.-H. Kim , S. Katsura, A. Mizuno, *J. Electrostatics* 42 (1997) 83

[Kirkpatrick 04] M. J. Kirkpatrick, W. C. Finney, B.R. Locke, *Catal. Today* 89 (2004) 117

[Kitayama 99] J. Kitayama and M. Kuzumoto, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 32 (1999) 3032

[Kogelschatz 97] U. Kogelschatz, B. Eliasson, W. Egli, *J. Phys IV* 7 (1997) C4

[Kogelschatz 03] U. Kogelschatz *Plasma Chemistry and Plasma Processing,* 23 (2003) 1

[Kohno 94] H.Kohno, S. Honda, *J. Aerosol Sci.*, 25 (1994) S41

[Korzekwa 98] Korzekwa R.A., Grothaus M.G. Hutcherson R.K., Roush R.A., Brown R., *Rev. Sci. Instr.* 69 (1998) 1886

[Kozlov 01] K V Kozlov, HE Wagner, R Brandenburg and P Michel *J. Phys. D: Appl. Phys* 34 (2001) 3164-3176

[Krawczyk 00] Krzysztof Krawczyk and Micha, Motek *Applied Catalysis B: environmental* 30 (2000) 233-245

[Kuntz 94] R. R. Kuntz, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.* 84 (1994) 75

[Laborie 68] P. Laborie « Table des gaz rares » *Dunod* (1968)

[Laher 90] Laher *J. Phys. Chem. Ref. Data* 19 (1990) 277

[Larkin 01] D.W. Larkin, L.L. Lobban, R.G. Mallinson, *Catal. Today* 71 (2001) 199

[Larour 03] J. Larour and J. Wey *IEEE pulsed power symposium* (2003)

[Lee 01] H. M. Lee and M. B. Chang, *Plasma Chem. Plasma Process.* 21 (2001) 329

[Lee 04] Byung-Yong Lee , Sang-Hyuk Park , Sung-Chul Lee ,Misook Kang and Suk-Jin Choung *Catalysis today* 93 (2004) 769-776.

[Li 02] Duan Li, Daisuke Yakushiji, Seiji Kanazawa, Toshikazu Ohkubo, Yukiharu Nomoto *Journal of Electrostatics* 55 (2002) 311-319

[Lin 02] F. Lin, R. Ravikrishna, and K. T. Valsaraj, Sep. Purif. Technol. 28 (2002) 87

[Macko 04] Macko P, Veis P and Cernogora G *Plasma Sources Sci.Technol.* 13 (2004) 251–62

[Magne 05] L Magne, S Pasquiers, V Edon, F Jorand, C Postel and J Amorim *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38 (2005) 3446–3450

[Magureanu 05] M. Magureanu, N. B. Mandache, P. Eloy, E. M. Gaigneaux, V. I. Parvulescu, *App. Cat. B: Env.* 61 (2005) 13

[Malik 05] Malik, M.A. Minamitani, Y. Schoenbach, K.H. *IEEE trans. Plasma Sci.* 33 (2005) 50

[Manley 43] Manley T C *Trans. Electrochem. Soc.* 84 (1943) 83–96

[Martinie 00] O. Martinie Thèse de l'université d'Orléans (2000)

[Massines 92] F. Massines, C. Mayoux, R. Messaoudi, A. Rabehi, and P. Segur, in *Proc. 10th Int. Conf. on Gas Discharges and Their Applications (GD-92)*, Swansea (1992) 730–733.

[Meek 53] J.M. Meek, J.D. Graggs, Electrical breakdown of gases, *Clarendon, Oxford* (1953)

[Miessner 02] H. Miessner, K.-P. Francke, R. Rudolph, Th. Hammer, *Catalysis today* 75 (2002) 325

[Mills 03] A. Mills, L. Soo-Keun, and A. Lepre, *J. Photochem. Photobiol.*, A 155 (2003) 199

[Miyauchi 02] M. Miyauchi, A. Nakajima, T. Watanabe and K. Hashimoto, *Chem. Mater.,* 14 (2002) 2812

[Mizuno 99] A. Mizuno, Y. Kisunaki, M. Nogushi, S. Katsura, S.-H. Lee, Y.-K. Hong, S.-Y. Shin, J.-H. Kang, *IEEE Trans. Ind. Appl.* 35 (1999) 1284

[Moisan 01] M. Moisan, Z. Zakrzewski and J. C. Rostaing, *Plasma Sources Sci. Technol.* 10 (2001) 387

[Mok 03] Y.S. Mok, V. Ravi, H.C. Kang, B.S. Rajanikanth, *IEEE Trans on Plasma Sci.*, 31 (2003) 157

[Moreau 05] E. Moreau, A. Labergue, G. Touchard, *Journal of Advanced Oxydation*, 8 (2005) 241-247

[Muggli 98] D.S. Muggli, J.T. McCue, J.L. Falconner, *J. Catal.* 173 (1998) 470

[Muggli 01] D. S. Muggli, L. Ding, *Appl. Catal. B: Env.* 32 (2001)181

[Murry 92] McMurry, *Organic Chemistry*, 3rd edition (1992)

[NIST] http://physics.nist.gov/PhysRefData et http://kinetics.nist.gov/index.php

[Nunez 93] C. M. Nunez, G. H. Ramsey, W. H. Ponder, J. H. Abbott, L. E. Mammel, and P. H. Kariher, *Air and Waste* 43 (1993) 242

[Oda 98] T. Oda, T. Takahashi, S. Kohzuma, *Conference record of 1998 IEEE Industry Application Conference 33rd IAS Annual Meeting, NY* (1998) 1871

[Oda 99] T. Oda, T. Takahashi, S. Kohzuma, *Conference Records of the IEEE/IAS Ann. Meeting,* (1999) 1489

[Oda 01] T. Oda, T. Takahashi, S. Kohzuma, *IEEE Trans. Ind. Appl.* 37 (2001) 965

[Oda 03] T. Oda*, J. Electrostatics* 57 (2003) 293

[Odic 98] E. Odic Thèse de doctorat, université paris sud (Orsay), (1998)

[Ogata 99] A. Ogata, N. Shintani, K. Mizuno, S. Kushiyama, T. Yamamoto, *IEEE Trans. Ind. Applic.* 35 (1999) 363

[Ogata 02] A. Ogata, D.e Ito, K. Mizuno, S. Kushiyama, A. Gal, T. Yamamoto, *Appl. Catal. A: Gen.* 236 (2002) 9

[Ogata 03] Atsushi Ogata, Hisahiro Einaga, Hajime Kabashima, Shigeru Futamura, Satoshi Kushiyama and Hyun-Ha Kim *Applied Catalysis B : environmental* 46 (2003) 87-95

[Ogata 04] A. Ogata, H.H. Kim, S. Futamura, S. Kushiyama and K. Mizuno *Applied Catalysis B : environmental* 53 (2004) 175-180

[Oh 05] S.-M. Oh, H.-H. Kim, H. Einaga, A. Ogata, S. Futamura and D.-W. Park *Thin Solid Films* (2005)

[Ohtani 93] B. Ohtani, S. -W. Zhang, T. Ogita, S. Nishimoto, T. Kagiya, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.* 71 (1993) 195

[**Okazaki 91]** S. Okazaki, N. Kanda, H. Uchiyama, and H. Jinno, in *Proc. Jpn. Symp. Plasma Chem.* 4 (1991) 345–350.

[Okazaki 93] S. Okazaki, M. Kogoma, M. Uehara and Y. Kimura *J. Phys. D.: Appl. Phys.* 26 5, (1993) 889-892

[Ollis 93] D.F. Ollis, H. Al-Ekabi, (1993) *Photocatalytic purification ans treatment of water and air*, Vol. III, Elsevier Amsterdam

[Orlandini 04] I. Orlandini, U. Riedel, *Catal. Today* 89 (2004) 83

[Pagnon 95] D. Pagnon, J. Amorim, J. Nahorny, M. Touzeau, M. Vialle, 1995 *J. Phys. D : Appl. Phys.* **28** 1856

[Pancheshnyi 05] Pancheshnyi S., *Plasma Sources Sci. Technol.* 14 (2005) 645–653

[Pasquiers 04] S. Pasquiers, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 28 (2004) 319

[Penetrante 96] Penetrante B., Hsiao M., Meritt B.T., Voglin G.E., Wallman P.H., IEEE trans. Plasma Science, 23 (1996) 679

[Penetrante 97] B. M. Penetrante, J. N. Bardsley, M. C. Hsiao, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36 (1997) 5007-5017

[Penetrante 97b] Penetrante, M. C. Hsiao, J. N. Bardsley, B. T. Merritt, G. E. Vogtlin, A. Kuthi, C. P. Burkhart, J. R. Bayless, *Phys. Lett. A* 235 (1997) 76

[Phelps 85] A. V. Phelps and L. C. Pitchford, *Phys. Rev. A* 31 (1985) 2932

[Phelps 99] A V Phelps *Plasma Sources Sci. Technol.* 8 (1999) R21-R44

[Pichat 00] P. Pichat, J. Disdier, C. Hoang-Van, D. Mas, G. Goutailler, C. Gaysse, *Catal. Today* 63 (2000) 363

[Poucques 01] de Poucques L, Bougdira J, Hugon R, Henrion G and Alnot P *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34 (2001) 896–904

[Raizer 91] Y.P. Raizer "Gas Discharge Physics", *Springer Verlag* Berlin Heidelberg (1991)

[Reuthergarth 97] L.B. Reuthergarth, M. Iangphasuk, *Chemosphere*, 35 (1997) 585

[Richeboeuf 99] L. Richeboeuf, S. Pasquiers, F. Doussiet, M. Legentil, C. Postel, V. Puech, *Appl. Phys. B*, 68 (1999) 45

[Rodriguez 91] Rodriguez A.E., Morgan W.L., Touryan K.J., Money W.M., Martin T.H.*J. Appl. Phys.* 70 (1991) 2015

[Roepcke 00] Röpcke, L. Mechold, M. Käning, J. Anders, F. G. Wienhold, D. Nelson and M. Zahniser, Rev. Sci. Instrum. 71 (2000) 3706

[Roland 02] U. Roland, F.Holzer, F.-D. Kopinke *Cat. Today* 73 (2002) 315

[Roland 05] U. Roland, F. Holzer and F.-D. Kopinke, *Appl. Catal. B : Env.* 58 (2005) 217

[Rosocha 92] Rosocha L.A., Anderson G.K., Bechtold L.A., Coogan J.J., Heck H.G., Kang M., Mac Culla W.H., Tennant R.A., Wantug P.J., « non thermal techniques for pollution control » *Springer Verlag* NY (1992)

[Rostaing 00] Rostaing J.C., Bryselbout F., Moisan M., Parent J.C., *C. r. Acad. sci., Sér. IV Phys.* 1 (2000) 99

[Rousseau 94a] Rousseau A, Tomasini L, Gousset G, Boisse-Laporte C and Leprince P *J. Phys. D: Appl. Phys.* 27 (1994) 2439–41

[Rousseau 94b] Rousseau A, Granier A, Gousset G and Leprince P *J. Phys. D: Appl. Phys.* 27 (1994) 1412–22

[Rousseau 01] A. Rousseau, G. Cartry, X. Duten *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 2074

[Rousseau 04] A, Teboul E and Sadeghi N *Plasma Sources Sci. Technol.* 13 (2004) 166–76

[Rousseau 06] Rousseau A, Roepcke J and Meshchanov A V *App. Phys.Lett.* 88 (2006) 021503

[Rudolph 02a] R. Rudolph, K.P. Francke, H. Miessner, Oral contribution at *8th International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry,* Estonia (2002)

[Rudolph 02b] R. Rudolph, K.-P. Francke, H. Miessner, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 22 (2002) 401 - 412

[Rudolph 03] R. Rudolph, K.P. Francke, H. Miessner, *Plasmas & Polymers* 8 (2003) 153

[Sardja 89] I. Sardja and S.K. Dahli, *Appl. Phys. Lett.*, 56 (1989) 21

[Sauer 96] M.L. Sauer, D.F. Ollis, *J. Catal.* 158 (1996) 170

[Schmidt 90] Kzysztof Schmidt-Szalowski, Anna Borucka and Slawomir Jodzis, *Plasma Chem. Plasma Proces.* 10 (1990) 1572

[Ségur 06] Ségur P., Bourdon A., Marode E., Bessieres D., Paillol J. H., *Plasma Sources Science and Technology* 15 (2006) 648-660 (2006)

[Shirai 02] T. Shirai, T. Tabata, H. Tawara, Y. Itikawa, Atomic Data and Nuclear Data Tables 80, 147-204 (2002)

[Shiratani 97] Shiratani M, Jolly J, Videlot H and Perrin J 1997 *Japan.J. Appl. Phys.* Part 1 **36** 4752–5

[Sjoberg 99] A. Sjöberg, T. H. Teich, E. Heinzle, and K. Hungerbuhler, *J. Adû. Oxid. Technol.* 4 (1999) 319

[Schulman 85] Bruce Schulman *Physical review A* 32 (1985) 2100

[Siemens 57] Siemens W *Poggendorffs Ann. Phys. Chem.* 102 (1857) 66

[Simiand 05] N. Blin-Simiand, P. Tardiveau, A. Risacher, F. Jorand, S. Pasquiers *Plasma Processes and Polymers*, 2 (2005) 256-262.

[Sirisuk 99] A. Sirisuk, C.G. Hill Jr., and M.A. Anderson, *Catal. Today* 545 (1999) 159

[Snyder 98] H. Snyder and G. K. Anderson, *IEEE Trans. Plasma Sci.* 26 (1998) 1695

[Song 02] Y.-H. Song, S.-J. Kim, K.-I. Choi, T. Yamamoto, *J. Electrostatics* 55 (2002) 189

[Storch 93] D. G. Storch and M. J. Kushner, *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 51

[Subrahmanyam 06a] Ch. Subrahmanyam, M. Magureanu, A. Renken, L. Kiwi-Minsker, *Appl. Catal. B: Env.* 65 (2006) 150

[Subrahmanyam 06b] Ch. Subrahmanyam, A. Renken, L. Kiwi-Minsker, *Appl. Catal. B: Env.* 65 (2006) 157

[Suhr 79] H. Suhr, U. Kunzel, *Liebigs Ann. Chem.* (1979) 2057

[Sumita 02] T. Sumita, T. Yamaki, S. Yamamoto, A. Miyashita, *Appl. Surf. Sci.* 200 (2002) 21

[Sun 96] W. Sun, B. Pashai, S.K. Dhali and F.I. Honea, *J.Appl.Phys* , 79 (1996) 3438

[Tahara 95] H. Tahara, K.I. Minami, A. Murai, T. Yasui and T. Yoshikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 34 (1995) 1972

[Tanaka 91] K. Tanaka, M.F.V. Capule, T. Hisanaga, *Chem. Phys. Lett.* 187 (1991) 73

[Thevenet 05] F. Thevenet, O. Guaıtella , J.M. Herrmann , A. Rousseau and C. Guillard, *Applied Catalysis B: Environmental* **61** (2005) 58-68

[Thevenet 06] F. Thevenet, thèse de l'université Claude Bernard Lyon 1 (2006)

[Toupance 04] G. Toupance, A. Person, Pollution Atmosphérique, *Techniques de l'Ingénieur* P4 032 (2004)

[Tserepi 95] Tserepi D A and Miller T A *J. Appl. Phys.* 77 (1995) 505–11

[Urashima 00] K. Urashima, J. S. Chang, IEEE Trans. Dielec. And Elec. Ind., 7(5) (2000) 602-614

[Urashima 02] K. Urashima, T. Misaka, T. Ito, J. S. Chang, *J. Adv. Technol.*, 5(2) (2002) 135-140

[Voigt 98] Voigt, S., Orphal, J. and Burrows, J. "UV – Cross-Sections in the UV and Visible" *ESA Study 11340/95/NL/CN, Institute of Environmental Physics*, University of Bremen, Germany, (1997)

[Wagner 04] Wagner H.E., Brandenburg R., Kozlov K.V., Sonnenfeld A., Michel P., Behnke J.F. *Vacuum* 71 (2003) 417

[Wang 98] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, *Adv. Mater.* 10 (1998) 135

[Wang 98b] K.-H. Wang, H.-H. Tsai, Y.-H. Hsieh, Appl. *Catal. B : Env.* 17 (1998) 313

[Wang 03] W. Wang, L.W. Chiang, Y. Ku, *J. Hazard Mater.* 101 (2003) 133

[Wang 04] W. Wang, J. Zhang, F. Liu, Y. Liu, Y. Wang, *Vacuum*, 73 (2004) 333

[Xu 00] Xu and C. H. Langford, *J. Photochem. Photobiol.*, A 133 (2000) 67

[Yadav 00] G.D. Yadav, V.R. Gupta, *Proc. Biochem.* 36 (2000) 73

[Yamamoto 92] T. Yamamoto, K. Ramanathan, P.A. Lawless, D.S. Ensor, J.R. Newsom, G.H. Ramsey, *IEEE Trans. Ind. App.* 28 (1992) 528

[Yamamoto 93] T. Yamamoto, P. A. Lawless, M. K. Owen, D. S. Ensor, and C. Boss " Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control", *NATO ASI Series, Springer,* Berlin 34, B (1993) 223–237

[Yamamoto 96a] T. Yamamoto, K. Mizuno, I. Tamori, A. Ogata, M. Nifuku, M. Michalska and G. Prieto, *IEEE Trans. Indust. Appl.* 32 (1996)100

[Yamamoto 96b] T. Yamamoto, J. S. Chang, A. A. Berezin, H. Kohno, S. Honda, A. Shibuya, *J. Adv. Oxid. Technol.*, 1 (1996) 67-78

[Yamamoto 97] T. Yamamoto, *J. Electrostatics* 42 (1997) 227

[Yan 98] K. Yan , H. Hui , M. Cui , J. Miao , X. Wu , C. Bao, R. Li, *J. Electrostatics*, 44 (1998) 17

[Zang 04] P. Zhang, J. Liu, *J.Photochem. Photobiol. A: Chem.* 67 (2004) 87

[Zapesochnyi 66] Zapesochnyi IP *Opt. Spectrosc.* 20 (1966) 291

[Zhuy 96] Yongchang Zhuy *J. Phys. D: Appl. Phys* 29 (1996) 2892-2900.