

***République Algérienne Démocratique et Populaire***

**وزارة التعليم العالي و البحث العلمي**

***Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique***

**UNIVERSITE D'ORAN DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE Mohamed Boudiaf**



**Faculté de Physique**

**Département de : Physique énergétique**

**Spécialité : Physique**

**Option : Physique des Plasmas**

**THESE**

**Présentée par**

**Mr. MENNAD Boufeldja**

**Pour l'obtention du diplôme de Doctorat en science**

**Thème**

**Etude de la cinétique d'une décharge couronne pour la production de l'ozone et l'influence de la nature des parois sur la décomposition de cette molécule**

**Soutenue le 24 /05/ 2015**

**Devant la commission d'examen composée de :**

<b><u>Qualité</u></b>	<b><u>Noms Prénoms</u></b>	<b><u>Grade</u></b>	<b><u>Etb d'origine</u></b>
Président	Mr. Kamèche Mostéfa	Professeur	USTO-MB
Rapporteur	Mr. Belasri Ahmed	Professeur	USTO-MB
Examineur	Mr. Benatallah Ali	Professeur	Univ-Adrar
Examineur	Mr. Liani Bachir	Professeur	Univ-Tlemcen
Examineur	Mr. Amrani Bouhalouane	Professeur	Univ-Es-Sénia (Oran)
Examineur	Mme. Hamdache Fatima	Professeur	USTO-MB

***Année universitaire 2014-2015***



*Minds are like parachutes, they work best when open*

– Citation : *Sir Thomas R. Dewar* –

*A mes parents  
à mes frères et sœurs ...  
... Ce travail vous doit beaucoup.*



*"Il y a des trésors partout !"  
Bill Watterson*



---

# Remerciements

Ces quatre années de recherche, riche scientifiquement et socialement, ont donc abouti à la rédaction de cette thèse de doctorat. Ces quelques lignes marquent ma reconnaissance envers les personnes jouées un rôle durant toute cette période. Mais avant tout, je tiens à témoigner de ma reconnaissance à l'égard de l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran pour le soutien logistique et financier.

Cette thèse a été réalisée au sein de l'équipe plasmas du Laboratoire de Physique des Plasmas, des Matériaux Conducteurs et leurs Applications (LPPMCA), dirigé par le professeur Ahmed BELASRI.

J'aimerais remercier tout d'abord mon directeur de recherche, le professeur Ahmed BELASRI, pour m'avoir permis de mener ce sujet de recherche au sein de son groupe et pour m'avoir continuellement offert, dans la mesure du possible, les moyens nécessaires pour conduire à bien mes travaux. Je tiens à le remercier pour ses qualités scientifiques ainsi que pour sa disponibilité et son enthousiasme à faire partager ses connaissances et sa passion pour la recherche.

J'exprime également mes sincères remerciements aux membres du jury : Professeurs Mostépha KAMECHE, Bachir LIANI, Fatima HAMDACHE, Ali BENATIALLAH et Bouhalouane AMRANI, d'avoir accepté d'évaluer ma thèse. Je vous suis reconnaissant, à l'avance, pour avoir donné de votre temps précieux et pour vos pertinents commentaires apportés sur cette thèse.

J'aimerais également remercier le Dr. Larbi KAHAL pour son soutien en informatique mais aussi pour ses qualités scientifiques et humaines. Un grand merci au Dr. Driss AMIR AID pour les longues discussions sur les décharges couronnes.

J'aimerais exprimer ma reconnaissance à Khelifa YANALLAH, Lakhder MEH-DAOUI, Walid ADLI et Ahcene AIT AMEUR pour toutes les discussions enrichissantes et leur sympathie. Je remercie également Zahir HARRACHE pour ses qualités humaines, sa disponibilité, et le précieux soutien qu'il a su m'apporter lors des moments difficiles rencontrés durant cette thèse.

Je tiens à remercier tous mes collègues et anciens membres du groupe de physique des plasmas pour leur grande sympathie. Merci à Djellouli, Fatima, Amar et Messani.

Je remercie également mes collègues de travail de l'Université de Adrar, tout particulièrement Boumediene OMARI. Je remercie d'ailleurs tous les étudiants que j'ai eus pour leur apport dans l'enseignement.

Je remercie toutes les personnes formidables que j'ai pu rencontrer à l'Université et qui ont contribué à mon épanouissement... Un grand merci à eux tous.

Enfin, merci infiniment à mes parents pour leur soutien constant, leur patience et leurs encouragements durant cette thèse et tout au long de mes études... Merci de m'avoir toujours été là pour me pousser à aller de l'avant et garder confiance en moi ! Merci aussi à ma famille, et tout particulièrement à mon frère Abdelmalek. Un merci aussi à mes amis de TIMIMOUN qui, par leurs précieux conseils et leur gentillesse, m'ont toujours été d'une grande aide et d'un grand réconfort, notamment pendant les périodes difficiles rencontrées durant cette thèse.

**A Tous, un Grand Merci,**

Boufeldaj Mennad

Oran, le jeudi 26 juin 2014

---

# Résumé

Ce travail consiste à l'étude de la formation de la molécule d'ozone dans une décharge couronne négative de type fil-cylindre et de l'influence de la nature du matériau formant l'anode sur la décomposition de cette molécule. L'objectif est d'améliorer l'efficacité de production de l'ozone. L'étude est faite par le développement d'un modèle détaillé de chimie du plasma. Le plasma exploré théoriquement est un plasma froid de laboratoire d'oxygène pur. Dans la première partie de cette thèse, nous avons développé un modèle cinétique détaillé d'un plasma d'oxygène pur avec 118 réactions chimiques impliquant des électrons et 13 espèces atomiques et moléculaires. On a considéré 17 réactions pour la production de l'ozone  $O_3$  et 25 réactions pour la destruction de cette molécule. Le matériau choisi comme anode (*cylindre*) est l'acier inoxydable. L'influence de la température du gaz, du champ électrique, de la densité électronique, et de la pression est étudiée. Les réactions importantes influant la cinétique de l'ozone sont mises en évidence. Les résultats de cette partie sont en bon accord avec plusieurs travaux théoriques et expérimentaux publiés dans la littérature. Dans la seconde partie, l'effet de matériau formant l'anode dans la décharge couronne est investi. Une simulation numérique est présentée, dans laquelle un plasma d'oxygène pur est considéré. Trois matériaux (*acier inoxydable, cuivre, aluminium*) sont testés. L'étude est effectuée à la pression atmosphérique et pour plusieurs températures du gaz et tensions appliquées. Les résultats numériques montrent la distribution radiale de la molécule d'ozone pour chaque matériau du paroi. La relation entre le matériau et son coefficient de décomposition est dévoilée en se basant sur la caractéristique expérimentale courant-tension (I-V), et dans laquelle le courant est utilisé comme paramètre d'entrée.

**Mots clefs :**

- ozone ;
- décharge couronne ;
- modélisation numérique ;
- cinétique chimique ;
- décomposition sur la paroi.

---

# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>iii</b>
<b>Résumé</b>	<b>v</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>xvi</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>xvii</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
Contexte du travail . . . . .	1
Plan de la dissertation . . . . .	3
<b>1 Ozone et Décharges Electriques</b>	<b>5</b>
1.1 Généralités sur l’ozone . . . . .	5
1.1.1 Historique . . . . .	6
1.1.2 Propriétés physico-chimiques de l’ozone . . . . .	9
1.1.3 Applications . . . . .	13
1.2 Généralités sur les plasmas . . . . .	13
1.2.1 Définitions . . . . .	13
1.2.2 Classification des plasmas . . . . .	14
1.2.2.1 Plasmas fortement ionisés . . . . .	15
1.2.2.2 Plasmas faiblement ionisés . . . . .	15

---

1.2.2.2.1	Plasmas thermiques – . . . . .	15
1.2.2.2.2	Plasmas froids – . . . . .	15
1.2.3	Echelles caractéristiques . . . . .	15
1.2.3.1	Oscillation plasma . . . . .	16
1.2.3.2	Longueur de Debye . . . . .	16
1.2.3.3	Processus réactionnels . . . . .	17
1.2.3.4	Processus radiatifs . . . . .	17
1.2.3.5	Processus électroniques . . . . .	18
1.2.3.5.1	Ionisation par choc – . . . . .	18
1.2.3.5.2	Excitation des molécules neutres – . . . . .	18
1.2.3.5.3	Attachement électronique – . . . . .	18
1.2.3.5.4	Recombinaison – . . . . .	18
1.2.3.5.5	Détachement électronique – . . . . .	18
1.2.3.6	Processus moléculaires et atomiques . . . . .	19
1.2.3.7	Production d'électrons à partir d'une surface . . . . .	19
1.2.3.7.1	Emission thermique – . . . . .	19
1.2.3.7.2	Emission par effet de champ – . . . . .	19
1.2.3.7.3	Emission secondaire – . . . . .	19
1.3	Production d'ozone par plasma : exemple de la Décharge à Barrières Diélectriques (DBD) . . . . .	20
1.3.1	Principe général . . . . .	20
1.3.2	Rôle du diélectrique . . . . .	22
1.3.3	Distance inter-électrodes . . . . .	22
1.3.4	Physico-chimie de la décharge . . . . .	22
1.3.4.1	Principe . . . . .	23
1.3.4.2	L'échelle de temps des différents processus . . . . .	23

---

1.3.4.3	La dissociation, une étape importante . . . . .	23
1.3.4.4	Cinétique de formation de O <sub>3</sub> à partir de l'oxygène dans une décharge à la pression atmosphérique . . . . .	24
<b>2</b>	<b>Modèle Physique d'une Décharge Couronne et Revue de la Littérature Scientifique</b>	<b>26</b>
2.1	Introduction . . . . .	26
2.2	Décharges couronnes . . . . .	27
2.2.1	Propriétés spécifiques aux décharges couronnes . . . . .	29
2.2.1.1	Caractéristique courant-tension et régimes de décharge	29
2.2.1.2	Principe et géométrie de la décharge . . . . .	30
2.2.2	Types de décharge couronne . . . . .	32
2.2.2.1	Décharge couronne positive . . . . .	33
2.2.2.2	Décharge couronne négative . . . . .	34
2.2.3	Mécanisme de la décharge couronne fil-cylindre . . . . .	36
2.2.3.1	Volume actif de la décharge . . . . .	36
2.2.3.2	Influence de la charge d'espace sur le champ électrique	37
2.2.3.3	Caractéristique électrique . . . . .	39
2.2.3.4	Puissance dissipée . . . . .	40
2.3	Mécanismes de la décomposition de l'ozone sur la surface . . . . .	41
2.4	Synthèse des travaux de recherche sur la production de l'ozone par décharges électriques . . . . .	44
<b>3</b>	<b>Cinétique Chimique en Volume pour la Production d'Ozone dans une Décharge Couronne</b>	<b>59</b>
3.1	Introduction . . . . .	59
3.2	Description du modèle de la décharge . . . . .	61

---

3.2.1	Schéma réactionnel . . . . .	61
3.2.2	Perte d'ozone sur la surface de l'électrode . . . . .	67
3.3	Résultats et discussions . . . . .	68
3.3.1	Evolution temporelle des concentrations d'espèces . . . . .	70
3.3.2	Termes sources de production et de perte d'ozone . . . . .	73
3.3.2.1	Termes sources des réactions responsables de la produc- tion d'ozone . . . . .	74
3.3.2.2	Termes sources des réactions responsables de la perte d'ozone . . . . .	76
3.3.3	Etude paramétrique . . . . .	77
3.3.3.1	Effet de la température du gaz sur la génération d'ozone	77
3.3.3.2	Effet du champ électrique réduit (température électronique) sur la génération d'ozone . . . . .	86
3.3.3.3	Effet de la densité de préionisation sur la génération d'ozone . . . . .	89
3.3.3.4	Effet de la pression du gaz sur la génération d'ozone .	90
3.4	Conclusion . . . . .	92
<b>4</b>	<b>Influence de la Nature du Matériau Anodique sur la Production d'Ozone dans une Décharge Couronne</b>	<b>94</b>
4.1	Introduction . . . . .	94
4.2	Détails de calcul . . . . .	96
4.3	Résultats et discussions . . . . .	99
4.4	Résumé des conclusions . . . . .	105
	<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>107</b>
	Bilan . . . . .	108
	Perspectives et recommandations . . . . .	111



---

<b>A Theoretical Investigation of Ozone Production in Negative Corona Discharge</b>	<b>112</b>
<b>B Effect of the Anode Material on Ozone Generation in Corona Discharges</b>	<b>124</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>129</b>

---

# Liste des figures

1.1	Martin van Marum (1750–1837) [1]. . . . .	6
1.2	Le chimiste Allemand Christian Schönbein, découvreur de l’ozone en 1839 [2]. . . . .	7
1.3	Générateur d’ozone de Siemens–1858 [1]. . . . .	8
1.4	Le français Marius Paul Otto, première personne à avoir industrialisé la production d’ozone avec sa société ”Compagnie des Eaux et de l’Ozone” pour la désinfection de l’eau [1]. . . . .	8
1.5	Structure moléculaire de l’ozone montrant les deux formes résonantes [1].	10
1.6	Température électronique des principaux types de plasma en fonction de leurs densités électroniques [30]. . . . .	14
1.7	Schématisation des éléments qui composent une DBD [34]. . . . .	21
2.1	Configurations de décharges couronne (a) pointe-plan, (b) fil-plan, (c) fil-cylindre. . . . .	27
2.2	Caractéristique courant-tension d’une décharge couronne dans l’air à pression atmosphérique (configuration pointe-plan, distance inter-électrodes 13 mm) [42]. . . . .	30
2.3	Topographie de la décharge couronne volumique en configuration pointe-plaque [45]. . . . .	31
2.4	Descriptif de la décharge couronne positive [51]. . . . .	34
2.5	Descriptif de la décharge couronne négative [51]. . . . .	35

2.6	Illustration de volume actif de la décharge couronne [46]. . . . .	37
2.7	Schéma représentatif de la décomposition de l’ozone O <sub>3</sub> sur la surface [58].	42
2.8	Profil de la concentration d’ozone le long de l’ozoniseur en se basant sur la concentration mesurée à la sortie du réacteur : mesure ( <i>linge continue</i> ), prédiction théorique ( <i>linge pointillée</i> ) [64]. . . . .	45
2.9	Variations temporelles de la température du gaz et de la concentration de l’ozone pour différents taux de répétition d’impulsion [65]. . . . .	46
2.10	Variations de la concentration d’ozone et de la température de l’électrode interne en fonction de la tension appliquée. L’électrode en acier inoxydable. Le refroidissement par l’eau est considéré [66]. . . . .	47
2.11	Variations de la concentration d’ozone et de la température de l’électrode interne en fonction de la tension appliquée. L’électrode en cuivre (a) et en carbone (b). Le refroidissement par l’eau est considéré [66]. . . . .	48
2.12	Température du gaz en fonction de la tension appliquée pour les électrodes en acier inoxydable, en cuivre, et en carbone avec et sans refroidissement [66]. . . . .	49
2.13	Variation de la concentration d’ozone en fonction de l’énergie spécifique [67]. . . . .	51
2.14	Efficacité de l’ozoniseur en fonction de la densité de courant de décharge (d=0.15 cm, L=20 cm, d=0.175 cm) pour deux valeurs du débit (l/min) : +1.5, ◇ 2. . . . .	53
2.15	Dépendance de la production de l’ozone sur la densité d’énergie appliquée [74] . . . . .	55
3.1	Schéma représentatif de la décharge couronne négative fil-cylindre. . . .	69
3.2	Valeurs de la température électronique en fonction de champ réduit E/N tirées de Eliasson et Kogelschatz [98]. . . . .	70
3.3	Evolution temporelle des espèces de la décharge à T <sub>g</sub> =300 K et pour p=1 atm. . . . .	71

3.4	Variation temporelle du rapport $[O]/[O_2]$ à la température ambiante et la pression atmosphérique. . . . .	72
3.5	Variations temporelles des termes sources de production et de perte de l'ozone, du rapport et de la concentration de l'ozone. La température du gaz est de 298 K et la pression du gaz est de 1 atm. Le champ réduit est de 40 Td. . . . .	74
3.6	Termes sources de production de l'ozone à la température ambiante et pression atmosphérique, $T_e=2.1$ eV. . . . .	75
3.7	Termes sources de perte de l'ozone à la température ambiante et pression atmosphérique, $T_e=2.1$ eV. . . . .	76
3.8	Contributions des réactions à la production (a) et la perte (b) de la molécule d'ozone à la fin de la décharge et pour trois températures du gaz 200, 298, 360 K. . . . .	78
3.9	Variations temporelles des termes sources de production de l'ozone via les réactions R73, R75, R76 et R79. . . . .	80
3.10	Variations temporelles de la concentration de l'ozone à l'état vibrationnel $O_3^*$ . . . . .	81
3.11	Contributions des réactions R75 et R94 à la production de la molécule d'ozone. . . . .	81
3.12	Variations temporelles du rapport des termes sources $S_{R73}/S_{R79}$ pour différentes températures du gaz 200, 298 et 360 K. . . . .	82
3.13	Variations temporelles des termes sources de perte de l'ozone via les réactions R5, R86, R94 et R118. . . . .	83
3.14	Variations temporelles des densités de $O$ et $O_3$ à différentes températures du gaz 200, 298 et 360 K. . . . .	84
3.15	(a) Variation temporelle de la densité électronique pour trois températures du gaz 200, 298 et 360 K, (b) Variation du rapport des concentrations $[O_3]/[O_2]$ en fonction de la température du gaz. . . . .	85

3.16 (a) Evolutions temporelles des concentrations de l'oxygène atomique et de l'ozone pour trois valeurs du champ réduit 25, 40 et 60 Td, (b) Variations des concentrations de l'oxygène atomique et de l'ozone en fonction du champ réduit, (c) et (d) Evolutions temporelles de la densité électronique et des termes sources de création (ligne continue) et de perte (ligne discontinue) de $O_3$ , pour trois valeurs du champ réduit 25, 40 et 60 Td. . . . .	87
3.17 Variations temporelles de terme de perte sur la surface de l'électrode et le rapport $\beta$ pour différents champs réduits 25, 40 et 60 Td. . . . .	88
3.18 Variations temporelles des concentrations de l'oxygène atomique, de l'ozone et des électrons pour différentes valeurs de la densité de préionisation. . . . .	89
3.19 Evolutions temporelles (a) des concentrations de l'oxygène atomique et de l'ozone, (b) de la densité électronique, (c) des termes sources de création (ligne continue) et de perte (ligne discontinue) de $O_3$ , (d) de terme de perte sur la paroi. Trois valeurs de la pression du gaz sont utilisées 0.5, 1 et 1.5 atm. . . . .	91
3.20 Variations temporelles du paramètre $\beta$ pour différentes pressions du gaz 0.5, 1 et 1.5 atm. . . . .	92
4.1 Distribution radiale, à la pression atmosphérique et température ambiante, du champ électrique pour trois valeurs de la tension appliquée 5, 6, et 7 kV. . . . .	99
4.2 Variation temporelle, à la pression atmosphérique et température ambiante, du terme de perte d'ozone sur la paroi pour trois matériaux d'anode : acier inoxydable, cuivre et aluminium. . . . .	100
4.3 Distribution radiale, à la pression atmosphérique, de la concentration d'ozone pour trois températures du gaz 200, 298 et 380 K. La tension appliquée est 6 kV. L'anode est en acier inoxydable. . . . .	102

---

4.4	Distribution radiale, à la pression atmosphérique et température ambiante, de la concentration de l’ozone pour trois valeurs de la tension appliquée 5, 6 et 7 kV. . . . .	103
4.5	Distribution radiale, à la pression atmosphérique et température ambiante, de la concentration de l’ozone pour trois matériaux d’anode : acier inoxydable, cuivre et aluminium. . . . .	104
4.6	Variation de la concentration moyenne de l’ozone en fonction de courant pour trois températures du gaz 298, 380 et 450 K. . . . .	105

---

# Liste des tableaux

1.1	Caractéristiques physiques de l’ozone [5]. . . . .	11
1.2	Demi-vie d’ozone en fonction de la température et à la pression atmosphérique dans l’air sec et dans l’eau (pH=7) [3]. . . . .	12
1.3	Solubilité de l’ozone dans l’eau à différentes températures [10]. . . . .	12
3.1	Espèces considérées dans le modèle. . . . .	61
3.2	Réactions chimiques et leurs taux de collisions considérées dans le présent travail ( $T_e$ est la température électronique en eV, $T_g$ la température du gaz en K, $\bar{v}_{O_3}$ est la vitesse moyenne de la molécule d’ozone et $\gamma$ son coefficient de réflexion sur la surface de l’électrode, $R$ étant le rayon du cylindre). . . . .	66
3.3	Liste des paramètres de décharge utilisés dans le présent travail. . . . .	69
3.4	Pics de terme source de perte de l’ozone via les réactions R5, R86, R94 et R118. . . . .	83
4.1	Valeurs de coefficient de réflexion utilisées pour les différents matériaux d’anode [59]. . . . .	97
4.2	Valeurs de coefficient de décomposition utilisées pour les différents matériaux d’anode à la température ambiante. . . . .	98
4.3	Liste des paramètres de décharge utilisés dans le présent travail. . . . .	100

---

# Introduction générale

La connaissance s'acquiert par l'expérience,  
tout le reste n'est que de l'information.

– Citation : Albert Einstein –

**C***E* manuscrit est dédié, d'une part, au développement d'un modèle détaillé de la chimie du plasma dans une décharge couronne négative de type fil-cylindre (Le gaz plasmagène est l'oxygène. Ce modèle prend en considération l'effet du matériau formant l'anode sur la décomposition de l'ozone), et d'autre part à la compréhension de l'influence du métal utilisé comme anode sur la génération de l'ozone par décharge couronne négative. Trois métaux différents sont testés : l'acier inoxydable, le cuivre et l'aluminium.

## Contexte du travail

Le plasma est un état de la matière concernant lequel beaucoup reste aujourd'hui à comprendre; découvert en 1879, il fait l'objet de nombreuses études et son utilisation connaît de nombreuses applications, qui sont de plus en plus palpables dans la vie de tous les jours. Le plasma est créé à partir des gaz selon deux possibilités : soit en les chauffant, soit en les soumettant à une décharge électrique. Cette dernière option permet d'obtenir un plasma qui possède une température relativement basse; ce type de plasma, appelé **plasma froid**, est très important à l'égard de nombreux procédés technologiques et son contrôle est un enjeu très important. Un système de génération de plasma de décharge est généralement constitué d'une alimentation



électrique, d'un applicateur et d'un gaz. L'applicateur comporte les électrodes conductrices et éventuellement des matériaux isolants. La géométrie de l'applicateur contribue à définir l'endroit où le courant électrique, fourni par l'alimentation, est injecté dans le gaz.

Les décharges électriques à la pression atmosphérique peuvent générer des plasmas non-thermiques chimiquement très actifs. Ce type de milieu ionisé est intéressant par son caractère hors-équilibre thermodynamique : *l'énergie électrique est préférentiellement transférée aux électrons, alors que la température du gaz reste faible, d'où la production d'espèces hautement réactives à faible coût énergétique.* L'étude des plasmas atmosphériques concerne plusieurs champs d'applications, que ce soit dans le domaine de l'aérodynamique, la combustion, ou encore dans le domaine de l'électromagnétisme.

Parmi les décharges à la pression atmosphérique (PA), on distingue les décharges couronnes, qui sont utilisées intensivement pour la préionisation des lasers à excimères, la dépollution des effluents gazeux ou encore la production de l'ozone. C'est cette dernière application qui fait l'objet de notre étude théorique. L'ozone est un excellent agent désinfectant, connu depuis la fin du 19<sup>ième</sup> siècle et employé, depuis des décennies à l'échelle mondiale, pour l'assainissement des eaux, mais aussi comme agent désodorisant et de blanchiment. La possibilité d'utiliser ses propriétés biocide et oxydante pour aller au-delà de la simple désinfection et arriver à la stérilité est assez bien connue, pas très bien comprise et peu exploitée.

Suite à l'importance et les avantages de la molécule d'ozone, les chercheurs s'intéressent de plus en plus à la productivité et les propriétés physiques et chimiques de cette molécule, ainsi que les applications qui peuvent être découlées. Les travaux entrepris dans cette thèse concernent principalement la modélisation de la cinétique chimique dans un plasma d'oxygène entretenu par une décharge couronne négative de type fil-cylindre. L'objectif est alors d'évaluer les effets de la surface et les collisions entre espèces de la décharge sur la cinétique de décomposition de l'ozone  $O_3$ . Etant donné que l'ozone se produit au voisinage immédiat de la surface de l'ozoniseur, l'interaction ozone-paroi est prise en considération dans le cadre de cette étude.

Le travail que nous présentons ici s'inscrit dans le contexte de l'un des axes de recherche de notre équipe plasma du LPPMCA. Cet axe concerne la production de l'ozone par décharges électriques. Des travaux ultérieurs expérimentaux et théoriques ont été réalisés sur la production de l'ozone dans l'air. Dans cette thèse, nous nous intéressons à l'étude de la génération de l'ozone dans un plasma d'oxygène pur. Le moyen d'excitation est une décharge couronne négative de type fil-cylindre. L'étude est réalisée par une description zéro-dimensionnelle de la décharge impliquant les processus élémentaires du plasma ainsi que les réactions chimiques entre les espèces de la décharge. L'évolution temporelle des concentrations d'espèces de la décharge est donnée et l'influence des réactions conduisant à la production et la perte de l'ozone est mise en évidence. L'accent est mis sur la compréhension de l'influence de certains paramètres de la décharge à savoir la température du gaz, le champ réduit ou la température électronique, la densité de préionisation et la pression du gaz sur la génération d'ozone en considérant l'effet de la nature des électrodes.

## Plan de la dissertation

Le présent travail est structuré en plusieurs chapitres. Tous ces chapitres comportent une revue bibliographique et un développement d'idées, de sorte que chacun d'entre eux peut être lu séparément, sans perte de clarté. Par conséquent, le manuscrit comporte quatre chapitres :

- ▷ Dans **le premier chapitre** intitulé : *Ozone et décharges électriques*, nous présentons des généralités sur l'ozone. L'accent est mis sur les propriétés physico-chimiques de l'ozone et ses applications. Nous passons ensuite à la description des différents phénomènes se produisant dans les plasmas des décharges électriques. Ce chapitre se termine par un exemple de production d'ozone par plasma. C'est le plasma excité par une décharge à barrières diélectriques (DBD).
- ▷ **Le deuxième chapitre**, *Modèle physique d'une décharge couronne et revue de la littérature scientifique*, est consacré à la description de la décharge couronne qui est utilisée comme moyen d'excitation des plasmas d'oxygène. L'attention est

portée sur la décharge couronne de type fil–cylindre. L’interaction ozone–surface anodique est ensuite exposée en détails. En fin de ce chapitre, nous montrons une synthèse des travaux de recherche sur la production de l’ozone par décharges électriques.

▷ **Le troisième chapitre** intitulé : *Cinétique chimique en volume pour la production d’ozone dans une décharge couronne*, est destiné à la présentation de nos résultats de la modélisation fluide sans dimension (milieu homogène) de la décharge couronne négative fil–cylindre. Le plasma étudié est l’oxygène pur. L’étude est basée sur un schéma réactionnel étendu comportant 118 réactions et implique des électrons et treize espèces atomiques et moléculaires. Après la description du modèle de la décharge, nous passons à l’exposition de nos résultats concernant les variations temporelles des concentrations d’espèces et des termes sources de création et de perte de l’ozone. Une étude paramétrique est ensuite effectuée afin de montrer l’influence de la température du gaz, de la température électronique ou de champ électrique réduit, de la densité de préionisation et de la pression du gaz sur la génération de l’ozone.

▷ Dans **le dernier chapitre**, *Influence de la nature du matériau anodique sur la production d’ozone dans une décharge couronne*, nous présentons notre étude de la distribution radiale de l’ozone dans la décharge couronne négative fil–cylindre. Cette étude, mettant en évidence l’influence du matériau formant l’anode sur la décomposition de l’ozone, est réalisée à l’état stationnaire et pour la pression atmosphérique et la température ambiante. Trois matériaux sont testés : l’acier inoxydable, le cuivre et l’aluminium. Après la description des détails de calcul, nous montrons la distribution radiale de l’ozone pour chaque matériau formant l’anode (cylindre). Les résultats exposés dans ce chapitre indiquent la diminution de la concentration de l’ozone au voisinage de la paroi (surface anodique).

*Suite à l’analyse et les discussions de nos résultats, nous présentons les principales conclusions obtenues lors de ce travail de thèse ainsi que les perspectives envisageables pour les travaux futurs.*

---

# Ozone et Décharges Electriques

La valeur d'une idée dépend  
de son utilisation.

– *Citation : Thomas Edison* –

## 1.1 Généralités sur l'ozone

L'ozone est une molécule remarquable. Tout à la fois poison et protecteur de la vie continentale, cette molécule caractérise à elle seule toute la chimie atmosphérique. Fortement oxydante, elle dégrade dans les basses couches de l'atmosphère la matière organique et nuit au bon fonctionnement du vivant.

Absorbeur du rayonnement ultraviolet dans la haute atmosphère, la molécule d'ozone protège les organismes terrestres de ce rayonnement au pouvoir destructeur. Cette ambivalence en fait une molécule fascinante.

Dès sa découverte, l'ozone a fasciné aussi bien les chercheurs que les industriels. Cette molécule occupe la deuxième place dans la classification des molécules oxydantes, juste derrière le dangereux fluor gazeux. Sa simplicité de fabrication, ses propriétés bactéricides et l'absence de sous-produits de dégradation ont fait tout de suite une molécule attrayante pour des applications industrielles avant qu'elle ne soit détrônée par le chlore [1].

La molécule d'ozone est présente dans l'atmosphère terrestre à relativement haute

concentration pour un oxydant (0.000004% tout de même au niveau de la surface). Elle symbolise à elle seule le pouvoir oxydant de notre atmosphère. Car si l'atmosphère terrestre contient plus de 20% d'oxygène moléculaire, c'est avant tout l'ozone et ses sous-produits radicalaires qui la rendent réactive. Appréciant particulièrement la matière organique qu'elle dégrade rapidement, elle constitue un poison pour les organismes à forte concentration. Placée dans la haute atmosphère, elle filtre le rayonnement ultraviolet et protège l'ADN des espèces vivant sur la terre ferme d'une destruction certaine. Cette ambiguïté est parfois source de confusion pour nos concitoyens.

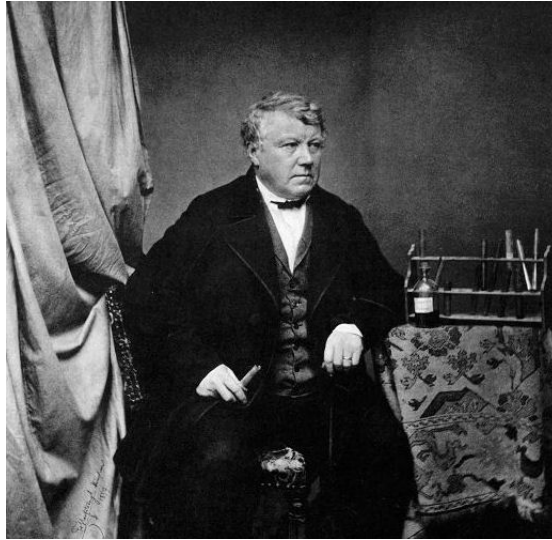
### 1.1.1 Historique

La molécule d'ozone a été découverte en 1789 par le chimiste Hollandais *Martin van Marum* (Figure 1.1) en faisant passer un courant électrique à travers de l'oxygène enfermé dans une éprouvette. Il relève une odeur spécifique comparable à celle de l'acide sulfureux ou du phosphore. L'éprouvette trempée dans le mercure lui permet d'observer que le volume d'oxygène diminue presque de moitié et que le mercure est très rapidement oxydé. Sans savoir ce que révélait son travail, il définit cette odeur comme étant celle de l'électricité et l'élément créé comme de l'acide azotique [1].



*Figure 1.1* — Martin van Marum (1750–1837) [1].

Cette étude est reprise en 1839 par le chimiste allemand *Christian Friedrich Schönbein* (Figure 1.2) qui, en approfondissant les recherches de Van Marum, parvient à isoler la molécule [2]. Il la dénomma ainsi en se référant à la racine grecque *ozein* (exhaler une odeur, sentir). La formule de l’ozone,  $O_3$  n’a été déterminée qu’en 1865 par *Jacques-Louis Soret*, puis confirmée en 1867 par *Christian Friedrich Schönbein*.



**Figure 1.2** — Le chimiste Allemand Christian Schönbein, découvreur de l’ozone en 1839 [2].

*Schönbein* fut le premier à proposer une méthode quantitative de mesure de la concentration d’ozone basée sur des bandeltes de KI exposées à une atmosphère ozonisée. Dès sa découverte dans l’atmosphère, ces techniques chimiques pour mesurer l’ozone se développent et s’affinent. Autour des années 1850, on estime qu’elle est mesurée dans l’atmosphère de plus de 300 villes, totalisant plus d’un million de mesures individuelles qui malheureusement seront pour la plus part inexploitable par absence de calibration, de présence d’interférences chimiques ou de biais météorologiques.

Par la suite, de nombreuses recherches sur le mécanisme de désinfection par l’ozone suivirent. C’est *Werner Von Siemens* (Figure 1.3) qui fabriqua le tout premier générateur d’ozone [3]. Ce fabricant écrivit d’ailleurs un livre sur l’application de l’ozone dans l’eau, ce qui entraînera une multitude de projets de recherche sur la désinfection par l’ozone, La première application commerciale de l’ozoniseur pour le

traitement de l'eau potable était en 1903.



Werner von Siemens  
(1816-1892)

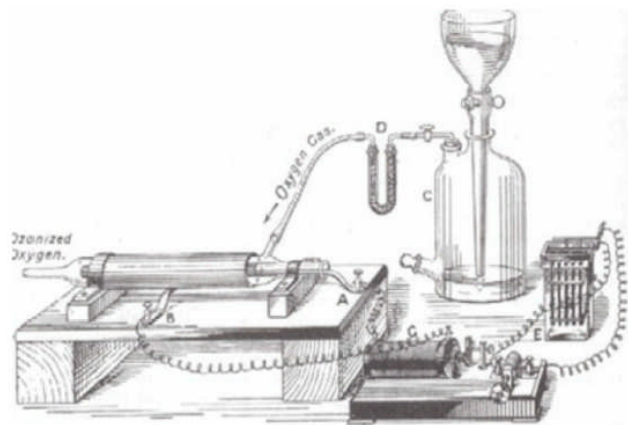


Figure 1.3 — Générateur d'ozone de Siemens-1858 [1].

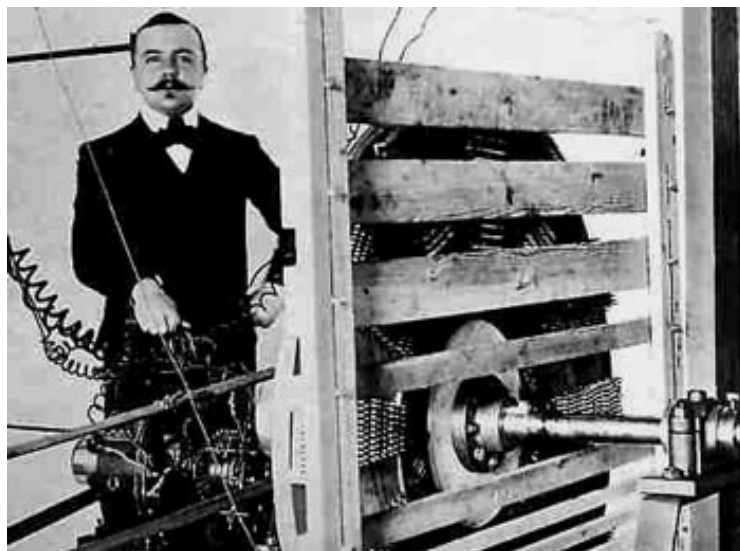


Figure 1.4 — Le français Marius Paul Otto, première personne à avoir industrialisé la production d'ozone avec sa société "Compagnie des Eaux et de l'Ozone" pour la désinfection de l'eau [1].

En 1907, le chimiste français *Marius-Paul Otto* (Figure 1.4), qui reçut un doctorat pour ces travaux sur l'ozone, créa une entreprise appelée Compagnie des Eaux et de

l'Ozone [1].

La relation entre l'ozone et les oxydes d'azote a été mise en évidence dans les années 1970 par *Paul Josef Crutzen*, prix Nobel de chimie 1995 [4].

Ce sont surtout les travaux de *Criegee* qui à partir de 1953 ont fait avancer nos connaissances dans le domaine de la chimie de l'ozone. L'ozone est maintenant utilisé dans l'agriculture, l'alimentation, l'industrie chimique et surtout dans le domaine du retraitement des eaux. Le développement de l'écologie et des nouvelles technologies ont initié de nombreuses applications de l'ozone dans, des domaines aussi divers que, le blanchiment et la délignification de la pâte à papier, l'industrie textile, les traitements sanitaires et médicaux, le traitement de l'air, l'industrie des cosmétiques, l'industrie laitière, etc ...

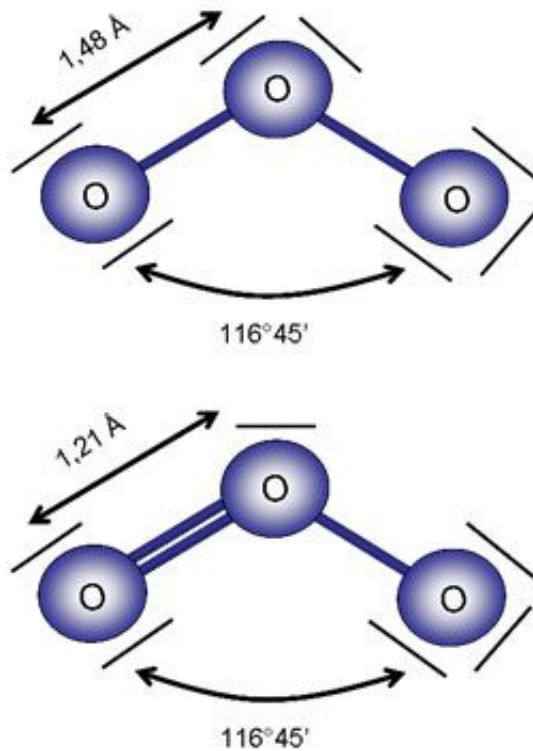
En outre, en 1965 la découverte de la disparition de la couche d'ozone a fait prendre conscience aux scientifiques par le biais de l'opinion mondiale de l'importance de l'ozone et le développement des programmes d'étude de la chimie de l'ozone en résulte. Ces travaux ont été consacrés en 1995 par l'attribution du prix Nobel de chimie à *Paul Crutzen*, *Mario Molina*, et *F. Sherwood Roland* pour leurs travaux sur la disparition de la couche d'ozone [4].

### 1.1.2 Propriétés physico-chimiques de l'ozone

L'ozone ( $O_3$ ) est un allotrope de l'oxygène tout comme le diamant et le graphite sont des allotropes du carbone. Il est formé par l'association de trois atomes d'oxygène et se présente sous la forme d'un triangle isocèle d'angle au sommet de  $116^\circ 45'$  et de deux liaisons interatomiques de  $1.278 \times 10^{-10}$  m (Figure 1.5). Sa structure chimique peut être représentée par un hydride de résonance de deux états métastables (*en faite 4 par effet de symétrie*) où chaque liaison chimique est une alternance entre une simple et double liaison covalente, justifiée par une distance interatomiques comprise entre ces deux extrêmes. Cette structure confère à cette molécule un caractère métastable dans les conditions ambiantes. L'ozone a une tendance naturelle à se décomposer en dioxygène ( $O_2$ ) et oxygène atomique ( $O$ ) ou à réagir avec d'autres composés. Cette capacité à



céder facilement un atome d'oxygène lui confère un très fort pouvoir oxydant, juste après le fluor ( $F_2$ ). A température ambiante, c'est un gaz qui prend une coloration bleue pâle à forte concentration. Il se liquéfie en un liquide bleu foncé à  $-111.9^\circ\text{C}$  et se solidifie à  $-192.5^\circ\text{C}$  [5].



**Figure 1.5** — Structure moléculaire de l'ozone montrant les deux formes résonantes [1].

L'ozone est un composé naturel présent dans toute l'atmosphère à très faible concentration. Dans la stratosphère, il joue le rôle d'un filtre protecteur en absorbant les radiations ultra-violettes de longueur d'onde comprise entre 200 et 300 nm, le maximum d'absorption se situant à 254 nm. Cette propriété est d'ailleurs utilisée pour la détermination de la concentration en ozone dans un gaz.

L'ozone est habituellement généré par l'une des trois façons suivantes [6] :

- décharges électriques,
- rayonnements ultraviolets,
- électrochimiquement.

A température ordinaire l’ozone est un gaz instable de couleur bleue lorsqu’il est observé sous une épaisseur suffisante, d’odeur caractéristique et pénétrante (*décelable à des teneurs de l’ordre de 0.01 à 0.05 ppm*). Il est soluble dans certains solvants organiques tels que l’acide acétique, l’anhydride acétique, l’acétate d’éthyle, le trichlorométhane, le tétrachlorométhane, des dérivés chlorofluorés.

Dans la troposphère, en revanche, la pollution photochimique engendre des niveaux d’ozone qui, bien que contribuant que pour quelques centièmes à l’épaisseur réduite de l’ozone atmosphérique, ce qui pose divers problèmes sanitaires (*irritation des muqueuses à oedèmes pulmonaires suivant la concentration*) et environnementaux (*effet de serre, effet sur les végétaux ...*). Cette molécule d’ozone se forme par oxydation photochimique de  $CO$ ,  $CH_4$  et d’autres hydrocarbures en présence d’oxydes d’azote.

A pression et température ambiante, l’ozone est un gaz incolore et de couleur bleutée lorsqu’on l’observe sous une épaisseur suffisante. Son odeur piquante caractéristique est décelable dès 0.01 ppm [5]. A température de 25 °C et pression de 101.3 kPa, 1ppm de l’ozone est égal à 2 mg/m<sup>3</sup>.

Quelques caractéristiques physiques de l’ozone sont indiquées sur le [Tableau 1.1](#).

Masse molaire	48 g/mol
Point de fusion	−192.5 °C
Point d’ébullition	−111.9 °C
Point critique	−12.1 °C à 5460 kPa
Poids spécifique du liquide	1.574 kg/L à −183 °C
Densité relative à air	1.660 à 25 °C 2.144 à 20 °C

**Tableau 1.1** — Caractéristiques physiques de l’ozone [5].

Toutefois, la présence associée de façon fréquente d’oxydes d’azote masque sa perception. L’ozone est un agent d’oxydation puissant qui peut être la source de réactions violentes avec de nombreux composés minéraux ou organiques.

L’ozone est assez stable dans l’air sec et à une demi-vie de plusieurs heures dans les

basses températures ([Tableau 1.2](#)). La demi-vie de l’ozone dans l’eau est de plusieurs minutes [3].

Dans l’air		Dans l’eau (pH7)	
Température °C	Demi-vie	Température °C	Demi-vie
-35	18 jours	15	30 min
-25	8 jours	20	20 min
20	3 jours	25	15 min
50	1.5 heures	30	12 min
120	1.5 seconds	35	8 min

**Tableau 1.2** — Demi-vie d’ozone en fonction de la température et à la pression atmosphérique dans l’air sec et dans l’eau (pH=7) [3].

Puisque l’ozone est très réactif dans un environnement aqueux, l’ozone peut oxyder les matériaux entre 10 à 1000 fois plus rapidement que la plupart des autres oxydants utilisés dans le traitement de l’eau [7].

L’ozone pur est environ 12.5 fois plus soluble dans l’eau que l’oxygène ([Tableau 1.3](#)). Les systèmes de traitement d’eau par l’ozone injectent traditionnellement l’air contenant les concentrations 1-2% en ozone dans l’eau [8]. À ces niveaux la solubilité maximale de l’ozone est entre 2 et 18h dépendant principalement de la température et de la pression. Par exemple : le gaz de l’alimentation 1.5% (*en poids*) aura une concentration maximale vers 11 ppm dans l’eau à 5 °C et 6.4 ppm à 20 °C [9].

Température °C	Solubilité
0	0.640
15	0.456
27	0.270
40	0.112
60	0.000

**Tableau 1.3** — Solubilité de l’ozone dans l’eau à différentes températures [10].

### 1.1.3 Applications

On ne peut pas faire une liste complète des applications que l’ozone présente, car jour après jour on trouve de nouveaux domaines où l’utilisation de l’ozone résout les problèmes rencontrés dans l’industrie. Citons à titre d’exemples :

- Traitement de l’eau [11], et pour inactiver les microbes dans le riz [12],
- Inactivation des micro-organismes [13],
- Elimination complète des polymères chimiquement stables [14],
- Décoloration et nettoyage de l’air atmosphérique et sec [15],
- Réduction d’émission des  $SO_2$  et  $NO_x$  dans l’industrie [16],
- Inactivation des spores de *Bacillus subtilis* [17],
- L’ozonation utilisée comme technique de conservation pour traitement du jus de pomme [18], et pour la dégradation des anthocyanes et de l’acide ascorbique [19],
- L’ozone est utilisé pour inactiver la bactérie *E. coli* dans du jus de pomme à différents niveaux de pH [20] et dans le jus d’orange [21],
- Traitement d’eaux usées [22],
- Stérilisation dans le domaine médical [23], et pour des applications biomédicales [24–26],
- Elimination des molécules  $NO_x$  produites par les moteurs Diesel, en injectant de l’ozone [27, 28],
- Contact de l’ozone avec des catalyseurs  $MnO_2$  ou  $CuO - MnO_2$  pour décomposer des polluants organiques via l’adsorption de l’ozone sur ces surfaces [29].

## 1.2 Généralités sur les plasmas

### 1.2.1 Définitions

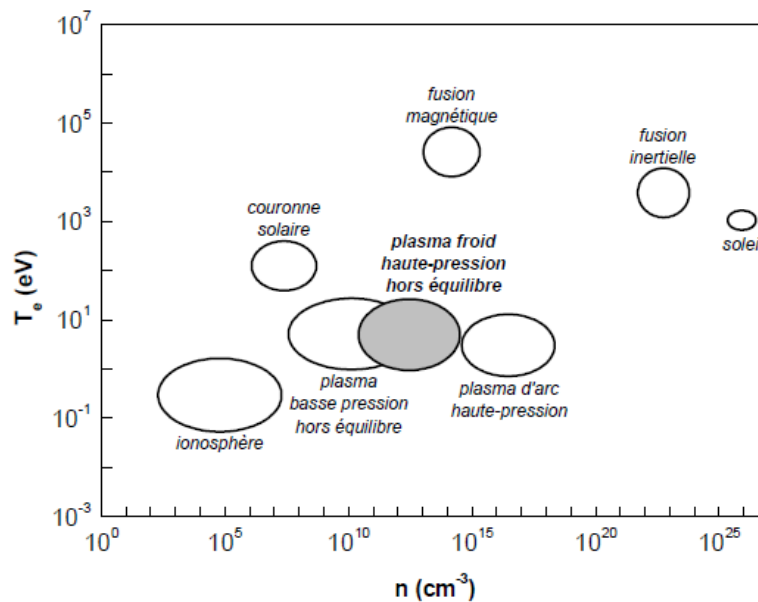
Un gaz ionisé est un gaz ayant été soumis à une énergie suffisante pour que les électrons puissent dissocier les atomes. On parle alors du phénomène d’ionisation. On définit le degré d’ionisation  $\alpha$  du gaz par la relation :

$$\alpha = \frac{n_e}{n_e + n_n} \quad (1.1)$$

où  $n_e$  est la densité électronique et  $n_n$  est la densité des neutres. Le gaz est fortement ionisé lorsque  $\alpha \approx 1$  et faiblement ionisé si  $\alpha \ll 1$ . Un gaz ionisé est donc un mélange composé des molécules neutres, d'ions positifs et négatifs ainsi que d'électrons et présente un comportement collectif différent d'un gaz neutre. En effet, ce mélange est sensible aux forces électromagnétiques et les particules chargées peuvent être influencées par une source externe ou interagir les unes avec les autres. Dans un gaz suffisamment ionisé, ces interactions entre particules deviennent suffisamment importantes pour influencer le comportement de l'ensemble et on parle alors de plasma.

## 1.2.2 Classification des plasmas

La [Figure 1.6](#) présente les différents types de plasma en fonction de leurs températures électroniques et densités respectives. Par la suite, nous nous focaliserons sur les plasmas froids hors équilibre à pression atmosphérique.



**Figure 1.6** — Température électronique des principaux types de plasma en fonction de leurs densités électroniques [30].

### 1.2.2.1 Plasmas fortement ionisés

Les espèces ont une température identique dont la valeur atteint quelques millions de degrés. Le plasma est alors totalement ionisé. Ces plasmas se retrouvent par exemple au cœur des étoiles, où se produisent dans des réactions de fusions nucléaires.

### 1.2.2.2 Plasmas faiblement ionisés

Parmi lesquels, on distingue deux sous-groupes :

**1.2.2.2.1 Plasmas thermiques** – Les électrons et les ions sont à l'équilibre thermodynamique contrairement aux neutres qui ne le sont pas forcément. En général, les neutres ont une température de quelques milliers de degrés tandis que les particules chargées ont une température de quelques dizaines de milliers de degrés. Ces plasmas se retrouvent par exemple dans les arcs électriques utilisés pour la soudure ou la découpe.

**1.2.2.2.2 Plasmas froids** – Le mélange est en fort déséquilibre. Les électrons ont une température élevée tandis que les ions et les neutres sont à l'équilibre. Ce type de plasmas permet d'obtenir un milieu doté de propriétés chimiques avantageuses tout en gardant des caractéristiques thermodynamiques raisonnables, et dispose ainsi de nombreuses applications. Les plasmas dans les luminaires, de dépollution ou de décontamination entrent dans cette classe.

## 1.2.3 Echelles caractéristiques

L'une des principales caractéristiques d'un plasma est d'être électriquement neutre. Cette neutralité est assurée lorsque la densité de particules chargées est suffisamment importante. En effet, ces particules génèrent des champs électriques susceptibles d'agir sur les autres particules et les différentes espèces se répartissent alors de façon à neutraliser localement le milieu. Ces interactions entre particules donnent naissance à la notion d'oscillation du plasma autour de cet état de neutralité et amènent à définir plusieurs longueurs caractéristiques d'interaction entre les particules chargées.

### 1.2.3.1 Oscillation plasma

Considérons un plasma neutre et à l'équilibre constitué d'un nuage d'électrons confiné par un nuage d'ions et de neutres. Si le nuage d'électrons se déplace, la neutralité du gaz n'est plus vérifiée et des forces coulombiennes intenses se créent. Du fait de leur faible masse, les électrons se déplacent alors très rapidement et ont tendance à être ramenés vers leur position d'équilibre en oscillant autour des ions. Ce phénomène est appelé oscillation plasma. En supposant que les électrons n'entrent pas en collision avec les particules proches, que le plasma n'est pas affecté par un champ extérieur et que la température électronique n'est pas trop élevée, il est possible d'obtenir la pulsation  $\omega_p$  de l'oscillation plasma en résolvant l'équation du mouvement des électrons autour de l'état d'équilibre, les ions étant supposés immobile. Nous avons alors :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e q_e^2}{m_e \epsilon_0^2}} \quad (1.2)$$

avec  $m_e$  la masse atomique des électrons,  $q_e$  la charge élémentaire,  $\epsilon_0$  la permittivité du vide et  $n_e$  la densité électronique. Pour une densité  $n_e$  de  $10^{18} \text{ m}^{-3}$  classiquement rencontrée en laboratoire, on a  $\omega_p = 10^{11} \text{ s}^{-1}$ . La fréquence des oscillations plasma se définit donc par :

$$f_p = \frac{\omega_p}{2\pi} \quad (1.3)$$

Il s'agit d'une fréquence fondamentale intervenant à tout instant dans la physique des plasmas.

### 1.2.3.2 Longueur de Debye

Lorsqu'un déséquilibre de charge se crée dans un plasma, les espèces ont tendance à se répartir de façon à retrouver un état d'équilibre. Si une particule de charge  $q$  perturbe le plasma quasi-neutre, les particules de charge opposée sont attirées vers la charge et forment un écran autour celle-ci. Ainsi, au-delà d'une certaine distance la charge  $q$  n'a plus d'effet sur les particules du plasma et on dit qu'elle est écrantée.

Cette distance, notée,  $\lambda_D$ , est appelée longueur de Debye et représente une longueur critique d'interaction collective. Pour les électrons, Delcroix [31] la définit à travers

l'étude de l'équation de Poisson monodimensionnelle régissant une gaine composée d'électrons et obtient :

$$\lambda_D^2 = \frac{\epsilon_0 k_B T_e}{n_e q_e^2} \quad (1.4)$$

avec  $\epsilon_0$  la permittivité du vide,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T_e$  la température électronique,  $n_e$  la densité électronique et  $q_e$  la charge élémentaire.

Pour que l'écrantage soit efficace et ait vraiment lieu, il faut néanmoins que le plasma soit assez dense pour fournir un nombre suffisant de particules de charge opposée à la charge  $q$  et que la dimension caractéristique du domaine d'expérience soit très grande devant  $\lambda_D$ . Ces deux conditions sont satisfaites pour de nombreux cas, notamment pour les plasmas utilisés en aérodynamique.

### 1.2.3.3 Processus réactionnels

Par leur sensibilité aux forces électromagnétiques, les particules chargées d'un plasma sont très mobiles et les collisions avec les particules avoisinantes sont fréquentes. Ces collisions peuvent être de deux types : élastiques ou inélastiques.

Dans le cas d'une collision élastique entre deux particules, il y a échange de quantité de mouvement et d'énergie cinétique, mais l'énergie totale est conservée. Les particules ne changent pas de structure interne et sont simplement déviées. À l'inverse, un choc inélastique produit un changement de la structure interne des particules et amène potentiellement à leur création ou à leur destruction. Le plasma est donc le siège d'incessants processus réactionnels, qui mettent en jeu photons, électrons, ions, atomes et molécules. A ceux-ci s'ajoutent divers mécanismes de production d'espèces chargées à partir de surfaces.

### 1.2.3.4 Processus radiatifs

Les processus radiatifs regroupent l'ensemble des mécanismes d'absorption ou d'émission de photons. Lorsqu'une particule absorbe un photon, un électron de son nuage électronique peut passer sur une couche supérieure, voire se détacher de la particule, et celle-ci se retrouve alors dans un état excité ou ionisé. À l'inverse, l'émission



de photons peut avoir lieu lors de la désexcitation d'une particule.

### 1.2.3.5 Processus électroniques

Les processus électroniques résultent d'une collision entre un électron et un atome ou une molécule. Ceux-ci peuvent être très nombreux selon le gaz considéré. Dans le cas de l'air, les réactions électroniques dominantes sont les suivantes :

**1.2.3.5.1 Ionisation par choc** – Il s'agit du principal mécanisme de production d'électrons. L'énergie fournie par la collision d'un électron avec une molécule neutre est suffisante pour arracher un électron de son nuage électronique. La molécule neutre est alors ionisée et un électron supplémentaire est créé.

**1.2.3.5.2 Excitation des molécules neutres** – Lorsque l'énergie transférée par le choc n'est pas suffisante pour arracher un électron, elle peut néanmoins permettre à un électron du nuage électronique de passer sur une couche supérieure. La particule se retrouve alors excitée et peut devenir un métastable.

**1.2.3.5.3 Attachement électronique** – Dans certains gaz, comme le dioxygène, les électrons ont tendance à s'attacher aux molécules neutres. Ces gaz, dits électronégatifs, ont donc la particularité de permettre l'apparition d'ions négatifs.

**1.2.3.5.4 Recombinaison** – Cette réaction se produit lors de la collision entre un électron et un ion positif. L'ion regagne alors un électron et produit une molécule neutre.

**1.2.3.5.5 Détachement électronique** – Une molécule excitée entre en collision avec un ion négatif et lui transmet son surplus d'énergie, permettant à un électron de s'en détacher.

### 1.2.3.6 Processus moléculaires et atomiques

Ces processus regroupent entre autres l'ionisation ou l'excitation de molécules ou atomes suite à un choc inélastique ou à l'absorption d'un photon, ainsi que la réassociation d'atomes pour former une molécule ou inversement la dissociation d'une molécule pour former plusieurs atomes ou molécules.

### 1.2.3.7 Production d'électrons à partir d'une surface

Lorsque l'énergie fournie à une surface est suffisante, des électrons sont arrachés de celle-ci et sont réinjectés dans le système. Cet apport supplémentaire d'électrons peut être particulièrement important dans le cadre des actionneurs plasmas car il s'agit d'une source continue d'électrons permettant l'entretien du plasma.

L'énergie nécessaire à l'arrachement d'électrons sur une surface est appelée fonction de travail et peut avoir différentes sources :

**1.2.3.7.1 Emission thermique** – Lorsqu'un métal est porté à une certaine température, certains électrons acquièrent une énergie suffisante pour s'en détacher.

**1.2.3.7.2 Emission par effet de champ** – En présence d'un champ électrique intense – approximativement  $10^8 \text{ V.m}^{-1}$ , des électrons peuvent être arrachés à la surface du métal. De tels champs apparaissent le plus souvent très localement en raison des nombreuses aspérités naturellement présentes sur la surface du métal.

**1.2.3.7.3 Emission secondaire** – Ce type d'émission peut être déclenché par différentes particules : ions positifs, atomes excités, électrons et photons. La collision de ces particules avec le matériau permet à un certain nombre d'électrons de s'échapper. L'émission la plus importante pour les applications visées est celle produite par la collision entre les ions positifs et la cathode, par conséquent le terme émission secondaire se référera par la suite à ce type d'émission. Le flux d'électrons produit est proportionnel au flux d'ions arrivant à la cathode et le rapport de ces flux, noté  $\gamma$ , est appelé coefficient d'émission secondaire.

## 1.3 Production d’ozone par plasma : exemple de la Décharge à Barrières Diélectriques (DBD)

L’ozone est disponible dans la nature, le plus souvent en raison des éclairs qui se produisent pendant les orages. L’ozone se produit naturellement par le processus de dissociation des molécules d’oxygène en atomes qui se recombinent avec d’autres molécules d’oxygène pour produire l’ozone en libérant une quantité considérable de chaleur. On peut générer l’ozone par une décharge électrique.

La méthode de décharge électrique fonctionne suivant le même principe et la chaleur produite pendant ce processus est évacuée du générateur pour éviter la décomposition de l’ozone. Les éléments principaux d’un générateur à décharge électrique sont : la source d’énergie, l’espace de décharge que le flux gazeux traverse, le type des matériaux formant les électrodes et le mécanisme d’élimination de chaleur dissipée comme sous-produit de la réaction exothermique [32].

L’utilisation de décharge à barrières diélectriques (DBD) a été suggérée en 1857 pour la désinfection de l’eau : ce fut sa première application dans le cadre de l’inactivation de microorganismes. Parmi les différentes applications industrielles de la DBD, nous pouvons évoquer évidemment la génération de  $O_3$ , la destruction de polluants, le traitement de surfaces, les lampes à excimères et fluorescentes, les écrans plats à plasma, etc. Toutefois, l’ozone peut aussi être généré par irradiation UV (de 175 à 210 nm) [33]. Actuellement, la forte production d’ozone nécessaire aux applications industrielles est généralement assurée par des DBD entretenues dans l’oxygène pur ou dans l’air. La génération de  $O_3$  dans l’air est chimiquement plus complexe, de par la présence d’azote et de vapeur d’eau, donnant lieu à la formation de nouveaux sous-produits tels que les oxydes d’azote ( $NO_x$ ).

### 1.3.1 Principe général

Une décharge à barrière diélectrique s’obtient en appliquant une haute tension alternative entre deux électrodes dont, au moins, l’une est recouverte d’un matériau

diélectrique permettant ainsi d'éviter le passage à l'arc. Le claquage du gaz, entre les électrodes, est caractérisé par la propagation locale de fronts d'ionisation, couramment appelés *streamers* dans la littérature scientifique. Il s'ensuit l'établissement de filaments de plasma de diamètre de l'ordre de  $100 \mu\text{m}$  et dont la durée de vie est très courte, typiquement une centaine de nanosecondes (Figure 1.7).

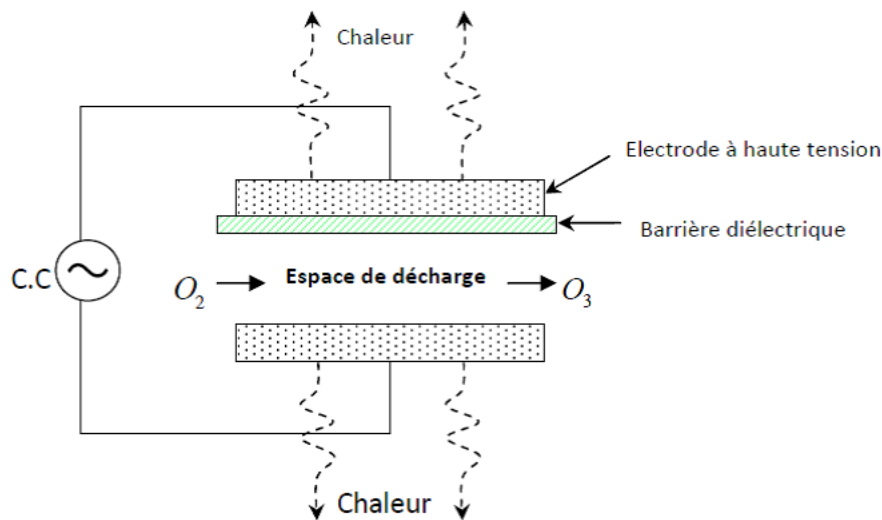


Figure 1.7 — Schématisation des éléments qui composent une DBD [34].

L'écart entre les deux électrodes et l'épaisseur du diélectrique est typiquement de quelques millimètres. Selon les conditions d'excitation électrique, le plasma d'une décharge DBD peut être très inhomogène dans l'espace inter-électrodes.

Lorsque le champ électrique dans l'espace inter-électrodes est assez intense pour causer un claquage à la pression atmosphérique (PA), on peut alors observer la formation d'un grand nombre de microdécharges (*streamers*) [35] : dans ce mode filamentaire, la conductivité électrique est physiquement restreinte aux micro-décharges entre lesquelles se trouve un gaz non ionisé servant à absorber l'énergie thermique dissipée par ces filaments de plasma, tel un réservoir, et permettant aussi la collecte et le transport de certaines espèces issues de la décharge [36]. La physico-chimie de la décharge a donc lieu dans ces micro-décharges qui occupent une petite fraction du volume de la DBD et dont le nombre par unité de temps et de surface croît avec la densité de puissance.

### 1.3.2 Rôle du diélectrique

Le rôle du diélectrique est double [35] : il limite la quantité de charges et d'énergie transmise à la micro-décharge et, en même temps, permet la distribution des micro-décharges sur toute la surface de l'électrode. Ainsi, un diélectrique en bon état évite assurément tout claquage dans la région inter-électrodes. La fréquence de fonctionnement des décharges DBD varie habituellement entre  $\sim 1$  kHz et 10 MHz ; typiquement, la gamme 0.5–5 kHz est utilisée afin d'éliminer tout risque d'endommagement du diélectrique. Préférentiellement, on choisira comme diélectrique le verre (avec une permittivité relative  $\epsilon_{\text{verre}}^{(\text{borosilicate})} = 4.97$  ou encore la silice fondue ( $\epsilon_{\text{silicef.}} = 3.78$ ).

### 1.3.3 Distance inter-électrodes

La distance inter-électrodes, selon les conditions opératoires et l'application visée, peut varier de 1 mm à quelques cm. Un espace inter-électrodes étroit est souvent nécessaire pour deux raisons [36, 37] : il permet de restreindre l'augmentation de la température du gaz et, d'autre part, dans le cadre de la génération d'ozone, d'atteindre de hautes concentrations en  $O_3$ .

### 1.3.4 Physico-chimie de la décharge

D'une manière générale, dans la plupart des plasmas, les chemins réactionnels sont dominés par les réactions impliquant des particules chargées. Au contraire, dans la majorité des applications de la décharge DBD, la plupart des espèces chargées ont disparu avant même que l'on puisse observer un changement au niveau des surfaces interagissant avec le plasma. Dans ce cas, il est plus approprié de parler de *chimie des radicaux libres*, mettant en jeu principalement les espèces neutres, les fragments moléculaires, ainsi que les molécules excitées, et non les électrons ou les ions. Chaque micro-décharge plasma peut donc être considérée comme un réacteur chimique élémentaire.

### 1.3.4.1 Principe

Les premiers temps de la formation de la décharge sont caractérisés par la multiplication des électrons et par les phénomènes d'excitation, de dissociation et d'ionisation dus aux électrons de forte énergie. Les espèces réactives et oxydantes sont principalement générées par impacts électroniques [38]. En l'occurrence, à la PA, la densité électronique peut varier de  $10^{14}$  à  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , la densité de courant pouvant atteindre 100 à 1000  $\text{A/cm}^2$  : ces valeurs ont été confirmées aussi bien expérimentalement que par les modèles théoriques [35]. La génération de ces espèces pose les *conditions initiales* pour l'ensemble des réactions chimiques qui s'ensuivent : en effet, les espèces atomiques/moléculaires ioniques ou excitées enclenchent des réactions chimiques qui sont à l'origine de la synthèse d'espèces nouvelles comme  $O_3$ , ou de la destruction de polluants comme les composés organiques volatils, l'ammoniac, les sulfures ...

### 1.3.4.2 L'échelle de temps des différents processus

A la PA, le nombre de collisions par seconde devient important : les électrons atteignent les conditions de stationnarité dans une échelle de temps de l'ordre de la ps [35]. Les micro-décharges se développent dans une échelle de temps de l'ordre de la ns [39] : typiquement, on trouve  $\sim 10^6$  micro-décharges/ $\text{cm}^2 \text{ s}$ . Les réactions faisant intervenir les radicaux libres peuvent durer de quelques  $\mu\text{s}$  à quelques ms [39]. Les réactions chimiques impliquant l'état fondamental prennent, quant à elles, plus de temps. La formation de  $O_3$  dans l'air est plus longue que dans  $O_2$  seul, soit respectivement 100  $\mu\text{s}$  et 10  $\mu\text{s}$  [35].

### 1.3.4.3 La dissociation, une étape importante

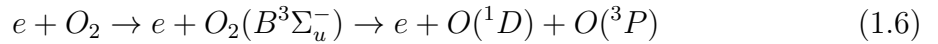
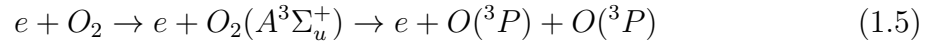
Typiquement, la première étape est la dissociation par collisions électroniques des espèces moléculaires initialement présentes. En l'occurrence, dans le cadre de la génération d'ozone, la dissociation par impacts électroniques des molécules  $N_2$  et  $O_2$  a été très étudiée. Par exemple, la dissociation de l'oxygène peut devenir très efficace pourvu que les énergies électroniques moyennes soient de 4 à 8 eV : de cette façon, plus

de 85% de l'énergie des électrons est utilisée pour la dissociation.

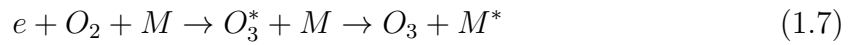
Suivant l'application visée, il existe une concentration (*ou flux*) optimale de  $O_2$  qui permet de maximiser la production de  $O_3$ , la raison étant que  $O_2$  est à la fois source d'oxygène atomique et un réactif de ce dernier [38].

#### 1.3.4.4 Cinétique de formation de $O_3$ à partir de l'oxygène dans une décharge à la pression atmosphérique

Il est très important de pouvoir contrôler les paramètres physiques, directement reliés aux propriétés intrinsèques d'une micro-décharge, afin d'optimiser la cinétique de formation de  $O_3$  [39, 40]. Initialement, la majeure partie de l'énergie gagnée par les électrons permet d'obtenir des espèces dissociées dans un état excité. La distribution des électrons de haute énergie détermine la quantité d'ozone produite [38]. Si l'on considère une collision électronique avec  $O_2$ , deux chemins réactionnels menant à sa dissociation sont possibles passant, respectivement, par les états de  $O_2$  excités  $A^3\Sigma_u^+$  et  $B^3\Sigma_u^-$  ayant une énergie-seuil respective de 6 eV et 8.4 eV.



L'ozone est ensuite formé en deux étapes à partir d'une réaction à trois corps :



$M$  étant un troisième corps pouvant être  $O$ ,  $O_2$ ,  $O_3$  ou  $N_2$  dans le cas de l'air.

L'échelle de temps de formation de l'ozone dans l'oxygène à la PA est de quelques  $\mu s$ .

Les réactions consommant l'oxygène atomique et, par conséquent, en compétition avec celles conduisant à la formation d'ozone, sont les suivantes :





Notons que les réactions de formation (Equations 1.5, 1.6, 1.7) et de destruction (Equations 1.8, 1.9, 1.10) de  $O_3$  ont lieu de manière concomitante dans l'espace inter-électrodes.



---

# Modèle Physique d'une Décharge Couronne et Revue de la Littérature Scientifique

Cette transition de phase nous amène à de nouvelles considérations  
passionnantes sur le lien entre les phénomènes  
atomiques et le vol des oies blanches.

– Citation : Hubert Reeves, *Oiseaux, merveilleux oiseaux* –

## 2.1 Introduction

Les plasmas froids non thermiques à la pression atmosphérique sont généralement créés entre deux électrodes par l'application d'une différence de potentiel (*continue, alternative ou pulsée*) qui génère ensuite des paires électrons-ions et une décharge électrique. Les électrons énergétiques sont créés lors de leur accélération par le champ électrique au sein même du milieu gazeux contrairement aux procédés à faisceaux d'électrons, où les électrons énergétiques sont injectés dans le milieu à partir d'une source externe. Lorsque l'énergie gagnée par les électrons est suffisante, des collisions inélastiques ont lieu, ce qui permet la formation d'un plasma. A la pression atmosphérique, la décharge électrique possède généralement une structure filamentaire.

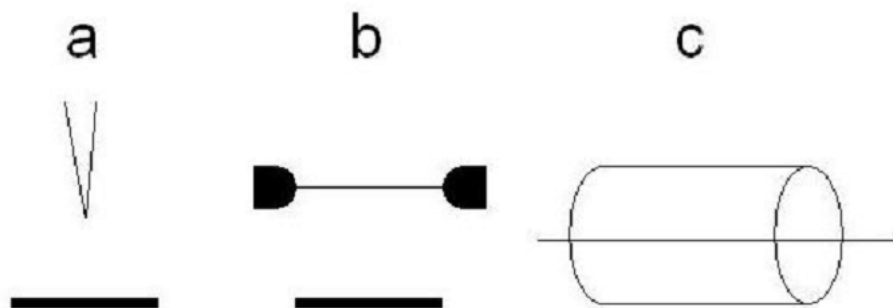
Le plasma est donc spatialement inhomogène et se compose de décharges filamenteuses lumineuses très fines de quelques dizaines de micromètres de diamètre. Ces décharges traversent le gaz en quelques dizaines de nanosecondes.

Selon la configuration des électrodes, les décharges électriques à la pression atmosphérique peuvent être de type couronne (*lorsque les électrodes sont dissymétriques*) et/ou DBD (*lorsque une ou les deux électrodes sont recouvertes d'un diélectrique*).

*Ce premier chapitre focalise plus particulièrement son contenu sur la génération des décharges couronnes que nous allons modéliser dans le chapitre 3. Il rappelle en particulier l'ensemble des phénomènes électriques et chimiques qui sont induits dans un gaz porteur de décharges de type couronne. C'est ce type de décharge qui va être évoqué dans le paragraphe suivant.*

## 2.2 Décharges couronnes

Les décharges de type couronne sont caractérisées par la dissymétrie des électrodes, l'une au moins des deux électrodes présentant une forte courbure. Le champ électrique réduit, produit dans l'espace interélectrodes (*gap*) lors de l'application d'une haute-tension, est fortement inhomogène. L'appellation de décharge couronne (*corona discharge*) vient du halo lumineux en forme de couronne qui apparaît autour de l'électrode à forte courbure lors de l'initiation de la décharge.



**Figure 2.1** — Configurations de décharges couronne (a) pointe-plan, (b) fil-plan, (c) fil-cylindre.

Différents types de géométrie sont utilisés dans les expériences : pointe-plan, fil-plan, fil-fil, et fil-cylindre (voir [Figure 2.1](#)). La haute-tension appliquée à l'électrode à forte courbure peut être positive ou négative.

L'une des difficultés principales rencontrées avec les décharges de type couronne est la transition à l'arc électrique [41]. Ce phénomène est caractérisé par une forte élévation du courant circulant dans la décharge et une hausse importante de la température du gaz. Le plasma généré est alors proche de l'équilibre thermodynamique, avec une énergie moyenne des électrons de l'ordre de 1 eV. La puissance injectée dans le gaz est alors majoritairement dissipée par effet Joule, l'énergie cinétique moyenne des électrons étant insuffisante pour permettre l'ionisation, l'excitation ou la dissociation des molécules du milieu.

Dans la plupart des applications utilisant des décharges couronnes, on cherche à éviter le passage à l'arc, afin d'augmenter la durée de vie des électrodes et d'optimiser les processus de formation d'espèces réactives. Plusieurs méthodes sont utilisées pour limiter le courant :

- *Travailler en régime impulsionnel.* Si la tension appliquée entre les électrodes se présente sous la forme d'une impulsion ultracourte inférieure au temps d'établissement de l'étincelle, la transition au régime d'arc électrique peut être évitée. La durée des impulsions doit typiquement être de l'ordre de quelques centaines de nanosecondes.
- *Agir sur le circuit d'alimentation de la décharge.* L'évolution dynamique du courant peut être contrôlée en insérant des résistances, des capacités ou des inductances dans le circuit. Les résistances permettent de limiter directement le courant, tandis que les capacités limitent la quantité de charges transférée dans la décharge. Les inductances servent à contrôler les vitesses de variation des tensions et des courants.
- *Disposer une barrière diélectrique sur l'une au moins des deux électrodes.*
- *Pré-ioniser le gaz avant la décharge.*

Les décharges couronnes ont la propriété de permettre une grande distribution en énergie des espèces excitées (*électrons, neutres et ions*), ce qui génère une forte activité

réactionnelle au sein du réacteur. La production de l'ozone par décharge couronne est efficace, une grande concentration d'ozone dans un espace inter-électrodes large comparé à celui d'un ozoniseur de décharge silencieuse. Cette méthode a quelques avantages pour la production et la maintenance d'un ozoniseur, cependant, une haute-tension par rapport à une décharge silencieuse est nécessaire.

Il est difficile d'obtenir une décharge stable. Facilement, Il peut y'avoir un développement d'un arc ou *spark*. La génération d'ozone dépend de la tension appliquée :

1. Dans le cas d'une tension positive, la décharge apparaît entièrement dans l'espace inter-électrodes.
2. Dans le cas d'une tension négative, la décharge n'apparaît que près de la région d'électrode active.

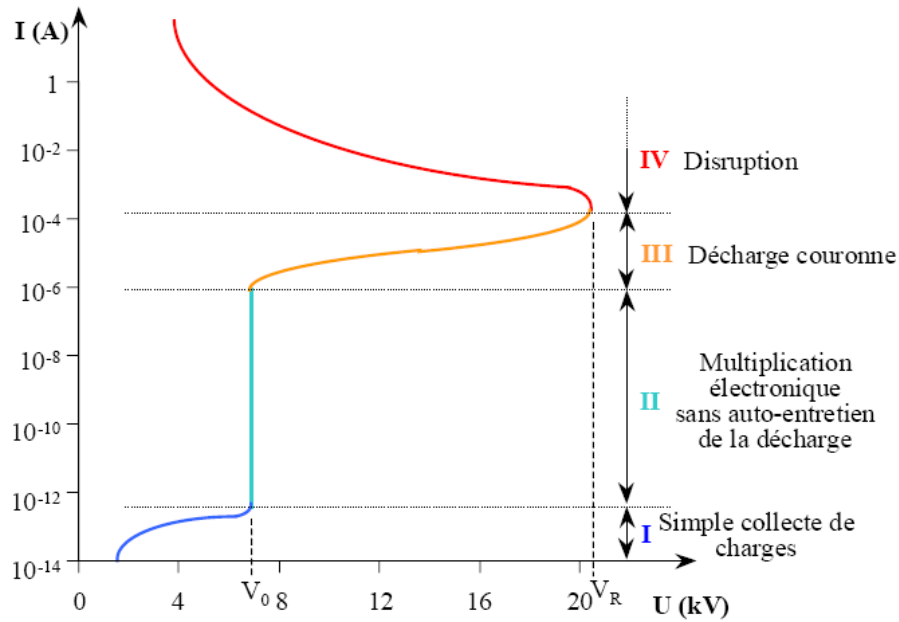
## 2.2.1 Propriétés spécifiques aux décharges couronnes

### 2.2.1.1 Caractéristique courant-tension et régimes de décharge

La caractérisation courant-tension de la décharge couronne est obtenue en faisant croître la tension appliquée à l'intervalle gazeux. Différents régimes de décharge sont alors parcourus (voir [Figure 2.2](#)).

Le premier régime (I) consiste en la collecte des espèces chargées présentes naturellement dans le milieu. Ces espèces sont produites par l'impact de rayons cosmiques ou de particules issues de la désintégration spontanée de certains atomes (*radioactivité naturelle*) sur le gaz présent dans l'espace interélectrodes.

Le second régime (II), qui se produit à partir d'une tension seuil  $V_0$ , traduit le déclenchement de l'avalanche électronique de Townsend mais ne répond pas encore au critère d'auto-entretien de la décharge. La décharge est qualifiée de non-autonome car elle dépend de processus d'ionisation externes pour donner naissance aux électrons germes. Pour ce régime, le courant augmente très fortement pour une très faible variation de la tension appliquée.



**Figure 2.2** — Caractéristique courant-tension d'une décharge couronne dans l'air à pression atmosphérique (configuration pointe-plan, distance inter-électrodes 13 mm) [42].

Pour le troisième régime (III), l'ionisation du gaz par la décharge est suffisante pour ne plus nécessiter de phénomènes d'ionisation extérieurs : la décharge est auto-entretenu. C'est le régime de la décharge couronne, où apparaissent les dards (*aussi appelés **streamers***) responsables de la composante impulsionnelle du courant.

Au-delà d'une tension appliquée  $V_r$ , la température du canal augmente fortement, ce qui provoque la dilatation brutale du gaz. Le champ réduit  $E/N$  est alors suffisamment important pour que les phénomènes d'ionisation deviennent majoritaires par rapport à l'attachement électronique. Le régime d'arc (IV) est atteint, le milieu passe de l'état de plasma hors équilibre à l'état de plasma thermique.

### 2.2.1.2 Principe et géométrie de la décharge

Les décharges couronnes se situent dans le régime III de la Figure 2.2. La décharge est classiquement établie entre une électrode active et une électrode passive (*électrode reliée à la terre*). L'électrode active est une pointe (*ou un fil de petit diamètre*) à laquelle on va appliquer un haut potentiel électrique tandis que l'électrode passive est

une plaque ou une grille (voir [Figure 2.1](#)). On obtient alors une décharge couronne volumique.

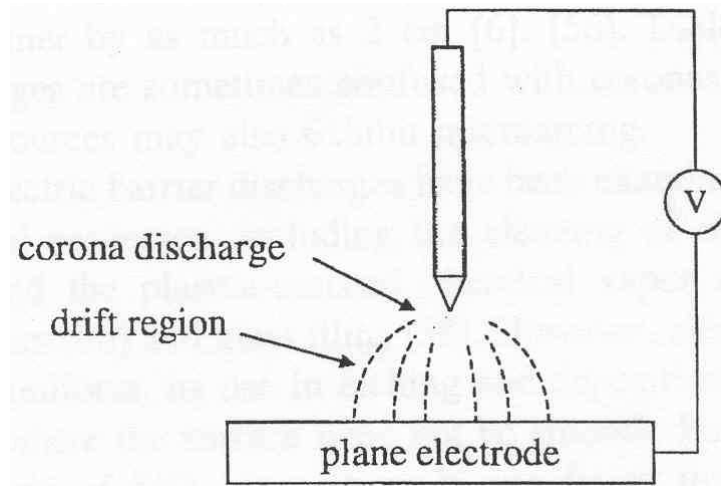
La dissymétrie des électrodes conduit à un champ électrique inhomogène dans l'espace inter-électrodes. En l'absence de charge d'espace, Hartmann [43] a établi une expression du champ électrique  $E$  en fonction du potentiel appliqué à la pointe le long de l'axe de symétrie  $x$  :

$$E(x) = \frac{V}{\left(x + \frac{r}{2}\right) \ln\left(\frac{2d+r}{r}\right)} \quad (2.1)$$

avec  $V$  le potentiel,  $d$  la distance inter-électrodes,  $r$  le rayon de courbure de la pointe et  $x$  l'abscisse du point considéré par rapport à l'extrémité de la pointe prise comme origine. Dans une configuration fil-plaque, Lacoste et *al.* [44] ont utilisé :

$$E(x) = E_i \frac{r}{x} \quad (2.2)$$

avec  $E_i$  le champ électrique à la surface du fil que l'on peut déterminer par la formule empirique de Peek (157 kV/cm).



**Figure 2.3** — Topographie de la décharge couronne volumique en configuration pointe-plaque [45].

Dans cette configuration pointe-plaque, le champ électrique au voisinage de la pointe est intense ce qui permet l'ionisation. Cette région d'ionisation se caractérise par une zone **bleutée** au bout et tout autour de la pointe. La forme en couronne autour de la pointe a donc donné le nom à la décharge. Après cette zone d'ionisation se trouve une

région de champ plus faible où les particules ionisées dérivent. L'électrode passive sert alors à collecter les charges. Par ailleurs, la décharge couronne est le siège d'une forte activité physicochimique. Enfin, selon la polarité du potentiel appliqué à la pointe, on distingue la décharge couronne positive de la décharge couronne négative.

La distribution spatiale du potentiel d'amorçage  $V_i$  pour les autres configurations est donnée par :

- Fil-cylindre (*coaxiale*) [46] :

$$V_i = E_i r_i \ln\left(\frac{R}{r_0}\right) \quad (2.3)$$

avec  $R$  est le rayon du cylindre externe et  $r_0$  le rayon du fil (*électrode interne*).

- Fil-plan [47] :

$$V_i = E_i r_i \ln\left(\frac{4d}{\pi r_0}\right) \quad (2.4)$$

avec  $d$  est la distance interélectrodes et  $r_0$  le rayon du fil.

Le champ électrique sur la surface de l'électrode pour lequel la décharge électrique couronne est amorcée a été étudié intensivement [48]. Il dépend du potentiel d'ionisation du gaz, de la densité du gaz et de l'état de surface de l'électrode dont une haute-tension est appliquée. Une expression semi-empirique du champ électrique d'amorçage en V/cm dans le cas de l'air sec est établie par Peek [49] :

$$E(r_0) = 3 \times 10^4 \varepsilon \delta \left(1 + \frac{0.301}{\sqrt{\delta r_0}}\right) \quad (2.5)$$

où  $r_0$  est le rayon du fil,  $\varepsilon$  est un nombre sans dimension lié à l'état de lissage de la surface du fil et  $\delta$  est la densité relative d'air ( $\delta = T_0 P / T P_0$ , où  $T$  et  $P$  sont respectivement la température ( $T_0 = 293$  K) et la pression ( $P_0 = 101.325$  KPa))

### 2.2.2 Types de décharge couronne

On distingue deux types de décharges, appelées respectivement décharges couronnes positives ou négatives selon si l'électrode stressée a le rôle d'anode ou de cathode. Les mécanismes de fonctionnement de chacune de ces décharges sont brièvement décrits dans les sections suivantes.

### 2.2.2.1 Décharge couronne positive

L'électrode stressée est ici l'anode et trois régimes de décharge apparaissent selon la tension appliquée. Le régime **burst**, observé aux basses tensions, correspond à une succession de décharges scintillantes caractérisées par de faibles impulsions de courant. Une avalanche se déclenche près de l'anode et se développe en direction de la cathode. Les électrons sont évacués rapidement et laissent derrière eux une charge positive qui s'accroît avec le temps. Eventuellement, l'avalanche se transforme en streamer et le champ électrique devient alors trop faible pour entretenir la décharge. Les électrons sont alors absorbés à l'anode ou s'attachent aux particules neutres et les ions positifs dérivent en direction de la cathode jusqu'à ce que la charge d'espace diminue suffisamment pour qu'un nouveau pulse puisse s'initier. Le régime **burst** correspond donc à des avalanches ou des streamers se succédant à une fréquence déterminée par le temps d'évacuation des ions et pouvant atteindre quelques kHz.

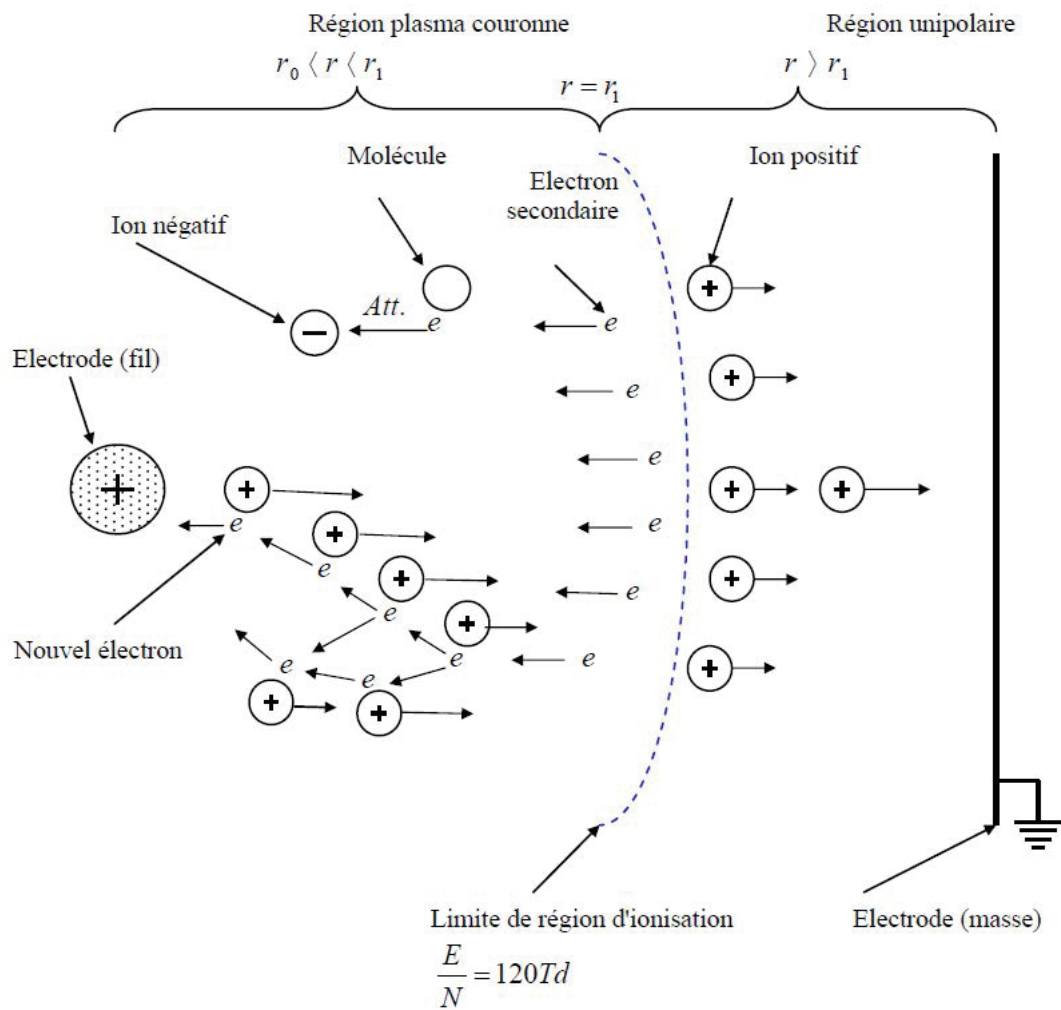
Lorsque la tension appliquée augmente, l'avalanche initiale donne naissance à des streamers beaucoup plus énergétiques et le comportement observé diffère selon l'efficacité des processus d'attachement. Dans un gaz fortement électronégatif, les électrons formés par les avalanches vont s'attacher aux molécules neutres et former ainsi un nuage d'ions négatifs à proximité de l'anode. Le nuage se développe et le champ de charge devient éventuellement suffisamment intense pour écranter le champ électrostatique. L'écran d'ions négatifs a alors un rôle de cathode et il s'ensuit un claquage de Townsend. L'apport d'électron est assuré par des processus photoioniques entre le nuage et l'anode et les pertes d'ions négatifs dues à la dérive des ions positifs dans le nuage sont compensées par les processus d'attachement. La décharge obtenue est ainsi stable et auto-entretenu. Lorsque le gaz n'est pas ou est peu électronégatif, les avalanches initiées près de l'anode se développent et acquièrent une charge d'espace suffisamment importante pour déclencher une onde d'ionisation cathodique. Les streamers se propagent alors en direction de la cathode et s'éteignent avant de l'atteindre, permettant ainsi à un nouveau cycle de s'initier.

Le troisième régime observé pour les décharges couronnes positives se produit pour de hautes tensions. Les streamers produits à proximité de l'anode sont alors suffisam-



ment énergétiques pour traverser l'espace interélectrodes et atteindre la cathode. Il s'ensuit l'apparition d'une étincelle, voire d'un arc, par le phénomène d'onde de retour ou **return stroke** [50].

Une représentation schématique de la décharge couronne positive est montrée sur la [Figure 2.4](#).



*Figure 2.4* — Descriptif de la décharge couronne positive [51].

### 2.2.2.2 Décharge couronne négative

Dans le cas où la petite électrode portée un potentiel négatif (le fil), il y a toujours création d'électrons par photo-ionisation et apparition de la zone d'ionisation autour de

fil (Figure 2.5). Les décharges couronnes négatives se développent à partir d'une avalanche électronique s'initiant à proximité de l'électrode stressée. En raison de l'intensité du champ électrique, les ions positifs ainsi créés dérivent rapidement en direction de la cathode et provoquent une forte extraction d'électrons par émission secondaire. Trois régimes de décharges peuvent alors être observés selon la tension appliquée.

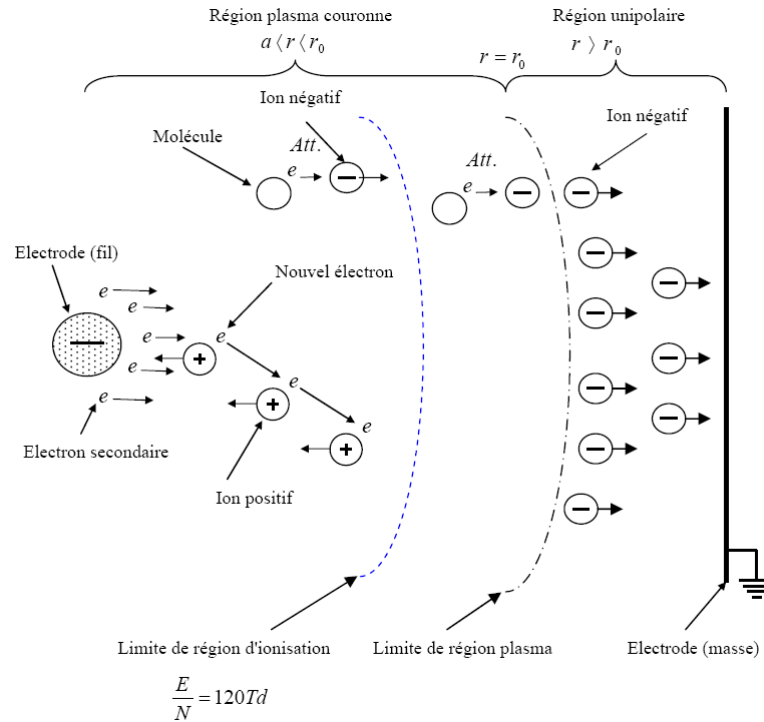


Figure 2.5 — Descriptif de la décharge couronne négative [51].

Le premier régime est observé aux basses tensions et correspond à un régime de pulses appelés pulses de **Trichel**. Les électrons, extraits par bombardement ionique à la cathode et multipliés par le mécanisme d'avalanche électronique, dérivent vers les régions à faible champ électrique. Une partie d'entre eux s'attachent alors aux molécules neutres pour former des ions négatifs qui s'accumulent jusqu'à former une charge d'espace suffisamment importante pour écranter le champ électrostatique. L'ionisation ne peut alors plus avoir lieu, les populations d'électrons et d'ions diminuent et un nouveau pulse peut alors s'initier. La fréquence de ces pulses est déterminée par le temps caractéristique de dérive des ions positifs et est comprise entre quelques kHz pour les basses tensions et quelques MHz à haute tension.

Avec l'augmentation de la tension appliquée, l'ionisation est amplifiée et la durée entre deux pulses se réduit. Lorsqu'une certaine fréquence de pulse est atteinte, la décharge transite alors vers un régime de décharge luminescente stationnaire entretenue par un mécanisme de Townsend. Si l'espace inter-électrodes est suffisamment grand, des streamers peuvent apparaître et une augmentation de la tension amène à la création d'étincelles ou au passage à l'arc, comme dans le cas des décharges couronnes positives.

### 2.2.3 Mécanisme de la décharge couronne fil–cylindre

Dans la configuration fil-cylindre, le champ électrique au voisinage de fil est intense, ce qui permet l'ionisation. Cette ionisation se situe autour du fil. La forme en couronne autour du fil a donc donnée le nom à la décharge. Après cette zone d'ionisation se trouve une région de champ plus faible où les particules ionisées se dérivent. L'électrode passive sert alors à collecter les charges. Par ailleurs, la décharge couronne est le siège d'une forte activité physicochimique. Selon la polarité du potentiel appliqué au fil, on distingue la décharge couronne positive de la décharge couronne négative.

#### 2.2.3.1 Volume actif de la décharge

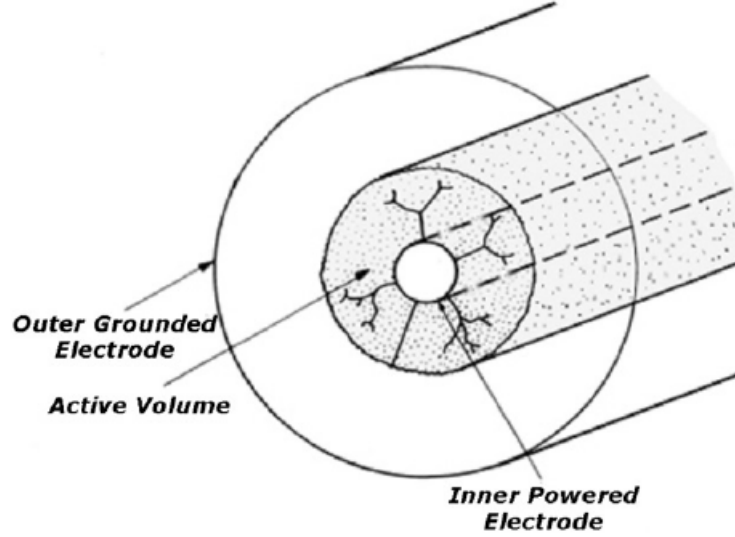
L'ionisation des particules chargées se produisent dans les décharges couronnes seulement au voisinage de l'électrode où le champ électrique est suffisamment élevé. Cette zone se réfère couramment au volume actif de la décharge couronne (Figure 2.6). De point de vue des applications de la chimie des plasmas, le volume actif est la partie la plus importante de la décharge car la plupart des processus d'excitation et réactionnels prennent place dans cette zone. Le rayon externe du volume actif (couronne) est déterminé par la valeur du champ électrique correspondant au claquage à la limite de volume actif, notée comme  $E_{claq}$ .

En général, le rayon externe de volume actif de la décharge aux alentours de fil peut être déterminé comme :

$$r_{AC} = \frac{V}{E_{clq} \ln(R/r)} \quad (2.6)$$

où  $V$  est la tension appliquée pour entretenir la décharge couronne. Comme, c'est

indiqué sur l'équation (2.6), le rayon de volume actif (*zone active*) augmente avec la tension appliquée.



*Figure 2.6* — Illustration de volume actif de la décharge couronne [46].

D'une manière similaire à l'équation (2.6), le rayon de volume actif généré autour de la pointe peut être écrit comme :

$$r_{AC} \approx \sqrt{\frac{rV}{E_{claq}}} \quad (2.7)$$

En se basant sur les équations (2.6) et (2.7), la comparaison des rayons de la couronne autour du fil et de la pointe donne :

$$\frac{r_{AC}(fil)}{r_{AC}(pointe)} \approx \frac{1}{\ln(\frac{R}{r})} \sqrt{\frac{V}{aE_{claq}}} = \frac{r_{AC}(pointe)}{r \ln(\frac{R}{r})} \quad (2.8)$$

*Numériquement, ce rapport est typiquement d'environ 3, ce qui illustre l'avantage de la couronne générée autour du fil, pour la production de grand volume de plasma non thermique, à la pression atmosphérique, efficace pour différentes applications.*

### 2.2.3.2 Influence de la charge d'espace sur le champ électrique

Les particules chargées sont produites seulement dans la zone (*volume*) active au voisinage d'une électrode. Ainsi, le courant électrique à l'électrode externe (*situant à*

*l'extérieur de volume actif*) est fourni par la dérive des particules chargées (*générées dans la zone active*) dans un champ électrique relativement faible. Dans une couronne positive, ces particules dérivées sont des ions positifs, et dans une couronne négative, se sont des ions négatifs ou des électrons, si la couronne est générée dans des mélanges gazeux non électronégatifs.

Le courant de décharge est déterminé par la différence entre la tension appliquée  $V$  et la tension critique  $V_{cr}$ , correspondant au champ électrique critique  $E_{cr}$ . Sa valeur est limitée par la charge d'espace à l'extérieur de volume actif. Le courant des particules chargées est partialement réfléchi par la charge d'espace formée par ces particules. Le phénomène est similaire au phénomène de limitation de courant par la charge d'espace dans les gains, ou dans des diodes à vide. Toutefois dans les cas souvent considérés, le mouvement des particules chargées est sous collision, mais déterminé par la dérive dans le champ électrique.

Le courant électrique par unité de longueur du fil,  $i$ , dans la couronne générée entre les deux cylindres coaxiaux de rayons  $R$  et  $r$ , est constant à l'extérieur de la zone active (*pas de multiplication de charges*) :

$$i = 2\pi x e n \mu E = const. \quad (2.9)$$

ici,  $x$  est la distance à partir de l'axe de la couronne,  $n$  le nombre de densité de particules chargées fournissant la conductivité électrique à l'extérieur de volume actif et  $\mu$  est la mobilité des particules chargées. Supposons que la perturbation de la charge d'espace du champ électrique n'est pas très forte, la distribution de la densité  $n(x)$  peut être trouvée, à une première approximation en se basant sur l'équation (2.9) et la distribution du champ électrique non perturbé.

$$n(x) = \frac{i}{2\pi x e \mu E} = \frac{i \ln(\frac{R}{r})}{2\pi e \mu V} = const. \quad (2.10)$$

Utilisant l'équation de Maxwell pour le cas de la symétrie cylindrique et l'expression (2.10), on peut trouver la deuxième approximation de la distribution du champ électrique  $E(x)$  :

$$\frac{1}{x} \frac{d[xE(x)]}{dx} = \frac{en(x)}{\epsilon_0} \quad (2.11)$$

$$\frac{1}{x} \frac{d[xE(x)]}{dx} = \frac{i \ln(\frac{R}{r})}{2\pi\epsilon_0\mu V} \quad (2.12)$$

L'intégration de l'équation de Maxwell donne la distribution de champ électrique, qui tient compte du courant et de la charge d'espace :

$$E(x) = \frac{V_{cr} \ln(\frac{R}{r})}{x} + \frac{i \ln(\frac{R}{r})(x^2 - r^2)}{4\pi x \epsilon_0 \mu V} \quad (2.13)$$

L'équation (2.13) est valable seulement dans le cas de petite perturbation de champ électrique dû à la charge d'espace en dehors du volume actif. Des expressions semblables à l'équation (2.13), décrivant l'influence du courant électrique et de la charge d'espace sur la distribution de champ électrique, peuvent être dérivées des autres configurations de la décharge couronne [52].

### 2.2.3.3 Caractéristique électrique

L'intégration de l'expression (2.13) sur le rayon  $x$  prenant en considération la majeure partie du gap de la décharge couronne  $x^2 \gg r^2$ , donne la relation entre le courant (*par unité de longueur*) et la tension de la décharge, qui est la caractéristique courant-tension de décharge couronne générée autour du fil :

$$i = \frac{4\pi\epsilon_0\mu V(V - V_{cr})}{R^2 \ln(\frac{R}{r})} \quad (2.14)$$

De cette équation, le courant dépend de la mobilité des particules chargées fournissant la conductivité à l'extérieur du volume actif. Notons que les mobilités des ions positifs et négatifs sont presque égales, les courants électriques dans les décharges couronnes positives et négatives sont également semblables. Une couronne négative dans les gaz sans attachement électronique (*cas des gaz nobles*) fournit des courants beaucoup plus grands parce que les électrons peuvent laisser rapidement le gap de la décharge sans la formation d'une charge d'espace importante. L'ajout d'une faible quantité de gaz électronégatif au mélange fait diminuer le courant de la décharge.

L'équation caractéristique parabolique courant-tension (2.14) est valable pour d'autres configurations de décharge couronne. On peut écrire l'équation (2.14) sous la forme [46] :

$$i = CV(V - V_{cr}) \quad (2.15)$$

Le coefficient  $C$  diffère selon la géométrie de la décharge couronne (*i étant le courant total dans la décharge couronne*).

#### 2.2.3.4 Puissance dissipée

A partir de la caractéristique courant-tension [Equation (2.14)], la puissance électrique dissipée dans la décharge couronne continue peut être déterminée pour le cas d'un fil de longueur  $L$  comme :

$$P = \frac{4\pi\epsilon_0\mu LV(V - V_{cr})}{R^2 \ln\left(\frac{R}{r}\right)} \quad (2.16)$$

En général, la puissance de décharge couronne peut être déterminée en se basant sur l'équation (2.15) :

$$P = C'V(V - V_{cr}) \quad (2.17)$$

Par exemple, les décharges couronnes générées à la pression atmosphérique dans l'air autour d'un fil mince ( $r=0.1$  cm,  $R=10$  cm,  $V_{cr}=30$  kV) avec une tension de 40 kV, libèrent des puissances dans la décharge d'environ 0.2 W/cm.

La puissance des décharges couronnes continues est très faible et non utilisable pour plusieurs applications. L'accroissement continu de la tension et de courant mène à la transition en spark. Cependant, cette transition peut être évitée par l'usage des modes impulsions périodiques.

Bien que la puissance du fil par unité de longueur soit relativement faible, la puissance totale devient considérable quand les fils sont trop longs. De telles situations se produisent dans le cas de fortes lignes de transmission terrestre, où les pertes coronales sont importantes. Dans les conditions humides, les pertes ohmiques peuvent être dépassées.

## 2.3 Mécanismes de la décomposition de l'ozone sur la surface

La perte d'ozone sur la surface anodique d'une décharge électrique n'est pas encore bien élucidée, car l'interaction des espèces neutres avec les électrodes dépendent de la nature et de l'état de la surface [53–59]. *Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons choisi d'étudier la décharge couronne négative vers la cathode, c'est-à-dire, la surface étudiée (paroi) est positive.*

Dans un gaz non ionisé, le flux de particules, définie comme étant la valeur moyenne du flux traversant une surface dans un seul sens (*suivant  $x$ , par exemple*), est donnée par la formule [60] :

$$\Gamma_i = \langle nv_i \rangle \quad (2.18)$$

où  $n$  est la densité de particules et  $v_i$  la vitesse. Le nombre des particules traversant la paroi par unité de surface, est égal au flux donné par la théorie cinétique classique des gaz [60] :

$$\Gamma_x = \langle nv_x \rangle = \frac{1}{n} \bar{v} \quad (2.19)$$

La valeur de  $\Gamma_x$  est évidemment indépendante du système de coordonnées dans lequel les vitesses sont exprimées [60].

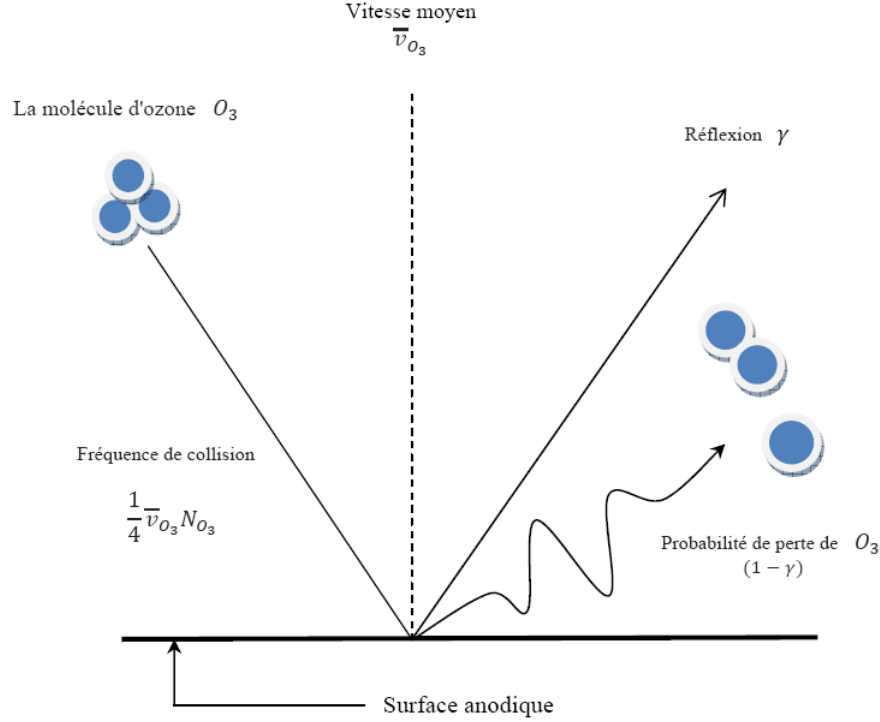
La concentration d'ozone au voisinage de la surface anodique d'un ozoniseur fil-cylindre est non négligeable. La destruction de cette molécule sur la surface anodique est importante [55–57].

La décomposition d'une molécule  $O_3$  frappant la paroi (voir [Figure 2.7](#)) est exprimée par le biais du coefficient de réflexion  $\gamma$ , qui donne la probabilité de réflexion de cette molécule sur la paroi. La probabilité de décomposition d'une molécule  $O_3$  suite à son impact sur la surface est  $1 - \gamma$  [58]. La concentration de  $O_3$  décomposée sur la surface est  $N_{O_3} \times (1 - \gamma)$ . La concentration de  $O_3$  réfléchi sur la surface est  $N_{O_3} \times \gamma$ .

La mesure du coefficient de réflexion est extrêmement difficile, et les données expérimentales disponibles montrent une grande dispersion. Dans un gaz ionisé, la situation est différente au voisinage d'une paroi car la surface peut être portée par



l'opérateur à un potentiel fini. Cette surface peut être chargée électriquement par elle-même. De plus, les particules chargées peuvent s'y recombinaer.



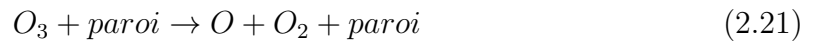
**Figure 2.7** — Schéma représentatif de la décomposition de l'ozone  $O_3$  sur la surface [58].

Au voisinage de la paroi ( $r = R$ ), le flux total de la molécule  $O_3$  absorbée est donné par la formule générale suivante :

$$\Gamma_{|r=R} = \frac{1}{4}(1 - \gamma)\bar{v}N_{O_3} \quad (2.20)$$

où  $\bar{v}$  est la vitesse moyenne de la distribution de Maxwell-Boltzmann.

Le mécanisme de la décomposition de  $O_3$  sur la surface est donnée par la formule :

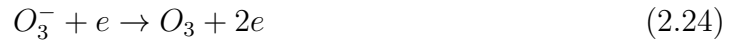


D'autre part, le flux de  $O_3$  à travers la paroi est donné par la formule suivante [55, 61] :

$$\Gamma_{|r=R} = \sum_i \frac{e_i}{e_0} \mu_i [N_i E]_{r=R} - D_{O_3} [\vec{\nabla}_r [O_3]]_{r=R} \quad (2.22)$$

L'indice  $i$  dénote les espèces chargées conduisant à la production de  $O_3$  à  $r = R$ ;  $E$  est le champ électrique;  $\mu_i$  et  $e_i$  sont respectivement la mobilité et la charge de l'espèce chargé  $i$ ;  $D_{O_3}$  est le coefficient de diffusion de  $O_3$ .

Dans notre cas, la paroi positive crée une zone de charges négatives au voisinage de la surface. On suppose que seule la neutralisation de  $O_3^-$  responsable de la production de  $O_3$  par les deux réactions [55] :



Le flux total d'ozone traversant la surface est :

$$\Gamma|_{r=R} = \frac{e_i}{e_0} \mu_{O_3^-} [N_{O_3^-} E]_{r=R} - D_{O_3} [\vec{\nabla}_r [O_3]]_{r=R} \quad (2.25)$$

avec  $e_{O_3^-} = -e_0$ .

La condition à la limite du cylindre ( $r = R$ ) pour la molécule  $O_3$  est la suivante :

$$-\mu_{O_3^-} \cdot N_{O_3^-} \cdot E_{r=R} - D_{O_3} \cdot \frac{d[O_3]}{dr} |_{r=R} = \frac{1}{4}(1 - \gamma)\bar{v}N_{O_3} \quad (2.26)$$

L'équation (2.26) peut être écrite sous la forme :

$$-D_{O_3} \cdot \frac{d[O_3]}{dr} |_{r=R} = \frac{1}{4}(1 - \gamma)\bar{v}N_{O_3} + \mu_{O_3^-} \cdot N_{O_3^-} \cdot E_{r=R} \quad (2.27)$$

L'équation précédente (2.27) devient :

$$-D_{O_3} \cdot \frac{d[O_3]}{dr} |_{r=R} = \delta N_{O_3} + \mu_{O_3^-} \cdot N_{O_3^-} \cdot E_{r=R} \quad (2.28)$$

avec  $\delta$  est le coefficient de décomposition, donné par la formule [55] :

$$\delta = \frac{1}{4}(1 - \gamma)\bar{v} \quad (2.29)$$

où  $\bar{v}$  est la vitesse moyenne.

Nous retournerons à la description détaillée du modèle développé dans le cadre de cette thèse doctorale, afin d'étudier l'influence de la nature de la surface de l'électrode (paroi) sur la décomposition de la molécule d'ozone, dans le chapitre 4.

Nous passons dans le paragraphe suivant à la description de quelques travaux de recherche de littérature abordant le sujet de génération d'ozone par décharge électrique. *L'accent est mis sur les travaux qui traitent la cinétique réactionnelle pour la production d'ozone et la décomposition de cette molécule sur la paroi. C'est ces deux points qui sont traités dans le cadre de cette thèse (voir chapitres 3 et 4).*

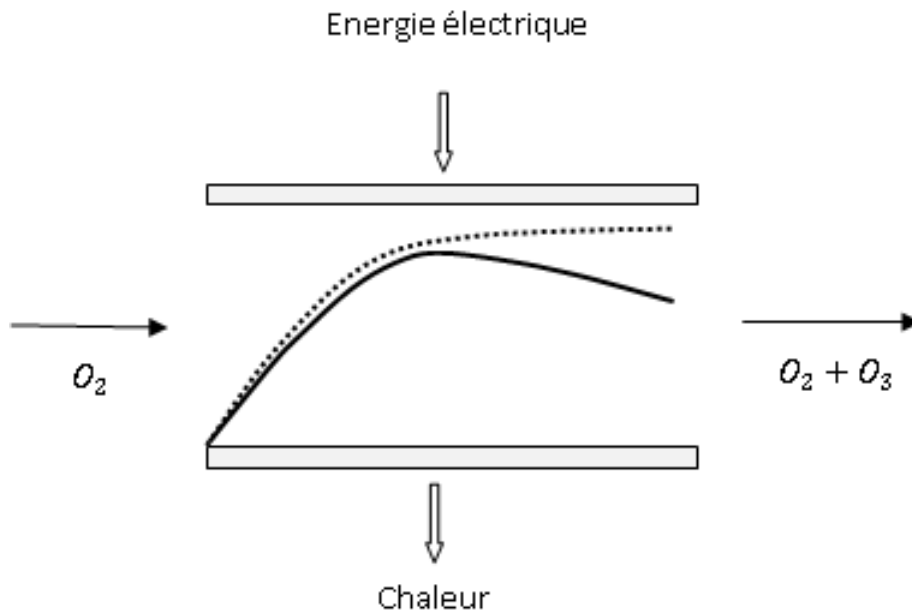
## 2.4 Synthèse des travaux de recherche sur la production de l'ozone par décharges électriques

L'influence des réacteurs coaxiaux avec un petit diamètre sur la production d'ozone, en utilisant un régime de puissance pulsé (*nanoseconde*), a été clarifiée par le travail de Nakata et *al.* [62]. Les auteurs ont trouvé que la concentration d'ozone augmente en proportion avec le taux de répétition de l'impulsion et le rendement de  $O_3$  est approximativement constant avec les variations de taux de répétition. La concentration d'ozone augmente avec la diminution du diamètre interne du réacteur. Ceci est dû au fait que la densité du plasma augmente au fur et à mesure que la séparation inter-electrode diminue. Ainsi, le rendement de production augmente avec la diminution du diamètre. En considérant un réacteur avec un diamètre de 17 mm, des décharges à étincelles (*spark*) se produisent dans le réacteur en raison du gap interélectrode petit. Ces décharges augmentent la température des électrodes et de gaz dans le réacteur. Par conséquent, la dissociation thermique des molécules d'ozone se produisent, et la concentration de l'ozone diminue. Néanmoins, sur la base de la concentration maximale de  $O_3$ , qui a été observée dans la mesure temporelle, la concentration de la molécule d'ozone est presque proportionnelle au taux de répétition et l'efficacité est proche à une valeur constante. *Cela signifie que les réacteurs avec des diamètres petits ont un grand potentiel pour la production d'ozone.*

L'occurrence des décharges spark dépend de taux de répétition de l'impulsion. Afin de comprendre ce phénomène, Nakata et ses collaborateurs [62] ont effectué une expérience dans laquelle la concentration d'ozone dans le réacteur a été augmentée via une source externe d'ozone. L'apparition des décharges spark n'est pas affectée par

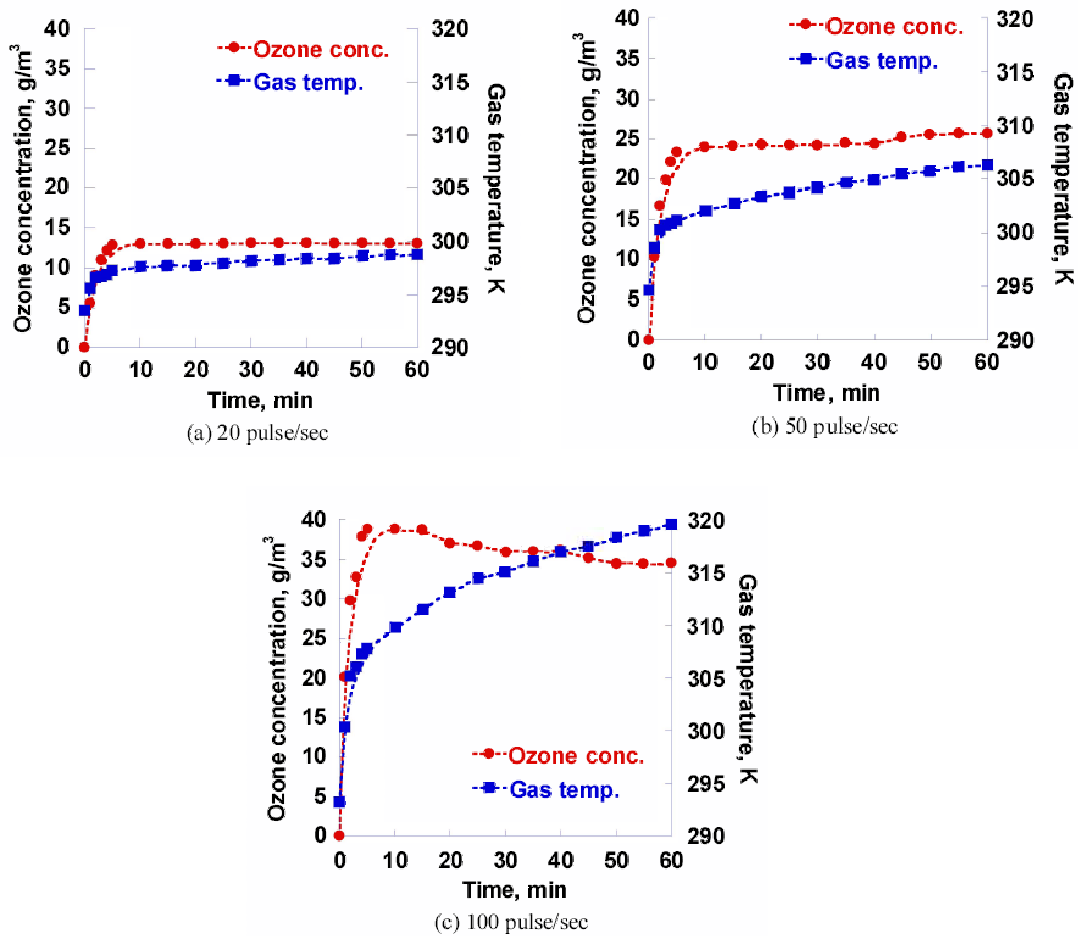
l'ajout de l'ozone dans le gap. Ces décharges peuvent être causées par l'accumulation de chaleur dans le réacteur ou l'existence des ions et des électrons dans l'espace interélectrode. Les auteurs ont conclu que le contrôle des décharges à étincelle entre les électrodes est nécessaire afin d'obtenir de l'ozone dense. Les conclusions retirées de ce papier ont été soutenue par un autre travail effectué par Mabuchi *et al.* [63].

Récemment, Jodzis [64] publie un article sur les effets de la température sur la production de l'ozone dans une décharge à barrières diélectriques (DBD). Il a montré que la décomposition de l'ozone dans les ozoniseurs est causée par la température du gaz élevée dans les canaux de la micro-décharge. Manifestement, si la température du liquide de refroidissement est trop élevée, la température dans les canaux sera à son tour la plus grande. Comme conséquence, la température dans les canaux provoquera la décomposition de l'ozone. La [Figure 2.8](#) montre le profil de la concentration de l'ozone le long de l'ozoniseur. La concentration de l'ozone mesurée à la sortie peut être inférieure à celle obtenue à l'intérieur et avant que la décomposition éventuelle prenne place.



**Figure 2.8** — Profil de la concentration d'ozone le long de l'ozoniseur en se basant sur la concentration mesurée à la sortie du réacteur : mesure (*ligne continue*), prédiction théorique (*ligne pointillée*) [64].

La décomposition de l'ozone est en concurrence avec la réaction de sa formation. Si la concentration de l'ozone est grande dans l'espace de la décharge, sa décomposition à l'extérieur des canaux de la décharge est également possible. Cependant, le temps de résidence du gaz dans le gap doit être long, et sa température devrait être nettement élevée. Dans la pratique, l'ozone est détruit même à haute température, qui règne dans le petit volume des canaux.



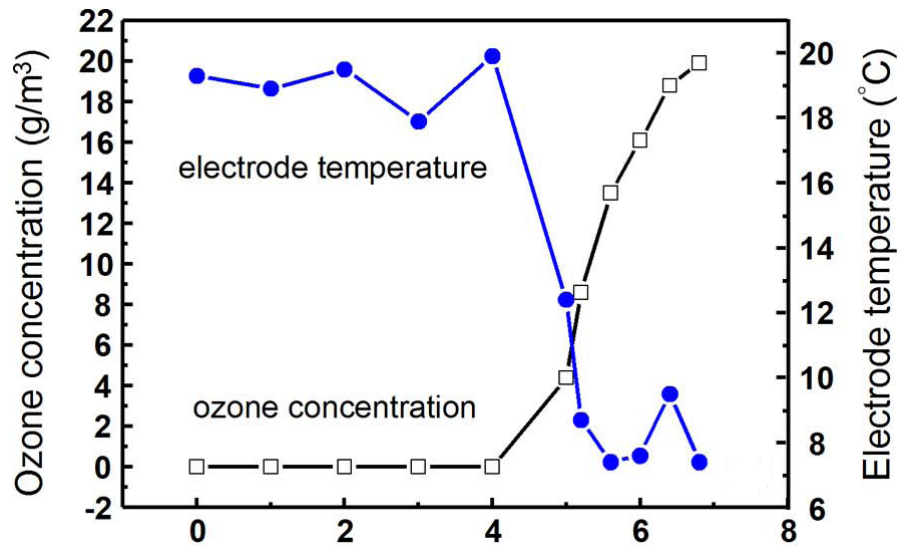
*Figure 2.9* — Variations temporelles de la température du gaz et de la concentration de l'ozone pour différents taux de répétition d'impulsion [65].

Un autre travail publié par Matsumoto et *al.* [65] indique les mesures de la température du gaz dans une décharge pulsée pour la production de l'ozone. Le réacteur utilisé est coaxial du type cylindre-cylindre. Les auteurs ont montré les variations temporelles de la température du gaz et de la concentration de la molécule d'ozone (voir *Figure 2.9*). Dans cette figure, l'axe horizontal représente le temps dès le commence-

ment de la décharge. L'axe vertical est la concentration d'ozone et la température du gaz à l'intérieur du réacteur. De cette figure, il peut être observé que la température du gaz est toujours en augmentation. Particulièrement, dans le cas 100 pulses/seconde (pps), la croissance dans la température du gaz est plus grande et la saturation de l'ozone se produit.

Les conclusions suivantes ont été déduites :

- L'augmentation de la température du gaz n'a pas d'effet sur la saturation de la concentration de l'ozone (331 à 323 K).
- La saturation de l'ozone est observée quand la densité d'énergie dépasse approximativement 600 J/L.
- En fait, 80 à 90% de l'énergie d'entrée est transformée en chaleur dans la décharge pulsée.

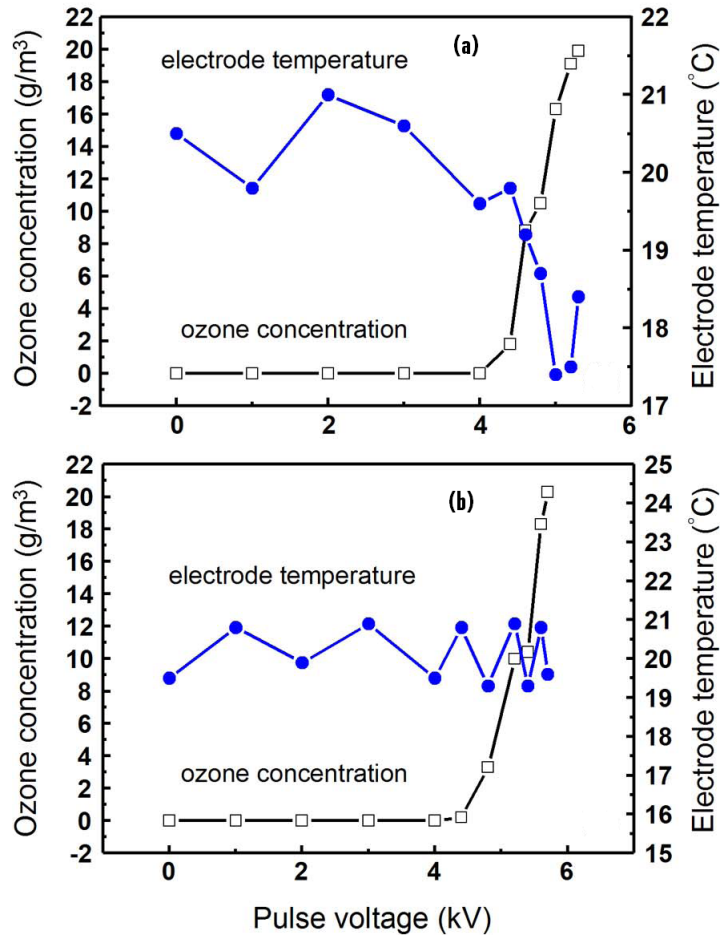


**Figure 2.10** — Variations de la concentration d'ozone et de la température de l'électrode interne en fonction de la tension appliquée. L'électrode en acier inoxydable.

Le refroidissement par l'eau est considéré [66].

L'effet des matériaux de l'électrode sur la dissociation de l'ozone est étudié en utilisant des électrodes fabriquées en acier inoxydable, cuivre, et carbone dans une décharge à barrières diélectriques (DBD) de type cylindrique (*coaxial*) [66]. Les températures du gaz et de la surface de l'électrode ainsi que la concentration d'ozone générée dans l'ozoniseur ont été mesurées en variant la tension appliquée. Avec écoulement, les résultats

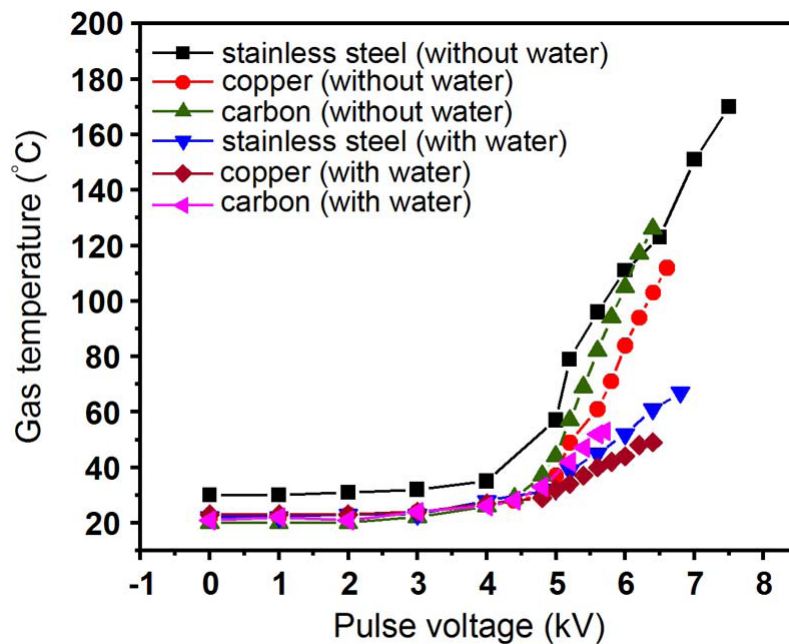
montrent que la température de la surface pour l'électrode en acier inoxydable diminue brusquement par plus de 10 °C pendant que la décharge commence à générer l'ozone (Figure 2.10). Ceci s'explique raisonnablement par la dissociation de l'ozone à la surface de l'électrode catalytique en acier inoxydable, ce qui élimine une grande quantité de la chaleur de la surface de l'électrode.



**Figure 2.11** — Variations de la concentration d'ozone et de la température de l'électrode interne en fonction de la tension appliquée. L'électrode en cuivre (a) et en carbone (b). Le refroidissement par l'eau est considéré [66].

La diminution de la température pour l'électrode en cuivre (*moins catalytique*), est seulement d'environ 3 °C. La température reste presque inchangée pour l'électrode non catalytique en carbone (voir Figure 2.11). En outre, les concentrations d'ozone avec les électrodes de cuivre et de carbone sont considérables par rapport aux concentrations obtenues avec une électrode en acier inoxydable et pour la même tension.

Sans refroidissement, la diminution de la température est seulement observée dans le cas de l'électrode en acier inoxydable. Par voie de conséquence, la concentration d'ozone avec les électrodes en cuivre et en carbone est approximativement deux fois plus élevée que celle obtenue avec l'électrode en acier inoxydable pour la même tension. *Les résultats suggèrent la nécessité du choix des électrodes non-catalytiques de la décharge afin d'avoir une production efficace de l'ozone.*



*Figure 2.12* — Température du gaz en fonction de la tension appliquée pour les électrodes en acier inoxydable, en cuivre, et en carbone avec et sans refroidissement [66].

Sung et ses collaborateurs [66] ont montré un résultat typique de la température du gaz mesurée avec et sans refroidissement de l'électrode interne en fonction de la tension appliquée (voir [Figure 2.12](#)). Sans refroidissement, la température du gaz commence à augmenter pour une tension d'environ 4.5 kV pour tous les types d'électrodes et atteint une valeur d'environ 170 °C avec une tension appliquée de 7 kV et pour l'électrode en acier inoxydable. Avec refroidissement, la température maximale du gaz est considérablement réduite à environ 70 °C pour une tension de 7 kV. Les tensions de claquage mesurées à partir de changement de la forme de courant de décharge sont d'environ 4.2, 4.4, et 4.8 kV pour les électrodes en acier inoxydable, en cuivre, et en



carbone respectivement. Ces valeurs sont en accord avec les tensions au-dessus de laquelle la température du gaz augmente. Ainsi, l'augmentation dans la température du gaz est due à la génération des micro-DBD entre les électrodes interne et externe, qui devient plus forte avec l'augmentation de la tension appliquée.

Plusieurs travaux de recherche peuvent être trouvés dans la littérature et qui traitent les différentes voies de production de l'ozone par décharges couronnes et à barrières diélectriques [55, 67–76]. Dans un papier par Eliasson et *al.* [67], un modèle compréhensif de la génération d'ozone dans les décharges à barrières diélectriques (DBD) est présenté. Le modèle combine les processus physiques dans les micro-décharges avec la chimie de formation de la molécule d'ozone. Il est basé sur un schéma réactionnel extensif impliquant la majeure partie des processus électroniques et ioniques. L'importance des états molécules et atomiques excités est démontrée. Des limites théoriques sont fournies en ce qui concerne l'efficacité de production de l'ozone et la concentration accessible de cette molécule. Les auteurs ont indiqué que l'ozone se forme principalement à partir des atomes d'oxygène suivant la réaction :

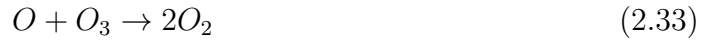


Les atomes d'oxygène sont formés essentiellement à partir de deux processus de dissociation électronique de  $O_2$  avec des seuils d'énergie de 6 et 8 eV respectivement :

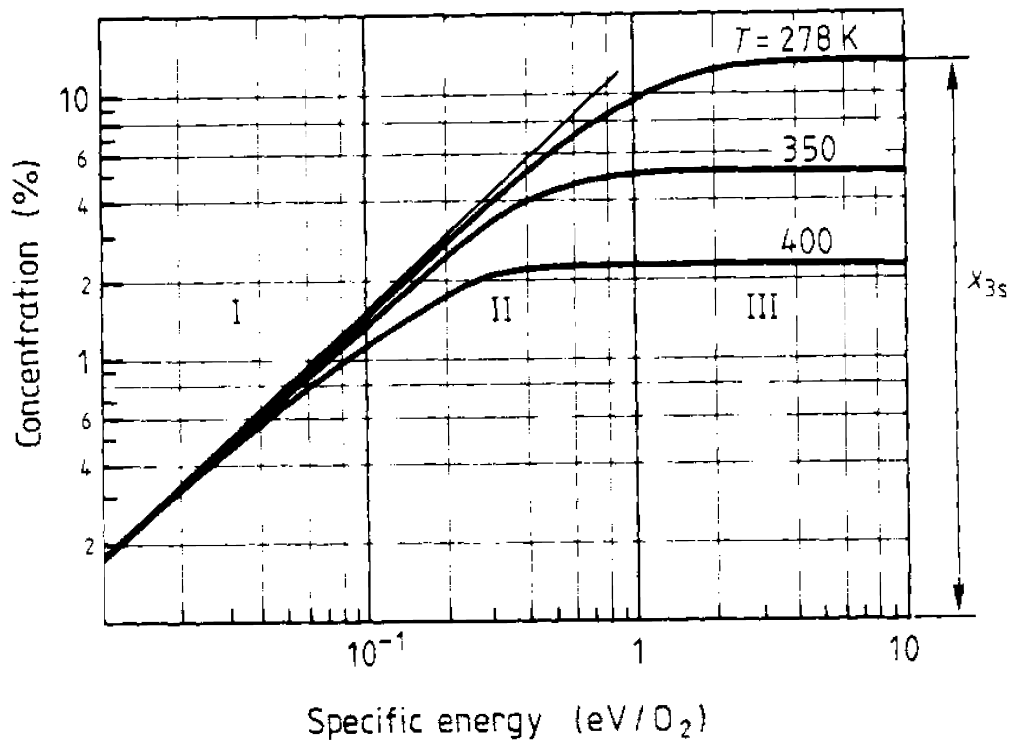


Les états excités ont une influence sur l'efficacité maximale et même plus prononcé sur la concentration de saturation. Sa valeur est aussi influencée par les collisions électroniques conduisant à la destruction de l'ozone. Le paramètre important déterminant la performance de l'ozoniseur est l'intensité des décharges, qui peuvent être caractérisées par la concentration atomique produite dans la micro-décharge. Dans la Figure 2-13, Eliasson et ses collaborateurs [67] ont remarqué que pour les faibles concentrations d'ozone, il y a une montée linéaire (zone I). A des concentrations élevées, le taux décroît (zone II) et la concentration se sature finalement (zone III). La concentration de saturation dépend fortement de la température moyenne supposée dans

le gap. Une fois la concentration de saturation est atteinte, chaque micro-décharge supplémentaire détruit autant l'ozone qu'il crée. La forte dépendance en température est due principalement à la réaction :



avec un taux de réaction de valeur  $1.8 \times 10^{-11} \exp(-2300/T) \text{ cm}^3/\text{s}$ .



*Figure 2.13* — Variation de la concentration d'ozone en fonction de l'énergie spécifique [67].

La concentration de saturation dépend d'un certain nombre de réactions impliquant les termes de production et de destruction d'ozone. Les processus importants de destruction de l'ozone incluent une réaction rapide des états excités avec la molécule O<sub>3</sub>,





des réactions avec les molécules excitées vibrationnellement,



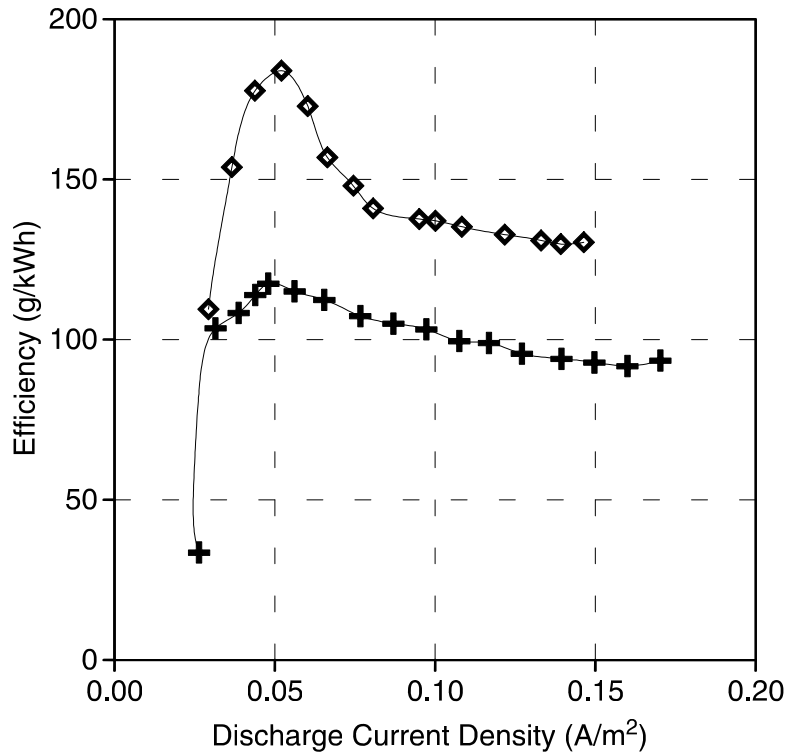
ainsi que la décomposition de l'ozone par impact électronique :



Dans un autre article publié par Eliasson et *al.* [68], la formation de l'ozone par décharge à barrières diélectriques (DBD) est examinée. Des modèles théoriques, pour la description de la physique de la décharge et la cinétique du plasma qui s'ensuit, ont été présentés. Les phénomènes conduisant au claquage du gaz dans de telles configurations d'électrodes et à la pression atmosphérique sont discutés. Deux applications entièrement différentes des DBD sont traitées : la production industrielle de l'ozone et la formation des excimères pour la génération de rayonnement ultraviolet. La capacité spéciale de la DBD pour des applications industrielles à grande échelle est démontrée. En ce qui concerne la formation de l'ozone dans l'oxygène, les résultats obtenus montrent clairement que la dissociation de  $O_2$  par impact électronique est la voie majeure conduisant à la formation d'ozone. Les réactions ioniques contribuent peu dans sa formation. *Etant donné que la molécule d'ozone est sensible à la chaleur en se désintégrant rapidement à des températures élevées, un enlèvement efficace de la chaleur est une préoccupation majeure dans les ozoniseurs.*

Garamoon et *al.* [69] ont présenté une étude expérimentale sur la génération de l'ozone en fonction de sept paramètres différents. Les résultats ont montré clairement que, en plus de la densité de courant de décharge, le taux d'écoulement du gaz (*débit*) est le paramètre le plus efficace pour la concentration d'ozone plutôt que la pression. Il est conclu, généralement, que la concentration d'ozone augmente en augmentant l'espace du gap, la longueur du tube à décharge, ainsi que la tension appliquée. Cependant, cette concentration diminue avec l'augmentation de la pression et de l'épaisseur du diélectrique. Il est également constaté que la concentration d'ozone augmente avec l'augmentation de la constante diélectrique. Cette concentration est diminuée de 10%

quand l'air est utilisé à la place de l'oxygène comme gaz plasmagène. L'efficacité du système est estimée et elle augmente avec la densité de courant de décharge à une valeur maximale et ensuite diminue très lentement à une valeur constante et cela pour une densité de courant élevée (voir Figure 2.14). Cette efficacité est dépendante du débit et de la pression.



**Figure 2.14** — Efficacité de l'ozoniseur en fonction de la densité de courant de décharge ( $d=0.15$  cm,  $L=20$  cm,  $d=0.175$  cm) pour deux valeurs du débit (l/min) :  
 +1.5, ◇ 2.

Dans la référence [70], une simulation numérique est présentée en ce qui concerne la production de l'ozone dans un ozoniseur d'oxygène pur et pour la géométrie des électrodes fil-cylindre. Pour les températures élevées, il s'est avéré que la dégradation thermique de l'ozone est observée. L'efficacité de cet effet devient importante au voisinage de la paroi (*le phénomène est premièrement observé au voisinage de la paroi avant qu'il apparait au centre du cylindre*). Dans un autre travail [71], l'influence des états excités sur la production de l'ozone est montrée ainsi que la corrélation entre le premier état excité de l'oxygène atomique  $O(^1D)$  et le deuxième état excité de l'oxygène

moléculaire  $O_2(^1\Sigma_g^+)$ .

Pontiga et *al.* [72] ont présenté un modèle électrique et chimique d'une décharge couronne négative dans l'oxygène pur et à la pression atmosphérique. L'étude numérique est exécutée avec quatre modèles physico-chimiques de difficulté croissante. L'intensité de courant mesuré dans la décharge couronne (*fil-cylindre*) est utilisée comme paramètre d'entrée pour la modélisation numérique. Les densités des espèces chargées (positivement et négativement) et neutres ont été calculées. De point de vue électrique, l'étude a montré que les ions positifs et négatifs dans la région de la décharge dépendent du modèle spécifique des réactions chimiques considérées. Avec un modèle assez complexe impliquant sept espèces et trente-huit réactions chimiques, les résultats ont indiqué que les ions négatifs majoritaires dans la décharge sont  $O^-$  et  $O_2^-$ .

Un autre article publié par Yahia et *al.* [73] a mis l'accent sur la production de l'ozone dans les décharges couronnes en régime continu DC. Les conclusions retirées sont :

- La relation entre le taux de génération d'ozone et la puissance dissipée dans la décharge s'écarte d'être linéaire à des valeurs élevées du courant.
- La relation entre le taux de génération d'ozone et le produit de la tension de claquage et le courant s'écarte d'être linéaire à des valeurs élevées du courant.
- En considérant la destruction de l'ozone, la relation entre le taux de génération de l'ozone et la puissance de la décharge est presque linéaire pour toutes les valeurs du courant considérées.

Simek et Clupek [74] ont présenté une étude expérimentale sur l'efficacité de production de l'ozone par les décharges couronnes positives en régime pulsé et à la pression atmosphérique. La géométrie des électrodes est de type fil-cylindre. A partir des mesures de la concentration d'ozone, les auteurs ont évalué la production de l'ozone, le rendement et le coût de l'énergie. Ils ont trouvé que la concentration de l'ozone augmente toujours avec la densité d'énergie (Figure 2.15). Le maximum de production s'approche de 1 g/h.

Un modèle électrique et chimique d'une décharge couronne négative dans l'oxygène pur et à la pression atmosphérique est élaboré par Soria et *al.* [55]. La géométrie fil-

cylindre est considérée pour les deux électrodes. Comme seul paramètre d'entrée pour la simulation, la caractéristique expérimentale courant-voltage (I-V) est nécessaire [75]. La concentration d'ozone prédite par le modèle est comparée aux mesures expérimentales, qui sont utilisées comme une validation des résultats du modèle. Plusieurs simulations ont été exécutées, afin d'élucider le rôle joué par les différents facteurs affectant la concentration de l'ozone, à savoir la température et la décomposition de l'ozone sur les électrodes.

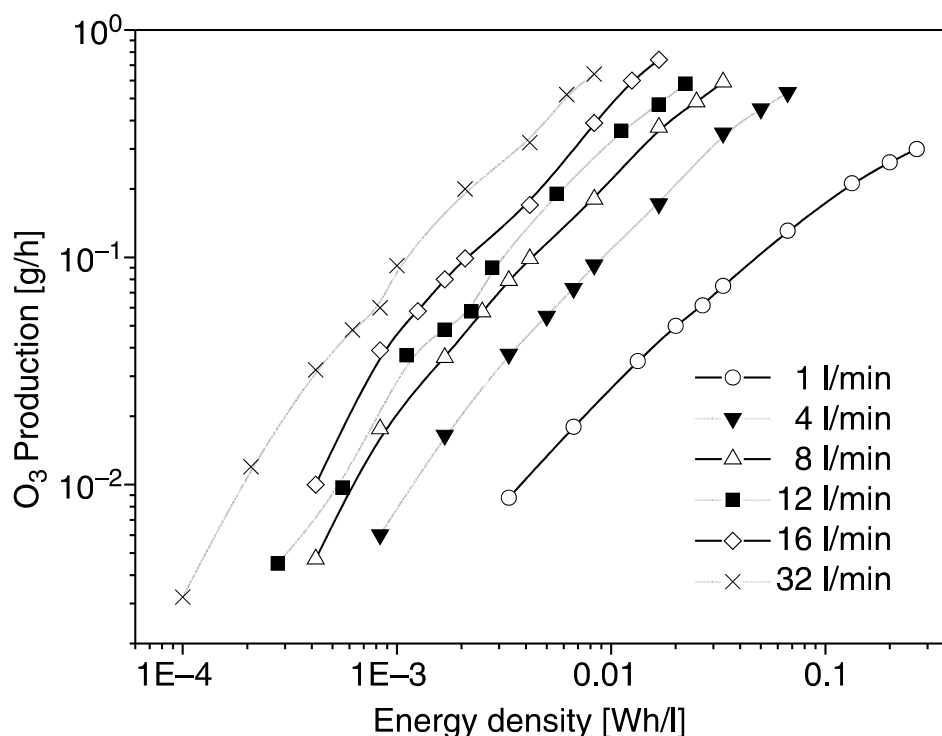


Figure 2.15 — Dépendance de la production de l'ozone sur la densité d'énergie appliquée [74]

Un modèle électrique et chimique d'une décharge couronne négative dans l'oxygène pur et à la pression atmosphérique est élaboré par Soria et *al.* [75]. La géométrie fil-cylindre est considérée pour les deux électrodes. Comme seul paramètre d'entrée pour la simulation, la caractéristique expérimentale courant-voltage (I-V) est nécessaire. La concentration d'ozone prédite par le modèle est comparée aux mesures expérimentales, qui sont utilisées comme une validation des résultats du modèle. Plusieurs simulations ont été exécutées, afin d'élucider le rôle joué par les différents facteurs affectant la

concentration de l'ozone, à savoir la température et la décomposition de l'ozone sur les électrodes. Les principaux résultats obtenus peuvent être résumés comme suit :

- i) Les simulations effectués à température ambiante et sans la prise en compte de la décomposition de l'ozone sur les parois ont montré une structure de base de la décharge. La structure électrique prédite par le modèle est essentiellement en accord avec les modèles classiques de la décharge couronne, mais les ions négatifs trouvés dans la région de dérive sont  $O_3^-$ , ce qui est en contradiction avec les modèles classiques et en accord avec les études par spectroscopie de masse. Les espèces neutres sont en équilibre local avec les électrons, à l'exclusion de l'ozone, qui présente une distribution homogène et une concentration beaucoup plus élevée de celle des autres espèces. Cette homogénéité est justifiée en termes de la génération typique et la diffusion de l'ozone. Les concentrations des espèces se graduent linéairement avec le courant. Les exceptions à ce comportement linéaire sont  $O_3^-$  et l'ozone. La concentration d'ozone est indépendante du courant. Cette indépendance a été démontrée comme étant une conséquence de base du modèle, en accord avec le comportement linéaire des autres espèces, et en raison du fait que seulement un paramètre, le courant, qui détermine le comportement de la décharge. Les résultats du modèle à cette phase sont en désaccord avec les résultats expérimentaux, qui indiquent une augmentation linéaire de la concentration d'ozone avec le courant. Aussi la quantité d'ozone prédite par le modèle est bien plus élevée des valeurs expérimentales.
- ii) L'élévation de la température due au chauffage par effet Joule ne devrait pas être importante. Cependant, afin de savoir si le désaccord entre les résultats de la modélisation et les données expérimentales pour la concentration d'ozone pourrait être dû à l'effet de la température, des simulations sont effectuées pour différentes valeurs de la température du gaz. Il a été constaté que des températures excessivement élevées sont nécessaires pour s'ajuster avec la valeur expérimentale, et que la dépendance de la concentration de l'ozone sur le courant est différente de celle trouvée expérimentalement.
- iii) Un excellent accord entre les résultats numériques et expérimentaux, pour la

concentration de l'ozone, est obtenu avec l'inclusion dans le modèle de l'effet de la décomposition de l'ozone sur la surface des électrodes. Cet accord est trouvé le long de la caractéristique I–V avec une seule valeur de coefficient de décomposition à la surface de l'électrode. La valeur de ce coefficient, s'ajustant bien avec les résultats expérimentaux, est plus élevée de celle rapportée par Itoh et *al.* [76]. Cependant, la mesure du coefficient de décomposition est affectée par l'incertitude expérimentale. Aussi, il peut varier avec l'état de surface. *Cependant, le fait que l'accord avec les résultats expérimentaux est obtenu avec une seule valeur de coefficient de décomposition montre que cet effet est indispensable pour simuler la génération d'ozone par la décharge couronne de façon réaliste.*

L'interaction de la molécule d'ozone avec le matériau formant les électrodes de la décharge couronne est examinée par plusieurs travaux de recherche [77–83]. Cette interaction conduit à la destruction de l'ozone et l'oxydation de la surface. *C'est ce qu'on verra en détails dans le chapitre 4 de cette thèse.*

Enfin, d'autres travaux de recherche s'intéressent à l'étude de la décharge couronne dans les mélanges  $N_2/O_2$  [84–88]. Dans les références [84, 85], il est montré par simulation numérique, en utilisant un modèle simplifié décrivant la formation de l'ozone dans le mélange azote–oxygène, que l'ajout de l'azote dans le mélange gazeux  $N_2/O_2$  conduit à la diminution de la densité d'ozone. Par conséquent, l'azote peut jouer le rôle d'un bon catalyseur [85]. Dans la référence [86], une étude expérimentale de la production de l'ozone par une décharge couronne négative avec une configuration d'électrodes coaxiale fil–cylindre est exécutée. Le réacteur est alimenté par un mélange d'azote et d'oxygène, dans des proportions variables et avec différentes vitesses d'écoulement du gaz. A partir du montage expérimental, l'ozone est généré. Les paramètres physiques et chimiques influant la production d'ozone sont ensuite analysés théoriquement dans le but de calculer les taux de production et de destruction de l'ozone. Les résultats indiquent que la production d'ozone peut être décrite en termes de réactions globales de formation et de destruction en utilisant la formulation proposée par Skalny et *al.* [87]. Cependant, la densité d'énergie électrique (**paramètre de Becker**) ne peut pas seule contrôler la génération d'ozone pour différents débits et tensions appliquées. Dans



le papier [88], une étude numérique de comportement physico-chimique de la décharge couronne pulsée dans le mélange gazeux de 20% d'oxygène et 80% d'azote pour la production de l'ozone est présentée. L'influence, sur les propriétés du plasma, de la tension appliquée, de la pression totale, et de la température du gaz, est également prouvée. Les résultats obtenus montrent clairement que la production de l'ozone est efficace à température ambiante. L'ozone est créé principalement par les réactions à trois corps. Les réactions ioniques contribuent faiblement à la formation d'ozone. La concentration de l'ozone est sensiblement plus grande que la production de l'oxyde d'azote. L'évolution temporelle des espèces créées indiquent que les ions majoritaires dans la cellule de décharge sont  $O_2^-$  et  $O_2^+$ . L'étude paramétrique révèle que la concentration de l'ozone augmente quand la puissance déposée dans la décharge et la pression augmentent. Quand la tension appliquée augmente, la dissociation de l'oxygène moléculaire par impact électronique induit une augmentation dans la concentration de l'oxygène atomique. Ce dernier contribue significativement dans la génération d'ozone.

CHAPITRE

# 3

---

## Cinétique Chimique en Volume pour la Production d'Ozone dans une Décharge Couronne

Not every wish bears fruit, nor has everyone the will and the power to turn his dream into reality [...] The common people remember and tell of what they are able to grasp and what they are able to transform into legend.

– Citation : Ivo Andric, *The bridge on the Drina* –

### 3.1 Introduction

Ozone, historiquement utilisé pour le traitement de l'eau potable, est un bactéricide et virucide puissant. C'est l'un des oxydants les plus forts. Il se désintègre sans résidus qui pourraient être nocifs pour l'environnement. Étant donné que la production *in-situ* de l'ozone nécessite uniquement de l'air et de l'électricité, pas de transport de produits chimiques potentiellement dangereux est impliqué dans les applications de l'ozone.

L'ozone est une molécule instable qui peut rapidement se décomposer en oxygène

avec une constante de temps qui dépend de la température et de la présence des composés organiques oxydables. Pour cette raison, l'ozone ne peut pas être stocké et doit être généré au moment de l'utilisation. Un inconvénient majeur dans l'utilisation de l'ozone provient de processus de génération qui est inefficace, ce qui rend l'ozone coûteux. Ceci est particulièrement vrai en comparant avec d'autres composés moins respectueux de l'environnement comme le chlore, qui est produit en quantités massives pour un nombre d'applications, en particulier dans la production de plastique. Par conséquent, il y a une forte motivation pour étudier les voies d'amélioration de l'efficacité de la génération de l'ozone en regardant les méthodes de production alternatives. Les méthodes classiques sont généralement basées sur les décharges à barrières diélectriques en régime alternatif AC dans un arrangement coaxial avec au moins une des deux électrodes est isolée du gaz par une barrière diélectrique en verre [67]. Plusieurs investigations sur la production d'ozone se sont penchées sur les décharges couronnes en régime continu DC [89]. De petits générateurs fonctionnant sur ce principe sont commercialement disponibles.

L'ozone généré par les décharges couronnes est extensivement étudié par plusieurs travaux de recherche théoriques et expérimentaux [54, 55, 59, 90–94]. *Dans ce contexte, l'objectif de ce chapitre est de réaliser un modèle détaillé de la chimie du plasma dans une décharge couronne négative de type fil-cylindre. Le gaz plasmagène est l'oxygène. Ce modèle prend en considération l'effet du matériau formant l'anode sur la décomposition de l'ozone.*<sup>i</sup>

Ce chapitre est organisé comme suit : le modèle physique est décrit dans la section 3.2. La section 3.3 contient une description et discussion des résultats de la simulation. Les conclusions retirées sont présentées dans la section 3.4.

---

i. BOUFELDJA MENNAD ET AL., THEORETICAL INVESTIGATION OF OZONE PRODUCTION IN NEGATIVE CORONA DISCHARGE, CURRENT APPLIED PHYSICS **10**, PP. 1391–1401 (2010)

## 3.2 Description du modèle de la décharge

Toute modélisation doit comporter un nombre suffisant d'espèces et de réactions afin qu'elle prédit correctement la distribution des espèces créées dans la décharge. Dans l'oxygène pur, environ 200 réactions entre électrons, ions et neutres ont été rapportées. En outre, un nombre large des espèces dans des états fondamentaux ou excités peut être considéré. Loiseau et *al.* [95], par exemple, ont considéré cinq réactions et trois espèces. Plusieurs modèles de trois, cinq et neuf espèces sont présentées dans [71]. D'après Eliasson et *al.* [67], les espèces excitées sont indispensables pour la production d'ozone, et doivent être considérées dans n'importe quel modèle. Des modèles antérieurs ont combiné plusieurs espèces excitées en une seule afin de rendre les calculs possibles [96, 97]. La modélisation présentée dans ce travail de thèse considère les électrons et 13 espèces atomiques et moléculaires (voir [Tableau 3.1](#)).

Electrons	$e$
Espèces neutres	$O, O_2, O_3$
Ions positifs	$O^+, O_2^+$
Ions négatifs	$O^-, O_2^-, O_3^-$
Etats métastables	$O(^1D), O_2(^1\Delta_g), O_2(^1\Sigma_g^+)$
Etats vibrationnels	$O_2^*, O_3^*$

**Tableau 3.1** — Espèces considérées dans le modèle.

### 3.2.1 Schéma réactionnel

Afin de décrire les propriétés chimique du plasma d'oxygène pur, et en se référant à des travaux de recherche antérieurement publiés [58, 71, 98–100], nous avons établi un ensemble complet de processus regroupé dans 118 réactions impliquant les électrons et treize espèces, *c'est-à-dire*,  $e, O, O_2, O_3, O^+, O_2^+, O^-, O_2^-, O_3^-, O(^1D), O_2(^1\Delta_g), O_2(^1\Sigma_g^+), O_2^*, O_3^*$ . L'ensemble des réactions et leurs taux de collision utilisées dans le présent travail est indiqué sur le [Tableau 3.2](#).

N°	Réaction	Taux	Réf.
R1	$e + O_2 \rightarrow O_2^+ + e + e$	$f(E/N)$	[98]
R2	$e + O_2 \rightarrow O^- + O$	$f(T_e)$	[98]
R3	$e + O_3 \rightarrow O^- + O_2$	$5.87 \times 10^{-9} T_e^{-1.5} \exp(-1.59/T_e)$	[98]
R4	$e + O_3 \rightarrow O_2^- + O$	$1.92 \times 10^{-9} T_e^{-1.5} \exp(-1.3/T_e)$	[98]
R5	$e + O_3 + O_2 \rightarrow O_3^- + O_2$	$4.6 \times 10^{-28}$	[98]
R6	$e + O_2 + O \rightarrow O^- + O_2$	$1.0 \times 10^{-31}$	[98]
R7	$e + O_2 + O \rightarrow O_2^- + O$	$1.0 \times 10^{-31}$	[98]
R8	$e + O_2 + O_2(^1\Delta_g) \rightarrow O_2^- + O_2(^1\Delta_g)$	$1.9 \times 10^{-30}$	[98]
R9	$e + O_2(^1\Delta_g) + O \rightarrow O_2^- + O_2(^1\Delta_g)$	$1.0 \times 10^{-31}$	[98]
R10	$e + O_2(^1\Delta_g) + O_2 \rightarrow O_2^- + O_2$	$1.9 \times 10^{-30}$	[98]
R11	$e + O_2(^1\Delta_g) + O_2(^1\Delta_g) \rightarrow O_2^- + O_2(^1\Delta_g)$	$1.9 \times 10^{-30}$	[98]
R12	$e + O(^1D) \rightarrow O^+ + e + e$	$9 \times 10^{-9} T_e^{0.7} \exp(-11.6/T_e)$	[100]
R13	$e + O_2(^1\Delta_g) \rightarrow O + O^+ + e + e$	$1.88 \times 10^{-10} T_e^{1.699} \exp(-15.83/T_e)$	[100]
R14	$e + O_2(^1\Delta_g) \rightarrow O(^1D) + O^-$	$9.93 \times 10^{-9} T_e^{-1.437} \exp(-7.44/T_e)$	[100]
R15	$e + O \rightarrow O^+ + e + e$	$9.0 \times 10^{-9} T_e^{0.7} \exp(-13.6/T_e)$	[100]
R16	$e + O_2 \rightarrow O^+ + O^- + e$	$7.1 \times 10^{-11} T_e^{0.5} \exp(-17/T_e)$	[100]
R17	$e + O_2 \rightarrow O + O^+ + e + e$	$1.88 \times 10^{-10} T_e^{1.699} \exp(-16.81/T_e)$	[100]
R18	$e + O_2 \rightarrow O + O + e$	$f(E/N)$	[98]
R19	$e + O_2 \rightarrow O + O(^1D) + e$	$f(E/N)$	[98]
R20	$e + O_2 \rightarrow O_2(^1\Sigma_g^+) + e$	$f(E/N)$	[98]
R21	$e + O_2 \rightarrow O_2^* + e$	$f(E/N)$	[98]
R22	$e + O_2(^1\Delta_g) \rightarrow O_2 + e$	$f(E/N)$	[98]
R23	$e + O_3 \rightarrow O + O_2 + e$	$f(E/N)$	[98]
R24	$e + O_3 \rightarrow O_2(^1\Delta_g) + O(^1D) + e$	$f(E/N)$	[98]
R25	$e + O_2 \rightarrow O_2(^1\Delta_g) + e$	$7.858 \times 10^{-16} T_e^{0.5}$	[98]
R26	$e + O_2(^1\Delta_g) \rightarrow O + O + e$	$1.41 \times 10^{-9} T_e^{0.22} \exp(-11.64/T_e)$	[100]
R27	$e + O_2(^1\Delta_g) \rightarrow O_2(^1\Sigma_g^+) + e$	$1.4 \times 10^{-9}$	[71]
R28	$e + O_2(^1\Sigma_g^+) \rightarrow O_2 + e$	$6.5 \times 10^{-10}$	[71]
...			

...			
R29	$e + O_2(^1\Sigma_g^+) \rightarrow O_2(^1\Delta_g) + e$	$4.0 \times 10^{-9}$	[71]
R30	$e + O_2(^1\Sigma_g^+) \rightarrow O + O + e$	$3. \times 10^{-10}$	[71]
R31	$O_2^- + O_3 \rightarrow O_3^- + O_2$	$4.0 \times 10^{-10}$	[98]
R32	$O^- + O_3 \rightarrow O_3^- + O$	$5.3 \times 10^{-10}$	[98]
R33	$O^+ + O_3 \rightarrow O_2 + O_2^+$	$1.0 \times 10^{-10}$	[99]
R34	$O_2(^1\Delta_g) + O^- \rightarrow O_2^- + O$	$1.0 \times 10^{-10}$	[98]
R35	$O_2(^1\Delta_g) + O^+ \rightarrow O_2^+ + O$	$2.0 \times 10^{-11}$	[98]
R36	$O^- + O_2 + O_2 \rightarrow O_3^- + O_2$	$f(E/N)$	[98]
R37	$O_2^- + O \rightarrow O^- + O_2$	$1.0 \times 10^{-11}$	[98]
R38	$O_3^- + O \rightarrow O_2^- + O_2$	$1.0 \times 10^{-11}$	[98]
R39	$O^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + O$	$2.0 \times 10^{-11}(300/T_g)^{0.5}$	[98]
R40	$O^+ + O + O_2 \rightarrow O_2^+ + O_2$	$1.0 \times 10^{-29}$	[98]
R41	$O^- + O_2^+ + O_2 \rightarrow O_2 + O_3$	$2.0 \times 10^{-25}(300/T_g)^{2.5}$	[98]
R42	$O_2^- + O^+ + O_2 \rightarrow O_2 + O_3$	$2.0 \times 10^{-25}(300/T_g)^{2.5}$	[98]
R43	$O_2^+ + O_3^- \rightarrow O_2 + O_3$	$2.0 \times 10^{-7}(300/T_g)^{0.5}$	[98]
R44	$O_2^+ + O_3^- \rightarrow O + O + O_3$	$1.0 \times 10^{-7}$	[98]
R45	$O_3^- + O^+ \rightarrow O + O_3$	$1.0 \times 10^{-7}(300/T_g)^{0.5}$	[98]
R46	$O^- + O_2^+ \rightarrow O + O_2$	$9.6 \times 10^{-8}(300/T_g)^{0.5}$	[98]
R47	$O_2^- + O^+ \rightarrow O + O_2$	$1.0 \times 10^{-7}(300/T_g)^{0.5}$	[98]
R48	$O_2^- + O_2^+ + O_2 \rightarrow O_2 + O_2 + O_2$	$2.0 \times 10^{-25}(300/T_g)^{2.5}$	[98]
R49	$O_2^- + O_2^+ \rightarrow O_2 + O_2$	$4.2 \times 10^{-7}(300/T_g)^{0.5}$	[98]
R50	$O_2^- + O_2^+ \rightarrow O_2 + O + O$	$1.0 \times 10^{-7}$	[98]
R51	$O^+ + O^- + O \rightarrow O_2 + O$	$2.0 \times 10^{-25}(300/T_g)^{2.5}$	[98]
R52	$O^+ + O^- + O_2 \rightarrow O_2 + O_2$	$2.0 \times 10^{-25}$	[98]
R53	$O^+ + O^- \rightarrow O + O$	$2.7 \times 10^{-7}(300/T_g)^{0.5}$	[98]
R54	$O_2^+ + O^- \rightarrow O + O + O$	$2.6 \times 10^{-8}(300/T_g)^{0.44}$	[100]
R55	$O_2(^1\Delta_g) + O^- \rightarrow O_3 + e$	$3.0 \times 10^{-10}$	[98]
R56	$O^- + O_2 \rightarrow O_3 + e$	$5.0 \times 10^{-15}$	[98]
...			

...			
R57	$O_3^- + O_2 \rightarrow O_3 + O_2 + e$	$2.3 \times 10^{-11}$	[98]
R58	$O_2^- + O \rightarrow O_3 + e$	$3.0 \times 10^{-10}$	[98]
R59	$O^- + O \rightarrow O_2 + e$	$1.9 \times 10^{-10}$	[98]
R60	$e + O^- \rightarrow O + e + e$	$f(E/N)$	[98]
R61	$O^- + O_2 \rightarrow O + O_2 + e$	$f(E/N)$	[98]
R62	$O^- + O_2(^1\Sigma_g^+) \rightarrow O + O_2 + e$	$6.9 \times 10^{-10}$	[98]
R63	$e + O_2^+ + e \rightarrow O_2 + e$	$1.0 \times 10^{-19}(300/T_g)^{4.5}$	[98]
R64	$e + O_2^+ + O_2 \rightarrow O_2 + O_2$	$1.0 \times 10^{-26}$	[98]
R65	$e + O_2^+ \rightarrow O + O(^1D)$	$2.1 \times 10^{-7}(300/T_g)^{0.7}$	[98]
R66	$e + O_2^+ \rightarrow O + O$	$1.7 \times 10^{-7}$	[98]
R67	$e + O^+ + O_2 \rightarrow O + O_2$	$1.0 \times 10^{-26}$	[98]
R68	$e + O^+ + e \rightarrow O + e$	$1.0 \times 10^{-19}(300/T_g)^{4.5}$	[98]
R69	$O_2^- + O_2 \rightarrow O_2 + O_2 + e$	$2.7 \times 10^{-10}(T_g/300)^{0.5} \exp(-5590/T_g)$	[98]
R70	$O_2^- + O_2(^1\Delta_g) \rightarrow O_2 + O_2 + e$	$2.0 \times 10^{-10}$	[98]
R71	$O_3^- + O \rightarrow O_2 + O_2 + e$	$3.0 \times 10^{-13}$	[98]
R72	$O_2^- + O_2(^1\Sigma_g^+) \rightarrow O_2 + O_2 + e$	$3.6 \times 10^{-10}$	[98]
R73	$O_3 + O + O_2 \rightarrow O_3 + O_3$	$4.88 \times 10^{-34} \exp(345/T_g)$	[98]
R74	$O_2(^1\Delta_g) + O_2(^1\Delta_g) + O_2 \rightarrow O_3 + O_3$	$1.0 \times 10^{-31}$	[98]
R75	$O_3^* + O_2 \rightarrow O_2 + O_3$	$2.0 \times 10^{-14}$	[98]
R76	$O_3^* + O \rightarrow O + O_3$	$1.5 \times 10^{-11}$	[98]
R77	$O + O + O_2(^1\Delta_g) \rightarrow O + O_3$	$6.0 \times 10^{-34}$	[98]
R78	$O + O_2 + O_2 \rightarrow O_2(^1\Delta_g) + O_3$	$8.7 \times 10^{-37} \exp(-1690/T_g)$	[98]
R79	$O + O_2 + O_2 \rightarrow O_2 + O_3$	$2.15 \times 10^{-34} \exp(345/T_g)$	[98]
R80	$O + O_2 + O \rightarrow O + O_3$	$2.15 \times 10^{-34} \exp(345/T_g)$	[98]
R81	$O_3 + O_2 \rightarrow O + O_2 + O_2$	$7.27 \times 10^{-10} \exp(-11420/T_g)$	[98]
R82	$O_3 + O_3 \rightarrow O + O_2 + O_3$	$1.65 \times 10^{-9} \exp(-11420/T_g)$	[98]
R83	$O_3 + O \rightarrow O + O_2 + O$	$1.01 \times 10^{-10} \exp(-11420/T_g)$	[98]
R84	$O_3 + O \rightarrow O_2 + O_2$	$1.8 \times 10^{-11} \exp(-2300/T_g)$	[98]
...			

...			
R85	$O_3 + O_2(^1\Delta_g) \rightarrow O_2 + O_2 + O$	$3.8 \times 10^{-15}$	[98]
R86	$O_3 + O_2(^1\Delta_g) \rightarrow O_2 + O_2 + O(^1D)$	$1.0 \times 10^{-11}$	[98]
R87	$O_3 + O \rightarrow O_2(^1\Delta_g) + O_2$	$1.0 \times 10^{-11} \exp(-2300/T_g)$	[98]
R88	$O_3 + O \rightarrow O_2(^1\Sigma_g^+) + O_2$	$2.8 \times 10^{-15} \exp(-2300/T_g)$	[98]
R89	$O_3 + O(^1D) \rightarrow O_2 + O_2(^1\Sigma_g^+)$	$4.0 \times 10^{-11}$	[71]
R90	$O_3 + O(^1D) \rightarrow O_2 + O_2$	$1.2 \times 10^{-10}$	[98]
R91	$O_3 + O(^1D) \rightarrow O_2 + O + O$	$2.6 \times 10^{-10}$	[98]
R92	$O_3 + O(^1D) \rightarrow O_2(^1\Delta_g) + O_2$	$2.7 \times 10^{-10}$	[98]
R93	$O_3 + O_2(^1\Sigma_g^+) \rightarrow O_2 + O_2 + O$	$1.5 \times 10^{-11}$	[98]
R94	$O_3 + O_2^* \rightarrow O_2 + O_3^*$	$3.0 \times 10^{-11}$	[98]
R95	$O_3 + O(^1D) \rightarrow O_2(^1\Delta_g) + O_2(^1\Delta_g)$	$2.5 \times 10^{-10}$	[71]
R96	$O_3 + O_2 + O_2 \rightarrow O + O_2 + O_2 + O_2$	$5.0 \times 10^{-54}$	[71]
R97	$O + O + O_2 \rightarrow O_2 + O_2$	$8.0 \times 10^{-33}$	[98]
R98	$O + O + O \rightarrow O_2 + O$	$6.2 \times 10^{-32} \exp(-750/T_g)$	[98]
R99	$O_2(^1\Delta_g) + O_2 \rightarrow O_2 + O_2$	$2.2 \times 10^{-18} (T_g/300)^{0.8}$	[98]
R100	$O_2(^1\Delta_g) + O \rightarrow O_2 + O$	$1.0 \times 10^{-16}$	[98]
R101	$O_3 + O_2(^1\Delta_g) \rightarrow O_2 + O_3$	$4.55 \times 10^{-11} \exp(-2810/T_g)$	[98]
R102	$O_2(^1\Sigma_g^+) + O_2 \rightarrow O_2 + O_2$	$1.5 \times 10^{-16}$	[98]
R103	$O_2(^1\Sigma_g^+) + O \rightarrow O_2 + O$	$8.0 \times 10^{-14}$	[98]
R104	$O_3 + O_2(^1\Sigma_g^+) \rightarrow O_2 + O_3$	$2.2 \times 10^{-11}$	[98]
R105	$O + O(^1D) + O_2 \rightarrow O_2 + O_2$	$9.94 \times 10^{-33}$	[98]
R106	$O(^1D) + O_2 \rightarrow O + O_2$	$6.4 \times 10^{-12} \exp(67/T_g)$	[98]
R107	$O_3 + O(^1D) \rightarrow O + O_3$	$2.4 \times 10^{-10}$	[98]
R108	$O(^1D) + O_2 \rightarrow O + O_2(^1\Sigma_g^+)$	$3.3 \times 10^{-11}$	[98]
R109	$O(^1D) + O_2 \rightarrow O + O_2(^1\Delta_g)$	$1.0 \times 10^{-12}$	[98]
R110	$O_2(^1\Delta_g) + O_2(^1\Delta_g) \rightarrow O_2(^1\Sigma_g^+) + O_2$	$1.8 \times 10^{-18} (T_g/300)^{3.8} \exp(700/T_g)$	[98]
R111	$O_2(^1\Sigma_g^+) + O_2 \rightarrow O_2(^1\Delta_g) + O_2(^1\Delta_g)$	$2.4 \times 10^{-18} (T_g/300)^{3.8} \exp(-3080/T_g)$	[98]
R112	$O + O_3^* \rightarrow O_2 + O_2$	$1.5 \times 10^{-12}$	[98]
...			



...			
R113	$O + O + O_2(^1\Delta_g) \rightarrow O_2 + O_2(^1\Delta_g)$	$7.4 \times 10^{-33}$	[71]
R114	$O + O_2(^1\Sigma_g^+) \rightarrow O + O_2(^1\Delta_g)$	$3.0 \times 10^{-12}$	[71]
R115	$O(^1D) + O(^1D) + O_2 \rightarrow O_2 + O_2$	$5.0 \times 10^{-33}$	[71]
R116	$O_2(^1\Sigma_g^+) + O_2 \rightarrow O_2 + O_2(^1\Delta_g)$	$3.9 \times 10^{-17}$	[71]
R117	$O_3 + O_2(^1\Sigma_g^+) \rightarrow O_2(^1\Delta_g) + O_3$	$2.0 \times 10^{-11}$	[71]
R118	$O_3 + \text{paroi} \rightarrow \frac{3}{2}O_2$	$\frac{1}{4} \frac{1-\gamma}{R} \bar{v}_{O_3}$	[58]
...			

Tableau 3.2: Réactions chimiques et leurs taux de collisions considérées dans le présent travail ( $T_e$  est la température électronique en eV,  $T_g$  la température du gaz en K,  $\bar{v}_{O_3}$  est la vitesse moyenne de la molécule d'ozone et  $\gamma$  son coefficient de réflexion sur la surface de l'électrode, R étant le rayon du cylindre).

Pour résoudre le système des équations cinétiques couplées (14 équations), nous définissons le terme  $C_i$  qui représente la multiplication en concentration de l'espèce réactive pour chaque réaction contenue l'espèce chimique à étudier :

$$C_i = \prod_k [N_k], \quad i = 1, 2, 3 \dots \quad (3.1)$$

$[N_k]$  la concentration de l'espèce réactive  $k$ .

En général, l'évolution temporelle de n'importe quelle espèce chimique à étudier est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{d[N]}{dt} = \sum_i k_i C_i - \sum_j k_j C_j \quad (3.2)$$

L'indice  $i$  indique la réaction conduisant à la création de l'espèce étudiée et  $j$  la réaction menant à la disparition de cette espèce.  $C_i$  est donnée par l'équation (3.1) et  $k_i$  le taux de réaction (voir [Tableau 3.2](#)).

*Le système couplé des équations cinétiques à résoudre est formé de six équations pour les espèces chargées, trois équations pour les neutres, trois équations pour les*

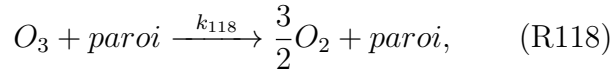
*métastables et deux équations pour les états de vibration.*

### 3.2.2 Perte d'ozone sur la surface de l'électrode

Dans notre schéma cinétique, 42 réactions décrivant la création et la destruction de l'ozone : 17 réaction pour la production et 25 réactions pour la perte ([Tableau 3.2](#)).

Pour les voies de disparition de l'ozone, nous distinguons :

- ▷ destruction comme résultat des collisions avec les autres espèces de la décharge (24 réactions).
- ▷ décomposition sur la surface (réaction 118, voir [Tableau 3.2](#)).



Le taux de collision pour cette réaction est donnée par la formule :

$$k_{118} = \frac{1}{4} \frac{1 - \gamma}{R} \bar{v}_{O_3} \quad (3.3)$$

Le taux de réaction  $k_{118}$  dépend de coefficient de décomposition de  $O_3$  comme indiquée sur l'équation suivante :

$$k_{118} = \frac{1}{4} \frac{1 - \gamma}{R} \bar{v}_{O_3} = \frac{\delta}{R} \quad (3.4)$$

Le coefficient de décomposition  $\delta$  est calculé à partir de la formule suivante :

$$\delta = \frac{1}{4} (1 - \gamma) \bar{v}_{O_3} \quad (3.5)$$

L'équation cinétique décrivant l'évolution temporelle de la concentration de l'ozone peut être écrite comme :

$$\frac{d[O_3]}{dt} = S_{total} = S_{O_3}^+ - S_{O_3}^- \quad (3.6)$$

où  $S_{O_3}^+$ ,  $S_{O_3}^-$  sont respectivement le terme de production et de perte de l'ozone.

Le terme de perte de l'ozone est donné par la formule :

$$S_{O_3}^- = S_{chim}^- + S_{paroi}^- \quad (3.7)$$

avec  $S_{chim}^-$  représente les pertes chimiques dues aux collisions.  $S_{paroi}^-$  les pertes sur la surface de l'électrode (paroi).

L'équation (3.6) peut s'écrire comme :

$$\begin{aligned}\frac{d[O_3]}{dt} &= S_{O_3}^+ - S_{chim}^- - S_{paroi}^- \\ &= S_{O_3}^+ - S_{chim}^- - \frac{\delta}{R}\end{aligned}\tag{3.8}$$

avec :

$$\begin{aligned}S_{O_3}^+ &= k_{41}[O^-][O_2^+][O_2] + k_{42}[O_2^-][O^+][O_2] + k_{43}[O_2^+][O_3^-] + k_{44}[O_2^+][O_3^-] \\ &+ k_{45}[O_3^-][O^+] + k_{55}[O_2(^1\Delta_g)][O^-] + k_{56}[O^-][O_2] + k_{57}[O_3^-][O_2] \\ &+ k_{58}[O_2^-][O] + k_{73}[O_3][O][O_2] + k_{74}[O_2(^1\Delta_g)][O_2(^1\Delta_g)][O_2] \\ &+ k_{75}[O_3^*][O_2] + k_{76}[O_3^*][O] + k_{77}[O][O][O_2(^1\Delta_g)] + k_{78}[O][O_2][O_2] \\ &+ k_{79}[O][O_2][O_2] + k_{80}[O][O_2][O]\end{aligned}\tag{3.9}$$

$$\begin{aligned}S_{chim}^- &= k_3[N_e][O_3] + k_4[N_e][O_3] + k_5[N_e][O_3][O_2] + k_{23}[N_e][O_3] + k_{24}[N_e][O_3] \\ &+ k_{31}[O_2^-][O_3] + k_{32}[O^-][O_3] + k_{33}[O^+][O_3] + k_{81}[O_3][O_2] + k_{82}[O_3][O_3] \\ &+ k_{83}[O_3][O] + k_{84}[O_3][O] + k_{85}[O_3][O_2(^1\Delta_g)] + k_{86}[O_3][O_2(^1\Delta_g)] \\ &+ k_{87}[O_3][O] + k_{88}[O_3][O] + k_{89}[O_3][O(^1D)] + k_{90}[O_3][O(^1D)] + k_{91}[O_3][O(^1D)] \\ &+ k_{92}[O_3][O(^1D)] + k_{93}[O_3][O_2(^1\Sigma_g^+)] + k_{94}[O_3][O_2^*] + k_{95}[O_3][O(^1D)] \\ &+ k_{96}[O_3][O_2][O_2]\end{aligned}\tag{3.10}$$

$$S_{paroi}^- = k_{118}[O_3] = \frac{\delta}{R}[O_3]\tag{3.11}$$

### 3.3 Résultats et discussions

Dans la présente étude, nous avons inclus l'effet de la décomposition de l'ozone sur la surface des parois. Nous avons utilisé l'acier inoxydable comme matériau formant l'anode. Les conditions des simulations effectuées dans ce chapitre sont indiquées sur le [Tableau 3.3](#). Le schéma de la décharge couronne négative de type fil-cylindre est montré sur la [Figure 3.1](#).

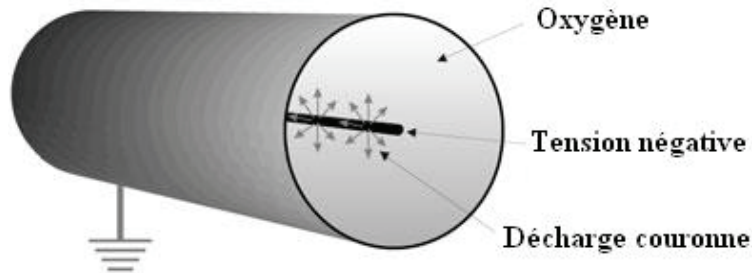
Dans le but d'étudier l'évolution temporelle de la concentration de l'ozone durant la décharge, nous définissons le paramètre  $\beta$  comme étant le rapport entre la perte de

l'ozone sur la paroi et la perte totale de cette espèce (*pertes dues aux collisions et à l'interaction avec les électrodes de la décharge*). Ce rapport est donné par la formule suivante :

$$\beta = \frac{S_{paroi}^-}{S_{O_3}^-} = \frac{S_{paroi}^-}{S_{chim}^- + S_{paroi}^-} \quad (3.12)$$

Paramètres de décharge	Valeur
Gaz	O <sub>2</sub>
Champ électrique réduit $E/N$ (Td)	25, 40, 60
Pression (atm)	0.5, 1, 1.5
Température de gaz (K)	200, 298, 400
Densité de préionisation (cm <sup>-3</sup> )	10 <sup>8</sup> , 10 <sup>9</sup> , 10 <sup>10</sup>
Rayon de fil (cm)	0.01
Rayon de cylindre (cm)	1
Matériau de l'anode	Acier inoxydable

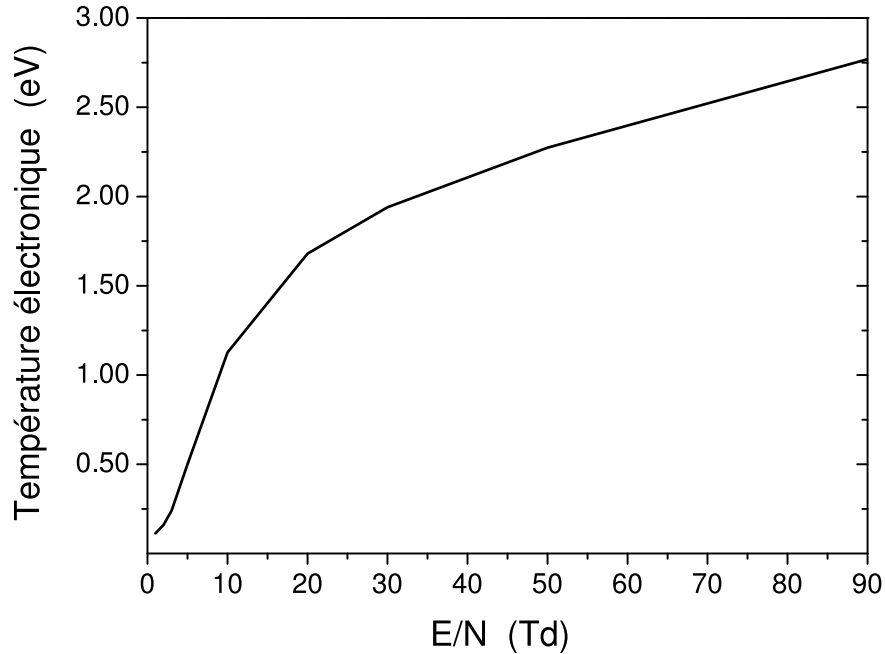
**Tableau 3.3** — Liste des paramètres de décharge utilisés dans le présent travail.



**Figure 3.1** — Schéma représentatif de la décharge couronne négative fil-cylindre.

Afin de calculer les taux des réactions dépendant du champ électrique réduit, nous avons tiré de l'article publié par Eliasson et Kogelschatz [98] les valeurs de la température électronique en fonction du champ réduit. Ces taux sont utilisés comme paramètre d'entrée dans nos simulations afin de décrire l'évolution temporelle de la décharge.

La [Figure 3.2](#) représente la variation de la température électronique (*énergie électronique*) en fonction de champ électrique réduit  $E/N$ <sup>ii</sup>.

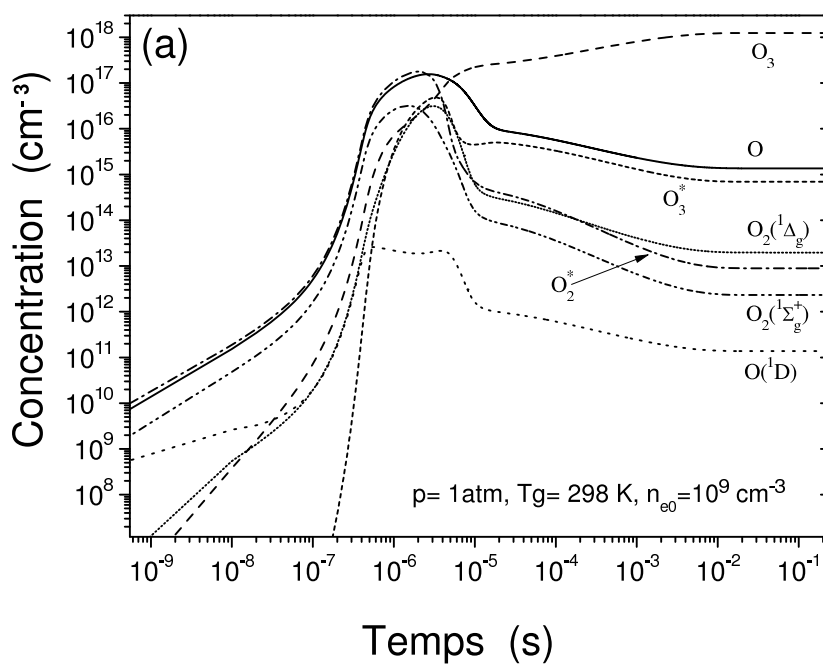


**Figure 3.2** — Valeurs de la température électronique en fonction de champ réduit  $E/N$  tirées de Eliasson et Kogelschatz [98].

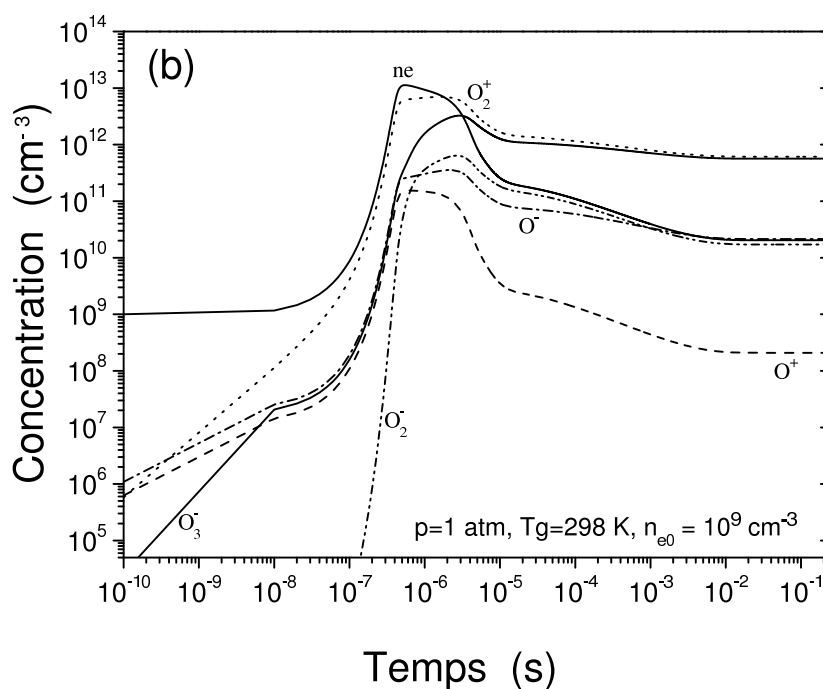
### 3.3.1 Evolution temporelle des concentrations d'espèces

La [Figure 3.3\(a\)](#) montre l'évolution temporelle des espèces neutres et excitées à la température ambiante et pression atmosphérique sous les conditions rapportées sur le [Tableau 3.3](#) avec un champ réduit de 40 Td. Ce champ réduit correspond à une énergie électronique de 3.16 eV. Nous notons que la densité de l'ozone présente la variation la plus grande. Elle atteint une valeur maximal d'environ  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  à la fin de la décharge. La concentration de  $\text{O}(^1\text{D})$  présente la variation la plus faible, sa valeur à la fin de la décharge est d'environ  $1.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ . Pour les autres espèces, on voit un comportement similaire : leurs concentrations augmentent pour atteindre une valeur maximale et ensuite diminuent. *Dans le cadre de cette étude, la décharge couronne en régime continu DC a été choisie.*

ii. unité du champ électrique réduit ;  $1 \text{ Td} = 10^{-21} \text{ V m}^2 = 10^{-17} \text{ V cm}^2$



(a) Espèces neutres

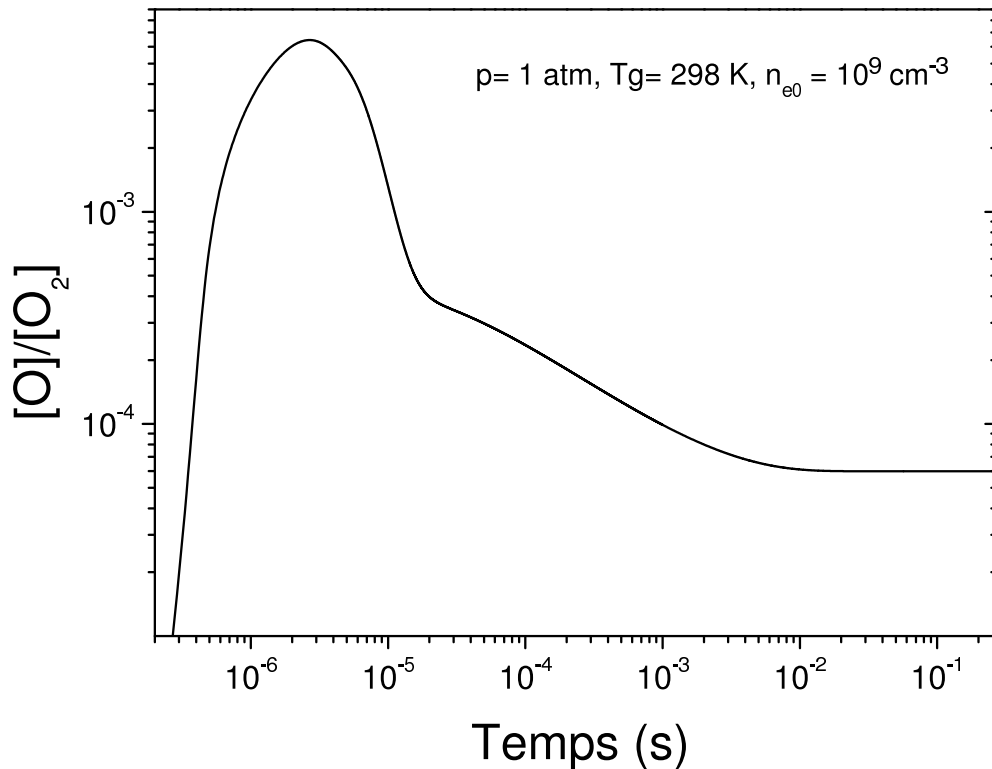


(b) Espèces chargées

**Figure 3.3** — Evolution temporelle des espèces de la décharge à  $T_g=300 \text{ K}$  et pour  $p=1 \text{ atm}$ .

L'évolution temporelle des espèces chargées, dans la décharge et pour les mêmes conditions de la [Figure 3.3\(a\)](#), est tracée sur la [Figure 3.3\(b\)](#). Sous ces conditions,

la densité électronique atteint une valeur maximale de  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$  et ensuite diminue comme résultat des processus d'attachement et de recombinaison. Les ions majoritaires dans la décharge sont  $O_2^+$  et  $O_3^-$ . Leurs concentrations maximales sont respectivement  $8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  et  $3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ . Les concentrations de ces deux espèces chargées diminuent ensuite pour atteindre une valeur constante de  $6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  à la fin de la décharge (*plateau*).



**Figure 3.4** — Variation temporelle du rapport  $[O]/[O_2]$  à la température ambiante et la pression atmosphérique.

La variation au cours du temps de rapport des concentrations de l'oxygène atomique et moléculaire est représentée sur la [Figure 3.4](#). Ce rapport augmente rapidement pour atteindre un maximum de  $6.5 \times 10^{-3}$  et ensuite diminue pour atteindre la valeur  $6 \times 10^{-5}$  à la fin de la décharge. Ce résultat est en accord avec les constatations de Fridman [101] qui a indiqué que des pertes considérables de l'efficacité d'énergie se produisent quand la concentration relative de l'oxygène atomique  $[O]/[O_2]$  dépasse 0.3–0.5%. *Ainsi la limite supérieure de l'intensité des décharges à la pression atmosphérique est limitée par la cinétique chimique de la production de l'ozone.* C'est important de noter que Eliasson

et *al.* [67] ont trouvé pour les décharges à barrières diélectriques DBD que l'espèce  $O_3^*$  a un rôle important dans l'équilibre de l'ozone seulement pour les valeurs élevées de la concentration de l'oxygène atomique ( $[O]/[O_2] > 10^{-4}$ ), ce qui est en accord avec le travail de Soria et *al.* [55] pour une décharge couronne en régime continu DC, bien que cet accord peut être attribué à plusieurs raisons dans chacune des deux modélisations. Comme remarqué par Eliasson et *al.* [67], un modèle de production de l'ozone n'est pas possible sans la prise en considération des espèces excitées. *Nous montrerons dans les paragraphes suivants, l'influence des réactions impliquant les espèces excitées sur la production de l'ozone.*

### 3.3.2 Termes sources de production et de perte d'ozone

Comme c'est indiqué précédemment, l'évolution temporelle d'une espèce chimique est donnée par l'équation :

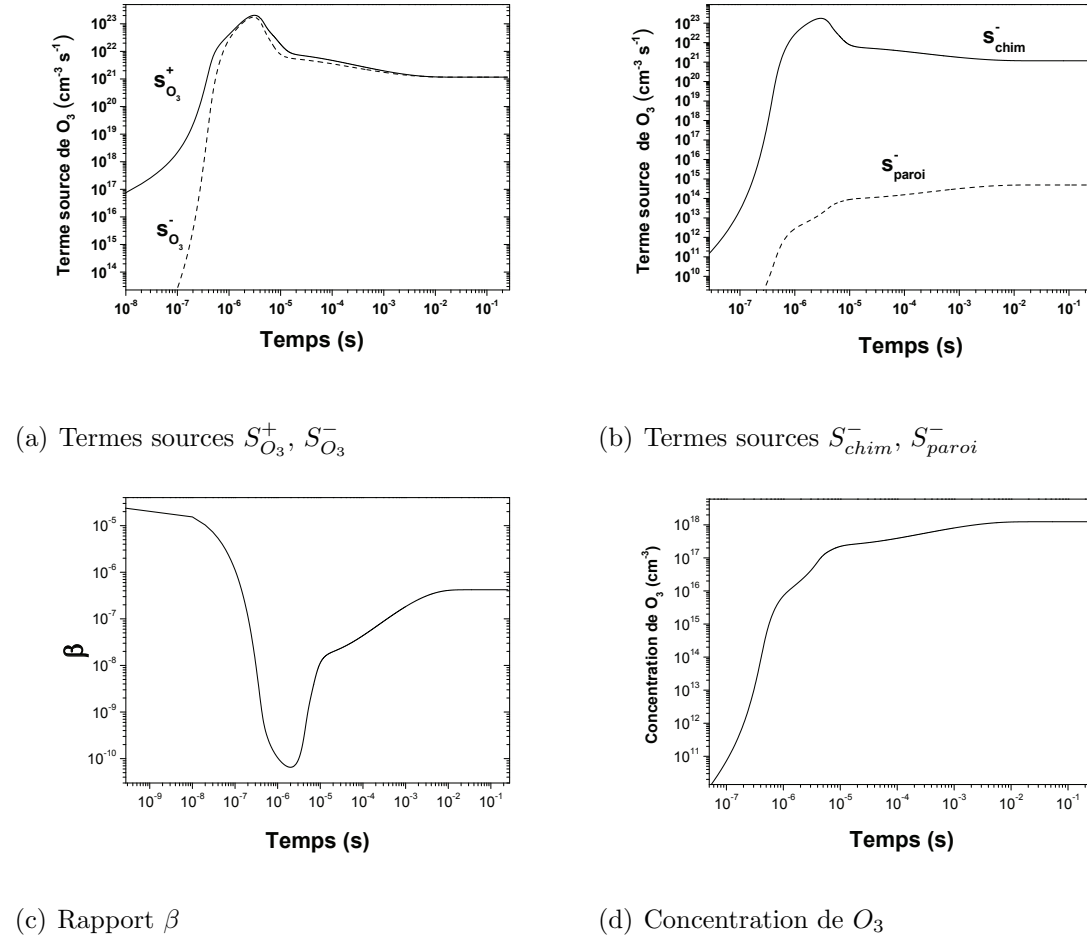
$$\frac{d[N]}{dt} = S_{prod} - S_{pert} \quad (3.13)$$

où  $[N]$  est la concentration de l'espèce chimique  $N$ ,  $S_{prod}$  est le terme source de production de l'ozone et  $S_{pert}$  le terme source de perte de cette espèce.

Les variations temporelles des termes sources de production et de perte de l'ozone sont indiquées sur la [Figure 3.5\(a\)](#). On observe que le terme de perte de  $O_3$ , qui est très faible au début de la décharge, augmente rapidement pour atteindre l'équilibre entre les termes de production et de perte de l'ozone. La perte chimique de  $O_3$ , due aux collisions avec les autres espèces de la décharge, augmente pour atteindre un maximum de  $1.8 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Ce terme diminue ensuite pour atteindre une valeur constante à la fin de la décharge [[Figure 3.5\(b\)](#)]. La perte de l'ozone sur la paroi augmente avec le temps. Ce terme atteint une valeur maximale de  $5.2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  [[Figure 3-5\(b\)](#)]. Pour comprendre et décrire l'effet des pertes sur la surface du paroi, l'évolution temporelle de paramètre  $\beta$  est indiquée sur la [Figure 3.5\(c\)](#). Pour une température électronique de 2.1 eV,  $\beta$  diminue rapidement et ensuite augmente avec le temps. *Notons que l'effet de la surface sur la cinétique de décomposition de l'ozone devient considérable à la fin de la décharge.* Une fois l'état d'équilibre pour la molécule d'ozone est atteint ( $S_{O_3^+} \approx S_{O_3^-}$ ), la concentration de l'ozone devient constante et maximale, sa



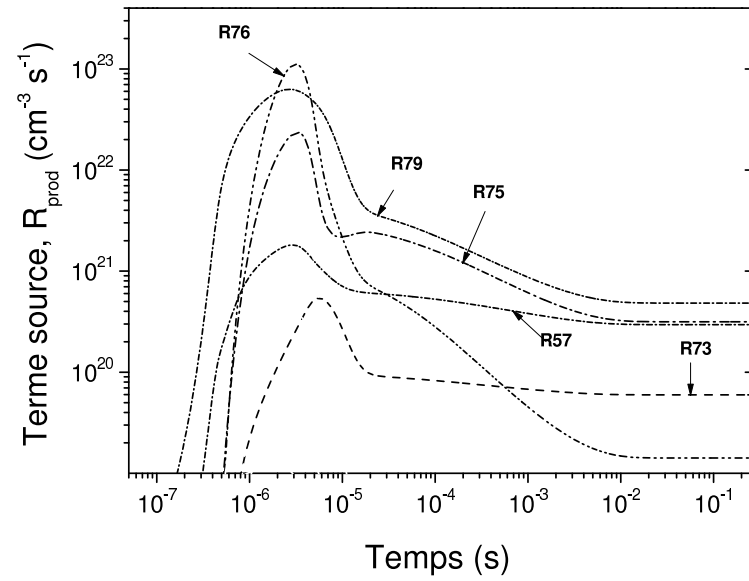
valeur est de  $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  [Figure 3.5(d)]. Ce résultat est en très bon accord avec la valeur obtenue par Pontiga et *al.* [72],  $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Gutiérrez-Tapia et *al.* [102] ont trouvé la valeur  $3.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  pour le maximum de la densité d'ozone à température ambiante et pression atmosphérique. Les auteurs ont indiqué que ce résultat est en bon accord avec la valeur reportée par Peyrous et *al.* [103],  $n_{O_3} = 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .



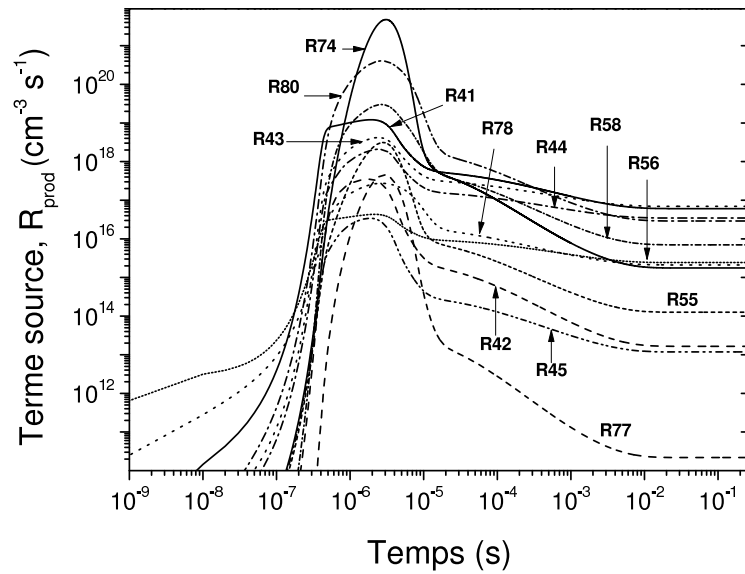
**Figure 3.5** — Variations temporelles des termes sources de production et de perte de l'ozone, du rapport et de la concentration de l'ozone. La température du gaz est de 298 K et la pression du gaz est de 1 atm. Le champ réduit est de 40 Td.

### 3.3.2.1 Termes sources des réactions responsables de la production d'ozone

Dans le but d'évaluer l'influence des réactions chimiques conduisant à la formation de la molécule d'ozone ( $O_3$ ), nous avons tracé sur la Figure 3.6 les variations temporelles des termes sources de ces réactions (17 réactions, Tableau 3.2).



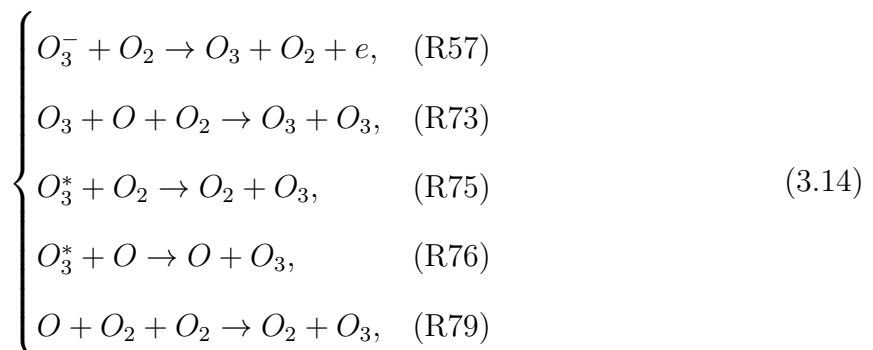
(a)



(b)

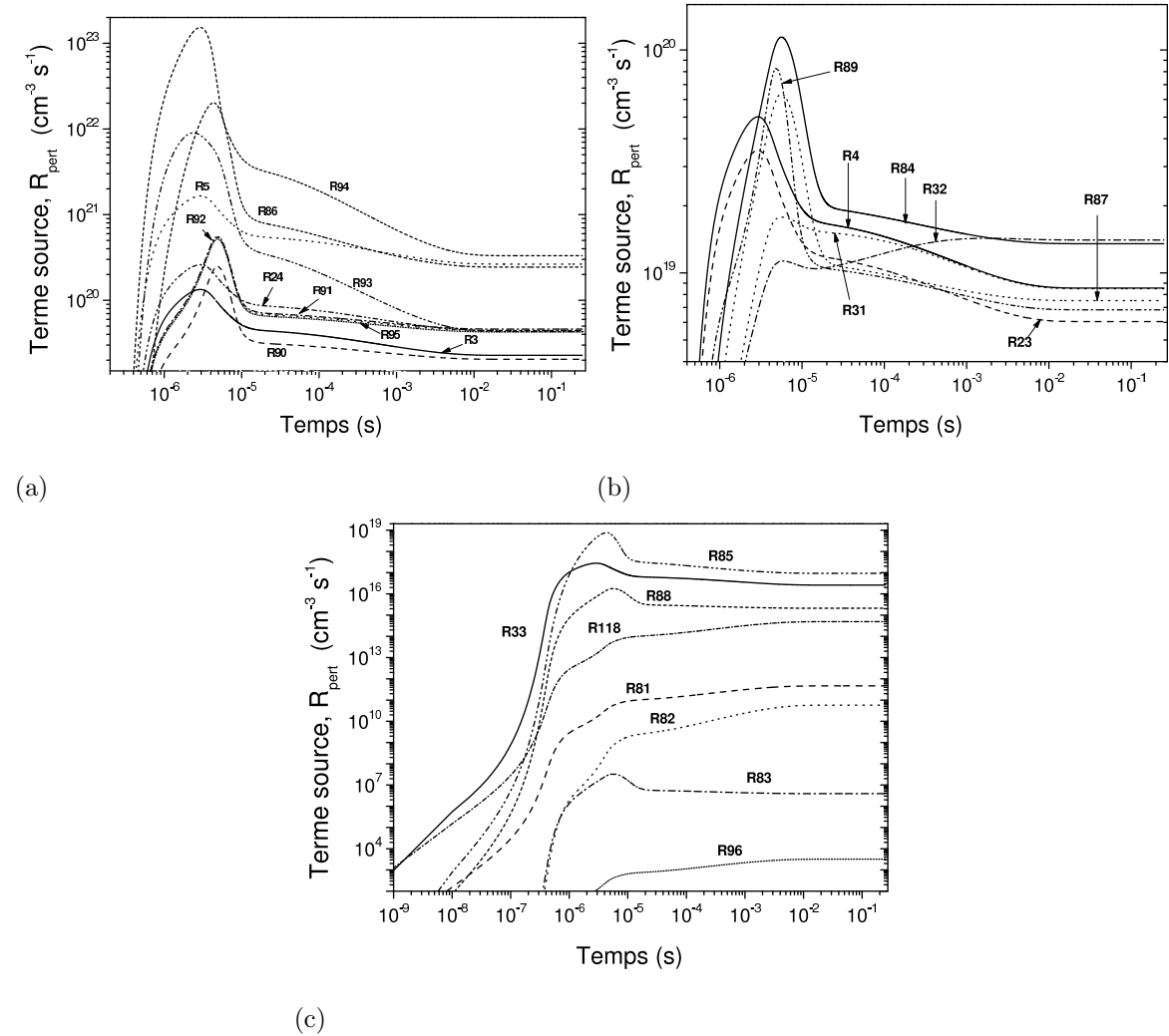
**Figure 3.6** — Termes sources de production de l’ozone à la température ambiante et pression atmosphérique,  $T_e=2.1$  eV.

Nous avons constaté que les réactions les plus importants sont les suivantes :



Le terme source de production correspondant à la réaction (R79) est le plus important. A l'état stationnaire, sa valeur est de  $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Ce résultat est en accord avec les travaux [55, 67, 95, 103]. Eliasson et *al.* [67] ont indiqué que la formation de l'ozone est un processus à deux étapes. Ce processus commence par la dissociation des molécules  $O_2$  par impact électronique ( $e + O_2 \rightarrow 2O + e$ ), suivi par la réaction à trois corps ( $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ ) où  $M = O, O_2$  ou  $O_3$  étant le troisième partenaire de collision. Dans notre cas,  $M = O_2$ .

### 3.3.2.2 Termes sources des réactions responsables de la perte d'ozone



**Figure 3.7** — Termes sources de perte de l'ozone à la température ambiante et pression atmosphérique,  $T_e=2.1 \text{ eV}$ .

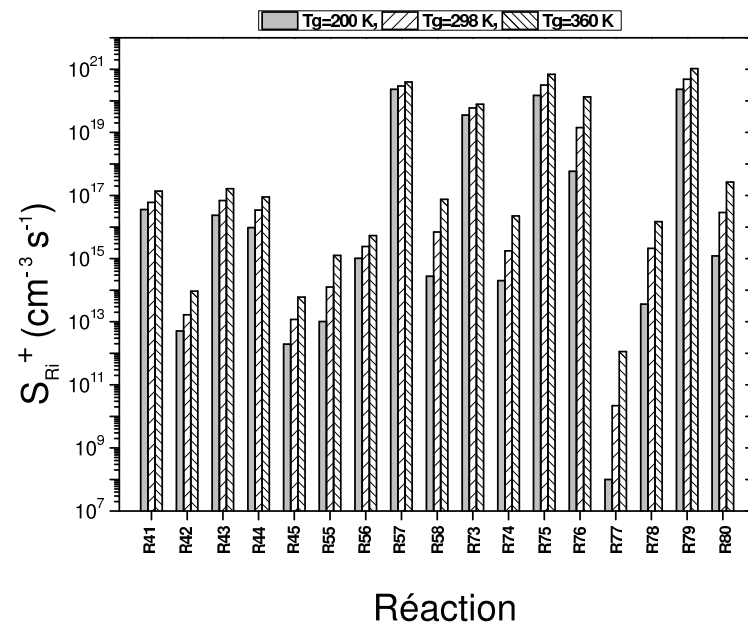
La [Figure 3.7](#) indique les variations temporelles des termes sources pour les réactions conduisant la dissociation de l'ozone (25 réactions, [Tableau 3.2](#)) : 10 réactions sont tracées sur la [Figure 3.7\(a\)](#), 7 réactions sur la [Figure 3.7\(b\)](#) et 8 réactions sur la [Figure 3.7\(c\)](#). Les réactions montrées sur la [Figure 3.7\(a\)](#) ont une contribution très importante sur la dissociation de l'ozone. Les termes sources de perte de  $O_3$  via ces réactions augmentent pour atteindre un maximum et ensuite diminuent pour atteindre à la fin de la décharge un plateau (à l'état stationnaire). A la fin de la décharge, le terme source de perte de l'ozone est de  $3.4 \times 10^{20}$ ,  $2.66 \times 10^{20}$  et  $2.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  pour les réactions R94, R5 et R86 respectivement. Sur la [Figure 3.7\(b\)](#) et pour l'état stationnaire, les termes sources de perte de  $O_3$  ont les valeurs  $1.4 \times 10^{19}$ ,  $1.34 \times 10^{19}$  et  $8.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  pour les réactions R32, R84 et R4 consécutivement. La [Figure 3.7\(c\)](#) montre clairement que les réactions R85, R33, R88 et R118 qui contribuent efficacement à la dissociation de la molécule d'ozone. A la fin de la décharge, le terme source de perte correspondant à la réaction R118 (*traduisant l'interaction ozone-surface*) atteint la valeur  $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ , ce qui rend son inclusion dans les modèles traitant la production de l'ozone par décharge électrique impératif [34, 48, 54, 55, 66, 81, 82].

### 3.3.3 Etude paramétrique

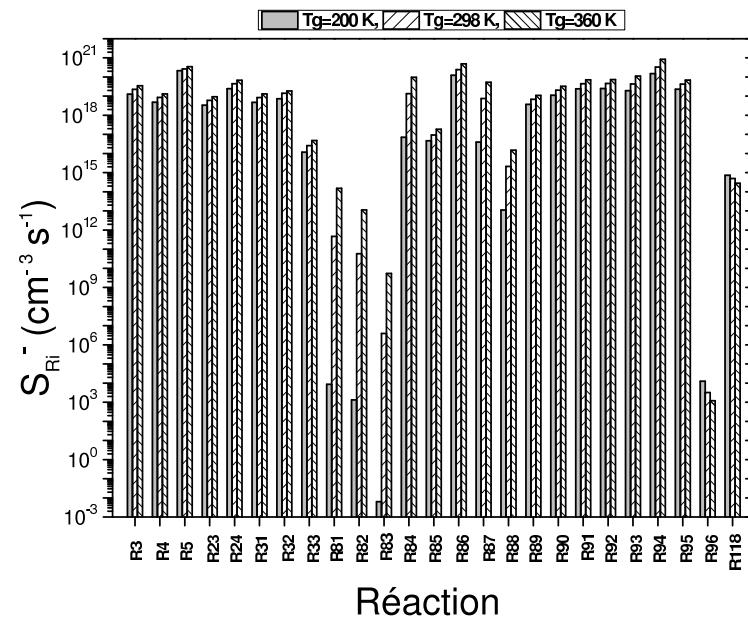
Dans cette section, nous montrons l'influence des paramètres de la décharge, à savoir la température du gaz, le champ électrique réduit (ou température électronique, [Figure 3.2](#)), la densité de préionisation et la pression, sur la génération de l'ozone. L'accent est porté sur la mise en évidence de l'influence de ces paramètres sur les réactions les plus importants conduisant à la production ou la perte d'ozone. Cette partie de travail est exécutée sous les mêmes conditions indiquées sur le [Tableau 3.3](#).

#### 3.3.3.1 Effet de la température du gaz sur la génération d'ozone

Les calculs présentés dans cette sous-section sont effectués à la pression atmosphérique et pour la température électronique de 2.1 eV (correspondant au champ réduit 40 Td). La densité de préionisation considérée est de  $10^9 \text{ cm}^{-3}$ . Nous avons utilisé trois températures  $T_g=200, 298$  et  $360 \text{ K}$ .



(a)



(b)

**Figure 3.8** — Contributions des réactions à la production (a) et la perte (b) de la molécule d’ozone à la fin de la décharge et pour trois températures du gaz 200, 298, 360 K.

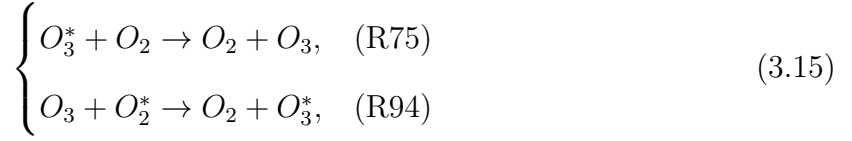
Pour montrer l’influence de la nature de l’électrode sur la décomposition de l’ozone et comprendre la contribution de chaque réaction sur la production ou la perte de  $O_3$ , nous avons tracé sur la [Figure 3.8](#), les termes sources de ces réactions à la fin de la

décharge et pour les trois températures indiquées précédemment. Sur la [Figure 3.8\(a\)](#), on voit clairement que les réactions déjà discutées dans la sous-section 3.3.2.1 (R57, R73, R75, R76, R79) et en ordre croissant, ont la contribution la plus importante dans la production de l'ozone et cela pour les trois températures du gaz. Notons que l'accroissement de la température du gaz fait augmenter le terme source de production de  $O_3$  pour toutes les réactions produisant l'ozone. De même, on peut constater sur la [Figure 3.8\(b\)](#) que les réactions (R5, R94, et R86) contribuent majoritairement à la destruction de la molécule d'ozone pour les trois températures testées. L'influence de la réaction R118 (*interaction ozone-surface*) sur la décomposition de l'ozone est bien marquée sur cette figure. Aussi, il apparaît bien que le terme source de perte correspondant aux réactions (R81, R82 et R83) est sensible à l'effet de la température du gaz. Par exemple, le terme source de décomposition de  $O_3$  via la réaction R81 passe de la valeur  $8.6 \times 10^3 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  pour la température du gaz 200 K à  $1.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  pour  $T_g=360 \text{ K}$ .

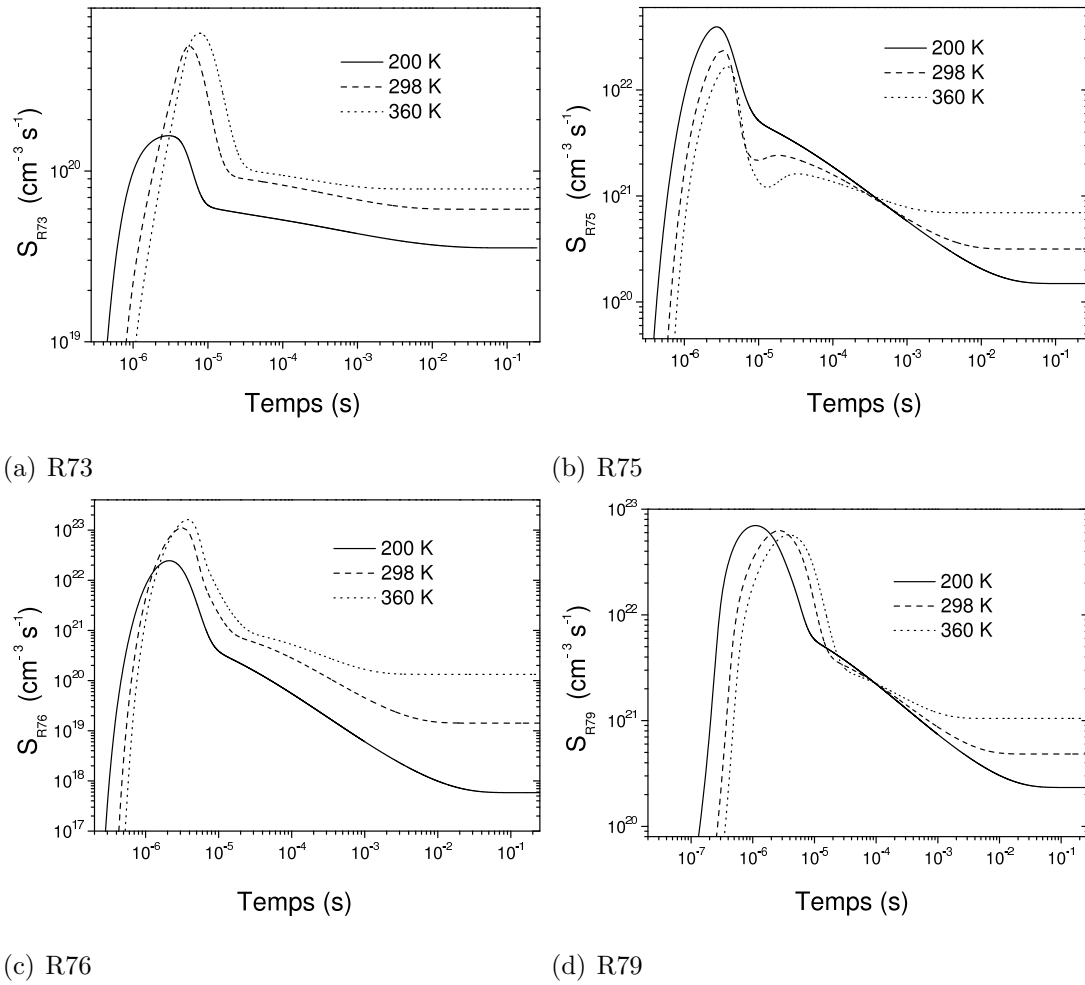
La [Figure 3.9](#) représente les variations temporelles des termes sources de production de l'ozone via les réactions R73, R75, R76 et R79. Nous constatons un comportement similaire concernant les termes sources  $S_{R73}$  et  $S_{R76}$  : le terme source augmente avec la température du gaz pour atteindre un maximum, puis il diminue pour arriver à un plateau de valeur constante [[Figures 3.9\(a\) et 3.9\(c\)](#)]. Pour la réaction R73 [[Figure 3.9\(a\)](#)], le pic de terme source passe de la valeur  $1.6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  pour la température du gaz 200 K à la valeur  $6.40 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  pour  $T_g=360 \text{ K}$ .

Pour la réaction R75 ( $O_3^* + O_2 \rightarrow O_2 + O_3$ ), on distingue deux phases [[Figure 3.9\(b\)](#)]. Dans la première, le terme source diminue avec la température du gaz. Ceci est dû au fait que la concentration de l'ozone à l'état vibrationnel  $O_3^*$  diminue avec la température au début de la décharge et ensuite elle croît pour atteindre un plateau à la fin de la décharge (voir [Figure 3.10](#)). En revanche, dans la seconde phase, le terme source de création de  $O_3$  via la réaction R75 change de comportement suite à l'augmentation de la concentration de  $O_3^*$ . C'est important de noter que Soria et *al.* [55] ont indiqué que

les réactions des états vibrationnels  $O_2^*$  et  $O_3^*$  :



ont, séparément, une contribution importante sur l'équilibre de l'ozone. Cependant, ces contributions sont de signes opposés, telle que, dans l'état stationnaire ces deux réactions ont été trouvées en quasi-équilibre et jouent un rôle négligeable dans l'équilibre de l'ozone. Ce résultat est en accord avec nos constatations (Figure 3.11).



**Figure 3.9** — Variations temporelles des termes sources de production de l'ozone via les réactions R73, R75, R76 et R79.

Eliasson et *al.* [67] ont trouvé que pour les décharges silencieuses,  $O_3^*$  a un rôle important dans l'équilibre de l'ozone seulement pour les grandes concentrations de l'oxygène atomique ( $[O]/[O_2] > 10^{-4}$ ), ce qui concorde avec nos résultats montrés sur les Figures

3.4 et 3.11 : à partir de la Figure 3.11, on constate que à l'instant  $t=3.68 \times 10^{-4}$  s, l'état stationnaire est atteint et les deux réactions R75 et R94 rentrent en équilibre. Cet instant correspond au rapport  $[O]/[O_2] = 1.42 \times 10^{-4}$  [Figure 3.4, page 72].

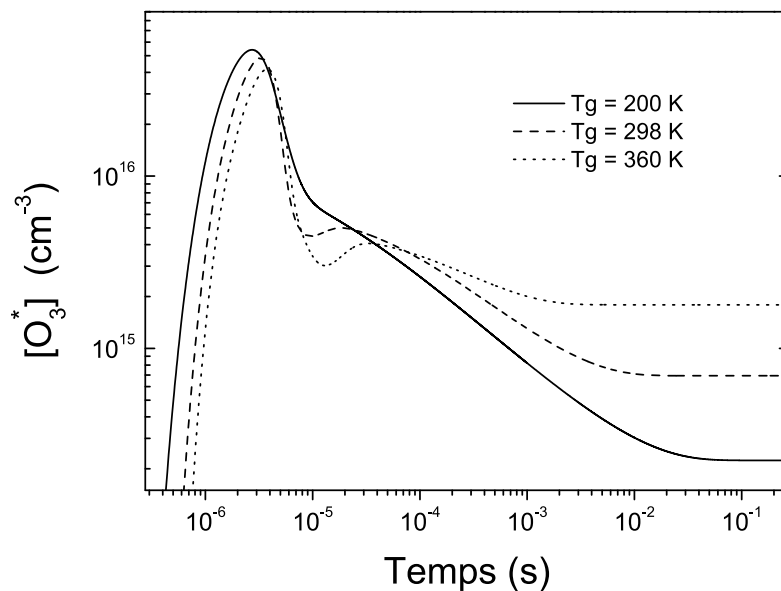


Figure 3.10 — Variations temporelles de la concentration de l’ozone à l’état vibrationnel  $O_3^*$ .

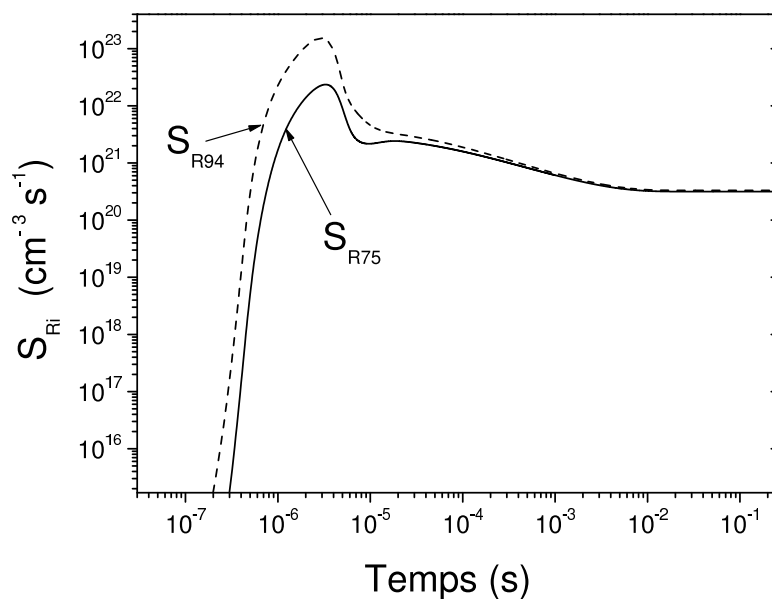
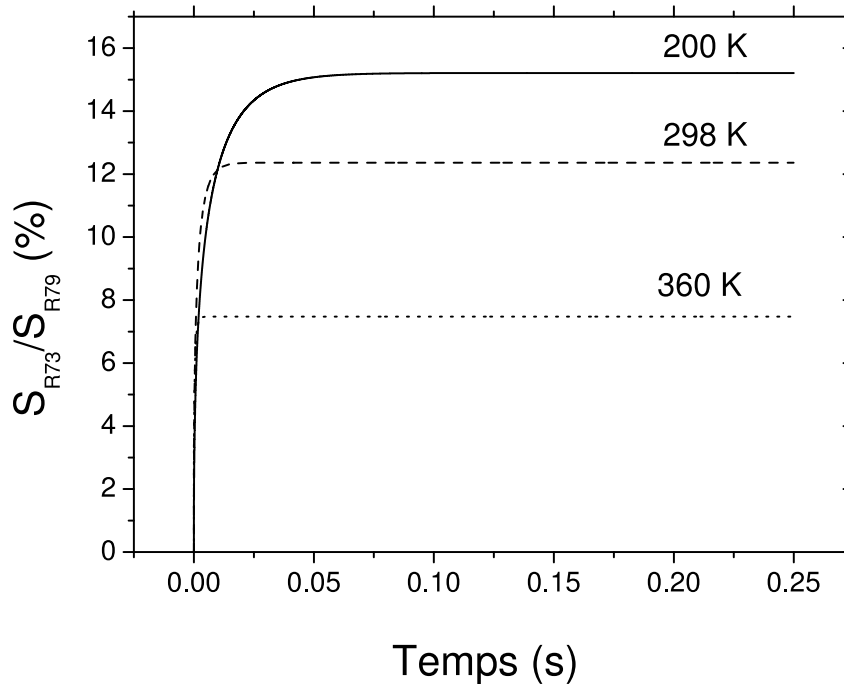


Figure 3.11 — Contributions des réactions R75 et R94 à la production de la molécule d’ozone.

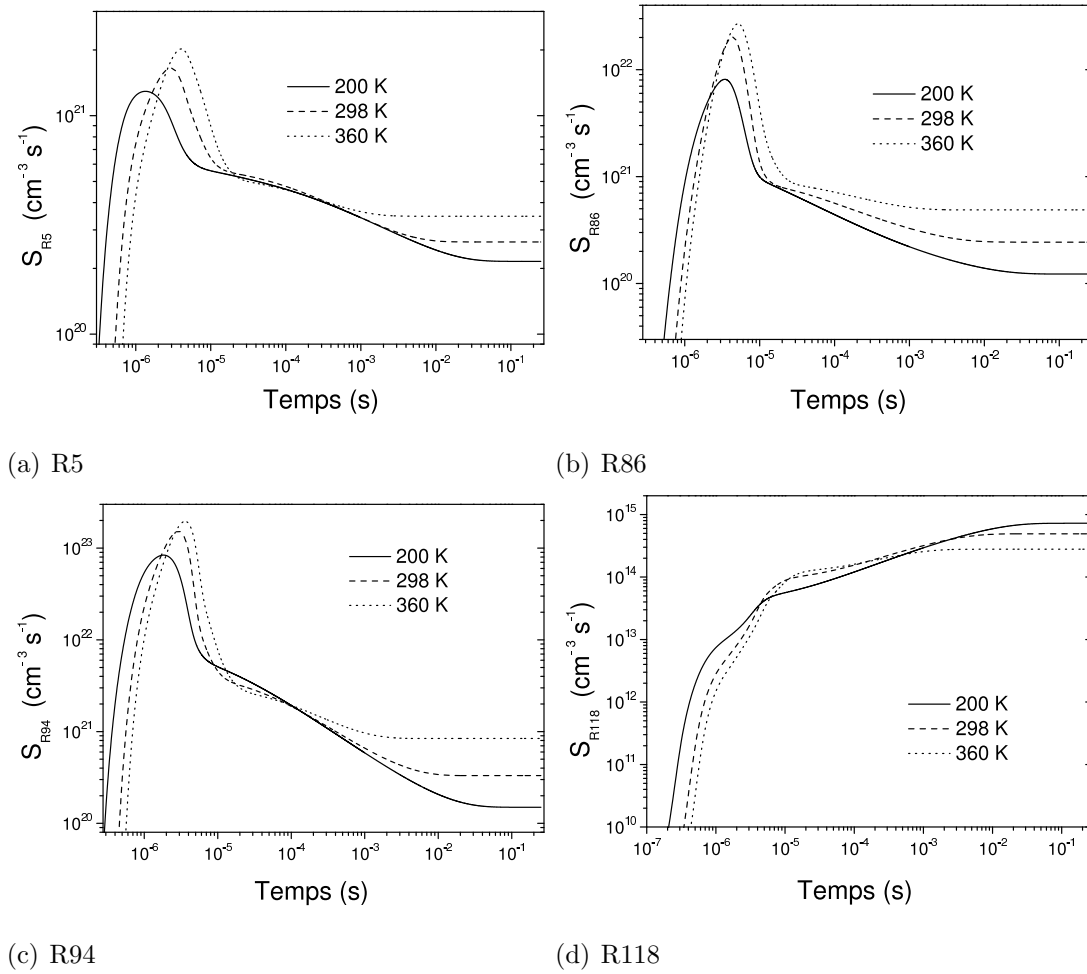


Le terme source de création de l'ozone par l'intermédiaire de la réaction R79 ( $O + O_2 + O_2 \rightarrow O_2(^1\Delta_g) + O_3$ ) présente un comportement similaire à celui de la réaction R75, bien que dans la première phase de la décharge, le pic de terme source de création diminue légèrement avec la température du gaz [Figure 3.9(d)]. Cette réaction R79 est majoritaire pour la création de l'ozone. Il est important de noter que Soria et *al.* [55] ont indiqué que la réaction R73 ( $O_3 + O + O_2 \rightarrow O_3 + O_3$ ) contribue de 10.5% de la réaction R79 et cela à température ambiante. Ce résultat est en concordance avec nos calculs tracés sur la Figure 3.12. Sous les mêmes conditions de Soria et ses collaborateurs [55], nous avons obtenu la valeur de rapport  $S_{R73}/S_{R79} = 12.6\%$ , valeur très proche de celle de Soria et *al.* [55] 10.5%.



**Figure 3.12** — Variations temporelles du rapport des termes sources  $S_{R73}/S_{R79}$  pour différentes températures du gaz 200, 298 et 360 K.

Nous avons tracé sur la Figure 3.13, les variations temporelles des termes sources de décomposition de l'ozone par l'intermédiaire des réactions R5, R86, R94, et R118. Pour les réactions R5, R86 et R94, nous observons un comportement similaire : *le terme source de perte augmente avec la température du gaz*. Les valeurs maximales des termes sources sont consignées sur le Tableau 3.4.



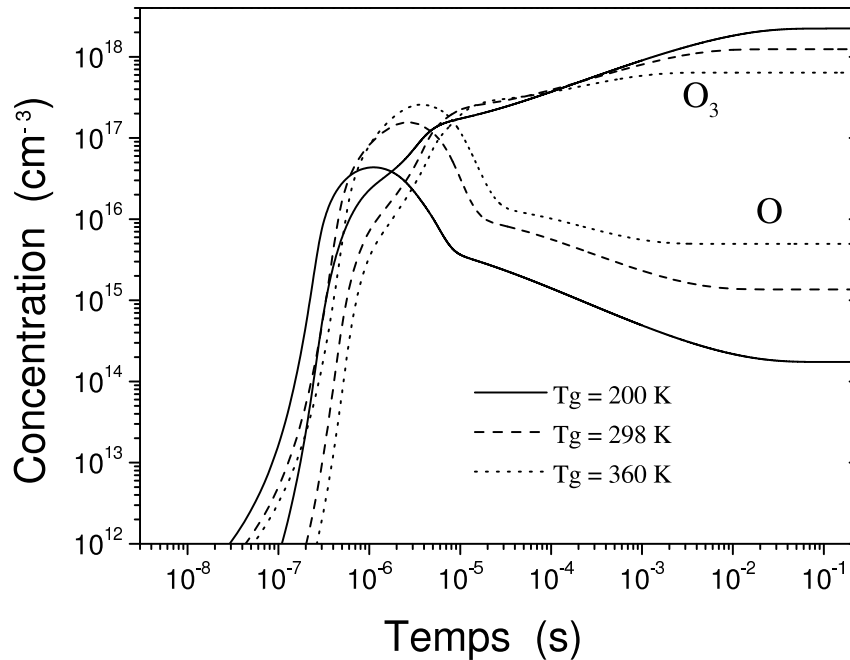
**Figure 3.13** — Variations temporelles des termes sources de perte de l'ozone via les réactions R5, R86, R94 et R118.

Terme source ( $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ )	200 K	298 K	360 K
R5 ( $e + O_3 + O_2 \rightarrow O_3^- + O_2$ )	$1.3 \times 10^{21}$	$1.65 \times 10^{21}$	$2.1 \times 10^{21}$
R86 ( $O_3 + O_2(^1\Delta_g) \rightarrow O_2 + O_2 + O(^1D)$ )	$8.1 \times 10^{21}$	$2 \times 10^{22}$	$2.7 \times 10^{22}$
R94 ( $O_3 + O_2^* \rightarrow O_2 + O_3^*$ )	$8.4 \times 10^{22}$	$1.5 \times 10^{23}$	$2 \times 10^{23}$
R118 ( $O_3 + \text{paroi} \rightarrow \frac{3}{2}O_2$ )	$7.3 \times 10^{14}$	$5 \times 10^{14}$	$2.8 \times 10^{14}$

**Tableau 3.4** — Pics de terme source de perte de l'ozone via les réactions R5, R86, R94 et R118.

Pour la réaction R118 traduisant l'interaction ozone–surface, on voit un comportement différent, c'est-à-dire que le terme source de perte de  $O_3$  via la réaction R118 diminue avec la température du gaz. Ceci est dû au fait que ce terme dépend directe-

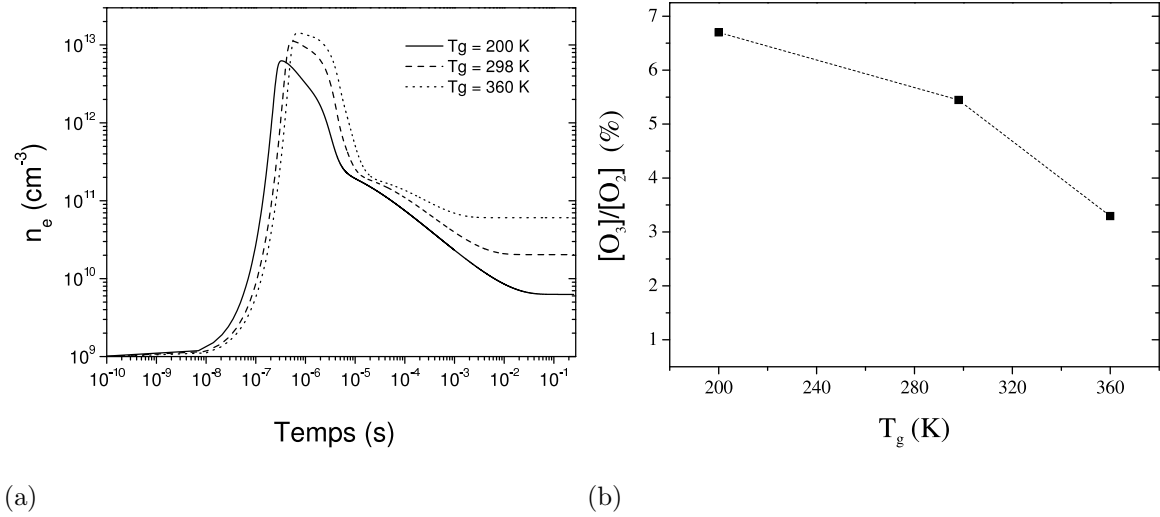
ment de la concentration de l'ozone. Cette dernière diminue avec l'augmentation de la température, ce qui engendre l'abaissement de terme source de destruction de  $O_3$  via la réaction de surface et tout particulièrement à la fin de la décharge.



**Figure 3.14** — Variations temporelles des densités de  $O$  et  $O_3$  à différentes températures du gaz 200, 298 et 360 K.

La [Figure 3.14](#) représente les variations temporelles des concentrations de l'oxygène atomique et de la molécule d'ozone pour les trois températures du gaz considérées 200, 298 et 360 K. Nous observons que l'augmentation de la température du gaz induit une croissance de la concentration de l'oxygène atomique et une diminution de la concentration de l'ozone. Les concentrations de  $O_3$  montrées sur cette figure sont plus faible avec les températures du gaz plus élevées en raison de fortes dissociations de l'ozone avec la température. Ce résultat se concorde avec le travail de Vijayan et Patil [104] qui ont indiqué le même profil pour la concentration de l'ozone en fonction de la température du gaz. Par contre, ces auteurs ont conclu que la densité de l'oxygène atomique est réduite avec les températures élevées jusqu'à 500 K. Cette densité présente ensuite une tendance croissante avec la température du gaz au-delà de 500 K. Ce constat concernant la concentration de l'oxygène atomique avec la température du gaz est en contradiction avec notre travail et celui de Pignolet et *al.* [105] qui ont observé qu'à

faible pression (5 Torr), la densité de l'oxygène atomique diminue légèrement quand la température augmente. En revanche à la pression atmosphérique (*notre cas*), la densité de l'oxygène atomique augmente avec la température. *Notons également que Pignolet et ses collaborateurs [105] ont constaté la chute de l'ozone avec la température du gaz.*



**Figure 3.15** — (a) Variation temporelle de la densité électronique pour trois températures du gaz 200, 298 et 360 K, (b) Variation du rapport des concentrations  $[\text{O}_3]/[\text{O}_2]$  en fonction de la température du gaz.

Sur la [Figure 3.15\(a\)](#), nous avons présenté l'évolution temporelle de la densité électronique pour trois températures du gaz 200, 298 et 360 K. Cette évolution dépend de la concentration des espèces neutres et excitées ( $O$ ,  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $O(^1D)$ ,  $O_2(^1\Delta_g)$ ,  $O_2(^1\Sigma_g^+)$ ,  $O_2^*$ ,  $O_3^*$ ), ainsi que des espèces chargées ( $O^+$ ,  $O_2^+$ ,  $O^-$ ,  $O_2^-$ ,  $O_3^-$ ). L'équation de continuité pour la densité électronique peut être écrite sous la forme :

$$\frac{dn_e}{dt} = F(O, O_2, O_3, O(^1D), O_2(^1\Delta_g), O_2(^1\Sigma_g^+), O_2^*, O_3^*, O^+, O_2^+, O^-, O_2^-, O_3^-) \quad (3.16)$$

Il y a donc une forte dépendance entre ces espèces et la densité électronique (voir [Tableau 3.2](#)). Les espèces neutres dépendent fortement de la température du gaz, comme c'est indiqué sur le [Tableau 3.2](#). Ainsi, la production de l'oxygène atomique dépend fortement de la température du gaz selon plusieurs réactions ([Tableau 3.2](#), R39, R45–R47, R53, R54, R65, R68, R81–R84, R106). Cette espèce est le responsable de l'augmentation de la densité électronique d'après la réaction R15 ( $e + O \rightarrow O^+ + e + e$ ) [[Tableau 3.2](#)]. Le pic de la densité électronique augmente avec l'élévation de la température du

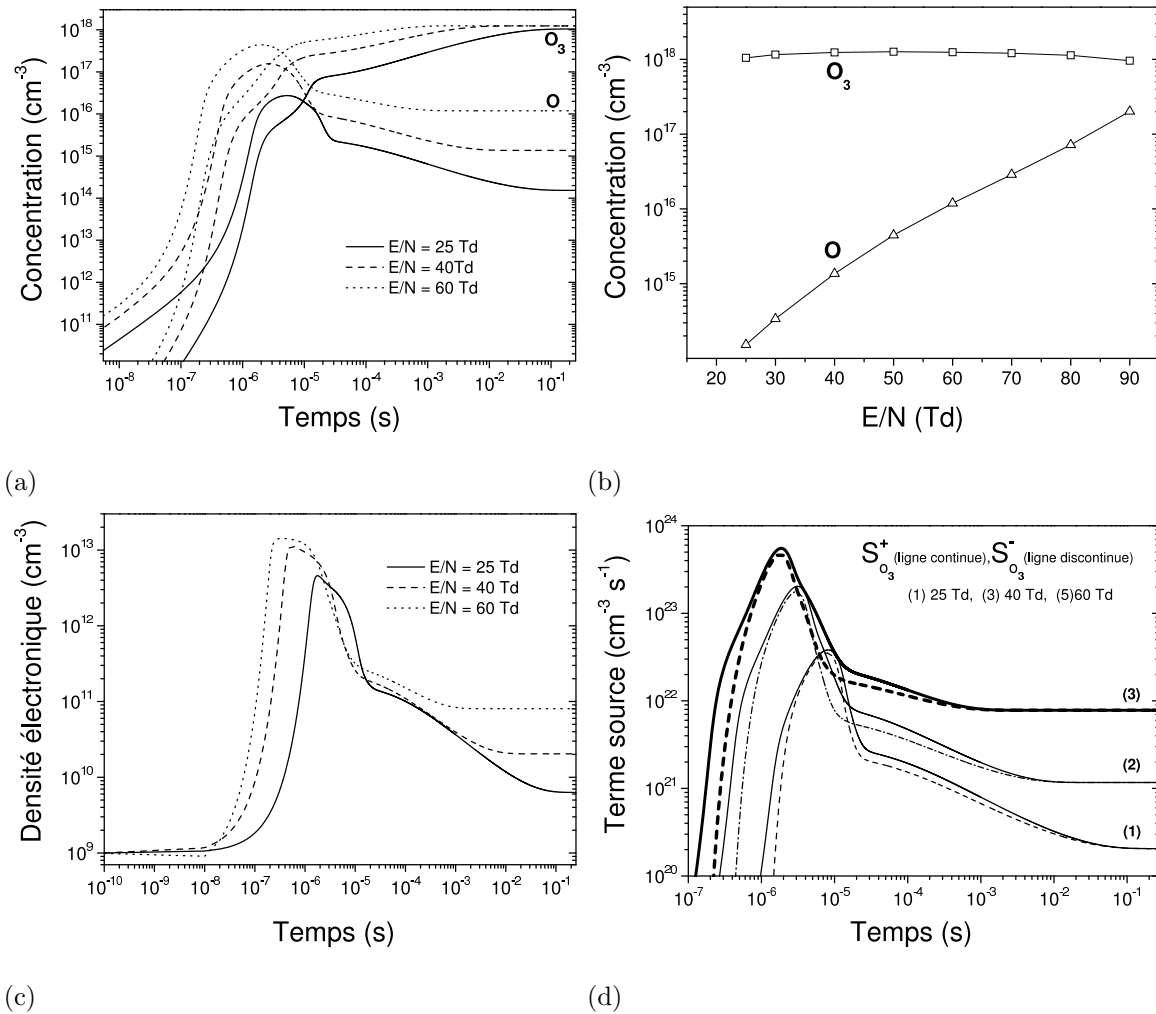
gaz [Figure 3.15(a)]. En regardant les Figures 3.14 et 3.15(a), nous constatons que la concentration de l'oxygène atomique et par conséquent le pic de la densité électronique augmentent avec la température du gaz.

La Figure 3.15(b) montre le rapport des concentrations  $[O_3]/[O_2]$  en fonction de la température du gaz. On note que ce rapport diminue avec la température du gaz car la concentration de l'ozone diminue avec celle-ci (voir Figure 3.14). Il est important de souligner que l'ozone se produit efficacement à basse température. Pour la température ambiante,  $[O_3]/[O_2]=5.4\%$ . Cette valeur est proche de celle obtenue numériquement par Soria et *al.* [55] (4.4%).

### 3.3.3.2 Effet du champ électrique réduit (température électronique) sur la génération d'ozone

Dans cette sous-section, nous avons effectué des calculs à température ambiante et pression atmosphérique. La densité de préionisation est de  $10^9 \text{ cm}^{-3}$ . Dans le but de voir l'effet du champ électrique appliquée (*température électronique*) sur l'évolution temporelle des concentrations d'espèces et le paramètre  $\gamma$ , nous avons pris trois valeurs du champ réduit 25, 40 et 60 Td. Ces champs correspondent aux températures électroniques 1.81, 2.1 et 2.4 eV consécutivement. *Cette gamme du champ électrique ou de température électronique est appropriée, étant donné que dans le cadre de ce travail de thèse, nous focalisons sur la zone de dérive proche du paroi (cylindre) où la décomposition de l'ozone se produit. Dans cette zone, le champ électrique est faible.*

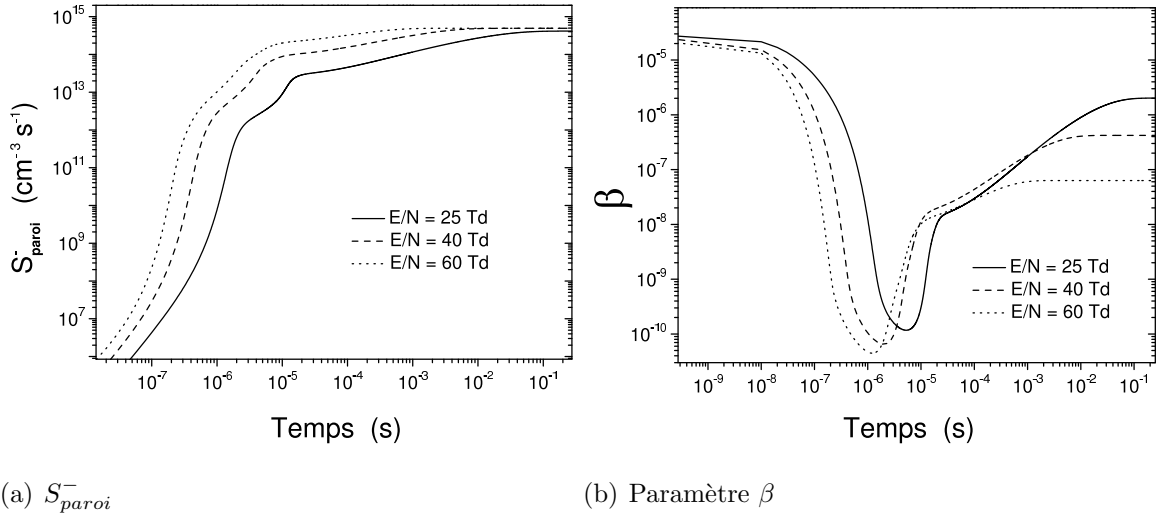
Les résultats rapportés sur la Figure 3.16(a) représentent les variations temporelles de l'oxygène atomique et l'ozone. Notons sur cette figure que la croissance du champ réduit (*température électronique*) conduit à l'augmentation de la concentration de l'oxygène atomique. La concentration de l'ozone augmente également avec le champ réduit pour atteindre une valeur constante à la fin de la décharge. La Figure 3.16(b) illustre le comportement des concentrations de l'oxygène atomique et d'ozone en fonction du champ réduit à l'état stationnaire. La concentration de l'ozone est presque constante ( $[O_3] \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ). Cette valeur est en concordance avec la littérature scientifique [55, 72].



**Figure 3.16** — (a) Evolutions temporelles des concentrations de l'oxygène atomique et de l'ozone pour trois valeurs du champ réduit 25, 40 et 60 Td, (b) Variations des concentrations de l'oxygène atomique et de l'ozone en fonction du champ réduit, (c) et (d) Evolutions temporelles de la densité électronique et des termes sources de création (ligne continue) et de perte (ligne discontinue) de O<sub>3</sub>, pour trois valeurs du champ réduit 25, 40 et 60 Td.

Pour le champ réduit  $E/N=25$  Td, la croissance de la concentration de l'ozone s'effectue lentement pour arriver à l'état stationnaire. Cette figure justifie l'utilisation de l'approche cinétique (*description homogène de la décharge*) car la concentration de l'ozone ne dépend pas de la position. Notons que cet effet est déjà signalé par Soria et *al.* [55] qui ont indiqué que la concentration de l'ozone reste pratiquement constante avec l'élévation de la densité du courant et donc du champ électrique réduit. La densité électronique augmente avec le champ électrique réduit [Figure 3.16(c)]. Elle atteint une

valeur maximale de  $1.45 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  pour  $E/N=60 \text{ Td}$  ( $T_e=2.4 \text{ eV}$ ). A l'état stationnaire, cette densité augmente de 12 fois quand le champ réduit passe de 25 à 60 Td. La Figure 3.16(d) indique que les termes sources de création et de perte de l'ozone augmentent avec le champ électrique réduit. Une fois l'équilibre de l'ozone est atteint (*régime stationnaire*,  $S_{O_3}^+ \approx S_{O_3}^-$ ), le terme source de création ou de perte de  $O_3$  passe de la valeur  $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  pour un champ réduit de 25 Td à la valeur  $7.7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  pour  $E/N=60 \text{ Td}$ .



**Figure 3.17** — Variations temporelles de terme de perte sur la surface de l'électrode et le rapport  $\beta$  pour différents champs réduits 25, 40 et 60 Td.

La relation entre le terme de perte sur la paroi (surface anodique) et le champ réduit (*température électronique*) est obtenue de l'équation décrivant l'évolution temporelle de la concentration de  $O_3$  [Eq. (3.6), page 67]. De cette équation et en tenant compte de fait que  $S_{O_3}^- = S_{chim}^- + S_{paroi}^-$ , nous pouvons écrire :

$$S_{paroi}^- = S_{O_3}^+ - S_{chim}^- - \frac{d[O_3]}{dt} \quad (3.17)$$

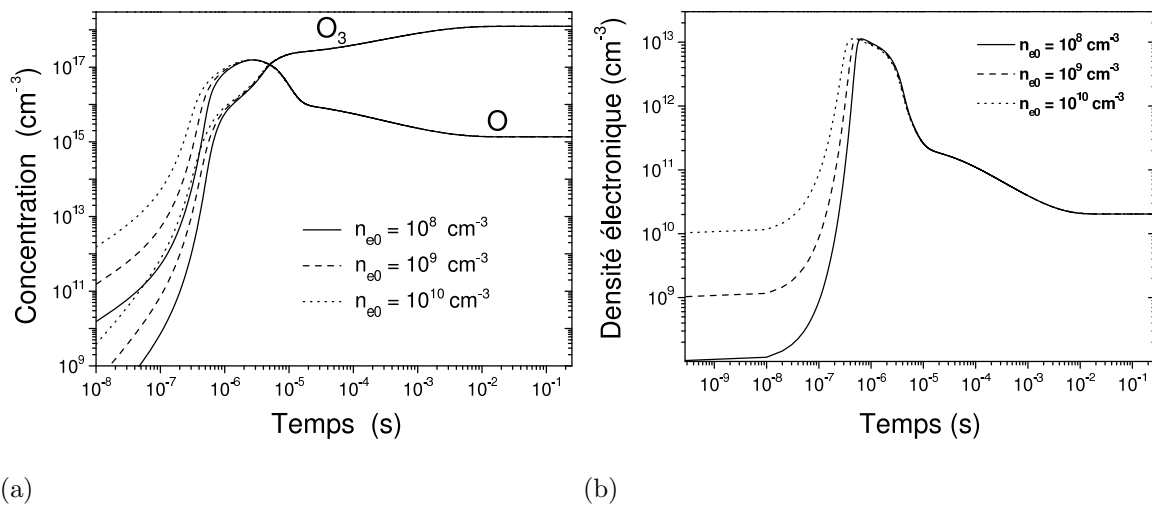
d'après cette équation, nous pouvons observer que le terme  $S_{paroi}^-$  dépend de la concentrations des espèces chargées et neutres. Ainsi  $S_{paroi}^- = f(N_i, N_j)$  où  $N_i$  et  $N_j$  sont respectivement la concentration des espèces chargées et neutres. Comme ces concentrations dépendent de la température électronique (*champ réduit*) et de la température du gaz, nous pouvons écrire :

$$S_{paroi}^- = f(N_i, N_j) = f(T_e, T_g) \quad (3.18)$$

Comme c'est indiquée sur l'équation (3.18), il ya une relation entre la température électronique (*et donc le champ réduit*) et les pertes sur la paroi. L'évolution temporelle de terme de perte sur la surface anodique (*cylindre*) est tracée sur la [Figure 3.17\(a\)](#). Ce terme de perte augmente avec le champ réduit pour atteindre une valeur presque constante. Dans l'objectif de comprendre et de décrire l'effet des pertes sur la paroi, l'évolution temporelle de paramètre  $\beta$  est rapportée sur la [Figure 3.17\(b\)](#). Pour chacun des champs réduits,  $\beta$  diminue rapidement et ensuite il augmente avec le temps. Le rapport  $\beta$  diminue avec le champ réduit en raison de l'augmente de terme source total de perte de l'ozone.

### 3.3.3.3 Effet de la densité de préionisation sur la génération d'ozone

Les calculs présentés dans cette sous-section sont effectués à la pression atmosphérique et pour la température ambiante. La température électronique est de 2.1 eV (correspondant au champ réduit 40 Td). Nous avons utilisé trois densités de préionisation  $10^8$ ,  $10^9$  et  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$ .



**Figure 3.18** — Variations temporelles des concentrations de l'oxygène atomique, de l'ozone et des électrons pour différentes valeurs de la densité de préionisation.

La [Figure 3.18](#) montre les variations temporelles des concentrations de l'oxygène atomique et l'ozone ainsi que la densité électronique pour les trois valeurs de densité de préionisation citées précédemment. Sur la [Figure 3.18\(a\)](#), il est clair que la préionisation



affecte les concentrations de  $O$  et  $O_3$  au début de la décharge. L'augmentation de la densité de préionisation accélère le processus de formation de ces deux espèces et provoque l'augmentation de la densité électronique [Figure 3.18(b)]. Il est important de noter que Vijayan et Patil [104] ont indiqué que la densité de l'ozone augmente proportionnellement avec la densité électronique initiale (préionisation), ce qui est en accord avec nos constatations.

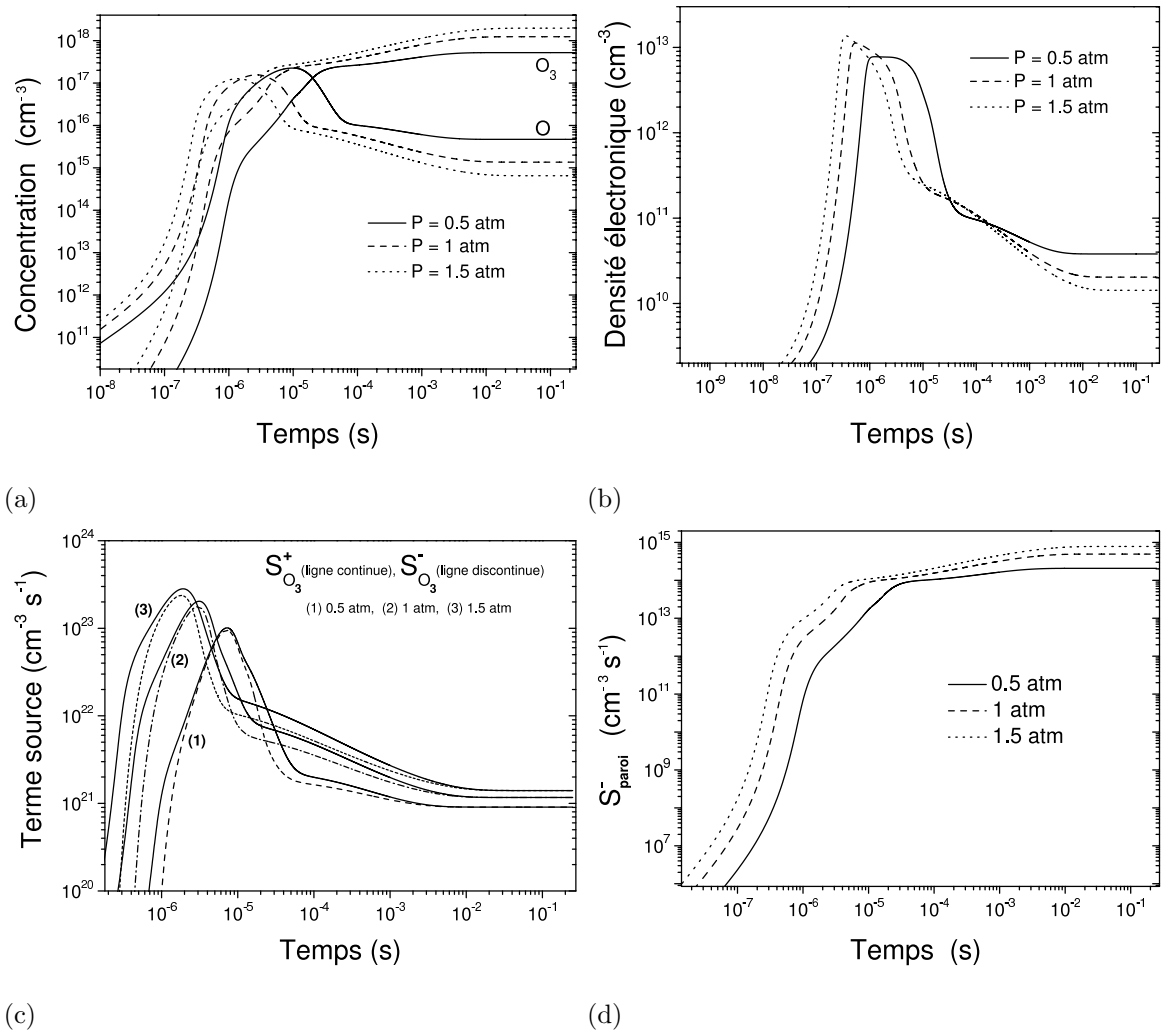
### 3.3.3.4 Effet de la pression du gaz sur la génération d'ozone

Les calculs présentés dans ce paragraphe sont effectués à température ambiante et pour une température électronique de 2.1 eV. Nous avons utilisé trois pressions du gaz : 0.5, 1 et 1.5 atm.

La Figure 3.19(a) représente les variations temporelles de l'oxygène atomique et de l'ozone. L'augmentation de la pression induit une décroissance de la concentration de l'oxygène atomique. Pour les faibles pressions ( $p=0.5$  atm), la concentration de l'oxygène atomique, à l'état stationnaire, atteint la valeur  $4.8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Quant à la concentration de l'ozone, elle augmente avec la pression du gaz. Ceci est compréhensible, étant donné que l'augmentation de la pression fait augmenter les réactions responsables de la production de l'ozone comme la réaction à trois corps R79 ( $O + O_2 + O_2 \rightarrow O_2 + O_3$ ), ce qui conduit à la diminution de la concentration de  $O$  et l'augmentation de la densité de  $O_3$ . Pour  $p=1.5$  atm, la concentration de l'ozone atteint la valeur maximale de  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  et ceci à la fin de la décharge (*l'état stationnaire*). L'effet de la pression du gaz sur l'évolution temporelle de la densité électronique est rapporté sur la Figure 3.19(b). Pendant la première phase de la décharge (jusqu'à l'instant  $1 \mu\text{s}$ , la densité électronique augmente avec la pression du gaz suite à l'augmentation de l'ionisation. Au-delà de cet instant (*deuxième phase*), cette densité diminue avec la pression à cause de processus de perte des électrons par attachement (R2–R11, R14) et par recombinaison (R63–R68).

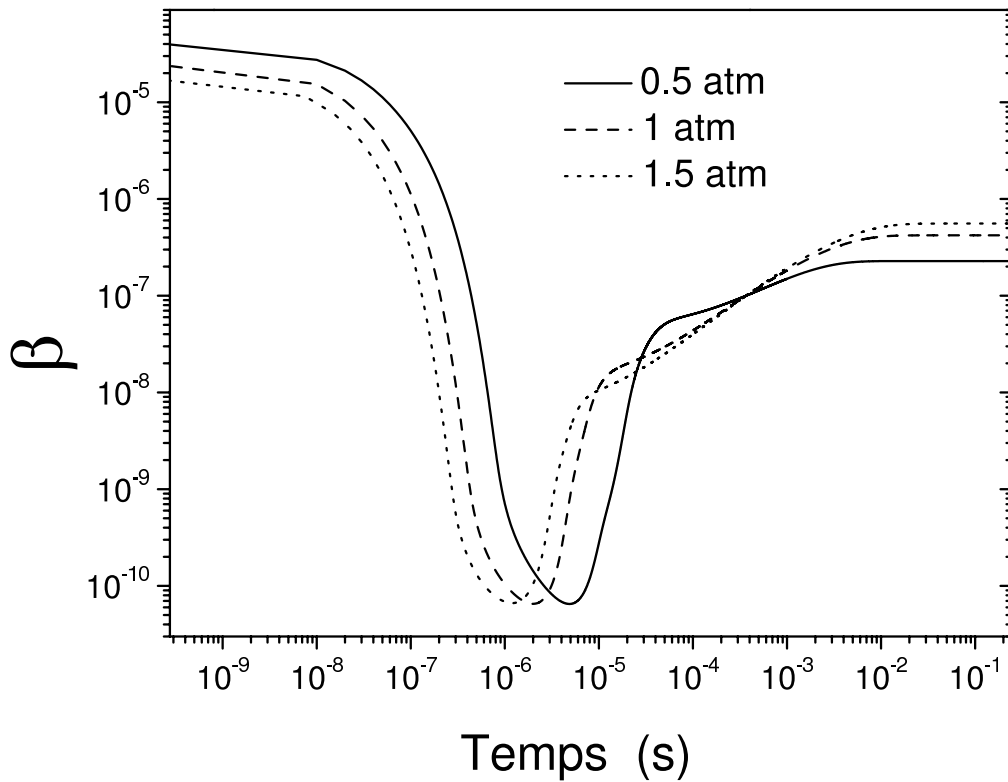
Les variations temporelles des termes sources ( $S_{O_3}^+$  et  $S_{O_3}^-$ ) d'ozone et de terme de perte sur la surface anodique ( $S_{paroi}^-$ ) sont tracées sur les Figures 3.19(c) et (d). Les termes sources de création et de perte de  $O_3$  augmentent avec la pression du gaz. A l'état

stationnaire, le terme source de création ou de perte passe de la valeur  $9.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  pour la pression 0.5 atm à la valeur  $1.4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  pour  $p=1.5 \text{ atm}$ . Sous les conditions de nos calculs, le pic des termes sources augmente avec la pression [Figure 3.19(c)]. Sur la Figure 3.19(d), le terme de perte sur la paroi augmente avec la pression. L'augmentation de la pression fait accroître la concentration de  $O_3$ , ce qui va engendrer ensuite sa perte en interagissant avec la surface de l'anode. Pour la pression 1.5 atm et à l'état stationnaire,  $S_{paroi}^-$  atteint une valeur maximale de l'ordre  $8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ .



**Figure 3.19** — Evolutions temporelles (a) des concentrations de l'oxygène atomique et de l'ozone, (b) de la densité électronique, (c) des termes sources de création (ligne continue) et de perte (ligne discontinue) de  $O_3$ , (d) de terme de perte sur la paroi.

Trois valeurs de la pression du gaz sont utilisées 0.5, 1 et 1.5 atm.



*Figure 3.20* — Variations temporelles du paramètre  $\beta$  pour différentes pressions du gaz 0.5, 1 et 1.5 atm.

La [Figure 3.20](#) montre l'évolution temporelle du paramètre  $\beta$  pour différentes pressions du gaz (0.5, 1, 1.5 atm). Pour chaque pression du gaz,  $\beta$  diminue rapidement et ensuite il augmente avec le temps. Ce paramètre augmente 2 fois en passant de la pression 0.5 à 1.5 atm.

### 3.4 Conclusion

Une décharge couronne négative dans un plasma d'oxygène pur a été simulée dans ce chapitre. L'étude est basée sur un modèle étendu de la cinétique chimique. Ce modèle inclut les processus élémentaires du plasma ainsi que les réactions chimiques entre les espèces de la décharge. A cet égard, 118 réactions chimiques sont considérées impliquant les électrons et treize espèces atomiques et moléculaires. Tout d'abord, l'évolution temporelle des concentrations d'espèces de la décharge est donnée. Ensuite, l'influence des réactions conduisant à la production et la perte de l'ozone est mise en

évidence. A la fin, une étude paramétrique est effectuée afin de monter l'influence de certains paramètres de la décharge à savoir la température du gaz, le champ réduit ou la température électronique, la densité de préionisation et la pression du gaz sur la génération d'ozone.

*Les résultats de l'étude théorique menée dans ce chapitre ont montré que la décomposition de l'ozone sur la surface anodique (cylindre) doit être prise en considération afin de donner des prédictions réalistes des concentrations d'ozone. Ainsi, nous avons obtenu un rapport  $[O_3]/[O_2]=5.4\%$ . Cette valeur est proche de celle des calculs de Soria et al. [55] qui ont indiqué une valeur de  $4.4\%$ . A la fin de la décharge, nous avons trouvé un rapport  $[O]/[O_2]=6 \times 10^{-5}$ .*

---

# Influence de la Nature du Matériau Anodique sur la Production d'Ozone dans une Décharge Couronne

When the only tool you have is a hammer,  
everything begins to look like a nail.

– *Anonymous* –

## 4.1 Introduction

La génération des plasmas non thermiques à la pression atmosphérique et température ambiante s'effectue par deux méthodes : les décharges couronnes [46, 55, 74, 93, 106–108] et les décharges à barrières diélectriques DBD (*souvent référencées sous l'appellation de décharges silencieuses*) [58, 64, 67, 68, 109, 110]. Bien que les décharges couronnes puissent être facilement générées dans les conditions atmosphériques avec un taux d'écoulement massique élevé, elles ne sont pas convenables pour la production en grandes quantités des radicaux chimiques comme les décharges silencieuses. Cependant, les décharges couronnes sont utilisées dans plusieurs applications industrielles, où

seulement de faibles concentrations en particules excitées ou chargées sont nécessaires [111].

Plusieurs investigations théoriques et expérimentales des décharges couronnes peuvent être trouvées dans la littérature scientifique concernant l'interaction des molécules d'ozone avec le matériau formant les électrodes de la décharge [54, 59, 77–79, 82, 83]. Cette interaction mène à la destruction de l'ozone et l'oxydation de la surface. Le matériau de l'électrode est l'un des paramètres qui influe sur le processus de génération de l'ozone dans les décharges couronnes. Dans un travail publié par Peyrous et Lacaze [77], il est montré que le matériau du fil central et de l'électrode externe du cylindre affecte notablement l'efficacité de production de l'ozone dans les décharges couronnes positives. Les auteurs ont conclu que seulement un effet marginal du matériau de l'électrode externe est observé dans les décharges couronnes négatives. L'efficacité de production de l'ozone la plus élevée est obtenue avec le fil en cuivre dans les deux types de décharge couronne (positive et négative). Yehia et Mizuno [78] ont trouvé que le matériau formant le fil modifie la concentration de l'ozone générée dans le réacteur selon la polarité de la décharge couronne et le type du gaz circulant dans le réacteur. Skanly et *al.* [79] ont utilisé trois matériaux pour la préfabrication des parois du réacteur (*électrodes*) [acier inoxydable, duralium, et laiton]. Ils ont trouvé une décroissance exponentielle de la densité de l'ozone dans le réacteur cylindrique. Pontiga et *al.* [54] ont montré que la décomposition de l'ozone à l'anode (*cylindre*) est plus importante que les pertes d'ozone par collisions avec les molécules d'oxygène. Le temps de décroissance le plus lent est trouvé en utilisant l'anode en aluminium. En revanche, ce temps est plus rapide en utilisant l'acier au carbon comme anode. Itoh et *al.* [59] ont présenté une étude sur le taux de destruction de l'ozone influencé par la surface d'électrodes d'une chambre à décharge. Ils ont mesuré, en utilisant la méthode de photoabsorption, les caractéristiques de la décroissance de la concentration d'ozone dans l'oxygène à l'intérieur de la chambre avec trois types du matériau formant les parois (électrodes) [*acier inoxydable, cuivre et aluminium*]. Les durées de vie effectives de l'ozone ont été estimées à partir des courbes de décroissance de la concentration d'ozone. D'après les auteurs, ces valeurs dépendent de matériau du paroi ; elles sont plus grandes

pour l'acier inoxydable et plus petites pour l'aluminium. Dans un papier récemment publié par Horvath et *al.* [82], il est indiqué l'effet du matériau de l'électrode externe sur le courant de la couronne négative et le processus de formation de l'ozone dans un système d'électrodes cylindriques alimenté par un gas d'oxygène. Trois matériaux (*acier inoxydable, duralumin et laiton*) sont testés dans les expériences. Les auteurs ont trouvé que l'influence du matériau de l'électrode sur la caractéristique courant-tension de la décharge est marginale. Le coefficient de probabilité de décomposition de l'ozone est fortement affecté par la température de l'électrode métallique, une illustration provenant de la décroissance de la production de l'ozone. Yanallah et *al.* [83] ont estimé théoriquement le coefficient de décomposition de l'ozone sur l'électrode cylindrique externe d'une décharge couronne négative en régime continu DC. Le gas plasmagène est l'oxygène. Les auteurs ont trouvé que la dépletion de l'ozone est la plus rapide si l'électrode en acier inoxydable est utilisé dans leur modèle.

De l'analyse mentionnée ci-dessus, il est évident que la production de l'ozone dans les décharges couronnes est affectée par le matériau de l'électrode interne et externe. *Dans la présente étude numérique, l'influence de métal utilisé comme anode sur la génération de l'ozone par décharge couronne négative dans l'oxygène pur est mise en évidence. Trois métaux différents ont été testés : l'acier inoxydable, le cuivre et l'aluminium.*<sup>i</sup>

L'organisation de ce chapitre est la suivante : les détails de calcul sont décrits dans la section 4.2. La section 4.3 contient la description et la discussion des résultats de la simulation. Les conclusions retirées sont présentées dans la section 4.4.

## 4.2 Détails de calcul

Dans une décharge couronne stationnaire, l'équation de continuité indépendante du temps pour les espèces neutres est donnée par la formule suivante [55] :

$$-\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( r D_j \frac{dN_j^0}{dr} \right) = (source)_j^0 - (sink)_j^0, \quad j = 1, \dots, m \quad (4.1)$$

---

i. BOUFELDJA MENNAD ET AL., EFFECT OF THE ANODE MATERIAL ON OZONE GENERATION IN CORONA DISCHARGES, VACUUM **104**, PP. 29–32 (2014)

où  $r$  est la coordonnée radiale, c'est-à-dire, la distance entre le fil et le cylindre,  $D_j$  est la diffusion des espèces neutres  $j$ ,  $N_j^0$  est la densité des espèces neutres. Les termes de gain et de perte sont dénotés par (*source*) et (*sink*). Ces termes source et sink sont formés comme le produit des taux de réaction et les densités des espèces entrant en collision (*réaction*). Le taux de réaction dépend du champ électrique ainsi que de la température du gaz [112].

Pour l'ozone ( $O_3$ ), l'équation (4.1) peut être écrite comme [55] :

$$-\frac{1}{r} \frac{d}{dr} (r D_{O_3} \frac{dN_{O_3}}{dr}) = S_{O_3}^+ - S_{O_3}^- \approx 0 \quad (4.2)$$

Pour les conditions aux limites, nous négligeons la décomposition de l'ozone sur la cathode (*fil*). En revanche, sur l'anode (*cylindre*), l'ozone est créé par neutralisation de l'ion  $O_3^-$  [53].

Comme l'ozone se décompose par collision sur la surface anodique, le flux de  $O_3$  est écrit comme [113] :

$$\Gamma|_{r=R} = [-\mu_{O_3^-} \cdot N_{O_3^-} \cdot E - D_{O_3} \cdot \vec{\nabla}_r N_{O_3}]_{r=R} = \delta \times N_{O_3} \quad (4.3)$$

où  $\mu_{O_3^-}$  et  $N_{O_3^-}$  sont respectivement la mobilité et la densité de  $O_3^-$ .  $E$  est le champ électrique.  $N_{O_3}$  est la concentration de l'ozone et  $R$  le rayon du cylindre.  $\delta = \frac{1}{4}(1-\gamma)\bar{v}_{th}$  est le coefficient de décomposition dépendant de type du matériau formant l'anode.  $\gamma$  est le coefficient de réflexion. Les valeurs utilisées de ce paramètre sont indiquées sur le [Tableau 4.1](#). Ces valeurs sont prises de Itoh et *al.* [59].

Matériau du paroi	Coefficient de réflexion $\gamma$
Acier inoxydable	0.9999970
Cuivre	0.9999994
Aluminium	0.9999995

**Tableau 4.1** — Valeurs de coefficient de réflexion utilisées pour les différents matériaux d'anode [59].

La vitesse thermique de  $O_3$ ,  $\bar{v}_{th}$ , est donnée par Liebermann comme [113] :

$$\bar{v}_{th} = \sqrt{\frac{8k_B T_g}{\pi m_{O_3}}} \quad (4.4)$$



où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $T_g$  la température du gaz, et  $m_{O_3}$  la masse de la molécule d'ozone.

Par conséquent, nous pouvons calculer le coefficient de décomposition en utilisant la formule suivante :

$$\delta = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{8k_B T_g}{\pi m_{O_3}}} (1 - \gamma) \quad (4.5)$$

Par exemple à température ambiante et en utilisant les valeurs de coefficient de réflexion indiquées sur le [Tableau 3.1](#), nous montrons sur le [Tableau 3.2](#) les valeurs de coefficient de décomposition pour les trois matériaux utilisés dans le cadre de cette étude.

Matériau du paroi	Coefficient de décomposition (cm s <sup>-1</sup> )
Acier inoxydable	$2.72 \times 10^{-2}$
Cuivre	$5.44 \times 10^{-3}$
Aluminium	$4.53 \times 10^{-3}$

**Tableau 4.2** — Valeurs de coefficient de décomposition utilisées pour les différents matériaux d'anode à la température ambiante.

De l'équation (4.3), nous déduisons l'équation suivante :

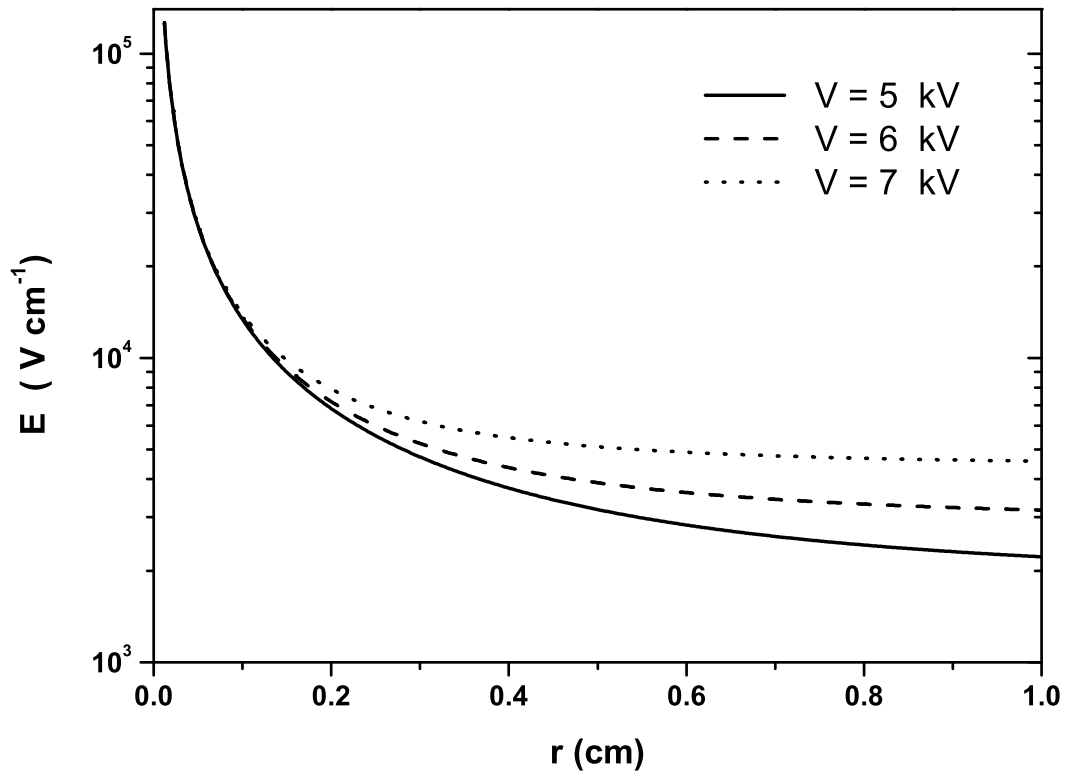
$$-D_{O_3} \cdot \frac{dN_{O_3}}{dr} \Big|_{r=R} = \delta \times N_{O_3} + \mu_{O_3^-} \cdot N_{O_3^-} \cdot E \Big|_{r=R} \quad (4.6)$$

La distribution radiale du champ électrique est donnée par la formule :

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} (rE) = \frac{|I|}{2\pi\epsilon_0\mu r E} \quad (4.7)$$

Pour résoudre l'équation (4.7), nous utilisons le courant déduit de la caractéristique expérimentale courant-tension (I-V) [55, 72]. La distribution radiale du champ électrique [Eq. (4.7)], pour trois valeurs de la tension appliquée, est représentée sur la [Figure 4.1](#). Pour les tensions considérées, nous avons le même profil du champ électrique en fonction de la position radiale. A la surface du cylindre, le champ passe de la valeur 2.22 kV/cm pour V=5 kV à 4.58 kV/cm pour V=7 kV. La distribution radiale du champ électrique dévoilée sur cette figure est en accord avec celle de Soria et *al.*

[55]. La solution de l'équation (4.7) donne la valeur du champ sur la paroi ( $r = R$ ), qui est ensuite injectée dans l'équation (4.6) afin d'obtenir la distribution radiale de la molécule d'ozone.



*Figure 4.1* — Distribution radiale, à la pression atmosphérique et température ambiante, du champ électrique pour trois valeurs de la tension appliquée 5, 6, et 7 kV.

### 4.3 Résultats et discussions

Afin d'évaluer l'influence de la nature du matériau formant les électrodes de la décharge sur la génération de l'ozone, trois différents matériaux sont utilisés comme anode : l'acier inoxydable, cuivre (Cu) et aluminium (Al). Les résultats montrés dans cette section sont effectués pour les conditions indiquées sur le [Tableau 4.3](#).

Paramètres de décharge	Valeur
Gaz	$O_2$
Pression (atm)	1
Température de gaz (K)	200, 298, 380
Rayon de fil (cm)	0.01
Rayon de cylindre (cm)	1
Matériau de l'anode	Acier inoxydable, Cu, Al

Tableau 4.3 — Liste des paramètres de décharge utilisés dans le présent travail.

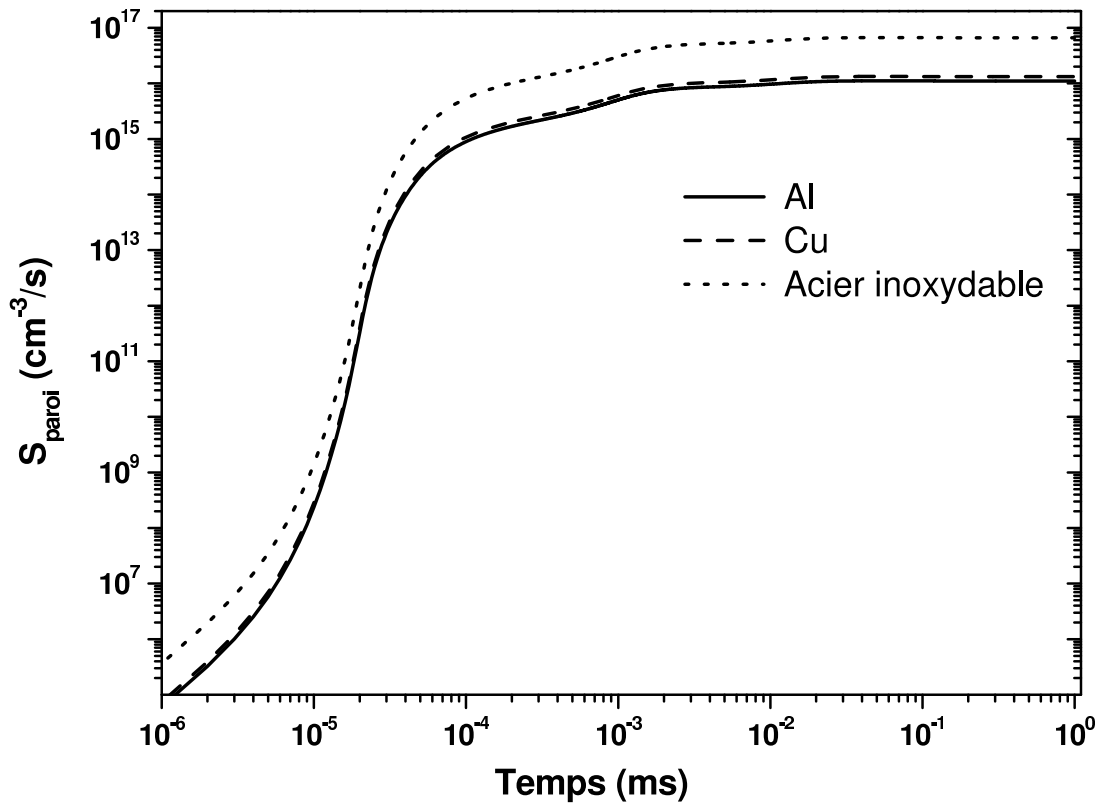


Figure 4.2 — Variation temporelle, à la pression atmosphérique et température ambiante, du terme de perte d’ozone sur la paroi pour trois matériaux d’anode : acier inoxydable, cuivre et aluminium.

Nous avons tracé sur la Figure 4.2, la variation temporelle de terme de perte sur la paroi  $S_{paroi}$  pour trois matériaux (*acier inoxydable, cuivre, aluminium*). Cette évolution est obtenue en utilisant le modèle cinétique que nous avons développé et montré dans le

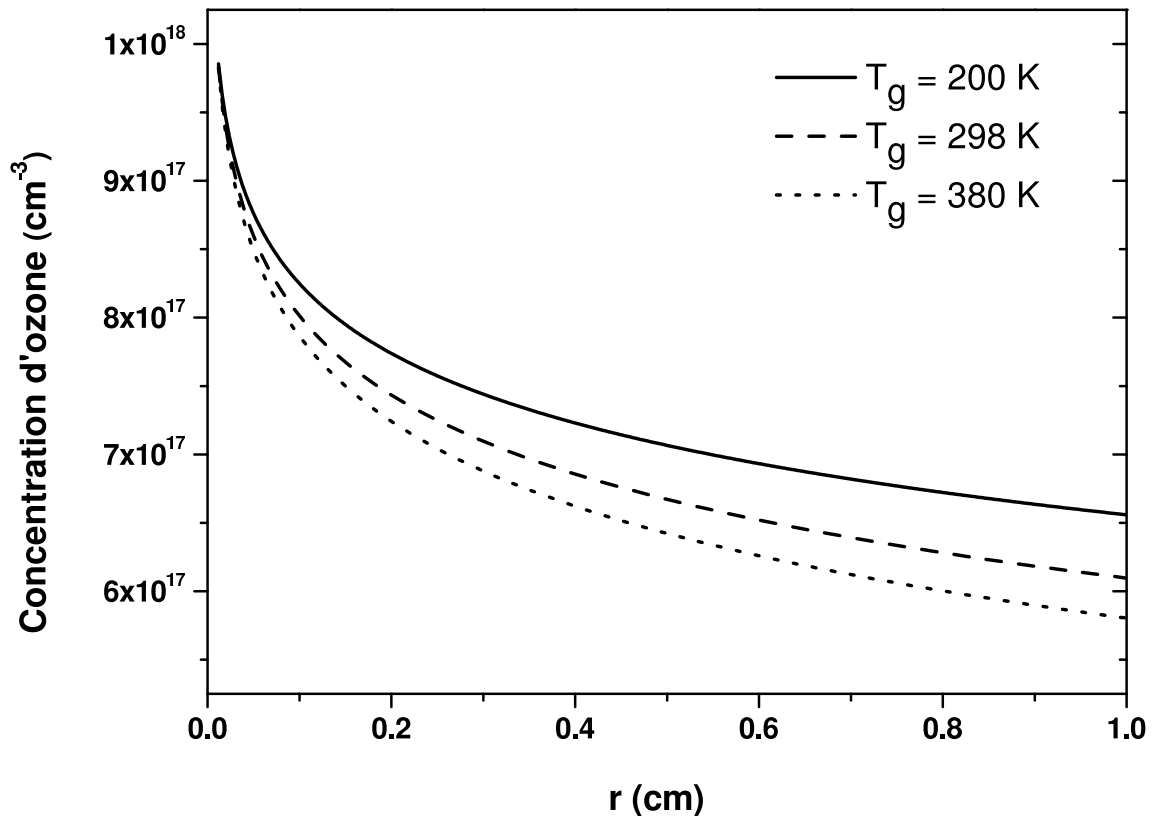
chapitre 3 (voir [Tableau 3.2](#)). Dans ce modèle, le terme de perte sur la surface (*paroi*) pour chaque matériau d'anode est donné par la relation :

$$S_{paroi} = \frac{\delta}{R} N_{O_3} \quad (4.8)$$

où la concentration de l'ozone est calculée du modèle cinétique rapporté dans le chapitre 3 et publié dans la Réf. [112]. Cette figure indique que ce terme présente la variation la plus élevée dans le cas de l'acier inoxydable. Pour l'aluminium et le cuivre,  $S_{paroi}$  est presque le même. Les résultats montrés sur cette figure pour l'acier inoxydable et l'aluminium sont en accord avec les constatations expérimentales de Horvath et *al.* [82]. C'est important de noter que dans notre papier [112] et pour l'acier inoxydable, la réaction de perte à la surface ( $O_3 + surface \rightarrow \frac{3}{2}O_2 + surface$ ) devient considérable et doit être prise en compte [54, 109]. Sung et *al.* [109] ont indiqué que la cinétique chimique des espèces neutres et chargées dans la décharge d'oxygène pur est étudiée par simulations numériques [55, 71, 112]. Ils ont également indiqué que d'après un modèle cinétique complet et récemment publié par Mennad et *al.* [112], la contribution des ions positifs et négatifs à savoir  $O_2^+$ ,  $O^+$ ,  $O^-$ , et  $O_2^-$  dans la production et la destruction de l'ozone est beaucoup plus petite que celle des neutres [112], due principalement aux faibles concentrations d'ions par rapport aux neutres. La réaction  $O_2 + e \rightarrow 2O + e$  domine la concentration des atomes d'oxygène  $O$ . Cette réaction constitue le réservoir des atomes d'oxygène  $O$  responsable de la réaction  $O + O_2 + O_2 \rightarrow O_3 + O_2$  [112]. Sung et ses collègues [109] ont conclu que la production de l'ozone est amplifiée par la puissance injectée ou la tension appliquée en raison de l'augmentation de courant de décharge. Pour la destruction de l'ozone, en plus des réactions  $O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$  et  $O_2 + O_3 \rightarrow O + O_2 + O_2$ , la réaction de perte de l'ozone à la surface doit être prise en considération.

La [Figure 4.3](#) montre la concentration de l'ozone en fonction de la position radiale pour trois valeurs de la température du gaz 200, 298 et 380 K. Le matériau formant l'anode est l'acier inoxydable. On voit que l'augmentation de la température du gaz induit la diminution de la concentration d'ozone en fonction de la position radiale. En conséquence, la dissociation de l'ozone augmente avec la température du gaz. Cette observation a été confirmée par Sung et *al.* [66]. Les auteurs dans leur étude examinent

l'effet du matériau d'électrodes, avec différentes réactivités catalytiques, sur la dissociation de l'ozone en termes de température de l'électrode. *La réactivité catalytique de l'électrode affectant l'efficacité, a été confirmée par la diminution de la température de l'électrode.*

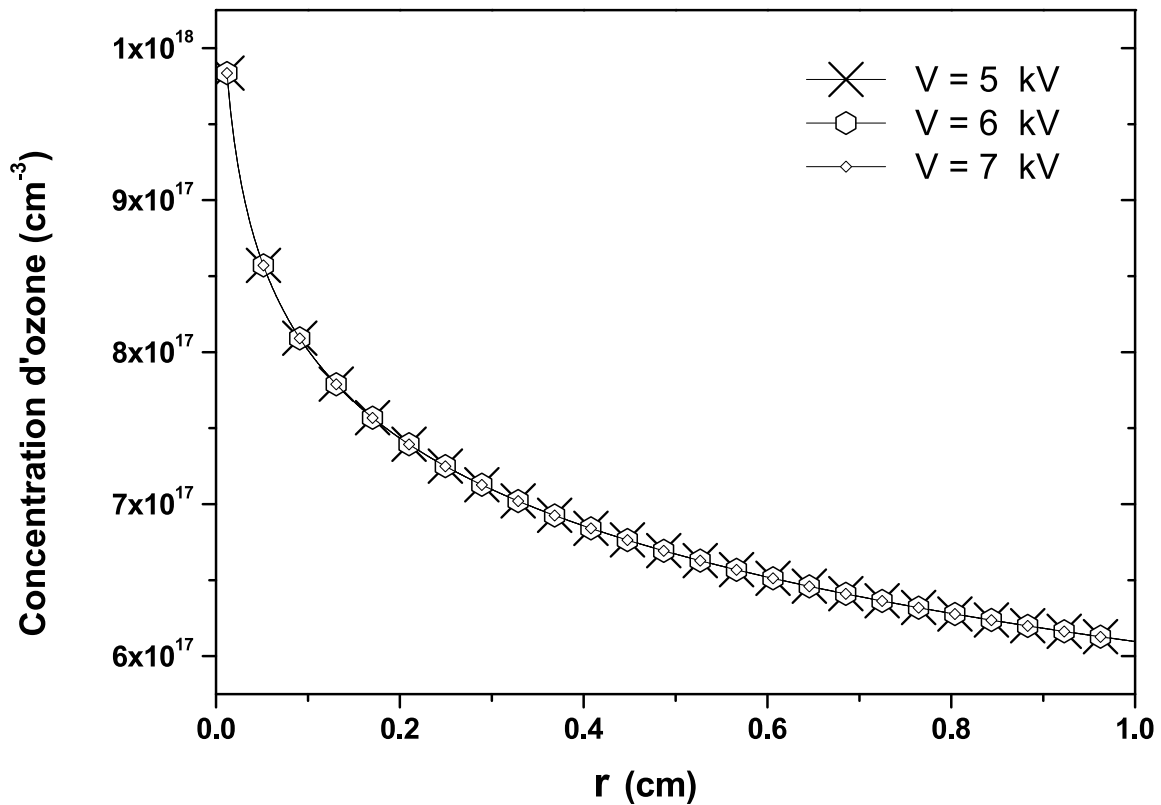


*Figure 4.3* — Distribution radiale, à la pression atmosphérique, de la concentration d'ozone pour trois températures du gaz 200, 298 et 380 K. La tension appliquée est 6 kV. L'anode est en acier inoxydable.

La distribution de la concentration de l'ozone en fonction de la position radiale, pour trois valeurs de la tension appliquée 5, 6 et 7 kV et à la température ambiante et pression atmosphérique, est illustrée sur la [Figure 4.4](#). Le matériau d'anode est l'acier inoxydable. Cette figure montre clairement que *pas d'effet* de la tension appliquée sur la distribution radiale de la concentration d'ozone.

Ce résultat est en accord avec le travail expérimental de Horvath et *al.* [82] dans lequel il est trouvé un effet marginal du matériau d'électrode sur la caractéristique courant-tension de la décharge. En revanche, Yanallah et *al.* [83] ont noté que la

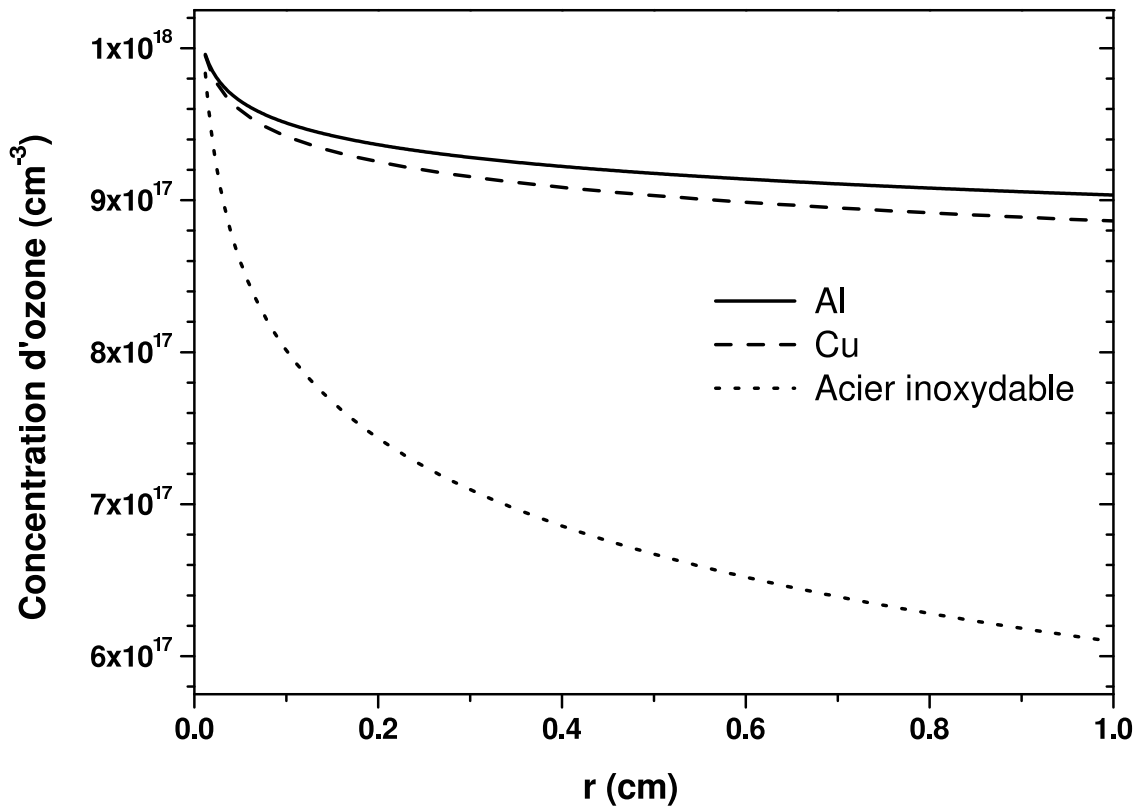
décomposition de l'ozone sur la paroi de l'électrode a une influence sur la caractéristique courant-tension et la production de l'ozone dans le gap de la décharge. *Les auteurs ont constaté que, si l'acier inoxydable est utilisé, la déplétion de l'ozone est la plus rapide.*



*Figure 4.4* — Distribution radiale, à la pression atmosphérique et température ambiante, de la concentration de l'ozone pour trois valeurs de la tension appliquée 5, 6 et 7 kV.

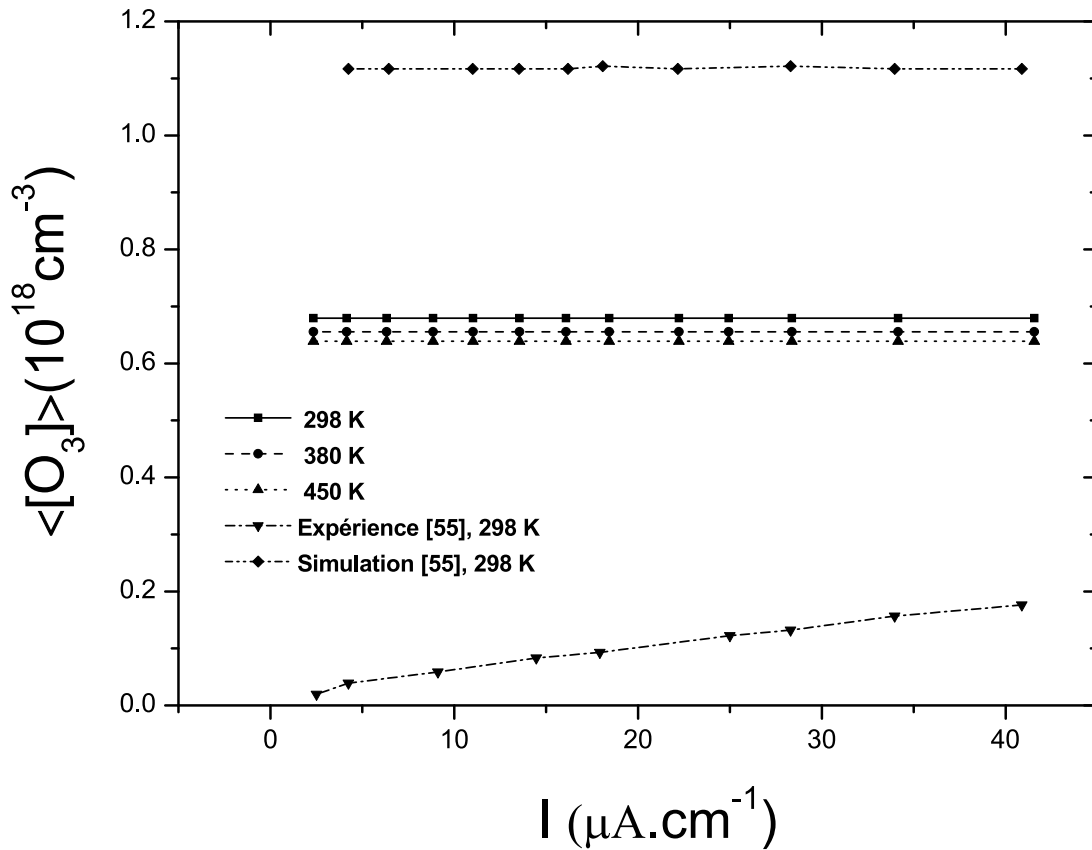
Sur la [Figure 4.5](#), nous avons tracé la distribution radiale de la concentration de l'ozone à température ambiante et pression atmosphérique, pour trois matériaux formant l'anode. La décomposition de la molécule d'ozone est plus marquée dans le cas de l'acier inoxydable.

Ce résultat est en concordance avec les constatations précédentes ([Figure 4.2](#)). *La dissociation de l'ozone induit l'augmentation de terme de perte sur la paroi.* Au voisinage de la surface anodique, la concentration de l'ozone passe de  $9 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  pour l'aluminium à  $6 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  pour l'acier inoxydable.



*Figure 4.5* — Distribution radiale, à la pression atmosphérique et température ambiante, de la concentration de l’ozone pour trois matériaux d’anode : acier inoxydable, cuivre et aluminium.

La [Figure 4.6](#) représente la variation de la concentration moyenne de l’ozone en fonction de courant pour trois valeurs de la température du gaz 298, 380 et 450 K. Sur cette figure, nous avons aussi indiqué les valeurs de Soria et *al.* [55] obtenues expérimentalement et par modélisation numérique à température ambiante. Nos résultats numériques sont en accord avec ceux de Soria et *al.* [55]. Pour une température du gaz 298 K, les concentrations moyennes obtenues par notre simulation sont les plus proches des mesures de Soria et ses collaborateurs [55]. Par exemple, pour un courant de  $28 \mu\text{A}/\text{cm}$ , la valeur de la concentration moyenne de l’ozone obtenue par notre simulation est  $6.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . A la même valeur du courant, les valeurs théoriques et expérimentales données par Soria et *al.* [55] sont respectivement  $1.12 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  et  $1.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . *C’est important de noter que la quantité totale de l’ozone diminue au fur et à mesure que la température augmente* [55, 91, 104, 112].



*Figure 4.6* — Variation de la concentration moyenne de l’ozone en fonction de courant pour trois températures du gaz 298, 380 et 450 K.

## 4.4 Résumé des conclusions

Dans ce chapitre, nous avons étudié numériquement la génération de l’ozone dans une décharge couronne coaxiale en utilisant trois électrodes fabriquées en acier inoxydable, cuivre, et aluminium. L’étude est exécutée dans l’oxygène pur à la pression atmosphérique et pour plusieurs températures du gaz et tensions appliquées.

- Tout d’abord, la variation temporelle de terme de perte sur la paroi (cylindre) est donnée. L’effet de la température du gaz et la tension appliquée sur la distribution radiale de l’ozone est investi.
- Ensuite, l’influence de la nature du matériau formant l’anode sur la génération de l’ozone est démontrée.
- A la fin, la validité de simulation numérique est vérifiée en comparant nos calculs aux données expérimentales et théoriques de la littérature scientifique. *Nous avons*



*montré que la composition de l'anode a une influence sur la génération de l'ozone par décharge couronne négative de type fil-cylindre.*

Les résultats obtenus montrent clairement les points suivants :

- (i) Le terme de perte sur la paroi présente la variation la plus élevée dans le cas de l'acier inoxydable. Pour l'aluminium et le cuivre, ce terme est quasiment le même ;
- (ii) L'augmentation dans la température du gaz induit la décroissance de la concentration de l'ozone avec la position radiale. Par voie de conséquence, la dissociation de l'ozone augmente avec la température du gaz ;
- (iii) La tension appliquée n'influe pas la distribution radiale de la concentration de l'ozone ;
- (iv) La décomposition de la molécule de l'ozone est plus marquée dans le cas de l'acier inoxydable. Au voisinage de la surface anodique, la concentration de l'ozone passe de  $9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  pour l'aluminium à  $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  pour l'acier inoxydable.

---

# Conclusion générale et perspectives

Le savant n'est pas l'homme qui fournit les vraies réponses,  
c'est celui qui pose les vraies questions.

– Citation : Claude Levi Strauss –

**N**ONS avons abordé dans ce travail, à l'aide de modèle fluide zéro-dimensionnel (0D) de décharges couronnes négatives de type fil-cylindre, la cinétique réactionnelle d'un plasma d'oxygène pour la production de l'ozone et l'influence de la nature du matériau formant l'anode (*électrode*) sur la décomposition de cette molécule. L'étude est basée sur un modèle étendu de la cinétique chimique. Ce modèle inclut les processus élémentaires du plasma ainsi que les réactions chimiques entre les espèces de la décharge. A cet égard, 118 réactions chimiques ont été considérées impliquant les électrons et treize espèces atomiques et moléculaires, c'est-à-dire,  $e$ ,  $O$ ,  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $O^+$ ,  $O_2^+$ ,  $O^-$ ,  $O_2^-$ ,  $O_3^-$ ,  $O(^1D)$ ,  $O_2(^1\Delta_g)$ ,  $O_2(^1\Sigma_g^+)$ ,  $O_2^*$ ,  $O_3^*$ . Le système couplé des équations cinétiques à résoudre est formé de six équations pour les espèces chargées, trois équations pour les neutres, trois équations pour les métastables et deux équations pour les états de vibration. Le modèle cinétique développé dans le cadre de cette thèse prend en considération l'effet du matériau formant l'anode sur la décomposition de l'ozone.

Au cours de ce travail de thèse :

- Tout d'abord, un modèle cinétique temporel a été développé, ce qui nous a permis de donner les variations temporelles des espèces de la décharge et des termes

- sources de création et de perte de l'ozone. L'influence des réactions conduisant à la production et la perte de l'ozone a été mise en évidence. Une étude paramétrique a été faite pour montrer l'effet de la température du gaz, du champ électrique réduit (*température électronique*), de la densité de préionisation et de la pression du gaz sur la génération d'ozone. L'électrode considérée était en acier inoxydable.
- Ensuite, la distribution radiale de la concentration de l'ozone dans la décharge couronne négative est donnée, ce qui nous a permis de démontrer l'influence de la température du gaz et de la tension appliquée sur la distribution radiale de l'ozone.
  - Enfin, la validité de présent modèle est vérifiée en comparant nos calculs aux données expérimentales et théoriques de la littérature scientifique. *Nous avons montré que la composition de l'anode a une influence sur la génération de l'ozone par décharge couronne négative de type fil-cylindre.*

## Bilan

Une étude macroscopique de la cinétique chimique d'un plasma d'oxygène pur pompé par une décharge couronne négative de type fil-cylindre a été décrite. Le présent modèle est basé sur la résolution simultanée dans le temps de l'équation de continuité électronique couplée à la cinétique des autres espèces de la décharge.

L'ozone généré par les décharges couronnes est extensivement étudié par plusieurs travaux de recherche théoriques et expérimentaux. Dans ce contexte, les résultats du chapitre 3, traitant la cinétique réactionnelle dans un plasma d'oxygène pour la production de l'ozone, ont montré les points suivants :

- La densité de l'ozone présente la variation la plus grande. Elle atteint une valeur maximale d'environ  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  à la fin de la décharge. La concentration de  $\text{O}(^1\text{D})$  présente la variation la plus faible, sa valeur à la fin de la décharge est d'environ  $1.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ . Pour les autres espèces, on voit un comportement similaire : leurs concentrations augmentent pour atteindre une valeur maximale et ensuite diminuent. La densité électronique atteint une valeur maximale de

- $10^{13} \text{ cm}^{-3}$  et ensuite diminue comme résultat des processus d'attachement et de recombinaison. Les ions majoritaires dans la décharge sont  $O_2^+$  et  $O_3^-$ . Leurs concentrations maximales sont respectivement  $8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  et  $3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ . Les concentrations de ces deux espèces chargées diminuent ensuite pour atteindre une valeur constante de  $6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  à la fin de la décharge (*plateau*)
- Le rapport des concentrations de l'oxygène atomique et moléculaire augmente rapidement pour atteindre un maximum de  $6.5 \times 10^{-3}$  et ensuite diminue pour atteindre la valeur  $6 \times 10^{-5}$  à la fin de la décharge. Ce résultat est en accord avec les constatations de Fridman [101] qui a indiqué que des pertes considérables de l'efficacité d'énergie se produisent quand la concentration relative de l'oxygène atomique  $[O]/[O_2]$  dépasse 0.3–0.5%.
  - Le terme source de production correspondant à la réaction R79 ( $O + O_2 + O_2 \rightarrow O_2 + O_3$ ) est le plus important. A l'état stationnaire, sa valeur est de  $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Ce résultat est en accord avec les travaux [55, 67, 95, 103].
  - A la fin de la décharge, le terme source de perte correspondant à la réaction R118 traduisant l'interaction ozone–surface ( $O_3 + \text{paroi} \rightarrow \frac{3}{2}O_2 + \text{paroi}$ ) atteint la valeur  $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ , ce qui rend son inclusion dans les modèles traitant la production de l'ozone par décharge électrique impératif [34, 48, 54, 55, 66, 81, 82].
  - Le rapport des concentrations  $[O_3]/[O_2]$  diminue avec la température du gaz car la concentration de l'ozone diminue avec celle-ci. Il est important de souligner que l'ozone se produit efficacement à basse température. Pour la température ambiante,  $[O_3]/[O_2]=5.4\%$ . Cette valeur est proche de celle obtenue numériquement par Soria et al. [55] (4.4%).
  - Une fois l'équilibre de l'ozone est atteint (*régime stationnaire*,  $S_{O_3}^+ \approx S_{O_3}^-$ ), le terme source de création ou de perte de  $O_3$  passe de la valeur  $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  pour un champ réduit de 25 Td à la valeur  $7.7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  pour  $E/N=60$  Td.
  - La préionisation affecte les concentrations de  $O$  et  $O_3$  au début de la décharge. L'augmentation de la densité de préionisation accélère le processus de formation de ces deux espèces et provoque l'augmentation de la densité électronique
  - L'augmentation de la pression fait accroître la concentration de  $O_3$ , ce qui va

engendrer ensuite sa perte en interagissant avec la surface de l'anode. Pour la pression 1.5 atm et à l'état stationnaire,  $S_{paroi}^-$  atteint une valeur maximale de l'ordre  $8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

Plusieurs investigations théoriques et expérimentales des décharges couronnes peuvent être trouvées dans la littérature scientifique concernant l'interaction des molécules d'ozone avec le matériau formant les électrodes de la décharge [54, 59, 77–79, 82, 83]. Cette interaction mène à la destruction de l'ozone et l'oxydation de la surface. Le matériau de l'électrode est l'un des paramètres qui influe sur le processus de génération de l'ozone dans les décharges couronnes. Dans ce contexte, les résultats du chapitre 4, traitant la distribution radiale de l'ozone pour les différents types du matériau formant l'anode, ont montré les points suivants :

- Le terme de perte sur la paroi présente la variation la plus élevée dans le cas de l'acier inoxydable. Pour l'aluminium et le cuivre, ce terme est quasiment le même.
- L'augmentation dans la température du gaz induit la décroissance de la concentration de l'ozone avec la position radiale. Par voie de conséquence, la dissociation de l'ozone augmente avec la température du gaz.
- La tension appliquée n'influe pas la distribution radiale de la concentration de l'ozone.
- La décomposition de la molécule de l'ozone est plus marquée dans le cas de l'acier inoxydable. Au voisinage de la surface anodique, la concentration de l'ozone passe de  $9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  pour l'aluminium à  $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  pour l'acier inoxydable.

*Il me semble que la chose la plus importante à retenir dans ce travail, en dehors des différents résultats que l'on a pu prouver, c'est la fertilité du modèle zéro-dimensionnel qui peut être considéré comme un outil efficace pour l'étude de l'homogénéité de la décharge dans les plasmas d'oxygène pour la génération de l'ozone.*

## Perspectives et recommandations

Les résultats de notre travail montrent que certains des sujets traités mériteraient d'être approfondis. Dans cette section, nous indiquerons quelques recommandations pour la suite des travaux.

- Prise en compte de l'effet de l'écoulement du gaz sur la production d'ozone.
- Etude du chauffage du gaz dans les plasmas d'oxygène pour la production de l'ozone.
- Etude de la production de l'ozone dans les décharges à barrières diélectriques (DBD).
- Etude de la dissociation de  $CO_2$  par décharges couronnes pulsées.
- Etude de la production de l'ozone dans l'air en se basant sur la cinétique déjà développée dans le cadre de cette thèse.

ANNEXE

A

---

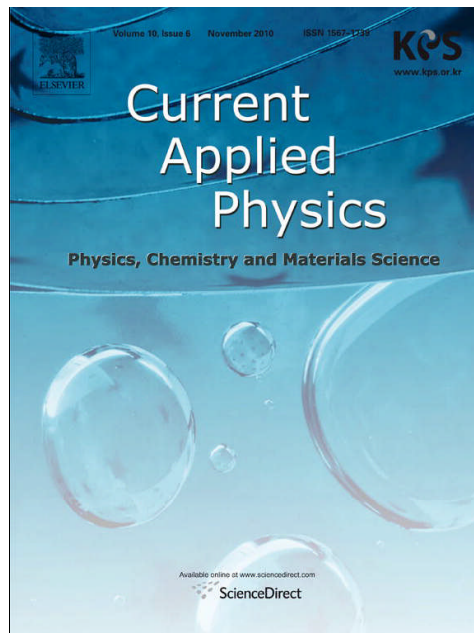
Theoretical

Investigation of Ozone

Production in Negative

Corona Discharge

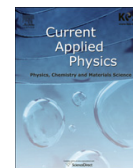
*Le chapitre 3 a fait l'objet d'une publication dans le journal Current Applied Physics, Volume 10, Issue 6, November 2010, Pages 1391–1401.*





Contents lists available at ScienceDirect

Current Applied Physics

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/cap](http://www.elsevier.com/locate/cap)

## Theoretical investigation of ozone production in negative corona discharge

B. Mennad, Z. Harrache\*, D. Amir Aid, A. Belasri

*Laboratoire de Physique des Plasmas, des Matériaux Conducteurs et leurs Applications, EL-M'Naouer BP 1505, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, Oran, Algérie*

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 10 September 2009

Received in revised form

26 April 2010

Accepted 29 April 2010

Available online 7 May 2010

#### Keywords:

Ozone

Numerical modelling

Kinetic equations

Wall material

Loss term

### ABSTRACT

The purpose of this work is to highlight the chemical kinetics in plasma of pure oxygen. A comprehensive model of ozone generation in wire-to-cylinder negative corona discharge is presented. The model combines the physical processes in the discharge with the chemistry of ozone formation. It is based on an extensive reaction scheme including the major electronic and ionic processes. The importance of excited atomic and molecular states is demonstrated. The obtained results show clearly that the surface material affect quite well the ozone decomposition.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Ozone, historically mainly used for the treatment of drinking water, is known to be a potent bactericide and viricide. It is one of the strongest oxidising and bleaching agents and it has the important property that it decays without residues that could be harmful to the environment. Since the on-site production of ozone requires only air and electricity no transport of potentially dangerous chemicals is involved in ozone applications.

Ozone is an unstable molecule which rapidly decays into oxygen with a time constant that is dependent upon temperature and the presence of oxidable organic compounds. Because of this, ozone cannot be stored and must be generated at the point of use. A major disadvantage in using ozone stems from the generation process which is very inefficient and this makes ozone expensive. This is particularly true when compared with other less environmentally friendly compounds such as chlorine, which is produced in massive quantities for a number of applications, particularly in the production of plastic. There is therefore a strong motivation to investigate ways of improving the efficiency of ozone generation which includes looking at alternative production methods. Conventional methods are usually based on AC dielectric barrier discharges in a coaxial arrangement with at least one of the electrodes being insulated from the gas by a glass dielectric barrier [1]. Many investigations into ozone production have looked at dc

corona ozone generators [2] and small generators working on this principle are commercially available.

Ozone generated by corona discharges has been extensively studied by various theoretical and experimental investigations [3–10]. In this way, the aim of the present study is to realize a chemical kinetics model for the production of ozone and taking into account the effect of wall material on ozone decomposition.

The work organization is as follows: the physical model is described in Section 2. Section 3 contains a description and discussion of simulation results. A brief summary of results is presented in Section 4.

### 2. Description of the discharge model

Any modelling must include a sufficient number of species and reactions if it aspires to predict the species distribution created by gas discharges. In pure oxygen, about 200 reactions between electrons, ions and neutrals have been reported. Also, a large number of species in the ground or excited states can be considered. Usually, numerical models are based on a subset of species and chemical reactions between them to make the calculations tractable. Loiseau et al. [11], for example, consider only five reactions and three species. Several models of three, five and nine species are presented in [12]. According to Eliasson et al. [1], excited species are essential in ozone production, and must be included in any model. Previous models have also combined several excited species into a fictitious one to make calculations feasible [13,14]. The modelling presented in this paper considers fifteen species (see

\* Corresponding author. Tel./fax: +213 41560351.  
E-mail address: [zoheir\\_harrache@yahoo.fr](mailto:zoheir_harrache@yahoo.fr) (Z. Harrache).



**Table 1**  
Species considered in the model.

Electrons:	$e$
Neutral species	$O, O_2, O_3$
Positive ions	$O^+, O_2^+$
Negative ions	$O^-O_2^-, O_3^-$
Metastable states:	$O(1D), O_2(^1\Delta_g), O_3(3B_2), O_2(\Sigma_g^+)$
Vibrational states:	$O_2(\nu), O_3(\nu)$ with $(\nu = 1)$

**Table 1).** The concentration of molecular oxygen is assumed to be constant.

2.1. Reaction scheme

In order to describe the chemical properties of the oxygen plasma, and according to other previous works [3,12,15,16], we have established a full set of processes regrouped in 103 reactions involving 15 atomic and molecular species, i.e.,  $O, O_2, O_3, O(1D)$ ,

**Table 2**  
Plasma chemical reactions and their rate coefficients included in the model ( $T_e$  is the electron temperature and  $T_g$  the gas temperature).

❖	Ionization processes:		
R1)	$e + O_2 \rightarrow O_2^+ + 2e$	$k_1 = 9.0 \times 10^{-10} (T_e)^2 \exp(-12.6/T_e)$	[17]
R2)	$e + O \rightarrow O^+ + 2e$	$k_2 = 9.0 \times 10^{-9} (T_e)^{0.7} \exp(-13.6/T_e)$	[18]
R3)	$e + O_2 \rightarrow O^- + O^+ + e$	$k_3 = 7.10 \times 10^{-10} (T_e)^{0.5} \exp(-17/T_e)$	[19]
R4)	$e + O_2 \rightarrow O + O^+ + 2e$	$k_4 = 1.88 \times 10^{-10} (T_e)^{1.699} \exp(-16.81/T_e)$	[17]
R5)	$e + O(1D) \rightarrow O^+ + 2e$	$k_5 = 9.0 \times 10^{-9} (T_e)^{0.7} \exp(-11.6/T_e)$	[20]
R6)	$e + O_2(^1\Delta_g) \rightarrow O^- + O^+ + 2e$	$k_6 = 1.88 \times 10^{-10} (T_e)^{1.699} \exp(-15.83/T_e)$	[20]
❖	Electron attachment and detachment:		
R7)	$e + O_3 \rightarrow O + O_2^-$	$k_7 = 9.76 \times 10^{-8} (T_e)^{-1.309} \exp(-1.007/T_e)$	[21]
R8)	$e + O_2(^1\Delta_g) \rightarrow O(1D) + O^-$	$k_8 = 9.93 \times 10^{-9} (T_e)^{-1.437} \exp(-7.44/T_e)$	[22]
R9)	$e + e + O^+ \rightarrow O + e$	$k_9 = 7.89 \times 10^{-27} (T_e)^{-4.5}$	[15]
R10)	$e + O^+ + O_2 \rightarrow O_2 + O$	$k_{10} = 1.0 \times 10^{-26}$	[15]
R11)	$e + O_2^+ \rightarrow O + O(1D)$	$k_{11} = 2.2 \times 10^{-8} (T_e)^{-0.5}$	[23]
R12)	$e + O_2^- \rightarrow O + O$	$k_{12} = 2.0 \times 10^{-30} (T_e)^{-2.5}$	[15]
R13)	$e + O^- \rightarrow O + 2e$	$k_{13} = 5.47 \times 10^{-8} (T_e)^{0.324} \exp(-2.98/T_e)$	[24]
R14)	$O^- + O \rightarrow O_2 + e$	$k_{14} = 2.3 \times 10^{-10}$	[25]
R15)	$O_2^- + O_2(^1\Delta_g) \rightarrow O_2 + O_2 + e$	$k_{15} = 2.0 \times 10^{-10}$	[26]
R16)	$O^- + O_2 \rightarrow O_3 + e$	$k_{16} = 5.0 \times 10^{-15}$	[27]
R17)	$O^- + O_2(^1\Delta_g) \rightarrow O_3 + e$	$k_{17} = 1.42 \times 10^{-10}$	[25]
R18)	$O + O_3^- \rightarrow O_2 + O_2 + e$	$k_{18} = 3.0 \times 10^{-10}$	[15]
R19)	$O_2^- + O \rightarrow O_3 + e$	$k_{19} = 3.3 \times 10^{-10}$	[28]
R20)	$O^- + O_2 + O_2 + O + e$	$k_{20} = 1.0 \times 10^{-12}$	[15]
R21)	$O^- + O \rightarrow O_2 + e$	$k_{21} = 1.0 \times 10^{-10}$	[15]
❖	Charge transfer:		
R22)	$O^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + O$	$k_{22} = 2.1 \times 10^{-11}$	[15]
R23)	$O^+ + O_3 \rightarrow O_3^+ + O$	$k_{23} = 1.0 \times 10^{-10}$	[27]
R24)	$O + O_2^- \rightarrow O_2 + O^-$	$k_{24} = 3.31 \times 10^{-10}$	[15]
R25)	$O^- + O_2(^1\Delta_g) \rightarrow O_2^- + O$	$k_{25} = 4.75 \times 10^{-11}$	[25]
R26)	$O^- + O_3 \rightarrow O + O_3^-$	$k_{26} = 5.3 \times 10^{-10}$	[15]
R27)	$O + O_3^- \rightarrow O_2 + O_3^-$	$k_{27} = 1.0 \times 10^{-10}$	[15]
R28)	$O_2^- + O_3 \rightarrow O_2 + O_3^-$	$k_{28} = 4.0 \times 10^{-10}$	[15]
R29)	$O_2 + O_2 + O^- \rightarrow O_2 + O_3^-$	$k_{29} = 1.11 \times 10^{-30} (T_g/300)^{-1}$	[15]
❖	Ion-ion recombination:		
R30)	$O^- + O_2^+ \rightarrow O + O_2$	$k_{30} = 2.6 \times 10^{-8} (T_g/300)^{-0.44}$	[23]
R31)	$O^+ + O^- \rightarrow 2O$	$k_{31} = 4 \times 10^{-8} (T_g/300)^{-0.43}$	[23]
R32)	$O_2 + O^+ + O^- \rightarrow O_2 + O_2$	$k_{32} = 2.10 \times 10^{-22} (T_g/300)^{-2.5}$	[15]
R33)	$O^- + O_2^+ \rightarrow O + O + O$	$k_{33} = 2.6 \times 10^{-8} (T_g/300)^{-0.44}$	[23]
R34)	$O_2^- + O_2^+ \rightarrow O_2 + O_2$	$k_{34} = 2.01 \times 10^{-7} (T_g/300)^{-0.5}$	[15]
R35)	$O^+ + O_2^- \rightarrow O_2 + O_2$	$k_{35} = 2.7 \times 10^{-7} (T_g/300)^{-0.5}$	[27]
R36)	$O_2^- + O_3^+ \rightarrow O_2 + O_3$	$k_{36} = 2.0 \times 10^{-7} (T_g/300)^{-0.5}$	[15]
R37)	$O_2^+ + O_3^- \rightarrow O + O + O_3$	$k_{37} = 1.01 \times 10^{-7} (T_g/300)^{-0.5}$	[15]
R38)	$O_3^- + O_2^+ \rightarrow O + O + O_2$	$k_{38} = 1.01 \times 10^{-7} (T_g/300)^{-0.5}$	[15]
R39)	$O_2 + O_2^+ \rightarrow O^- \rightarrow O^- + O_2 + O_3$	$k_{39} = 2.01 \times 10^{-25} (T_g/300)^{-2.5}$	[15]
❖	Electron-neutral collisions:		
R40)	$e + O_2 \rightarrow e + O + O$	$k_{40} = 2 \times 10^{-9}$	[15]
R41)	$e + O_3 \rightarrow e + O + O_2$	$k_{41} = 5 \times 10^{-9}$	[15]
R42)	$e + O_2 \rightarrow e + O_2(^1\Delta_g)$	$k_{42} = 3.41 \times 10^{-10}$	[15]
R43)	$e + O_2(^1\Delta_g) \rightarrow e + O + O$	$k_{43} = 1.47 \times 10^{-10}$	[15]
R44)	$e + O_2(^1\Delta_g) \rightarrow e + O_2$	$k_{44} = 1.0 \times 10^{-9}$	[15]
R45)	$e + O_2 \rightarrow e + O + O(1D)$	$k_{45} = 5.9 \times 10^{-12}$	[15]
R46)	$e + O_2 \rightarrow e + O_2(\nu)$	$k_{46} = 1.0 \times 10^{-10}$	[15]
R47)	$e + O_2 \rightarrow e + O_2(^1\Sigma_g^-)$	$k_{47} = 8.14 \times 10^{-11}$	[15]

Table 2 (continued)

R48)	$e + O_2(^1\Delta_g) \rightarrow e + O_2(^1\Sigma_g^+)$	$k_{48} = 1.4 \times 10^{-9}$	[15]
R49)	$e + O_2(^1\Sigma_g^+) \rightarrow e + O_2$	$k_{49} = 6.5 \times 10^{-10}$	[15]
R50)	$e + O_2(^1\Sigma_g^+) \rightarrow e + O_2(^1\Delta_g)$	$k_{50} = 4.0 \times 10^{-9}$	[15]
R51)	$e + O_2(^1\Sigma_g^+) \rightarrow e + O + O$	$k_{51} = 3.0 \times 10^{-10}$	[15]
❖	Neutral–neutral collisions:		
R52)	$O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	$k_{52} = 1.8 \times 10^{-11} \exp(-2300/T_g)$	[15]
R53)	$O + O_2 + O_2 \rightarrow O_2 + O_3$	$k_{53} = 6.9 \times 10^{-34} (T_g/300)^{-1.25}$	[15]
R54)	$O + O_2(^1\Delta_g) \rightarrow O + O_2$	$k_{54} = 1.3 \times 10^{-16}$	[15]
R55)	$O + O_3 + O_2(^1\Delta_g) \rightarrow O_2$	$k_{55} = 1.0 \times 10^{-11} \exp(-2300/T_g)$	[15]
R56)	$O + O + O \rightarrow O + O_2$	$k_{56} = 6.2 \times 10^{-32} \exp(-750/T_g)$	[15]
R57)	$O + O + O_2 \rightarrow O_2 + O_3$	$k_{57} = 1.26 \times 10^{-32} (T_g/300)^{-1} \exp(-170/T_g)$	[15]
R58)	$O + O + O_2 \rightarrow O + O_3$	$k_{58} = 2.0 \times 10^{-34} \exp(345/T_g)$	[15]
R59)	$O + O + O_2(^1\Delta_g) \rightarrow O_2 + O_2(^1\Delta_g)$	$k_{59} = 7.4 \times 10^{-33}$	[15]
R60)	$O + O + O_2(^1\Delta_g) \rightarrow O + O_3$	$k_{60} = 6.0 \times 10^{-34}$	[15]
R61)	$O + O_2 + O_2 \rightarrow O_2(^1\Delta_g) + O_3$	$k_{61} = 8.7 \times 10^{-37} \exp(-1690/T_g)$	[15]
R62)	$O + O_2 + O_3 \rightarrow O_3 + O_3$	$k_{62} = 4.6 \times 10^{-35} \exp(1050/T_g)$	[15]
R63)	$O + O_2 \rightarrow O_3(v)$	$k_{63} = 2.0 \times 10^{-14}$	[15]
R64)	$O + O_2(^1\Sigma_g^+) \rightarrow O + O_2$	$k_{64} = 1.0 \times 10^{-12}$	[15]
R65)	$O + O_2(^1\Sigma_g^+) \rightarrow O + O_2(^1\Delta_g)$	$k_{65} = 3.0 \times 10^{-12}$	[15]
R66)	$O + O_3 \rightarrow O + O + O_2$	$k_{66} = 1.06 \times 10^{-10} \exp(-11\,400/T_g)$	[15]
R67)	$O + O_2 + O_2 \rightarrow O_2 + O_3(3B2)$	$k_{67} = 3.84 \times 10^{-34}$	[15]
R68)	$O + O_2 + O_2 \rightarrow O_2 + O_3(v)$	$k_{68} = 1.92 \times 10^{-34}$	[15]
R69)	$O + O(1D) O_2 \rightarrow O_2 + O_2$	$k_{69} = 9.94 \times 10^{-33}$	[15]
R70)	$O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2(^1\Sigma_g^+)$	$k_{70} = 8.0 \times 10^{-12} \exp(-2060/T_g)$	[15]
R71)	$O + O_3(v) \rightarrow O_2 + O_2$	$k_{71} = 4.0 \times 10^{-12}$	[15]
R72)	$O + O_3(v) \rightarrow O + O_3$	$k_{72} = 1.0 \times 10^{-11}$	[15]
R73)	$O_2(^1\Delta_g) + O_2 \rightarrow O_2 + O_2$	$k_{73} = 1.6 \times 10^{-18}$	[15]
R74)	$O_2(^1\Delta_g) + O_3 \rightarrow O + O_2 + O_2$	$k_{74} = 5.0 \times 10^{-11} \exp(-2830/T_g)$	[15]
R75)	$O_2(^1\Delta_g) + O_3 \rightarrow O_2 + O_3$	$k_{75} = 4.55 \times 10^{-11} \exp(-2810/T_g)$	[15]
R76)	$O(1D) + O_2 \rightarrow O_2 + O$	$k_{76} = 7.0 \times 10^{-12} \exp(67/T_g)$	[15]
R77)	$O(1D) + O_2 \rightarrow O + O_2(^1\Delta_g)$	$k_{77} = 7.98 \times 10^{-13} \exp(680/T_g)$	[15]
R78)	$O(1D) + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	$k_{78} = 2.5 \times 10^{-10}$	[15]
R79)	$O(1D) + O_3 \rightarrow O_2 + O_2(^1\Delta_g)$	$k_{79} = 2.5 \times 10^{-10}$	[15]
R80)	$O(1D) + O_3 \rightarrow O_2(^1\Delta_g) + O_2(^1\Delta_g)$	$k_{80} = 2.5 \times 10^{-10}$	[15]
R81)	$O(1D) + O_3 \rightarrow O + O_3$	$k_{81} = 2.5 \times 10^{-10}$	[15]
R82)	$O(1D) + O_3 \rightarrow O + O + O_2$	$k_{82} = 1.2 \times 10^{-10}$	[15]
R83)	$O(1D) + O_2 \rightarrow O + O_2(^1\Sigma_g^+)$	$k_{83} = 2.56 \times 10^{-11} \exp(67/T_g)$	[15]
R84)	$O(1D) + O(1D) + O_2 \rightarrow O_2 + O_2$	$k_{84} = 5.0 \times 10^{-33}$	[15]
R85)	$O(1D) + O_3 \rightarrow O_2 + O_2(^1\Sigma_g^+)$	$k_{85} = 4.0 \times 10^{-11}$	[15]
R86)	$O(1D) + O_3 \rightarrow O + O + O_2(v)$	$k_{86} = 2.7 \times 10^{-10}$	[15]
R87)	$O(1D) + O_3 \rightarrow O_2(v) + O_2(v)$	$k_{87} = 2.7 \times 10^{-10}$	[15]
R88)	$O_2(^1\Sigma_g^+) + O_2 \rightarrow O_2 + O_2$	$k_{88} = 1.0 \times 10^{-16}$	[15]
R89)	$O_2(^1\Sigma_g^+) + O_2 \rightarrow O_2 + O_2(^1\Delta_g)$	$k_{89} = 3.9 \times 10^{-17}$	[15]
R90)	$O_2(^1\Sigma_g^+) + O_3 \rightarrow O_2 + O_3$	$k_{90} = 2.0 \times 10^{-11}$	[15]
R91)	$O_2(^1\Sigma_g^+) + O_3 \rightarrow O_2(^1\Delta_g) + O_3$	$k_{91} = 2.0 \times 10^{-11}$	[15]
R92)	$O_2(^1\Sigma_g^+) + O_3 \rightarrow O + O_2 + O_2$	$k_{92} = 2.0 \times 10^{-11}$	[15]
R93)	$O_2(^1\Delta_g) + O_2(^1\Delta_g) \rightarrow O_2 + O_2(^1\Sigma_g^+)$	$k_{93} = 7.0 \times 10^{-17} \exp(-394/T_g)$	[15]
R94)	$O_2(^1\Delta_g) + O_3 \rightarrow O(1D) + O_2 + O_2$	$k_{94} = 1.0 \times 10^{-11}$	[15]
R95)	$O_2(^1\Delta_g) + O_2(^1\Delta_g) + O_2 \rightarrow O_3 + O_3$	$k_{95} = 1.0 \times 10^{-31}$	[15]
R96)	$O_2(v) + O_2 \rightarrow O_2 + O_3$	$k_{96} = 1.0 \times 10^{-14}$	[15]
R97)	$O_2(v) + O_3 \rightarrow O + O_2 + O_2$	$k_{97} = 2.8 \times 10^{-15}$	[15]
R98)	$O_2 + O_3(3B2) \rightarrow O_2 + O_3(v)$	$k_{98} = 6.0 \times 10^{-15}$	[15]
R99)	$O_3 + O_2 + O_2 \rightarrow O + O_2 + O_2 + O_2$	$k_{99} = 5.0 \times 10^{-54}$	[15]
R100)	$O_3 + O_3 \rightarrow O + O_2 + O_3$	$k_{100} = 1.65 \times 10^{-9} \exp(-11\,400/T_g)$	[15]
R101)	$O_3 + O_2 \rightarrow O + O_2 + O_2$	$k_{101} = 4.55 \times 10^{-11} \exp(-2810/T_g)$	[15]
R102)	$O_2 + O_2 \rightarrow O + O + O_2$	$k_{102} = 6.408 \times 10^{-7} (T_g/300)^{-1.5} \exp(-59\,500/T_g)$	[15]
❖	Reaction ozone-wall:		
R103)	$O_3 + \text{wall} \rightarrow \frac{3}{2}O_2 + \text{wall}$	$k_{103} = \frac{1}{4} \nu_{O_3} (1 - \gamma)$	[29]

$O_2(^1\Delta_g)$ ,  $O_3(3B2)$ ,  $O_2(\Sigma_g^+)$ ,  $O_2(v=1)$ ,  $e, O_3(v=1)$ ,  $O_2^+$ ,  $O^-$ ,  $O_2^-$ ,  $O_3^-$ . The set of reactions and their rate coefficients used in the present work are reported in Table 2.

To solve the system of fourteen kinetic equations, we define the term  $C_i$  that represents the multiplication in concentration of reactive species for each reaction containing the chemical species to study:

$$C_i = \prod_k [N_k] \quad k = 1, 2, 3, \dots \quad (1)$$

$[N_k]$ : concentration of the reactive species  $k$ .

$i$  denotes the reaction leading to the creation of the studied species and  $j$  denotes the reaction leading to the disappearance of this species.

In general, the temporal evolution of any chemical species to study is given by the following equation:

$$\frac{d[N]}{dt} = \sum_i k_i C_i - \sum_j k_j C_j \quad (2)$$

For charged species, we obtain the following set of kinetic equations:

**Table 3**

List of discharge parameters used in the present work.

Discharge parameters	Our data
Gas:	O <sub>2</sub>
Gas pressure (atm):	0.5, 1, 1.5
Electron temperature (eV):	1.5, 1.7, 2
Gas temperature (K):	200, 300, 400
Initial electron density (cm <sup>-3</sup> ):	10 <sup>9</sup>
Wire radius (cm):	0.01
Cylinder radius (cm):	0.85
Material:	Stainless steel

$$\frac{d[ne]}{dt} = \sum_i k_i C_i - \sum_j k_j C_j \quad \left\{ \begin{array}{l} i = 1, 2, 4, 5, 6, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21 \\ j = 7, 8, 9, 10, 11, 12 \end{array} \right. \quad (3)$$

$$\frac{d[O_2^+]}{dt} = \sum_i k_i C_i - \sum_j k_j C_j \quad \left\{ \begin{array}{l} i = 1, 22, 23 \\ j = 11, 12, 30, 33, 34, 36, 37, 38, 39 \end{array} \right. \quad (4)$$

$$\frac{d[O^+]}{dt} = \sum_i k_i C_i - \sum_j k_j C_j \quad \left\{ \begin{array}{l} i = 2, 3, 4, 5, 6 \\ j = 9, 10, 22, 23, 31, 32, 35 \end{array} \right. \quad (5)$$

$$\frac{d[O^-]}{dt} = \sum_i k_i C_i - \sum_j k_j C_j \quad \left\{ \begin{array}{l} i = 3, 8, 24 \\ j = 13, 14, 16, 17, 20, 21, 25, 26, 29, 30, 31, 32, 33, 39 \end{array} \right. \quad (6)$$

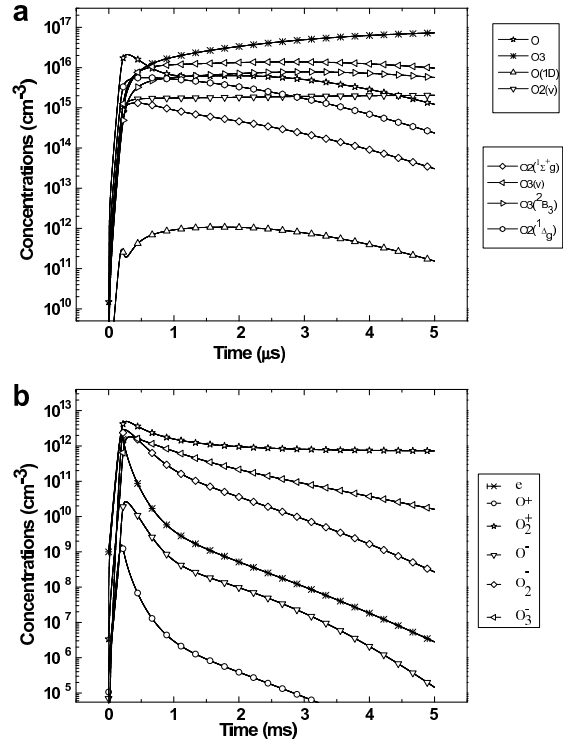
$$\frac{d[O_2^-]}{dt} = \sum_i k_i C_i - \sum_j k_j C_j \quad \left\{ \begin{array}{l} i = 7, 25, 27 \\ j = 15, 19, 24, 28, 34, 35, 38 \end{array} \right. \quad (7)$$

$$\frac{d[O_3^-]}{dt} = \sum_i k_i C_i - \sum_j k_j C_j \quad \left\{ \begin{array}{l} i = 26, 28, 29 \\ j = 18, 27, 36, 37 \end{array} \right. \quad (8)$$

For neutral species, the set of kinetic equations to solve is:

$$\frac{d[O]}{dt} = \sum_i k_i C_i - \sum_j k_j C_j \quad \left\{ \begin{array}{l} i = 4, 6, 7, 9, 10, 11, 12, 13, 20, 22, 25, 26, 30, 31, 33, 35, 37, 38, 40, 41, 43, 45, 51, 66, 74, 76, 77, 81, 82, 83, 86, 92, 97, 99, 100, 101, 102 \\ j = 2, 14, 18, 19, 21, 24, 27, 52, 53, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 67, 68, 69, 70, 71 \end{array} \right. \quad (9)$$

$$\frac{d[O_3]}{dt} = \sum_i k_i C_i - \sum_j k_j C_j - k_{103} [O_3] \quad \left\{ \begin{array}{l} i = 16, 17, 19, 36, 37, 39, 53, 58, 60, 61, 62, 72, 95, 96 \\ j = 7, 23, 26, 28, 41, 52, 55, 66, 70, 74, 78, 79, 80, 82, 85, 86, 87, 92, 94, 97, 99, 100, 101 \end{array} \right. \quad (10)$$



**Fig. 1.** Time evolution of species at  $T = 300$  K and for  $p = 1$  atm: (a) neutral species, (b) charged species.

$$\frac{d[O(1D)]}{dt} = \sum_i k_i C_i - \sum_j k_j C_j \quad \left\{ \begin{array}{l} i = 8, 11, 45, 94 \\ j = 5, 69, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87 \end{array} \right. \quad (11)$$

$$\frac{d[O_2(^1\Sigma_g^+)]}{dt} = \sum_i k_i C_i - \sum_j k_j C_j \quad \left\{ \begin{array}{l} i = 47, 48, 70, 83, 85, 93 \\ j = 49, 50, 51, 64, 65, 88, 89, 90, 91, 92 \end{array} \right. \quad (12)$$

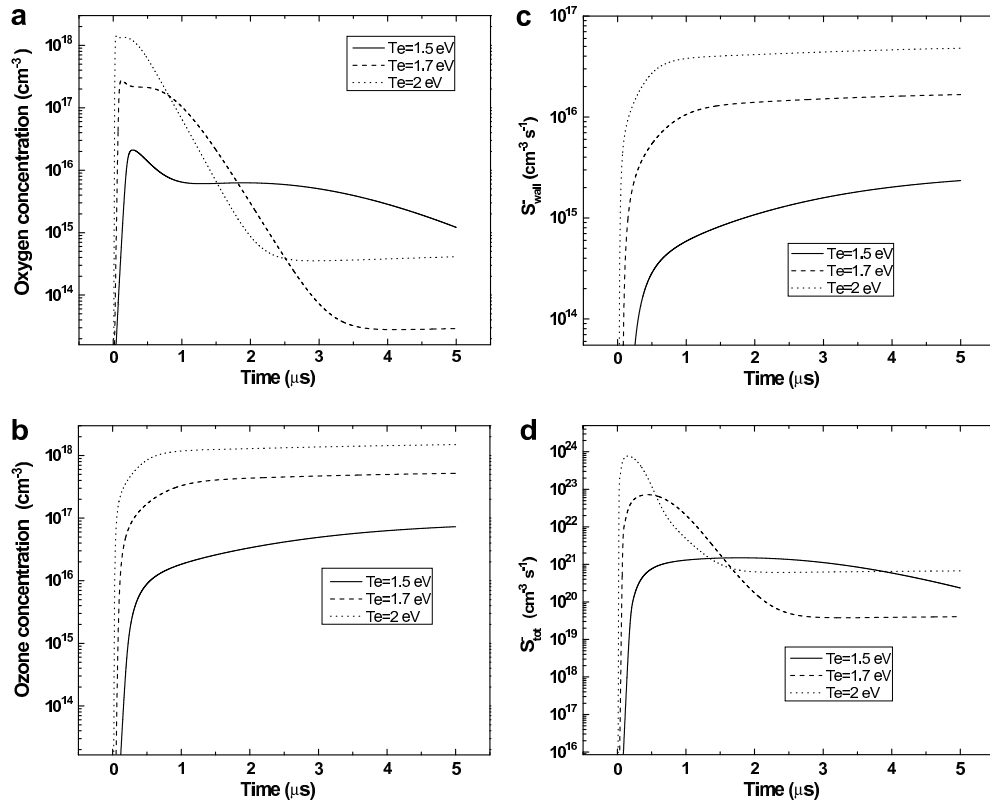


Fig. 2. Temporal variation at room temperature, atmospheric pressure and for three electron temperatures (1.5, 1.7 and 2 eV) of: (a) the atomic oxygen concentration, (b) the ozone concentration, (c) the loss term on the wall, (d) the total loss term.

$$\frac{d[O_2(^1\Delta g)]}{dt} = \sum_i k_i C_i - \sum_j k_j C_j, \begin{cases} i = 42, 50, 55, 61, 77, 79, 80, 89, 91 \\ j = 6, 8, 15, 17, 25, 43, 44, 48, 54, 60, 65, 73, 74, 75, 93, 94, 95 \end{cases} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[O_3(^1\nu)]}{dt} &= \sum_i k_i C_i - \sum_j k_j C_j, \quad i = 63, 68, 98 \quad \text{et } j \\ &= 71, 72, 96 \end{aligned} \quad (14)$$

$$\frac{d[O_3(^3B_2)]}{dt} = k_{67} C_{67} - k_{98} C_{98} \quad (15)$$

$$\frac{d[O_2(^1\nu)]}{dt} = \sum_i k_i C_i - \sum_j k_j C_j, \quad i = 86, 87, \quad \text{et } j = 46, 97 \quad (16)$$

$C_i$  is given by the formula (1) and  $k_i$  the reaction rate constant (see Table 2).

### 2.2. Ozone loss on the wall surface

In our kinetic scheme, 38 reactions describe creation and loss of ozone: 14 reactions for production and 24 reactions for loss (see Table 2).

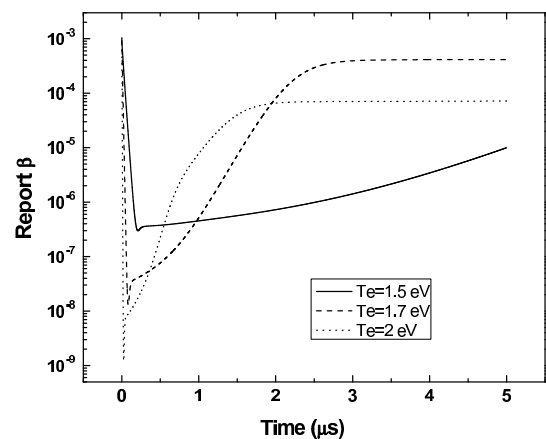


Fig. 3. Time evolution of the parameter  $\beta$  at room temperature and atmospheric pressure and for three electron temperatures (1.5, 1.7 and 2 eV).

For the disappearance channels of ozone, we distinguish:

- disappearance as a result of collisions with other discharge specie (23 reactions).
- decomposition on the surface (reaction 103, see Table 2).



The rate constant of this reaction is given by the formula:

$$k_{103} = \frac{1}{4} \frac{\bar{v}_{O_3}(1-\gamma)}{R} \quad (17)$$

$\bar{v}_{O_3}$  is the average velocity of  $O_3$  and  $\gamma$  the reflection coefficient.

The reaction rate  $k_{103}$  depends on the decomposition coefficient of  $O_3$  as indicated on the following equation:

$$k_{103} = \frac{1}{4} \frac{\bar{v}_{O_3}(1-\gamma)}{R} = \frac{\delta}{R}$$

The decomposition coefficient  $\delta$  is calculated from the following formula:

$$\delta = \frac{1}{4}(1-\gamma)\bar{v}_{O_3} \quad (18)$$

The kinetic equation describing the temporal evolution of the ozone concentration can be written as follows:

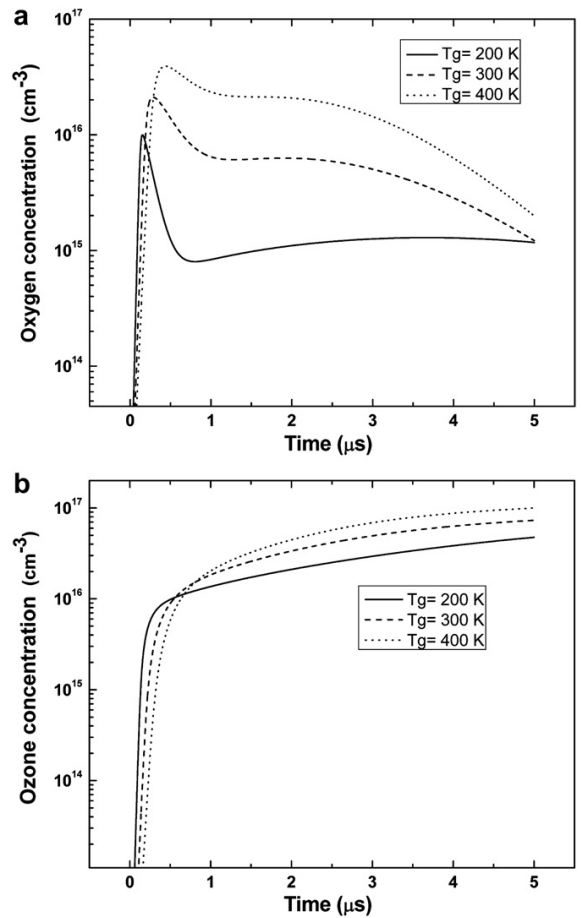
$$\frac{d[O_3]}{dt} = S_{\text{total}} = S_{O_3}^+ - S_{O_3}^- \quad (19)$$

where  $S_{O_3}^+, S_{O_3}^-$  are the ozone production term and the loss ozone term respectively.

The term of ozone loss is given by the formula:  $S_{O_3}^- = -S_{\text{chim}}^- + S_{\text{wall}}^-$  with:

- $S_{\text{chim}}^-$ : The chemical losses due to collisions.
- $S_{\text{wall}}^-$ : The losses on the wall surface.

The equation (19) can be written as:



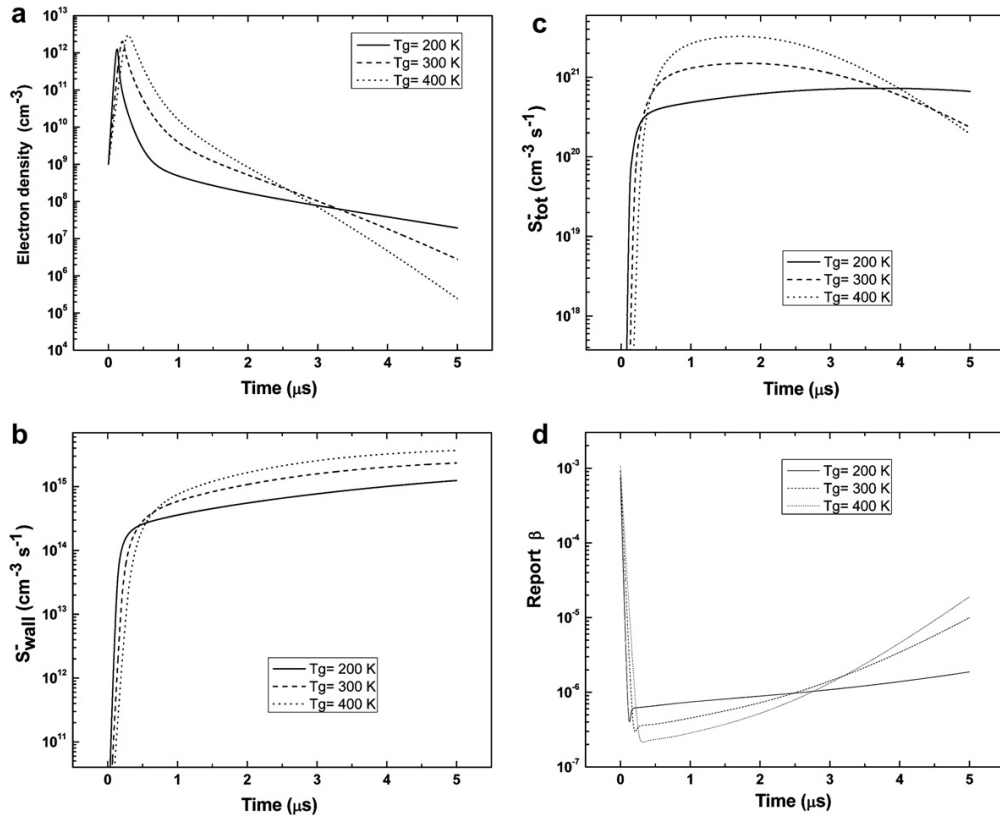
**Fig. 4.** (a) Temporal variation of the atomic oxygen concentration at atmospheric pressure, electron temperature  $T_e = 1.5$  eV and for three gas temperatures (200, 300 and 400 K), (b) Temporal variation of the ozone concentration under the same conditions as in (a).

$$\frac{d[O_3]}{dt} = \sum_i k_i C_i - \sum_j k_j C_j - \frac{\delta}{R}[O_3], \left\{ \begin{array}{l} i = 16, 17, 19, 36, 37, 39, 53, 58, 60, 61, 62, 72, 95, 96 \\ j = 7, 23, 26, 28, 41, 52, 55, 66, 70, 74, 78, 79, 80, 82, 85, 86, 87, 92, 94, 97, 99, 100, 101 \end{array} \right. \quad (20)$$

$$S_{O_3}^+ = k_{16}[O^-] \cdot [O_2] + k_{17}[O^-] \cdot [O_2(^1\Delta g)] + k_{19}[O_2^-] \cdot [O] + k_{36}[O_2^+] \cdot [O_3] + k_{39}[O_2] \cdot [O_2^+] \cdot [O^-] + k_{53}[O] \cdot [O_2][O_2] + k_{58}[O] \cdot [O] \cdot [O_2] + k_{60}[O] \cdot [O] \cdot [O_2(^1\Delta g)] + k_{61}[O] \cdot [O_2] \cdot [O_2] + k_{62}[O] \cdot [O_2] \cdot [O_3] + k_{72}[O] \cdot [O_3(\nu)] + k_{95}[O_2(^1\Delta g)] \cdot [O_2(^1\Delta g)] \cdot [O_2] + k_{96}[O_3(\nu)] \cdot [O_2] \quad (21)$$

with:

$$S_{\text{chim}}^- = k_7[e] \cdot [O_3] + k_{23}[O^+] \cdot [O_3] + k_{26}[O^-] \cdot [O_3] + k_{28}[O_2^-] \cdot [O_3] + k_{41}[e] \cdot [O_3] + k_{52}[O] \cdot [O_3] + k_{55}[O] \cdot [O_3] + k_{66}[O] \cdot [O_3] + k_{70}[O] \cdot [O_3] + k_{74}[O_2(^1\Delta g)] \cdot [O_3] + k_{78}[O(1D)] \cdot [O_3] + k_{79}[O(1D)] \cdot [O_3] + k_{80}[O(1D)] \cdot [O_3] + k_{82}[O(1D)] \cdot [O_3] + k_{85}[O(1D)] \cdot [O_3] + k_{86}[O(1D)] \cdot [O_3] + k_{87}[O(1D)] \cdot [O_3] + k_{92}[O_2(\sum_g^+)] \cdot [O_3] + k_{94}[O_2(^1\Delta g)] \cdot [O_3] + k_{97}[O_2(\nu)] \cdot [O_3] + k_{99}[O_3] \cdot [O_2] \cdot [O_2] + k_{100}[O_3] \cdot [O_3] + k_{101}[O_3] \cdot [O_2] \quad (22)$$



**Fig. 5.** Time variation at atmospheric pressure, electron temperature  $T_e = 1.5$  eV and for three gas temperatures (200, 300 and 400 K) of: (a) the electron density, (b) the loss term on the wall, (c) the total loss term, (d) the parameter  $\beta$ .

$$S_{\text{wall}}^- = k_{103}[\text{O}_3] = \frac{\delta}{R}[\text{O}_3] \quad (23)$$

**3. Resultants and discussion**

In this study, we include the effect of ozone decomposition at the walls surface. We have used stainless steel as the electrode material. The conditions of simulations are indicated in Table 3.

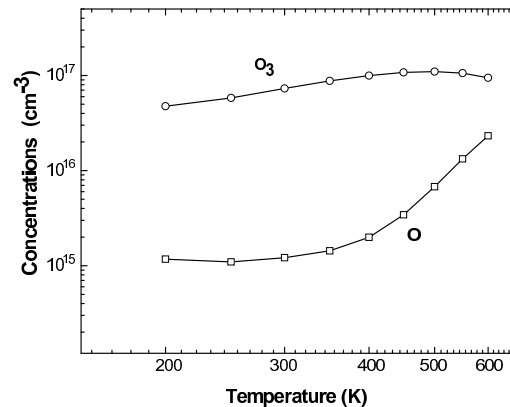
In order to study the temporal evolution of ozone concentration during the discharge, we define the parameter  $\beta$  as the report of ozone loss on the wall surface and total ozone loss. This report is given by the following formula:

$$\beta = \frac{S_{\text{wall}}^-}{S_{\text{chim}}^- + S_{\text{wall}}^-} = \frac{S_{\text{wall}}^-}{S_{\text{O}_3}^-} \quad (24)$$

**3.1. Time evolution of species concentrations**

Fig. 1 (a) shows the temporal evolution of neutral species at room temperature and atmospheric pressure. We note that the density of ozone presents the highest variation. It reaches a value of about  $7 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup> at the end of the discharge. The concentration of O(1D) presents the lowest variation, its value at the discharge end is about  $2 \times 10^{11}$  cm<sup>-3</sup>. In the present paper, a dc corona discharge is selected.

Time evolution of charged species, in the discharge and for the same conditions as in Fig. 1(a), is reported in Fig. 1(b). Under these conditions, the electron number density reaches a maximum value of  $2 \times 10^{12}$  cm<sup>-3</sup> and decreases as a result of the recombination and attachment processes. The O<sub>2</sub><sup>+</sup> is the major positive ion in the discharge. At 5 μs (end of discharge), the O<sub>2</sub><sup>+</sup> concentration is about  $8 \times 10^{11}$  cm<sup>-3</sup>.



**Fig. 6.** Variations of ozone and atomic oxygen concentrations as function of gas temperature. The gas pressure is 1 atm and the electron temperature is 1.5 eV.

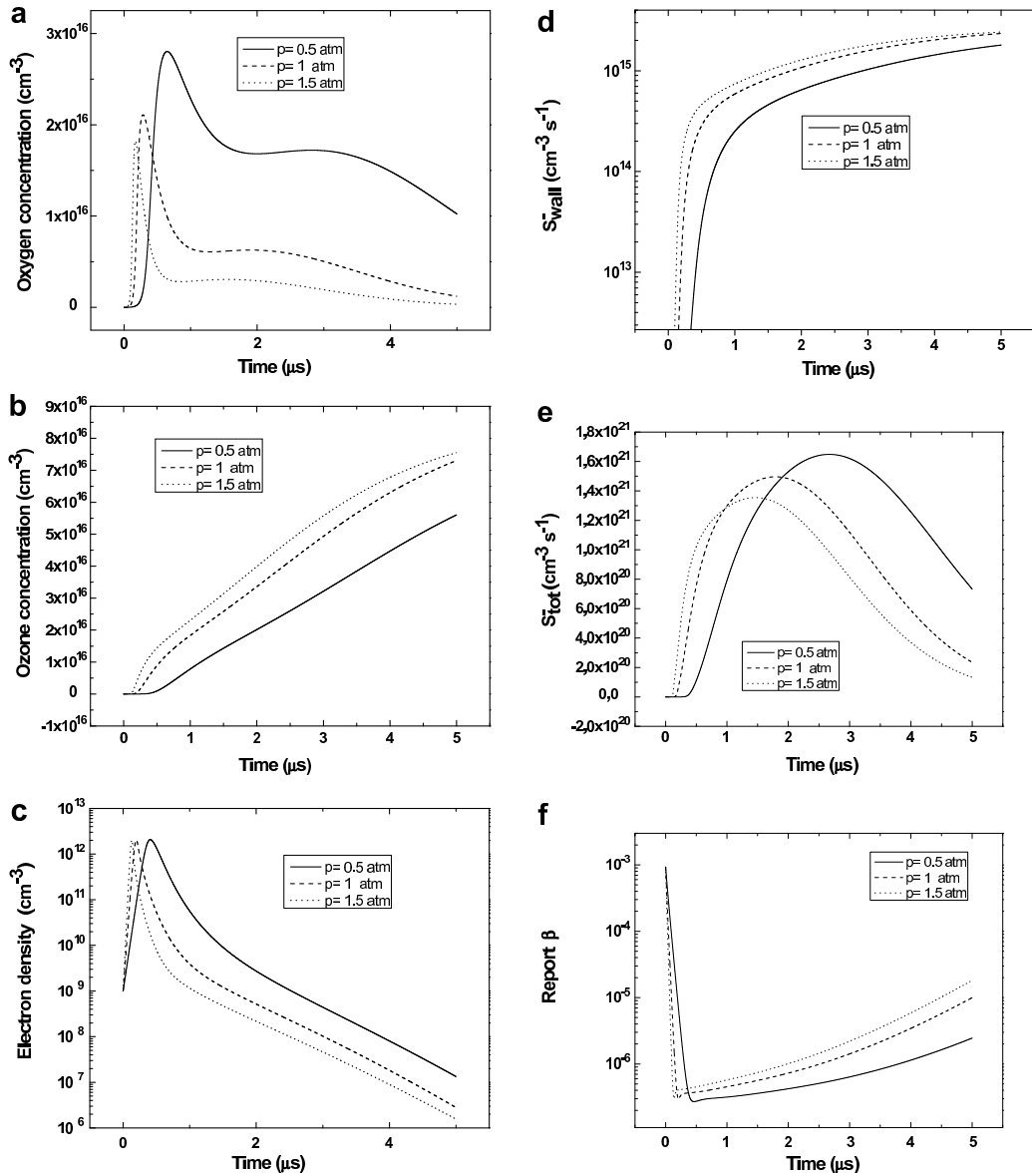


Fig. 7. Temporal variation at room temperature, electron temperature 1.5 eV and for three gas pressures (0.5, 1 and 1.5 atm) of: (a) the atomic oxygen concentration, (b) the ozone concentration, (c) the electron density, (d) the loss term on the wall, (e) the total loss term, (f) the parameter  $\beta$ .

3.2. Effect of the electron temperature on the discharge behaviour

In this subsection, we performed calculations at room temperature and atmospheric pressure. In order to see the effect of the electron temperature  $T_e$  on the time evolution of species concentrations and parameter  $\beta$ , we have varied  $T_e$  from 1.5 to 2 eV. This range of electron temperature is appropriate as in this study, we focus on drift zone near the wall where the decomposition of ozone occurs. In this zone, the electric field is weak.

The results reported in Fig. 2(a) and (b) represents respectively the temporal variations of atomic oxygen and ozone. We note in Fig. 2(a) that the increase in the electron temperature  $T_e$  leads to increase in the peak of atomic oxygen concentration. In Fig. 2(b),

the ozone concentration increases with the electron temperature. It reaches a maximal value of  $1.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  for  $T_e = 2 \text{ eV}$ .

The relationship between the loss term on the wall and the electron temperature is obtained from the relation describing the temporal evolution of ozone concentration (see Eq. (19)). From this equation and taking into account that  $S_{\text{O}_3}^- = S_{\text{chim}}^- + S_{\text{wall}}^-$ , we can write:

$$S_{\text{wall}}^- = S_{\text{O}_3}^+ - S_{\text{chim}}^- - \frac{d[\text{O}_3]}{dt} \tag{25}$$

According to this equation, we can observe that  $S_{\text{wall}}^-$  depends both on the concentration of charged and neutral species. So  $S_{\text{wall}}^- = f(N_i, N_j)$  where  $N_i, N_j$  are respectively the concentration of

charged and neutral species. As those concentrations depend on the electron and gas temperature, we can write:

$$S_{\text{wall}}^- = f(N_i, N_j) = G(T_e, T_g) \quad (26)$$

As indicated in Eq. (26), there is a relationship between the electron temperature and the losses on the wall due to the dependence of the responsible species on the ozone production and the electron temperature  $T_e$ . The temporal evolution of the loss term on the wall surface and the total loss term of ozone are plotted on Fig. 2(c) and (d). In Fig. 2(c), the loss term on the electrode surface increases with the increase in the electron temperature. For  $t = 5 \mu\text{s}$ ,  $S_{\text{wall}}^-$  decreases 20 times passing from  $T_e = 2 \text{ eV}$  to  $T_e = 1.5 \text{ eV}$ . It can be seen, in Fig. 2(d) and for  $T_e = 2 \text{ eV}$ , that the total loss term increases in the discharge beginning to reach a typical value of  $7.5 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  at  $t = 160 \text{ ns}$ . After this instant, this term decreases.

In order to understand and describe the effect of losses on the wall surface, the time evolution of the parameter  $\beta$  is reported in Fig. 3. For each electron temperature,  $\beta$  decreases quickly and then increases with time. We note that the wall surface effect on the ozone decomposition kinetics becomes significant at the discharge end.

### 3.3. Effect of the gas temperature on the discharge behaviour

The calculations presented in this subsection are carried out at atmospheric pressure and for electron temperature  $T_e = 1.5 \text{ eV}$ . We have used three gas temperatures:  $T_g = 200, 300$  and  $400 \text{ K}$ .

Fig. 4(a) and (b) represent respectively the temporal variations of atomic oxygen and ozone concentrations. In Fig. 4(a), we note that the increase in gas temperature induces an increase in oxygen concentration. For  $t = 2 \mu\text{s}$ , the concentration of atomic oxygen decreases 20 times passing from  $T_g = 400 \text{ K}$  to  $T_g = 200 \text{ K}$ . It can be seen in Fig. 4(b) that the increase in gas temperature leads to an increase in ozone concentration from the instant  $t = 800 \mu\text{s}$ .

The temporal evolution of the electron density (see Eq. (3)) depends on the concentration of different charged species ( $\text{O}^-, \text{O}_2^-, \text{O}_3^-, \text{O}^+, \text{O}_2^+$ ) and neutral species ( $\text{O}, \text{O}_3, \text{O}(\text{1D}), \text{O}_2(\Delta_g)$ ). Consequently, Eq. (3) can be written as:

$$\frac{d[ne]}{dt} = F(\text{O}^-, \text{O}_2^-, \text{O}_3^-, \text{O}^+, \text{O}_2^+, \text{O}_3, \text{O}, \text{O}(\text{1D}), \text{O}_2(\Delta_g)). \quad (27)$$

So there is a strong dependence between those species and the electron density (see Table 2). The neutral species depend strongly on the gas temperature as indicated in Table 2.

Also, the production of the atomic oxygen depends strongly on the gas temperature according to many reactions (Table 2). This species is the responsible of the increase in the electron density according to reaction (2) in Table 2. The effect of the gas temperature on the time evolution of electron density is reported in Fig. 5 (a). The peak of electron density increases with temperature elevation. By looking to Fig. 4(a) and 5(a), we observe that the oxygen concentration and consequently the electron density peak increase with gas temperature.

The temporal evolution of the loss term on the wall surface and total loss term of ozone are plotted on Fig. 5(b) and (c). In Fig. 5(b), the loss term on the electrode surface increases with the increase in the gas temperature from the instant  $t = 600 \mu\text{s}$ . For  $T_g = 400 \text{ K}$  and at  $t = 5 \mu\text{s}$ , the loss on the wall surface reaches a typical value of  $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ . We can see, in Fig. 5(c) and at  $t = 2 \mu\text{s}$ , that the total loss term passes from  $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  for  $T_g = 200 \text{ K}$  to  $3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  for  $T_g = 400 \text{ K}$ .

Fig. 5 (d) represents the temporal evolution of the parameter  $\beta$  for different gas temperatures. For each gas temperature,

$\beta$  decreases quickly and then increases with time. At  $5 \mu\text{s}$ , the report  $\beta$  increases 10 times passing from  $T_g = 200 \text{ K}$  to  $T_g = 400 \text{ K}$ .

The effect of gas temperature elevation on the atomic oxygen and ozone concentrations is shown on Fig. 6. Here, we have chosen the instant  $t = 5 \mu\text{s}$ . Under these conditions, the concentration of atomic oxygen is more affected by the temperature elevation.

### 3.4. Effect of the gas pressure on the discharge behaviour

The calculations presented in this paragraph are performed at room temperature and for electron temperature  $T_e = 1.5 \text{ eV}$ . We have used three gas pressures:  $p = 0.5, 1$  and  $1.5 \text{ atm}$ .

Fig. 7(a) and (b) represent respectively the temporal variations of atomic oxygen and ozone concentrations. In Fig. 7(a), we note that the increase in gas pressure induces a decrease in oxygen concentration. For low pressure ( $p = 0.5 \text{ atm}$ ) the concentration of atomic oxygen reaches a maximal value of about  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . On the other hand, it can be seen on Fig. 7(b) that the increase in gas pressure leads to an increase in ozone concentration. For  $p = 1.5 \text{ atm}$ , the concentration of ozone reaches a typical value of  $7.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  at the end of discharge.

The effect of gas pressure on time evolution of electron density is reported in Fig. 7(c). The electron density decreases with the increase of gas pressure from the instant  $t = 400 \text{ ns}$ .

The temporal evolution of the loss term on the wall surface and total loss term of ozone are plotted on Fig. 7(d) and (e). In Fig. 7(d), the loss term on the electrode surface increases with the increase in the gas pressure. We can see, in Fig. 7(e) that the total loss term decreases with the increase in gas pressure.

Fig. 7(f) represents the temporal evolution of the parameter  $\beta$  for different gas pressures. For each gas pressure,  $\beta$  decreases quickly and then increases with time. At  $5 \mu\text{s}$ , the report  $\beta$  increases 8 times passing from  $p = 0.5 \text{ atm}$  to  $p = 1.5 \text{ atm}$ .

The effect of gas pressure increase on the atomic oxygen and ozone concentrations is shown on Fig. 8 for the instant  $t = 5 \mu\text{s}$ . The concentration of ozone increases with gas pressure until  $p = 500 \text{ torr}$ . From this pressure value, the ozone concentration remains constant. Contrary to ozone, the concentration of atomic oxygen decreases with the pressure elevation.

### 3.5. Contribution of chemical reactions in ozone destruction

To highlight the influence of the wall surface on the ozone decomposition and in order to understand the contribution of each of reactions of ozone loss, we have plotted on Fig. 9 the percentage

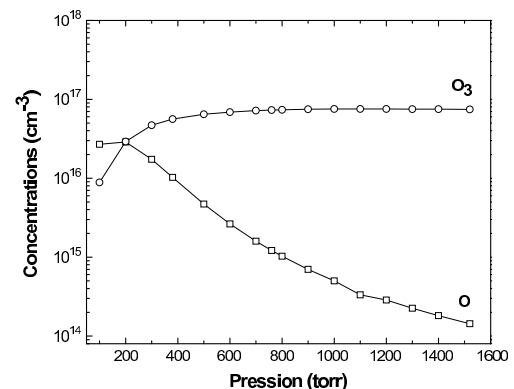


Fig. 8. Variations of ozone and atomic oxygen concentrations as function of gas pressure. The electron temperature is  $1.5 \text{ eV}$ .



1400

B. Mennad et al. / Current Applied Physics 10 (2010) 1391–1401

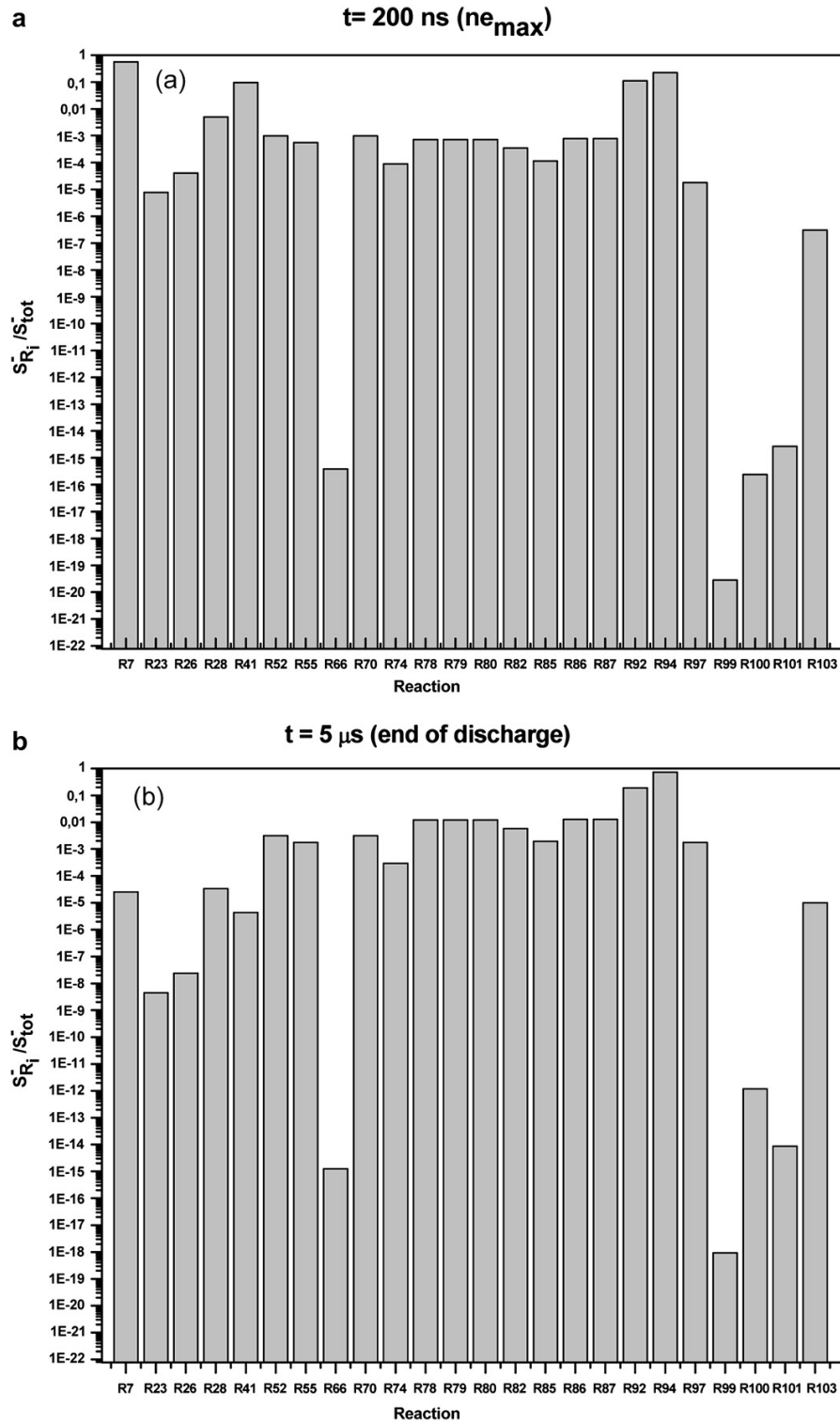


Fig. 9. (a) Contribution of ozone loss reactions for a maximum electron density ( $t = 200 \text{ ns}$ ), (b) Contribution of ozone loss reactions at the end of discharge ( $t = 5 \mu\text{s}$ ).

of these reactions for two instants  $t = 200$  ns (corresponding to the electron density peak) and  $t = 5$   $\mu$ s (end of discharge). In Fig. 9(a) and for a maximum electron density, the predominant reaction is R7 ( $e + O_3 \rightarrow O + O_2^-$ ) with a contribution of about 0.56 due to the electron impact, followed in descending order by the reactions R94, R92 and R41 (see Table 2). These reactions are most important for the destruction of ozone molecule. The contribution of wall (R103 :  $O_3 + \text{wall} \rightarrow 3/2O_2 + \text{wall}$ ) on the ozone decomposition is significant, it is about  $3 \times 10^{-7}$ . At the end of the discharge (Fig. 9(b)), the dominant reaction is R94:  $O_2(^1\Delta_g) + O_3 \rightarrow O(^1D) + O_2 + O_2$  with a contribution of 0.73. The contribution of wall surface is about  $1 \times 10^{-5}$ . This value is larger compared to the first case (33 times). Fig. 9 clearly illustrates that the effect of wall surface on the kinetics of ozone decomposition cannot be neglected. It should be taken into account, particularly at the end of discharge.

#### 4. Summary

Negative corona discharge in pure oxygen has been simulated with a relatively complete physico-chemical model that includes elementary plasma processes and chemical reactions between discharge species. First, the time evolution of species concentration is given. Then, the effect of electron temperature, gas temperature and pressure on discharge behaviour is investigated. At the end, the contribution of most important reactions in ozone destruction is demonstrated.

The results of the simulation have shown that ozone decomposition on the wall surface must be taken into account in order to give realistic predictions of ozone concentrations. Also, we have obtained a report  $O_3/O_2 = 0.3\%$ . This value is in good agreement with the measurements of Soria et al. [3] which indicate a value of 0.5%. At the end of discharge, we have found a report  $O/O_2 = 5 \times 10^{-5}$ .

#### References

- [1] B. Eliasson, M. Hirsh, U. Kogelschatz, J. Phys D: Appl. Phys. 20 (1987) 1421.
- [2] C. Monge, R. Peyrous, C. Lacaze, B. Held, P. Duroselle, in: Proc. of 12th World Congress of the IOA, Lille France, May 1995, vol. 2, pp. 29–40.
- [3] C. Soria, F. Pontiga, A. Castellanos, Plasma Sources Sci. Technol. 13 (2004) 95.
- [4] F. Pontiga, C. Soria, A. Castellanos, in: Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2004. CEIDP Annual Report Conference on, 17–20 Oct. 2004, pp. 568–571.
- [5] F. Pontiga, C. Soria, A. Castellanos, J.D. Skalny, Ozone Sci. Eng. 24 (2002) 447.
- [6] H. Itoh, T. Suzuki, S. Suzuki, I.M. Rusinov, Ozone: Sci. Eng. 26 (2004) 487.
- [7] K. Yanallah, F. Pontiga, A. Fernandez-Rueda, A. Castellanos, A. Belasri, J. Phys. D: Appl. Phys. 41 (2008) 195206.
- [8] K. Yanallah, F. Pontiga, A. Fernandez-Rueda, A. Castellanos, A. Belasri, in: Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2007. CEIDP Annual Report Conference on, 14–17 Oct. 2007, pp. 667–670.
- [9] J. Chen, Direct current corona-enhanced chemical reactions, PhD thesis, University of Minnesota (USA), August 2002.
- [10] K. Yanallah, F. Pontiga, A. Fernandez-Rueda, A. Castellanos, J. Phys. D: Appl. Phys. 42 (2009) 065202.
- [11] J.F. Loiseau, F. Lacassie, C. Monge, R. Peyrous, B. Held, J. Phys. D: Appl. Phys. 27 (1994) 63.
- [12] S. Hadj Ziane, B. Held, P. Pignolet, R. Peyrous, C. Coste, J. Phys. D: Appl. Phys. 25 (1992) 677.
- [13] J. Chen, J.H. Davidson, Plasma Chem. Plasma Process 22 (2002) 495.
- [14] B. Freisinger, U. Kogelschatz, J.H. Schafer, J. Uhlenbusch, W. Viol, Appl. Phys. B 49 (1989) 121.
- [15] B. Eliasson, U. Kogelschatz, Basic Data for Modelling of Electrical Discharges in Gases: Oxygen Technical Report KLR 86–11. C. Brown Boveri, June 1986.
- [16] J.T. Gudmundsson, E.G. Thorsteinsson, Plasma Sources Sci. Technol. 16 (2007) 399.
- [17] E. Krishnakumar, S.K. Srivastava, Int. J. Mass Spectrom. Ion Process 113 (1992) 1.
- [18] C. Lee, D.B. Graves, M.A. Lieberman, D.W. Hess, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 1546.
- [19] D. Rapp, D.D. Briglia, J. Chem. Phys. 43 (1965) 1480.
- [20] J.T. Gudmundsson, Notes on the Electron Excitation Rate Coefficients for Argon and Oxygen Discharge Technical Report RH-21-2002. Science Institute, University of Iceland, 2002.
- [21] S.A. Rangwala, S.V.K. Kumar, E. Krishnakumar, N.J. Mason, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 32 (1999) 3795.
- [22] T. Jafke, M. Meinke, R. Hashemi, L.G. Christophorou, E. Illenberger, Chem. Phys. Lett. 193 (1992) 62.
- [23] J.T. Gudmundsson, M.A. Lieberman, Recombination Rate Coefficients in Oxygen Discharges Technical Report RH-16. Science Institute, University of Iceland, 2004.
- [24] L. Vejby-Christensen, D. Kella, D. Mathur, H.B. Pedersen, H.T. Schmidt, L. H. Andersen, Phys. Rev. A 53 (1996) 2371.
- [25] S.G. Belostotsky, D.J. Economou, D.V. Lopaev, T.V. Rakhimova, Plasma Sources Sci. Technol. 14 (2005) 532.
- [26] F.C. Fehsenfeld, D.L. Albritton, J.A. Burt, H.I. Schiff, Can. J. Chem. 47 (1969) 1793.
- [27] I.A. Kosyri, A.Y. Kostinsky, A.A. Matveyev, V.P. Silakov, Plasma Sources Sci. Technol. 1 (1992) 207.
- [28] F.C. Fehsenfeld, A.L. Schmeltekopf, H.I. Schiff, E.E. Ferguson, Planet. Space Sci. 15 (1967) 373.
- [29] T. Murata, Y. Okita, M. Noguchi, I. Takase, Ozone Sci. Eng. 26 (2004) 429.

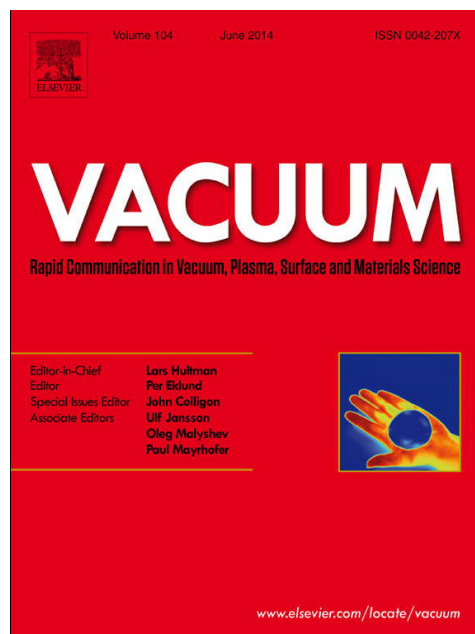
ANNEXE

B

---

# Effect of the Anode Material on Ozone Generation in Corona Discharges

*Le chapitre 4 a fait récemment l'objet d'une publication dans le journal Vacuum, Volume 104, June 2014, Pages 29–32.*





Contents lists available at ScienceDirect

Vacuum

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/vacuum](http://www.elsevier.com/locate/vacuum)

## Effect of the anode material on ozone generation in corona discharges

B. Mennad<sup>a,b</sup>, Z. Harrache<sup>a,\*</sup>, K. Yanallah<sup>c</sup>, D. Amir Aid<sup>a</sup>, A. Belasri<sup>a</sup><sup>a</sup>Laboratoire de Physique des Plasmas, Matériaux Conducteurs et leurs Application (LPPMCA), Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, USTO-MB, Algeria<sup>b</sup>Faculté des Sciences et des Sciences de l'Ingénierat, Université Ahmed Draya, Adrar, Algeria<sup>c</sup>Laboratoire de Génie Electrique et des Plasmas, Université de Tiaret, Algeria

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 3 October 2013

Received in revised form

16 November 2013

Accepted 14 December 2013

## Keywords:

Ozone

Numerical modeling

Corona discharge

Atmospheric pressure

Wall material

## ABSTRACT

The aim of this work is to highlight the influence of the material constructing the anode in wire-to-cylinder negative corona discharge. A numerical simulation is presented where a plasma of pure oxygen has been considered. Three materials (stainless steel, copper, aluminum) are tested. The study is carried at atmospheric pressure and for different temperatures and voltages. The numerical results show the radial distribution of ozone for each wall material. The relationship between the material and its decomposition coefficient is revealed basing on the experimental current–voltage characteristic and in which the current is used as input data.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

There are only two methods for generating non-thermal plasma at atmospheric pressure and room temperature, which are the corona discharges [1–7] and the silent discharges [8–13]. Although the corona discharges can be generated easily at atmospheric conditions with high mass flow rate, they are not very well suitable for production of large quantities of chemical radicals like the silent discharges. However, the corona discharges are used in many industrial applications, where only small concentrations of excited or charged particles are needed [14].

Many theoretical and experimental investigations of corona discharge can be found in the literature regarding the interaction of ozone molecules with the electrodes material [15–21]. This interaction leads to ozone destruction and surface oxidation. The electrode material is one of the parameters influencing the process of ozone generation in corona discharges. In a work by Peyroux and Lacaze [15], it is shown that the material of central wire and outer cylinder electrodes affects efficiently the ozone production yield in positive corona discharge. The authors concluded that only a marginal effect of the material of the outer electrode was observed in the negative corona discharge. The highest ozone production yield is obtained with copper wire both in positive and negative

corona discharges. Yehia and Mizuno [16] found that the wire material modifies the ozone concentration generated in the reactor according to polarity of the corona discharge and type of the flowing gas inside the reactor. Skanly et al. [17] used three materials for prefabrication of reactor wall (stainless steel, duralumin and brass). They found an exponential decrease of ozone density in closed cylindrical reactor. Pontiga et al. [18] have shown that the ozone decomposition at the anode (cylinder) is more important than ozone losses by collisions with oxygen molecules. The slowest decay time was found by using anode of aluminium and the fastest by using carbon steel as anode. Itoh et al. [19] have presented an investigation of the ozone loss rate influenced by the surface material of a discharge chamber. They have measured, using the 254 nm photoabsorption method, the decay characteristics of ozone concentration in oxygen in a chamber with three types of wall material (stainless steel, copper and aluminum). Effective lifetimes of ozone are estimated from decay curves of ozone concentration. According to the authors, these values depend on the wall material; they are largest for stainless steel and smallest for aluminum. In a paper recently published by Horvath et al. [20], it is shown the effect of the outer electrode material on negative corona discharge current and the process of ozone formation in coaxial cylindrical system of electrodes fed by dry oxygen. Three materials (stainless steel, duralumin and brass) were tested in experiments. The authors have found that the influence of the electrode material on the current–voltage characteristics of the discharge is marginal. The probability coefficient of ozone decomposition is strongly

\* Corresponding author. Tel.: +213 41560351.  
E-mail address: [harrache@gmail.com](mailto:harrache@gmail.com) (Z. Harrache).

affected by the temperature of metal electrode, an illustration coming from the decrease of the ozone production. Yanallah et al. [21] estimated theoretically the coefficient of ozone decomposition on metallic outer cylindrical electrode in a negative dc corona discharge fed by oxygen. The authors found that the ozone depletion was the fastest if the stainless steel electrode was used in their model.

From the abovementioned analysis, it is evident that the production of ozone in corona discharges is affected by the material both of the inner and the outer electrode. In the present numerical study, the influence of the metal used as anode on ozone generation by negative corona discharge in pure oxygen has been investigated. Three different metals have been tested: stainless steel, copper and aluminum.

The work organization is as follows: the computational details are described in Section 2. Section 3 contains a description and discussion of simulation results. A brief summary of results is presented in Section 4.

## 2. Computational details

In the stationary corona discharge, the time independent continuity equation for neutral species is given by the following formula [5]:

$$-\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( r D_j \frac{dN_j^0}{dr} \right) = (\text{source})_j^0 - (\text{sink})_j^0, \quad i = 1, \dots, m \quad (1)$$

where  $r$  is the radial coordinate, that is, the distance to the centre of the wire,  $D_j$  is the diffusion of the neutral species  $j$ ,  $N_j^0$  is the neutral species density. Source and sink terms are denoted by (source) and (sink). These source and sink terms are formed as the product of a reaction rate constant times the densities of reactants. The reaction rate constants may depend on the modulus of the electric field and on the gas temperature [22].

For the ozone species ( $O_3$ ), the Eq. (1) can be written as [5]:

$$-\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( r D_{O_3} \frac{dN_{O_3}}{dr} \right) = S_{O_3}^+ - S_{O_3}^- \approx 0 \quad (2)$$

For the boundary conditions, we neglect the decomposition of ozone on the cathode (wire). In return, on the anode (cylinder) the ozone is created by neutralization of the ion  $O_3^-$  [23].

As the ozone decomposes by collision on the anode surface, the flux of  $O_3$  is written as [24]:

$$\Gamma|_{r=R} = \left[ -\mu_{O_3^-} \cdot N_{O_3^-} \cdot E - D_{O_3} \cdot \nabla_r N_{O_3} \right]_{r=R} = \delta \times N_{O_3}|_{r=R} \quad (3)$$

where  $\mu_{O_3^-}$  and  $N_{O_3^-}$  are the mobility and the density of  $O_3^-$  respectively.  $E$  is the electric field.  $N_{O_3}$  is the ozone concentration and  $R$  the cylinder radius.  $\delta = \frac{1}{4}(1 - \gamma)\bar{v}_{th}$  is the decomposition coefficient depending on the material type forming the anode.  $\gamma$  is the reflection coefficient. The used values of this parameter are shown in Table 1 and taken from Itoh et al. [19].  $\bar{v}_{th}$  is the thermal velocity of  $O_3$  given by Lieberman as [24]:

**Table 1**  
Values of the reflection coefficient used for the different anode materials [19].

Wall material	Reflection coefficient $\gamma$
Stainless steel	0.9999970
Copper	0.9999994
Aluminum	0.9999995

**Table 2**

Values of the decomposition coefficient used for the different anode materials at room temperature.

Wall material	Decomposition coefficient ( $\text{cm s}^{-1}$ )
Stainless steel	$2.72 \times 10^{-2}$
Copper	$5.44 \times 10^{-3}$
Aluminum	$4.53 \times 10^{-3}$

$$\bar{v}_{th} = \sqrt{\frac{8k_B T_g}{\pi m_{O_3}}} \quad (4)$$

where  $k_B$  is the Boltzmann constant,  $T_g$  the gas temperature, and  $m_{O_3}$  is the mass of ozone molecule. Therefore, for each anode material, we can calculate the decomposition coefficient using the following formula:

$$\delta = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{8k_B T_g}{\pi m_{O_3}}} (1 - \gamma) \quad (5)$$

For example at room temperature and using values of the reflection coefficient indicated in Table 1 [19], we show in Table 2 the values of the decomposition coefficient for the three used materials in the framework of this study.

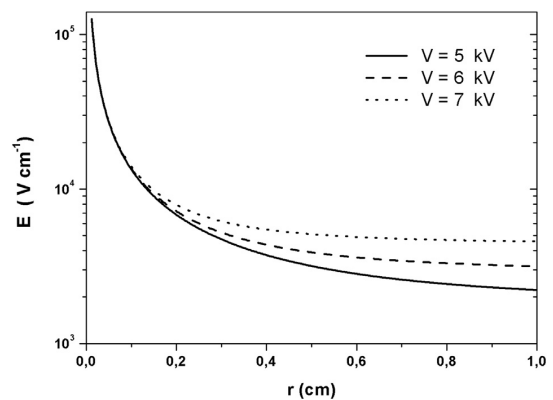
From Eq. (3), we deduce the following equation:

$$-D_{O_3} \cdot \frac{dN_{O_3}}{dr} \Big|_{r=R} = \delta \times N_{O_3} + \mu_{O_3^-} \cdot N_{O_3^-} \cdot E_{r=R} \quad (6)$$

The radial distribution of the electric field is given by the formula:

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} (rE) = \frac{|I|}{2\pi \epsilon_0 \mu r E} \quad (7)$$

In order to solve Eq. (7), we use the current deduced from the experimental characteristic  $I-V$  [5,25]. The radial distribution of the electric field (Eq. (7)), for three values of the applied voltage, is represented on Fig. 1. For the considered voltages, we have the same profile of the electric field versus the radial position. At the cylinder surface, the field passes from the value 2.22 kV/cm at  $V = 5$  kV–4.58 kV/cm for  $V = 7$  kV. The radial distribution of the electric field revealed in this figure is in agreement with that of Soria et al. [5]. The solution of Eq. (7) gives the value of field on the wall ( $r = R$ ), which is then injected in Eq. (6) to obtain the radial distribution of ozone molecule.



**Fig. 1.** Radial distribution at atmospheric pressure and room temperature of the electric field for three values of applied voltage 5, 6, and 7 kV.

**Table 3**  
List of discharge parameters used in the present work.

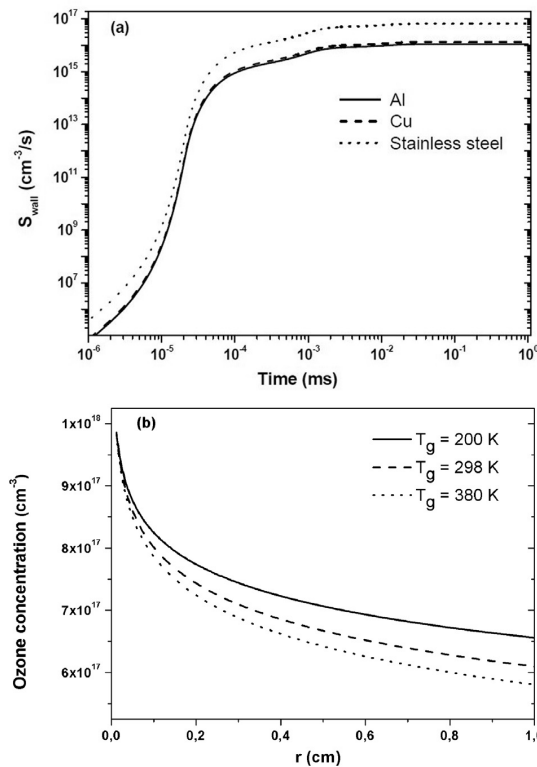
Discharge parameters	Our data
Gas	O <sub>2</sub>
Pressure (atm)	1
Gas temperature (K)	200, 298, 380
Wire radius (cm)	0.01 cm
Cylinder radius (cm)	1 cm
Anode material	Stainless steel, Cu, Al

**3. Results and discussion**

In order to assess the influence of electrode composition on the generation of ozone, three different materials have been used as anode: stainless steel, copper and aluminum. The results shown here are executed for the conditions indicated on Table 3.

We plotted in Fig. 2(a) the temporal variation of the loss term on the wall  $S_{wall}$  for the three materials (stainless steel, Cu, Al). This temporal evolution is obtained using the chemical model which we have developed already and published in Ref. [22]. In this model, the wall loss term for each anode material is given by the relation:

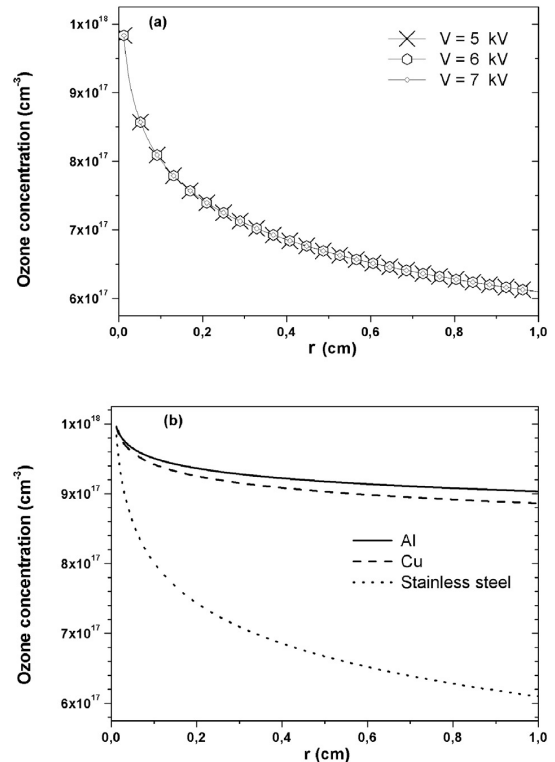
$$S_{wall} = \frac{\delta}{R} N_{O_3} \tag{8}$$



**Fig. 2.** (a) Time variation at atmospheric pressure and room temperature of the loss term on the wall for the three anode materials stainless steel, copper, and aluminum. (b) Radial distribution at atmospheric pressure and applied voltage of 6 kV of the ozone concentration for three values of gas temperature 200, 298, and 380 K. The anode material is stainless steel.

where the concentration of ozone is calculated from the comprehensive model reported in Ref. [22]. This figure indicates that this term presents the highest variation in the case of stainless steel. For the aluminum and copper,  $S_{wall}$  is almost the same. The results shown in this figure for stainless steel and aluminum are in agreement with the experimental findings of Horvath et al. [20]. It is worth to note that in our previous paper [22] and for stainless steel, the surface loss reaction ( $O_3 + \text{surface} \rightarrow 3/2O_2 + \text{surface}$ ) becomes significant and should be taken into account [8,18]. Fig. 2(b) shows the concentration of ozone as function of the radial position for three values of gas temperature 200, 298 and 380 K and in the case of stainless steel at atmospheric pressure. It is seen that the increase in the gas temperature induces the decrease of ozone concentration with radial position. Consequently the ozone dissociation rises with the gas temperature. This observation is confirmed by Sung et al. [26]. The authors in their study examine the effect of electrode materials with different catalytic reactivities on ozone dissociation in terms of the electrode temperature. The catalytic reactivity of the electrode affecting the efficiency was confirmed from the decrease in electrode temperature.

The distribution of ozone concentration versus radial position, for three values of the applied voltage 5, 6, and 7 kV and at room temperature and atmospheric pressure, is illustrated in Fig. 3(a). The anode material is stainless steel. This figure shows clearly that no effect of the applied voltage on the radial distribution of ozone concentration. This result is in agreement with the experimental work of Horvath et al. [20] in which it is found a marginal effect of the electrode material on the current voltage characteristic of the



**Fig. 3.** Radial distribution at atmospheric pressure and room temperature of the ozone concentration for (a) three values of applied voltages 5, 6, 7 kV and (b) three anode materials stainless steel, copper, and aluminum.

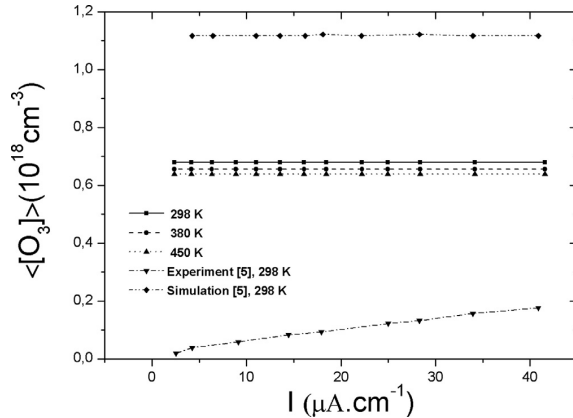


Fig. 4. Variations of the averaged ozone concentration versus the current and for three gas temperatures 298, 380, and 450 K.

discharge. In return, Yanallah et al. [21] noted that the ozone decomposition on electrode wall has an influence on current voltage characteristic and ozone production in discharge gap. The authors found that if the stainless steel has been used, the ozone depletion was the fastest. In Fig. 3(b), it is traced the radial distribution of the ozone concentration at room temperature and atmospheric pressure, for the three anode materials. The decomposition of ozone molecule is more pronounced in the case of stainless steel. This result is in concordance with the previous findings (Fig. 2(a)). The dissociation of the ozone induces the increase of the sink term on the wall. At the vicinity of the anode surface, the concentration of ozone passes from  $9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  for aluminum to  $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  for stainless steel.

Fig. 4 presents the variation of the average ozone concentration versus the current for three values of gas temperature 298, 380, and 450 K. It is also shown in this figure, the values of Soria et al. [5] obtained experimentally and by numerical modeling at room temperature. Our numerical results are in agreement with these of Soria et al. [5]. For a gas temperature 298 K, the average ozone concentrations obtained by our simulation are closer to the measurements of Soria and their coworkers [5]. For instance at a current of  $28 \mu\text{A}/\text{cm}$ , the value of the average ozone concentration obtained by our simulation is  $6.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . At the same current, the theoretical and experimental values given by Soria et al. [5] are  $1.12 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  and  $1.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  respectively. It is worth to note that the total amount of ozone decreases as the temperature increases [5,22,27,28].

#### 4. Summary

In this paper, we have studied numerically the ozone generation in coaxial corona discharge using three material electrodes stainless steel, copper, and aluminum. The study is carried in pure oxygen at atmospheric pressure and for several gas temperatures and applied voltages. First, the temporal variation of the loss term on the wall (cylinder) is given. The effect of gas temperature and applied voltage on the radial distribution of ozone is investigated. Then, the influence of material nature of the anode on ozone generation is demonstrated. At the end, the validity of the numerical simulation is checked by comparing the present

calculations to the experimental and theoretical data from the literature. It is found that the anode composition has an influence on ozone generation using negative corona discharge. The obtained results show clearly the following points:

- (i) The loss term on the wall presents the highest variation in the case of stainless steel. For the aluminum and copper, this term is almost the same;
- (ii) The increase in the gas temperature induces the decrease of ozone concentration with radial position. Consequently the ozone dissociation rises with the gas temperature;
- (iii) No effect of the applied voltage on the radial distribution of ozone concentration;
- (iv) The decomposition of ozone molecule is more pronounced in the case of stainless steel. At the vicinity of the anode surface, the concentration of ozone passes from  $9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  for aluminum to  $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  for stainless steel.

#### Acknowledgements

This work has been supported by Agence Nationale pour le Développement de la Recherche Universitaire (Algeria) in the frame of project PNR (code 8/0/88, n° PNR 8, 2011). One of the authors, Z.H., would like to thank Dr. A. ALIA for the helpful discussions during the realization of this work.

#### References

- [1] Chen J. Direct current corona-enhanced chemical reactions. PhD thesis. USA: University of Minnesota; August 2002.
- [2] Fridman A, Chirokov A, Gutsol A. *J Phys D Appl Phys* 2005;38:R1–24.
- [3] Chang JS, Lawless PA, Yamamoto T. *IEEE Trans Plasma Sci* 1991;19:1152–66.
- [4] Duten X, Redolfi M, Aggadi N, Vega A, Hassouni K. *J Phys D Appl Phys* 2011;44:415202.
- [5] Soria C, Pontiga F, Castellanos A. *Plasma Sources Sci Technol* 2004;13:95–107.
- [6] Batina J, Noël F, Lachaud S, Peyroux R, Loiseau JF. *J Phys D Appl Phys* 2001;34:1510–24.
- [7] Simek M, Clupek M. *J Phys D Appl Phys* 2002;35:1171–5.
- [8] Sung TL, Teii S, Liu CM, Hsiao RC, Chen PC, Wu YH, et al. *Vacuum* 2013;90:65–9.
- [9] Eliasson B, Hirth M, Kogelschatz U. *J Phys D Appl Phys* 1987;20:1421–37.
- [10] Murata T, Okita Y, Noguchi M, Takase I. *Ozone Sci Eng* 2004;26:429–42.
- [11] Eliasson B, Kogelschatz U. *IEEE Trans Plasma Sci* 1991;19:309–23.
- [12] Ohe K, Kamiya K, Kimura T. *IEEE Trans Plasma Sci* 1999;27:1582–7.
- [13] Jodzis S. *Eur Phys J Appl Phys* 2013;61:24319.
- [14] Yehia A. *J Appl Phys* 2007;101:023306.
- [15] Peyroux R, Lacaze C. *Ozone Sci Eng* 1986;8:107–28.
- [16] Yehia A, Mizuno A. In: Industry application conference, 40th IAS annual meeting, vol. 3; 2005. pp. 1828–32.
- [17] Skalny JD, Stoica A, Orszagh J, Vladoiu R, Mason NJ. *J Phys D Appl Phys* 2008;41:175211.
- [18] Pantiga F, Soria C, Castellanos A. In: Annual report conference on electrical insulation and dielectric phenomena, CEIDP'04 2004. pp. 568–71.
- [19] Itoh H, Suzuki T, Suzuki S, Rusinov MI. *Ozone Sci Eng* 2004;26:487–97.
- [20] Horvath G, Skalny JD, Orszagh J, Vladoiu R, Mason NJ. *Plasma Chem Plasma Process* 2010;30:43–53.
- [21] Yanallah K, Hadj-Ziane S, Belasri A. *Plasma Devices Oper* 2006;14:215–22.
- [22] Menrad B, Harrache Z, Amir Aid D, Belasri A. *Curr Appl Phys* 2010;10:1391–401.
- [23] Pantiga F, Soria C, Castellanos A, Skalny JD. In: Annual report conference on electrical insulation and dielectric phenomena 2002, pp. 797–800.
- [24] Lieberman MA, Lichtenberg AJ. *Principles of plasma discharges and materials processing*. New York: John Wiley; 1994. p. 39.
- [25] Pantiga F, Soria C, Castellanos A. *J Electrostat* 1997;40–41:115–20.
- [26] Sung TL, Teii S, Liu CM, Hsiao RC, Chen PC, Wu YH, et al. *IEEE Trans Plasma Sci* 2012;40:2751–5.
- [27] Yanallah K, Pontiga F, Fernández-Rueda A, Castellanos A, Belasri A. *J Phys D Appl Phys* 2008;41:195206.
- [28] Vijayan T, Patil JG. *IEEE Trans Plasma Sci* 2011;39:3168–72.

---

# Bibliographie

- [1] J. Savarino, *L'ozone au cœur de la chimie atmosphérique*, [www.futura-sciences.com](http://www.futura-sciences.com).
- [2] M.B. Rubin, *The history of ozone. The Schönbein period, 1839-1868*, Bull. Hist. Chem. **26**, p.40 (2001)
- [3] L.R. Grabowski, *Pulsed corona in air for water treatment*, PhD Thesis, Technische Universiteit Eindhoven, Netherlands, 2006.
- [4] P.J. Crutzen, Biographical, [www.nobelprize.org](http://www.nobelprize.org).
- [5] *Ozone*, Institut National de la Recherche et de la Sécurité INRS, mise à jour 2013.
- [6] S. Pekárek, *DC corona discharge ozone production enhanced by magnetic field*, Eur. Phys. J. D **56**, p. 91 (2010).
- [7] J. Hoigne, *The chemistry of ozone in water, in process technology for water treatment*, S. Stucki, (Ed.), New York, Plenum publishing corp., 1988.
- [8] J. Hoigné and H. Bader, *Rate constants of reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water - II. Dissociating organic compounds*, Water Res. **17**, p.185 (1983).
- [9] A.A. Garamoon, F.F. Elakshar, A.M. Nossair, and E.F. Kotp, *Experimental study of ozone synthesis*, Plasma Sources Sci .Technol. **11**, 254 (2002).
- [10] B. Wysok, J. Uradzinski, and M. Gomolka-Pawlicka, *Ozone as an alternative disinfectant—A Review*, Pol. J. Food Nutr. Sci. **15/56**, p. 3 (2006).
- [11] M.J. Pavlovich, H-W. Chang, Y. Sakiyama, D.S. Clark *et al.*, *Ozone correlates with antibacterial effects from indirect air dielectric barrier discharge treatment of water*, J. Phys. D : Appl. Phys. **46**, p. 145202 (2013) [10pp].



- [12] M. Nur, A. Solichin, E. Kusdiyantini, T.A. Winarni *et al.*, *Ozone production by dielectric barrier discharge plasma for microbial inactivation in rice*, 3<sup>rd</sup> International Conference on Instrumentation, Communications, Information Technology, and Biomedical Engineering (ICICI-BME), Bandung, November 7–8, 2013, pp. 221–225.
- [13] I.V. Timoshkin, M. Maclean, M.P. Wilson, M.J. Given *et al.*, *Bactericidal effect of corona discharges in atmospheric air*, IEEE Trans. Plasma Sci. **40**, p. 2322 (2012).
- [14] S. Yoshida, H. Yanagida, M. Esashi, and S. Tanaka, *Simple removal technology of chemically stable polymer in MEMS using ozone solution*, Microelectromech. Syst. **22**, p. 87 (2013).
- [15] S. Li, I.V. Timoshkin, M. Maclean, S.J. MacGregor *et al.*, *Steady-state corona discharges in atmospheric air for cleaning and decontamination*, IEEE Trans. Plasma Sci. **41**, p. 2871 (2013).
- [16] R. Cramariuc, G. Marin, D. Martinb, B. Cramariuc *et al.*, *Contribution to electrical discharge electron beam system for flue gas cleaning method*, Radiation Physics and Chemistry **57**, p. 501 (2000).
- [17] F. Zhang, J. Xi, J-J. Huang, and H-Y. Hu, *Effect of inlet ozone concentration on the performance of amicro-bubble ozonation system for inactivation of Bacillus subtilis spores*, Separation and Purification Technology **114**, p. 126 (2013).
- [18] B. Torres, B.K. Tiwari, A. Patras, H.H. Wijngaard *et al.*, *Effect of ozone processing on the colour, rheological properties and phenolic content of apple juice*, Food Chemistry **124**, p. 721 (2011).
- [19] B.K. Tiwari, C.P. O'Donnell, A. Patras, N. Brunton *et al.*, *Effect of ozone processing on anthocyanins and ascorbic acid degradation of strawberry juice*, Food Chemistry **113**, p. 11191 (2009).
- [20] S. Patil, V.P. Valdramidis, P.J. Cullen, J. Frias *et al.*, *Inactivation of escherichia coli by ozone treatment of apple juice at different pH levels*, Food Microbiology **27**, p. 835 (2010).

- [21] S. Patil , P. Bourke, J.M. Frias, B.K. Tiwari *et al.*, *Inactivation of Escherichia coli in orange juice using ozone*, Innovative Food Science and Emerging Technologies **10**, p. 551 (2009).
- [22] C.A. Somensi, E.L. Simionatto, S.L. Bertoli, A. Wisniewski Jr *et al.*, *Use of ozone in a pilot-scale plant for textile wastewater pre-treatment : Physico-chemical efficiency, degradation by-products identification and environmental toxicity of treated wastewater*, Journal of Hazardous Materials **175**, p. 235 (2010).
- [23] T. Sato, O. Furuya, and T. Nakatani, *Characteristics of nonequilibrium plasma flow and its sterilization efficacy in a tube at atmospheric pressure*, IEEE Trans. Ind. Appl. **45**, p. 44 (2009).
- [24] S. Kuhn, N. Bibinov, R. Gesche, and P. Awakowicz, *Non-thermal atmospheric pressure HF plasma source : generation of nitric oxide and ozone for bio-medical applications*, Plasma Sources Sci. Technol. **19**, p. 015013 (2010) [8pp].
- [25] K. McKay, D.X. Liu, M.Z. Rong, F. Iza1 *et al.*, *Generation and loss of reactive oxygen species in low-temperature atmospheric-pressure RF He + O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O plasmas*, J. Phys. D : Appl. Phys. **45**, p. 172001 (2012) [5pp].
- [26] N.V. Ardelyan, V.L. Bychkov, I.V. Kochetov, and K.V. Kosmachevskii, *Kinetic model of pulsed discharge in humid air*, IEEE Trans. Plasma Sci. **41**, p. 3240 (2013).
- [27] T. Yamamoto, A. Kajimoto, M. Okubo, T. Kuroki *et al.*, *PM and NO<sub>x</sub> removal for diesel engine emission using ozonizer and chemical hybrid reactor*, IEEE Trans. Ind. Appl. **44**, p. 1431 (2008).
- [28] M. Okubo, T. Kuroki, S. Kawasaki, K. Yoshida *et al.*, *Continuous regeneration of ceramic particulate filter in stationary diesel engine by nonthermal-plasma-induced ozone injection*, IEEE Trans. Ind. Appl. **45**, p. 1568 ( 2009).
- [29] A.M. Harling, D.J. Glover, J.C. Whitehead, and K. Zhang, *The role of ozone in the plasma-catalytic destruction of environmental pollutants*, Applied Catalysis B : Environmental **90**, p. 157 (2009).

- [30] Nicolas Naudé, *Etude électrique de la physique d'une décharge de Townsend a la pression atmosphérique et de son interaction avec un générateur : modèle et expérience*, Université Toulouse III–Paul Sabatier, France, 2005.
- [31] J-L. Delcroix, and A. Bers, *Physique des plasmas*, Inter-Éditions/CNRS Éditions, 1994.
- [32] U. Konelschatz, B. Eliasson, and W. Egli, *Dielectric-barrier discharges. Principle and applications*, J. Phys. IV France **7**, p. c4-47 (1 997).
- [33] H. Zou and D.W Smith, *Advanced technologies in water and wastewater treatment*, Can. J. Eng. **28**, p. 49 (2001).
- [34] Boufeldja Mennad, *Influence de la nature des matériaux des parois sur la décomposition de l'ozone  $O_3$  dans une décharge couronne*, Mémoire de Magister, USTO-MB, Algérie, 2009.
- [35] U. Kogelschatz, *Dielectric-barrier discharges : their history, discharge physics, and industrial applications*, Plasma Chem. Plasma Process. **23**, p. 1 (2003).
- [36] Z. Zhang, X. Bai, M. Bai, B. Yang *et al.*, *An ozone generator of miniaturization and modularization with the narrow discharge gap*, Plasma Chem. Plasma Process. **23**, p. 559 (2003).
- [37] W. Gujer and U. Von Gunten, *A stochastic model of an ozonation reactor*, Water Research **37**, p. 1667 (2002).
- [38] Z. Falkenstein, *Effects of the  $O_2$  concentration on the removal efficiency of the volatile organic compounds with dielectric barrier discharges in Ar and  $N_2$* , J. Appl. Phys. **85**, p. 525 (1999).
- [39] B. Eliasson and U. Kogelschatz, *Nonequilibrium volume plasma chemical processing*, IEEE Trans. Plasma Sci. **19**, p. 1063 (1991).
- [40] D.J. Debra, J. Sponholtz, M.A. Walters, J. Tung *et al.*, *A simple and efficient Ozone generator*, J. Chem. Educ. **76**, p. 1712 (1999).
- [41] K. Hassouni, F. Massines, and J.-M. Pouvesle, *Plasmas hors-équilibre à des pressions atmosphériques, plasmas froids : génération, caractérisation, et technologies*, Publications de l'Université de Saint-Étienne, 2004.

- [42] R.S. Sigmond and M. Goldman, *Corona discharge physics and applications*, in Electrical Breakdown and Discharges in Gases Part B, NATO ASI series B89-B, 1989.
- [43] G. Hartmann, *Spectrographie de la décharge couronne : étude des mécanismes de collisions dans le dard*, Thèse de Doctorat, Université Paris XI, Paris, France, 1977.
- [44] A. Lacoste, D. Pai, and C. Laux, *Ion wind effect in a positive DC corona discharge in atmospheric pressure air*, AIAA Paper n°2004-0354, Reno. 2004.
- [45] A. Schütze, J.Y. Jeong, S.E. Babayan, J. Park *et al.*, *The atmospheric-pressure jet : a review and comparison to other plasma sources*, IEEE Trans. Plasma Sc. **26**, p. 1685 (1998).
- [46] A. Fridman, A. Chirokov, and A. Gutsol , *Non-thermal atmospheric pressure discharges*, J. Phys. D : Appl. Phys. **38**, p. R1 (2005).
- [47] H.J. White, *Industrial electrostatic precipitation*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1963.
- [48] KhelifaYanallah, *Étude expérimentale et par modélisation 1D et 2D de la production de l’ozone dans une décharge électrique couronne négative et son absorption par les parois*, Thèse de Doctorat, USTO-MB, Oran, Algérie, 2008.
- [49] F.W. Peek, *Dielectric phenomena in high-voltage engineering*, 3rd ed., McGraw-Hill Book Company, inc., 1929.
- [50] P. Seimandi, *Modélisation mathématique et numérique de décharges couronnes-pour le contrôle d’écoulements*, Thèse de Doctorat, Université Toulouse III–Paul Sabatier, France, 2010.
- [51] J. Chen and J.H. Davidson, *Model of the negative DC corona plasma : comparison to the positive DC corona plasma*, Plasma Chem. Plasma Process. **23**, p. 83 (2003).
- [52] J.R. Roth, *Industrial plasma engineering*, Bristol : Institute of Physics Publishing, 2000.
- [53] F. Pontiga, C. Soria, A. Castellanos, and J.D. Skalny, *Physicochemical modeling of negative corona in oxygen, the effect of boundaries*, Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, p. 797, IEEE, 2002.

- [54] F. Pontiga, C. Soria, et A. Castellanos, *Ozone generation in coaxial corona discharge using different material electrodes*, in : Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, CEIDP Annual Report Conference on, 17–20 Oct. 2004, pp. 568–571.
- [55] C. Soria, F. Pontiga, and A. Castellanos, *Plasma chemical and electrical modeling of a negative DC corona in pure oxygen*, Plasma Sources Sci. Technol. **13**, p. 95(2004).
- [56] B. Mennad et A. Belasri, *Effet de la nature des matériaux des parois sur la décomposition d’ozone*, Conference International sur la Physique et ses Applications (CIPA’2007), USTOMB, Oran, Algérie, 2–4 décembre 2007.
- [57] B. Mennad, Z. Harrache, D. Amir Aid, and A. Belasri, *Theoretical investigation of ozone production in negative corona discharge*, Current Applied Physics **10**, p. 1391 (2010).
- [58] T. Murata, Y. Okita, M. Noguchi, and I. Takase, *Basic parameters of coplanar discharge ozone generator*, Ozone Sci. Eng. **26**, p. 429 (2004).
- [59] J. Fedor, T. Mikoviny, and L. Holubcik, Proceedings of WDS 99 June, 22–26, part. **2**, Prague, Czech Republic, 377, ISBN 80-85863-46-4, 1999.
- [60] Michel Moisan et Jacques Pelletier, *Physique des plasmas collisionnels : application aux décharges haute fréquence*, EDP Sciences, 2006.
- [61] B. Mennad, A. Benmoussa et A. Belasri, *Etude de la réflexion d’ozone sur la surface anodique d’un ozoniseur*, 8ième Congrès National de la Physique et ses Applications CNPA’08, Bejaia, Algérie, 11–13 novembre 2008.
- [62] Y. Nakata, R. Mabuchi, K. Teranishi, and N. Shimomura, *Effect of small-diameter coaxial reactors on ozone production using nanosecond pulsed power*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation **20**, p. 1146 (2013).
- [63] R. Mabuchi, Y. Nakata, T. Kageyama, K. Teranishi *et al.*, *Investigation of ozone production using nanosecond pulsed power to increase ozone concentration*, Power Modulator and High Voltage Conference (IPMHVC), IEEE International , San Diego, CA, pp. 512–515 (2012).
- [64] S. Jodzis, *Temperature effects under ozone synthesis process conditions*, Eur. Phys. J. Appl. Phys. **61**, p. 24319 (2013) [9pp].

- [65] T. Matsumoto, D. Wang, T. Namihira, and H. Akiyama, *Gas temperature measurements of nano-seconds pulsed discharge based ozonizer*, Pulsed Power Conference (PPC), IEEE, Chicago, IL, pp. 1088–1092 (2011).
- [66] T.L. Sung, S. Teii, C-M. Liu, R-C. Hsiao *et al.*, *Surface catalytic effect of electrode materials on ozone dissociation in a cylindrical dielectric barrier discharge ozonizer*, IEEE Trans Plasma Sci. **40**, p. 2751 (2012).
- [67] B. Eliasson, M. Hirth, and U. Kogelschatz, *Ozone synthesis from oxygen in dielectric barrier discharges*, J. Phys. D : Appl. Phys. **20**, p. 1421 (1987).
- [68] B. Eliasson and U. Kogelschatz, *Modeling and applications of silent discharge plasmas*, IEEE Trans. Plasma Sci. **19**, p. 309 (1991).
- [69] A.A. Garamoon, F.F. Elakshar, A.M. Nossair, and E.F. Kotp, *Experimental study of ozone synthesis*, Plasma Sources Sci. Technol. **11**, p. 254 (2002).
- [70] S. Hadj-Ziane, B. Held, P. Pignolet, R. Peyrous *et al.*, *Ozone production in an oxygen-fed wire to cylinder ozonizer*, J. Phys. D : Appl. Phys. **23**, p. 1390 (1990).
- [71] S. Hadj-Ziane, B. Held, P. Pignolet, R. Peyrous *et al.*, *Ozone generation in an oxygen fed wire to cylinder ozonizer at atmospheric pressure*, J. Phys. D : Appl. Phys. **25**, p. 677, (1992).
- [72] F. Pontiga, C. Soria, and A. Castellanos, *Electrical and chemical model of negative corona in oxygen at atmospheric pressure*, Journal of Electrostatics **40&41**, p. 115 (1997).
- [73] A. Yehia, M. Abdel-Salam, and A. Mizuno, *On assessment of ozone generation in dc coronas*, J. Phys. D : Appl. Phys. **33**, p. 831 (2000).
- [74] M. Simek and M. Clupek, *Efficiency of ozone production by pulsed positive corona discharge in synthetic air*, J. Phys. D : Appl. Phys. **35**, p. 1171 (2002).
- [75] K. Yanallah, F. Pontiga, Y. Meslem, and A. Castellanos, *An analytical approach to wire-to-cylinder corona discharge*, Journal of Electrostatics **70**, p. 374 (2012).
- [76] H. Itoh, I. Rusinov, T. Suzuki, and S. Suzuki, XV Ozone World Congress, Vol. **1** (London : International Ozone Association), p. 82 (2001).
- [77] R. Peyrous and C. Lacaze, *Technological parameters that influence the production of ozone in a D.C. Corona discharge*, Ozone Sci. Eng. **8**, p. 107 (1986).

- [78] A. Yehia and A. Mizuno, In : Industry application conference, 40th IAS annual meeting, Vol. **3**, p. 1828 (2005).
- [79] J.D. Skalny, A. Stoica, J. Orszagh, R. Vladioiu *et al.*, *Positive and negative corona discharges in flowing carbon dioxide*, J. Phys. D : Appl. Phys. **41**, p. 175211 (2008).
- [80] F. Pantiga, C. Soria, and A. Castellanos, *Ozone generation in coaxial corona discharge using different material electrodes*, In : Annual report conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena CEIDP'04, pp. 568–571 (2004).
- [81] H. Itoh, T. Suzuki, S. Suzuki, and M.I. Rusinov, *Investigation of ozone loss rate influenced by the surface material of a discharge chamber*, Ozone Sci. Eng. **26**, p. 487 (2004).
- [82] G. Horvath, J.D. Skalny, J. Orszagh, R. Vladioiu *et al.*, *Influence of the outer electrode material on ozone generation in corona discharges*, Plasma Chem. Plasma Process. **30**, p. 43 (2010).
- [83] K. Yanallah, S. Hadj-Ziane, and A. Belasri, *Ozone decomposition on walls*, Plasma Devices Oper. **14**, p. 215 (2006).
- [84] Kouider Hadji, *Etude de la production d'ozone par décharge électrique*, Thèse de Doctorat, USTO-MB, Oran, Algérie, 2014.
- [85] K. Hadji, A. Hadji, S. Hadj-Ziane, and A. Belasri, *Simulation of the effect of nitrogen on ozone production*, Plasma Devices Oper. **16**, p. 75 (2008).
- [86] K. Hadji, F. Pontiga, A. Belasri, S. Hadj-Ziane *et al.*, *Experimental study of ozone generation by negative corona discharge in mixtures of  $N_2$  and  $O_2$* , Ozone Sci. Eng. **36**, p. 65 (2014).
- [87] J.D. Skalny, T. Mikoviny, N.J. Mason, and V. Sobek, *The effect of gaseous diluents on ozone generation from oxygen*, Ozone Sci. Eng. **24**, p. 29 (2002).
- [88] M. Benyamina, A. Belasri, and K. Khodja, *Physicochemical investigation of homogeneous pulsed discharge in  $N_2/O_2$  for ozone production*, Ozone Sci. Eng. **36**, p. 1 (2014).
- [89] C. Monge, R. Peyrous, C. Lacaze, B. Held *et al.*, in : Proc. of 12th World Congress of the IOA, Lille France, May 1995, vol. **2**, pp. 29–40.

- [90] F. Pontiga, C. Soria, A. Castellanos, and J.D. Skalny, *A study of ozone generation by negative corona discharge through different plasma chemistry models*, *Ozone Sci. Eng.* **24**, p. 447 (2002).
- [91] K. Yanallah, F. Pontiga, A. Fernandez-Rueda, A. Castellanos *et al.*, *Ozone generation by negative corona discharge : the effect of Joule heating*, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **41**, p. 195206 (2008) [8pp].
- [92] K. Yanallah, F. Pontiga, A. Fernandez-Rueda, A. Castellanos *et al.*, in : *Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, 2007. CEIDP Annual Report Conference on, 14–17 Oct. 2007, pp. 667-670.
- [93] J. Chen, *Direct current corona-enhanced chemical reactions*, PhD thesis, University of Minnesota, USA, 2002.
- [94] K. Yanallah, F. Pontiga, A. Fernández-Rueda, and A. Castellanos, *Experimental investigation and numerical modelling of positive corona discharge : ozone generation*, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **42**, p. 065202 (2009) [8pp].
- [95] J.F. Loiseau, F. Lacassie, C. Monge, R. Peyrous *et al.*, *Numerical simulation of ozone axial and radial distribution in a cylindrical oxygen-fed ozonizer*, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **27**, p. 63 (1994).
- [96] J. Chen and J.H. Davidson, *Ozone production in the positive DC corona discharge : model and comparison to experiments*, *Plasma Chem. Plasma Process.* **22**, p. 495 (2002).
- [97] B. Freisinger, U. Kogelschatz, J.H. Schafer, J. Uhlenbusch *et al.*, *Ozone production in oxygen by means of F<sub>2</sub>-laser irradiation at  $\lambda=157.6$  nm*, *Appl. Phys. B* **49**, p. 121 (1989).
- [98] B. Eliasson and U. Kogelschatz, *Basic data for modeling electrical discharges in gases : oxygen*, Research report, **KLR 86-11 C**, Asea Brown Boveri Corporate Research, 1986.
- [99] I-A. Kossyi, A-Y. Kostinsky, A-A. Matveyev, and V-P. Silakov, *Kinetic scheme of the non-equilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixtures*, *Plasma Sources Sci. Technol.* **1**, p. 207 (1992).



- [100] J-T. Gudmundsson and E-G. Thorsteinsson, *Oxygen discharges diluted with argon : dissociation processes*, Plasma Sources Sci. Technol. **16**, p. 399 (2007).
- [101] Alexander Fridman, *Plasma Chemistry*, Cambridge University Press, 2008.
- [102] C. Gutiérrez–Tapia, E. Camps, and O. Olea–Cardoso, *Perturbative method for ozone synthesis from oxygen in a single discharge*, IEEE Trans. Plasma Sci. **22**, p. 979 (1994)
- [103] R. Peyrous, P. Pignolet, and B. Held, *Kinetic simulation of gaseous species created by an electrical discharge in dry or humid oxygen*, J. Phys. D : Appl. Phys. **22**, p. 1658 (1989).
- [104] T. Vijayan and J.G. Patil, *Temporal development of ozone generation in electron–induced corona–discharge plasma*, IEEE Trans. Plasma Sc. **39**, p. 3168 (2011).
- [105] P. Pignolet, S. Hadj–Ziane, B. Held, R. Peyrous *et al.*, *Ozone generation by point to plane corona discharge*, J. Phys. D : Appl. Phys. **23**, p. 1069 (1990).
- [106] J–S. Chang, P.A. Lawless, and T. Yamamoto, *Corona discharge processes*, IEEE Trans. Plasma Sci. **19**, p. 1152 (1991).
- [107] X. Duten, M. Redolfi, N. Aggadi, A. Vega *et al.*, *Spatial and temporal evolutions of ozone in a nanosecond pulse corona discharge at atmospheric pressure*, J. Phys. D : Appl. Phys. **44**, p. 415202 (2011) [7pp].
- [108] J. Batina, F. Noël, S. Lachaud, R. Peyrous *et al.*, *Hydrodynamical simulation of the electric wind in a cylindrical vessel with positive point-to-plane device*, J. Phys. D : Appl. Phys. **34**, p. 1510 (2001).
- [109] T.–L. Sung, S. Teii, C.–M. Liu, R.–C. Hsiao *et al.*, *Effect of pulse power characteristics and gas flow rate on ozone production in a cylindrical dielectric barrier discharge ozonizer*, Vacuum **90**, p. 65 (2013).
- [110] K. Ohe, K. Kamiya, and T. Kimura, *Improvement of ozone yielding rate in atmospheric pressure barrier discharges using a time–modulated power supply*, IEEE Trans Plasma Sci. **27**, p. 1582 (1999).
- [111] A. Yehia, *Calculation of ozone generation by positive dc corona discharge in coaxial wire–cylinder reactors*, J. Appl. Phys. **101**, p. 023306 (2007) [5pp].

- 
- [112] B. Mennad, Z. Harrache, D. Amir Aid, and A. Belasri, *Theoretical investigation of ozone production in negative corona discharge*, *Current Applied Physics* **10**, p. 1391 (2010).
- [113] M.A. Lieberman and A.J. Lichtenberg, *Principles of plasma discharges and materials processing*, New York : John Wiley, 1994, p. 39.

**Titre :** ETUDE DE LA CINÉTIQUE D'UNE DÉCHARGE COURONNE POUR LA PRODUCTION DE L'OZONE ET L'INFLUENCE DE LA NATURE DES PAROIS SUR LA DÉCOMPOSITION DE CETTE MOLÉCULE

**Auteur :** BOUFELDJA MENNAD

**Directeur de thèse :** PROF. AHMED BELASRI

**Lieu et date de soutenance :** USTO, le 24 mai 2015

---

## Résumé

---

Ce travail consiste à l'étude de la formation de la molécule d'ozone dans une décharge couronne négative de type fil-cylindre et de l'influence de la nature du matériau formant l'anode sur la décomposition de cette molécule. L'objectif est d'améliorer l'efficacité de production de l'ozone. L'étude est faite par le développement d'un modèle détaillé de chimie du plasma. Le plasma exploré théoriquement est un plasma froid de laboratoire d'oxygène pur. Dans la première partie de cette thèse, nous avons développé un modèle cinétique détaillé d'un plasma d'oxygène pur avec 118 réactions chimiques impliquant des électrons et 13 espèces atomiques et moléculaires. On a considéré 17 réactions pour la production de l'ozone  $O_3$  et 25 réactions pour la destruction de cette molécule. Le matériau choisi comme anode (*cylindre*) est l'acier inoxydable. L'influence de la température du gaz, du champ électrique, de la densité électronique, et de la pression est étudiée. Les réactions importantes influant la cinétique de l'ozone sont mises en évidence. Les résultats de cette partie sont en bon accord avec plusieurs travaux théoriques et expérimentaux publiés dans la littérature. Dans la seconde partie, l'effet de matériau formant l'anode dans la décharge couronne est investi. Une simulation numérique est présentée, dans laquelle un plasma d'oxygène pur est considéré. Trois matériaux (*acier inoxydable, cuivre, aluminium*) sont testés. L'étude est effectuée à la pression atmosphérique et pour plusieurs températures du gaz et tensions appliquées. Les résultats numériques montrent la distribution radiale de la molécule d'ozone pour chaque matériau du paroi. La relation entre le matériau et son coefficient de décomposition est dévoilée en se basant sur la caractéristique expérimentale courant-tension (I-V), et dans laquelle le courant est utilisé comme paramètre d'entrée.

**MOTS-CLÉS :** DÉCHARGE COURONNE, MODÉLISATION NUMÉRIQUE, CINÉTIQUE CHIMIQUE, DÉCOMPOSITION SUR LA PAROI.

**Discipline administrative :** PHYSIQUE DES MATÉRIAUX ET DES PLASMAS

**Intitule et adresse du laboratoire :** LABORATOIRE DE PHYSIQUE DES PLASMAS, DES MATÉRIAUX CONDUCTEURS ET LEURS APPLICATIONS U.S.T.O (DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE), EL M'NAOUR B.P. 1505, ORAN - 31100 - ALGERIE