

Equipe Décharges Electriques et Aérosols

<http://www.lpgp.u-psud.fr/modeles/ind.php?p=http://www.lpgp.u-psud.fr/lpgplone/externe/www/operations/dea/equipe>

Laboratoire

Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas (UMR 8578)

<http://www.lpgp.u-psud.fr/modeles/ind.php>

Responsable d'équipe :

BORRA Jean-Pascal
jean-pascal.borra@u-psud.fr

Membres permanents de l'équipe :

JIDENKO Nicolas
nicolas.jidenko@u-psud.fr

• **Activités scientifiques de l'équipe :**

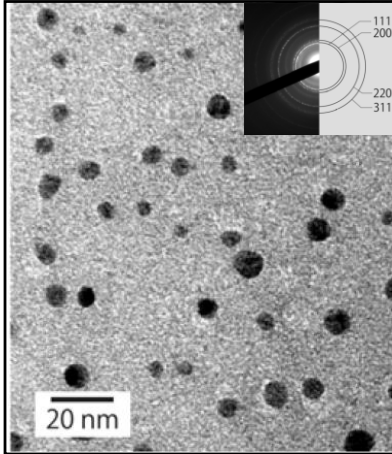
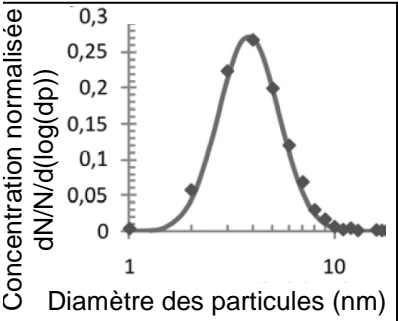
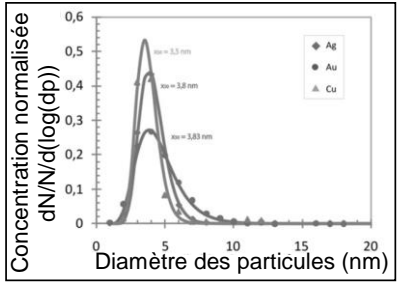
Depuis 2000, l'équipe Décharges Electriques et Aérosols du LPGP, se focalise sur les décharges diphasiques, associant les plasmas froids induits par Décharges Electriques à Pression Atmosphérique pour leur simplicité de mise en œuvre et les aérosols. En effet, les procédés aérosols sont en plein essor pour disposer d'interfaces en suspension, pour leur faible coût sans rejets polluants et pour la valeur ajoutée des matériaux particulaires, notamment à l'échelle nanométrique. En outre, la variabilité des conditions de fonctionnement de ces plasmas confinés à pression atmosphérique (large gamme d'énergie et de gradients de densité et de température) permettent de contrôler les dynamiques de formation des vapeurs, des nanoparticules et des agglomérats, critiques en termes de structure et de fonctionnalité des nano-matériaux (composition, cristallinité et taille). La démarche scientifique repose sur deux approches complémentaires avec:

(i) en amont, la maîtrise des caractéristiques électriques et des couplages électro-thermiques dans les décharges (corona et Décharge à Barrières Diélectriques, DBD) pour étudier les cinétiques de production de vapeur et de nucléation selon l'énergie des décharges filamenteuses et la nature des surfaces, la production d'ion pour la charge des aérosols par diffusion en post-décharge et la cinématique des aérosols chargés (perte, coagulation et dépôt).

(ii) et en aval, le développement de procédés aérosols basés sur ces décharges aux propriétés contrôlées, utilisées comme source d'espèces réactives (greffage de radicaux pour la polymérisation en post-décharge), de nano-particules (poudre et couche mince par nucléation) et d'ions pour le diagnostic aérosols (mobilimétrie ↔ granulométrie).

- Recherche(s) et résultat(s) obtenu(s) dans les domaines d'actions des nanosciences :

Titre du résultat 1

<p>a</p> 	<p><i>Production de vapeurs et d'aérosols par nucléation physique induite par décharges filamenteuses à PAtm.(1995-2012)</i></p> <p>Le contrôle la température de surface soumises aux décharges filamenteuses (durée qq ns, diamètre de 10-100 μm) et le flux de vapeurs qui en résulte, permet d'éviter l'agglomération des nano-particules formées en trop grande concentration par les procédés classiques de nucléation (flammes, laser, arcs). Ce flux de vapeurs est lié aux caractéristiques unitaires du filament (nature et géométrie des diélectriques), au nombre de filaments par unité de temps et de surface (tension, fréquence et humidité) et au couplage électro-thermique (débit et conditionnement thermique). Ces résultats ont donné lieu à six conférences invitées et six publications dont plusieurs revues [1,4,7,8,11,12].</p>
	<p>Une étude préliminaire a permis de comparer la production de nano-particules par décharges filamenteuses (en kg/filament) selon l'énergie par filament pour différents matériaux (Carbone, inox ou platine en DC, Alumine ou verre dans les DBD). La production est inversement proportionnelle à l'enthalpie molaire de vaporisation, confirmant ainsi l'origine des vapeurs créées par interaction plasma-surface, comme déjà démontré dans les décharges DC (streamer, arc entravé et arc). Toutefois, au-delà de 10-100 μm par filament, la coagulation rapide des nano-particules primaires formées par nucléation conduit à la formation d'agglomérats.</p>
<p>b</p> 	<p>Pour développer des procédés plasmas de production d'aérosols nanométriques aux propriétés contrôlées (taille, composition, morphologie, concentration), nous avons donc choisi d'utiliser les décharges filamenteuses homogènement répartis sur la surface des diélectriques dans les DBD. L'énergie par filament, de l'ordre du micro-joule, est suffisante pour provoquer une émission locale de vapeur (par évaporation ou érosion ionique) à puissance surfacique inférieure à celles des procédés cités. En géométrie plan-plan, l'énergie des filaments est quasi-constante quelles que soient les conditions de fonctionnement. L'estimation de la production de particules par filament est donc possible à partir de mesures en post-décharge. Pour cela, nous avons défini les pertes de particules en post-décharge entre le plasma et les mesures par diffusion, thermophorèse, force image et répulsions électrostatiques. Les thèses soutenues en 2010 et 2012, ont permis d'étudier la nucléation dans diverses configurations de décharge mono et bi-DBD.</p>
<p>Figure : (a) clichés MET des aérosols produits par mono-DBD avec électrode en Or, figure de diffraction du réseau cristallin d'or (cfc) et distribution granulométrique correspondante ; (b) granulométrie selon la nature du métal</p>	<p>Les mesures granulométriques et l'analyse par micro-sonde EDX confirment la formation de particules par nucléation de vapeurs issues du plan sous l'effet de l'interaction entre les filaments de décharge et le plan. Nous avons démontré l'intérêt des DBD pour produire des particules de composition, diamètre et morphologie</p>

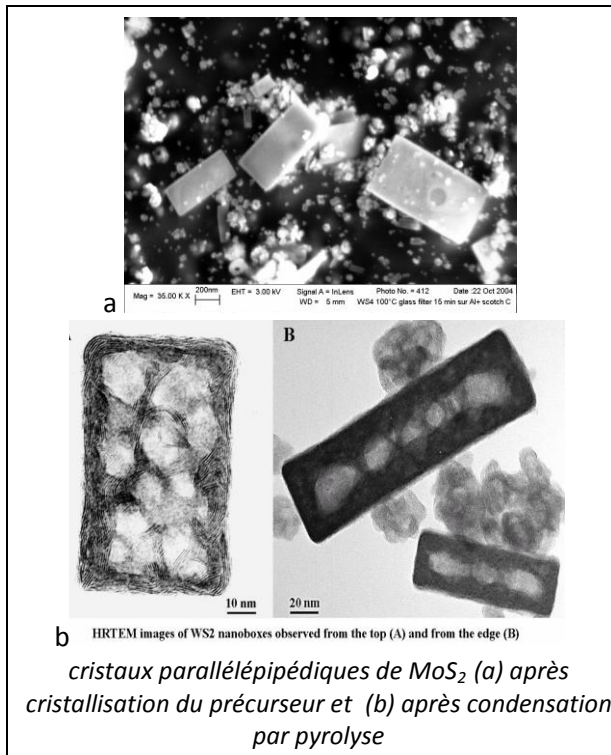
contrôlés à partir d'oxydes métalliques (Al_2O_3 , SiO_2), de métaux (Cu, Ag, Au, cf. fig 5) et autres polymères organiques.

La granulométrie et la morphologie des particules primaires produites par DBD (< 5 nm pour les oxydes, <10 nm pour les métaux) ont été étudiées selon les paramètres hydro-thermiques et plasmas. Cela a permis d'identifier les paramètres de contrôle des propriétés de l'aérosol.

Le flux local de vapeur et la densité de particules non agglomérées par filament augmente avec l'énergie des filaments, contrôlée par la longueur de l'espace inter-diélectrique et selon le matériau vaporisé (avec la pression saturante sur l'enthalpie molaire de vaporisation, cf. fig. b).

La large gamme de conditions de fonctionnement de ces décharges permet de maîtriser la formation et le transport des vapeurs qui définissent les conditions locales de nucléation selon les caractéristiques électro-thermiques des décharges. En outre, le conditionnement hydrodynamique et thermique des réacteurs gère la dynamique de croissance par coagulation, les pertes aux parois dans le réacteur et en post-décharge. L'aérosol ultra-fin est partiellement détecté en sortie de réacteur. Toutefois, le grossissement en post-décharge (coagulation ou condensation) révèle des concentrations de particules de 10^{6-7} cm^{-3} . En tenant compte des pertes et de la coagulation, les concentrations en sortie de réacteur sont supérieures à 10^{10} cm^{-3} .

Titre du résultat 2



Elaboration de fullerènes et de nanotubes par pyrolyse de spray a PA (« spray-drying », 2001-05) : toujours dans le but de définir des procédés de production de nanomatériau de structure contrôlée, l'intérêt de la pyrolyse de spray dans un four a été validé pour l'évaporation et les réactions de poly-condensation des précurseurs dissouts dans des gouttes. La cristallisation lente permet d'aboutir à des cristaux sub-microniques, dont la forme correspond à la maille unitaire (Fig. a). La polycondensation permet ensuite de former des structures lamellaires, tout en libérant de l'espace au centre des particules de dichalcogénures de métaux de transition (MX_2 , avec M = Mo ou W et X = S ou Se, fig. b).

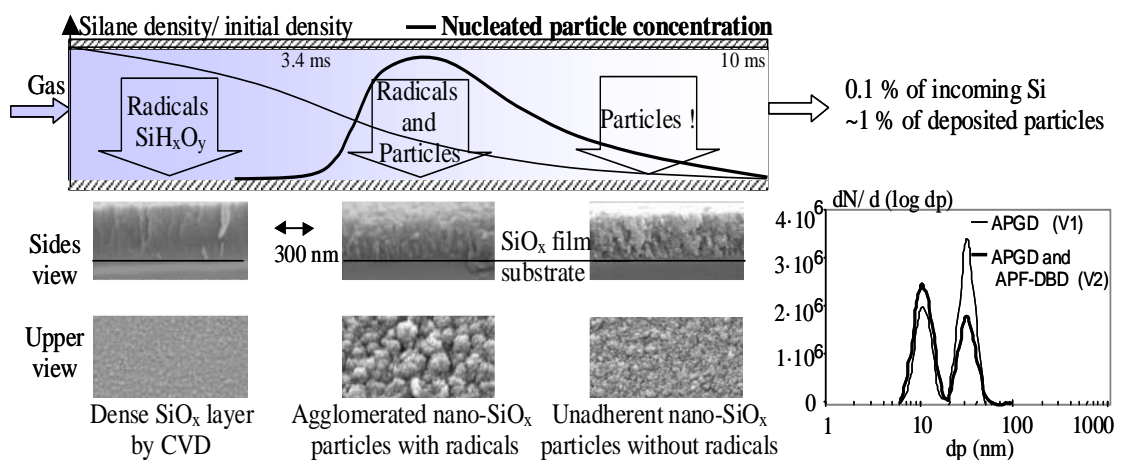
L'originalité de ces résultats, à savoir que les résidus secs sont des nano-boîtes creuses, a abouti à un brevet et nous a permis de publier dans Advanced Materials [3].

Titre du résultat 3

Dépôt de couches minces par nucléation réactive et électro-collection dans les DBD (2003-07)

Une étude avec le LGET (LAPLACE) a montré la succession des phases de nucléation réactive de silane et de croissance jusqu'à la taille critique, au-delà de laquelle, la charge et l'électro-collection des nano-particules conduit au dépôt de couches minces dans ces DBD (cf. figure).

Ces résultats ont pu être interprétés par comparaison avec la cinématique des particules chargées injectées dans les DBD. Quelles que soient les conditions de croissance des poudres dans les DBD filamenteuses ou homogènes ($C_{\text{précurseur}}$, P_{plasma}), l'importance de la charge des nano-particules sur le dépôt sélectif de particules inférieures à 30-50 nm (selon les conditions de charge reliées au régime et à la puissance plasma) a été mise en évidence ; les particules plus petites ne sont pas toutes chargées et peuvent croître par coagulation et condensation avant d'atteindre cette taille critique de charge et collection sous champ. [2, 5]



Mécanisme de dépôt de SiO_x par CVD et électro-collection des nano-particules formées par nucléation réactive de Silanes.

Titre du résultat 4

Mécanismes, lois de charge et cinématique d'aérosols dans les décharges à PA (depuis 2000)

Les décharges électriques à pression atmosphérique génèrent des ions en densités contrôlées. Leur simplicité de mise en œuvre en fait des outils flexibles pour l'étude de la charge des aérosols. Nous avons donc conçu plusieurs chargeurs pour étudier les lois de charge selon le diamètre des aérosols et les conditions plasmas qui définissent les conditions de charge en post-décharge (densité d'ion et temps de transit). Après la caractérisation des mobilités ioniques [10], nous étudions maintenant les densités d'ions en post-décharge couronne et DBD.

La connaissance des décharges a ainsi permis de collaborer avec l'équivalent espagnol du CNRS, le CSIC sur la *production d'aérosol nanométriques chargés pour l'étude des pertes d'ions et d'aérosol chargés d'une part [6] et pour la validation de la loi de charge par diffusion en post-décharge par comparaison expérience-modèle d'autre part [9]*.

Pour la granulométrie d'aérosols par mobilimétrie, il faut développer des chargeurs à pertes minimum. Pour cela, il existe plusieurs stratégies de charge unipolaire et de neutralisation (distribution de charge centrée sur zéro, en milieu bipolaire) selon la taille des particules à charger qui contrôle le niveau de charge des particules, les densités de charges correspondantes et les pertes électrostatiques qui en résultent. Les chargeurs unipolaires conduisent à des niveaux de charge et pertes électrostatiques plus élevés que les neutraliseurs. Nous avons donc choisi d'étudier les chargeurs unipolaires pour les particules ultrafines (<50 nm) pour lesquelles seule une très faible fraction est chargée dans les neutraliseurs, *pour augmenter la sensibilité des appareils de mesure de distribution en taille basé sur la mobilimétrie des aérosols ultrafins. Un des objectifs est de limiter les pertes notamment en étudiant diverses configurations de mélanges ions - particules (concentrique, jets croisés) ou en réduisant le temps de charge dans des densités d'ions unipolaires en post-décharge DC. Une collaboration avec l'IRSN-Saclay initiée en 2010 a débouché sur une thèse sur la charge unipolaire et la mesure « rapide » (à 10 Hz) en post-décharge des distributions de taille de l'aérosol atmosphérique. Dans ce cas, pour limiter les pertes des particules plus grosses que 50 nm, nous testons les potentialités d'un chargeur unipolaire en réduisant le temps de charge (<50ms) par injection de l'aérosol dans la zone la plus concentrée du panache d'ions.*

A contrario, pour des temps de contact ion-aérosols plus longs, les chargeurs unipolaires conduisent à des niveaux de charges et des pertes électrostatiques trop élevés pour des particules plus grosses (>50nm). Ainsi, *pour développer une nouvelle application des DBD, nous avons choisi d'étudier la neutralisation des particules en densités d'ions bipolaires produites en post-DBD dans le cadre d'une thèse de l'ED Onde et Matière de l'UPS, avec le soutien d'un industriel allemand.*

- **Programme de recherche :**

Production de nano-particules par décharges filamentaires, nous cherchons à affiner la relation entre les propriétés des nanoparticules et les conditions de fonctionnement des décharges électriques qui définissent les conditions de production et de transport des vapeurs ainsi que les conditions locales de nucléation et les propriétés (taille, nature et structure) des nanoparticules. L'objectif à moyen terme est de développer ces procédés plasmas de production de nanoparticules aux propriétés contrôlées (taille de 2 à 20nm, concentration, composition – Métal, Oxydes et Polymères-, structure, épaisseur d'enrobage et charge électrique). En effet, la maîtrise des propriétés des décharges filamentaires permet d'envisager des procédés plasma de production à pression atmosphérique de nano-poudres, voire de nano-matériaux (dont les propriétés dépendent de la taille et de l'écart-type de la distribution granulométrique). Comprendre les mécanismes de formation des particules permettrait en outre de limiter l'érosion d'électrodes des procédés plasmas en plein essor. Enfin, disposer de générateur d'aérosols étalons constitue un verrou critique pour le développement des nanotechnologies, toujours conditionné par les limites de détection, l'étalonnage des granulomètres, les études de physique et d'impact sanitaire des aérosols.

En outre, nous développerons un générateur d'aérosol calibrés (taille, concentration) par condensation en post-décharge sur les noyaux primaires formés par DBD. Une étude en cours démontre en effet qu'il est possible de générer un aérosol unimodal, dont le diamètre modal peut être contrôlé entre 15 et 100 nm selon le rapport des densités de vapeurs et de noyaux primaires. Ces résultats sont en cours de brevet et à l'origine d'un projet de collaboration avec le LNE.

Chargeurs d'aérosol par diffusion d'ion en post-décharges, la maîtrise des niveaux de charge des aérosols permet de contrôler leur cinématique et d'envisager le dépôt électrostatique (filtration, nano-câblage, nano-composite...) la coagulation bipolaire (filtration, micro-réactivité, enrobage de particules, ...) et enfin la séparation en mobilité électrique (tri sélectif selon la taille, mesure de taille d'aérosol, ...). Toutefois, étendre le champ d'application des plasmas froids implique encore de maîtriser la relation charge-diamètre et de limiter les pertes électrostatique, notamment pour le dépôt focalisé/homogène de nano-particules ou la granulométrie d'aérosols.

- **Références :**

- 1- Borra JP, Boulaud D, Goldman M (1998) [Aerosol production by plasmas](#), *J. Aerosol Science* **29-5/6** 661-674.
- 2- Jidenko N, Borra JP (2005) [Kinematics of charged nano-particles in silent discharge](#) *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** 617-620
- 3- Bastide S, Duphil N, Borra JP (2005) [Closed nanoboxes produced by spray pyrolysis](#) *Adv. Mat.*, **18-1**, 106-109
- 4- **Topical review** Borra JP (2006) [Aerosol production and processing by atmospheric Pressure Electrical Discharges: powder, coatings and filtration](#) *J. Phys. D : Appl. Phys* **39**, 19-54
- 5- Jidenko N, Massines F, Borra JP (2007) [Nano-particle size-dependent charging and deposition in atmospheric pressure DBD for SiO_x film deposition](#) *J. Phys. D:Appl. Phys.* **40-14** 4155–4163
- 6- Alonso M, Alguacil F.J, Santos JP, Jidenko N, Borra JP (2007) [Deposition of ultrafine aerosol particles on wire screens by simultaneous diffusion and image force](#) *JAS* **38** 1230-123
- 7- Borra JP (2008) [Charging and Nucleation in Atmospheric Pressure Plasmas](#), *Plasma Phys. Control. Fusion*, ISSN: 0741-3335, Vol. **50** 124036 (doi: [10.1088/0741-3335/50/12/124036](https://doi.org/10.1088/0741-3335/50/12/124036))
- 8- Borra JP, Bourgeois E. et Jidenko N. (2009) [Atmospheric pressure plasmas for aerosols processes in materials and environment](#) *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, Vol: **47-2** 22804

- 9- Alonso M, Alguacil F.J, Borra JP, (2009) [A numerical study of the influence of ion-aerosol mixing on unipolar charging in a laminar flow tube](#) *J. Aerosol Sci.*, **40**, 693-706
- 10- Bourgeois E, Jidenko N, Borra JP, (2009) [DBD as a post-discharge bipolar ions source and selective ion-induced nucleation versus ions polarity](#), *J. of Phys. D: Appl. Phys.* **42** 205202
- 11- Bau S, Witchger O, Gensdarmes F., Thomas D, Borra J-P (2010) [Electrical properties of nanoparticles produced by a spark-generator](#), *J. of Nanoparticle Research*, Vol. 12- 6, Page 1989
- 12- **Topical Issue** Borra J-P, Jidenko N, Hou J., Weber A., (2011) [Nano-droplet ejection and nucleation of materials submitted to non-thermal plasma filaments](#) *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, **56**, 1286-0042, 24019

Conférences invitées représentatives dans le domaine :

- C1- Conférence invitée** Borra JP Aerosol and Atmospheric Pressure Discharges, HAKONE X, Saga, Japan, sept. 2006
- C2- Conférence invitée plénière:** Borra JP Propriétés et applications des plasmas aux procédés Aérosols, CFA, Paris, 17-18 janvier 2008
- C3- Conférence invitée:** Borra JP Powder formation and Aerosol characterisation in low temperature plasma at atmospheric pressure, Europ. Phys. Soc., Conf. on Plasma Phys. Crète, 9-13 juin. 08
- C4- Conférence invitée plénière** Borra JP: Properties, applications and potentialities of nt-plasmas in Aerosol processes, HAKONE XI, Oléron France, sept. 2008, pp 13-20
- C5- Conférence invitée plénière** Borra JP (2011) From nano-powders to nano-materials production by atmospheric pressure plasmas, CIP conference, juin 2011, Nantes, France
- C6- Conférence invitée** Jidenko N., Borra JP (2012), Caractérisation électro-thermiques des DBD, SFV, Orléans, 14 mars 2012