

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 28.09.22.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 29.03.24 Bulletin 24/13.

56 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : PRODEA DEPOLLUTING SAS — FR.

72 Inventeur(s) : DRAZENOVIC Béatrice.

73 Titulaire(s) : PRODEA DEPOLLUTING SAS.

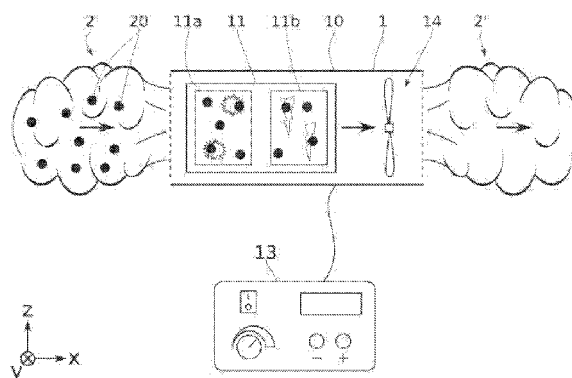
74 Mandataire(s) : Cabinet Camus Lebkiri.

54 Dispositif de traitement d'une phase gazeuse par plasma et procédé associé.

57 Dispositif de traitement d'une phase gazeuse par plas-  
ma et procédé associé

L'invention concerne un dispositif (1) de traitement d'une phase gazeuse (2) comprenant au moins un assemblage (11) d'électrodes comprenant une électrode d'injection et une électrode reliée à une masse (12) du dispositif (1), séparées par un matériau séparateur, l'assemblage (11) étant configuré de sorte que, sous l'application d'une tension électrique, un plasma (3) est généré entre l'électrode d'injection et l'électrode reliée à la masse, le matériau séparateur présentant un comportement isolant électriquement lorsque le matériau séparateur est soumis à une tension inférieure à une tension seuil, dite « tension d'amorçage », et un comportement conducteur électriquement autorisant le passage d'un courant lorsque le matériau séparateur est soumis à une tension supérieure ou égale à la tension d'amorçage. Cela permet d'accéder à deux régimes de génération de plasma pour améliorer le traitement de la phase gazeuse (2).

Figure pour l'abrégé : Fig.1



## **Description**

### **Titre de l'invention : Dispositif de traitement d'une phase gazeuse par plasma et procédé associé**

#### **Domaine technique**

- [0001] La présente invention concerne le domaine des dispositifs de traitement par plasma non thermique d'une phase gazeuse. Elle trouve pour application particulièrement avantageuse le domaine du traitement de l'air, par exemple de l'air intérieur, et/ou des émissions polluantes, et /ou nuisances olfactives.

#### **ETAT DE LA TECHNIQUE**

- [0002] Il est connu que les composés organiques volatils (abrégé COV) ont des effets néfastes sur la santé, avec par exemple des irritations des yeux et des muqueuses, des voies respiratoires, troubles cardiaques et du système nerveux, céphalées, et nausées. Certains COV sont même reconnus cancérigènes, et/ou toxiques pour la reproduction ou mutagènes (composés dits « CMR » pour Cancérigène-Mutagène-Reprotoxique),
- [0003] Les risques que présentent les COV ont conduit à de nombreuses réglementations, aboutissant à un ensemble complexe de mesures pour répondre aux normes. Ces normes visent à réduire les COV, les odeurs, et à assurer une qualité biologique de l'air satisfaisante.
- [0004] Au-delà des COV, d'autres espèces nuisibles peuvent avoir des effets néfastes sur la santé, sur l'environnement ou sur le confort olfactif. Tel est le cas des micro-organismes tels que les bactéries, les virus, les champignons et/ou leurs spores.
- [0005] Il existe donc un besoin pour la mise au point d'un système de dépollution/décontamination de phases gazeuses susceptibles de comprendre des espèces nuisibles telle que l'air intérieur ou des rejets polluants de l'activité humaine, par exemple de l'industrie.
- [0006] Ces dernières années, le marché de l'épuration de l'air intérieur s'est développé avec la commercialisation d'équipements affichant des propriétés d'épuration de l'air intérieur sous forme d'appareils autonomes, ainsi que des matériaux de construction et de décoration mettant en avant des propriétés dépolluantes. Il n'existe pas de certification des dispositifs d'épuration de l'air intérieur, et certains d'entre eux peuvent conduire à la formation de composés potentiellement plus nocifs que les COV initialement présents.
- [0007] Aujourd'hui, pour ce domaine, la filtration est la technique la plus utilisée. Les filtres HEPA arrêtent les matières en suspension, dont des matières organiques. Celles-ci, fixées sur les filtres ou ayant sédimenté dans les conduits des systèmes de filtration sont toutefois un lieu de croissance privilégié des microorganismes. De plus, les virus

de taille nanométrique ne sont pas captés par ces filtres.

[0008] La technologie plasma non thermique (plasma dit « froid ») possède de nombreux avantages : il s'agit d'une technologie électrique et non chimique, sans consommable, non sélective, compacte et modulable (capable de traiter des débits allant de quelques cm<sup>3</sup>/h à des dizaines de milliers de m<sup>3</sup>/h). Les traitements par plasma froid sont efficaces sur une multitude de polluants, de COV mais aussi de microorganismes. En effet, le plasma froid détruit l'ADN de ces micro-organismes sans distinction de taille et est donc efficace sur ces éléments pathogènes. Il est à noter que cette technologie est très adaptée pour des pollutions fortement diluées (faibles concentrations de polluants) ce qui en fait une technologie de choix pour le traitement des odeurs (faibles concentrations mais fortes nuisances).

[0009] Les traitements par plasma froids conventionnels, par exemple générés par décharge à barrière diélectrique (abrégé DBD), sont énergivores, et engendrent des composés nocifs tels que l'ozone, des sous-produits de dégradation des polluants traités.

[0010] Le document US 2005/0118079 A1 décrit un dispositif pour la purification de gaz, utilisant des électrodes de surface comprenant des photocatalyseurs afin d'améliorer l'efficacité d'un plasma non thermique. L'ANSES (Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail) en France déconseille toutefois le recours à des traitements physico-chimiques de l'air, car leur efficacité notamment vis-à-vis des virus n'est pas prouvée. Suite à une dégradation de polluants parfois incomplète, ils peuvent en outre impacter négativement la qualité de l'air intérieur par la formation de composés potentiellement dangereux pour la santé, y compris des agents chimiques CMR.

[0011] Un objet de la présente invention est donc de proposer un dispositif améliorant le traitement d'une phase gazeuse par plasma, en particulier par plasma froid, et notamment celui de l'air.

[0012] Les autres objets, caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront à l'examen de la description suivante et de ses dessins d'accompagnement. Il est entendu que d'autres avantages peuvent être incorporés.

## **RESUME**

[0013] Pour atteindre cet objectif, selon un aspect, on prévoit un dispositif de traitement d'une phase gazeuse comprenant au moins un assemblage d'électrodes comprenant au moins une électrode dite d'injection et au moins une autre électrode reliée à la masse du dispositif, séparées par un matériau dit « matériau séparateur », l'assemblage étant configuré de sorte que, sous l'application d'une tension électrique, un plasma est généré entre l'au moins une électrode d'injection et l'au moins une électrode reliée à la masse.

[0014] Le matériau séparateur présente un comportement isolant électriquement lorsqu'il est

soumis à une tension électrique inférieure à une tension seuil, dite « tension d'amorçage », et un comportement conducteur électriquement autorisant le passage d'un courant lorsque le matériau séparateur est soumis à une tension électrique supérieure ou égale à la tension d'amorçage.

- [0015] Le matériau séparateur permet ainsi d'accéder à deux régimes de génération du plasma : un régime homogène (décharges électriques générées lorsque le matériau se comporte comme un isolant) et un régime erratique, aussi désigné régime énergétique (décharges électriques générées lorsque le comportement du matériau est conducteur), qui correspond à un régime multi-filamentaire énergétique. Ces deux régimes peuvent apparaître de façon simultanée ou successive.
- [0016] Le régime erratique n'existe pas dans les dispositifs DBD classiques. Ce régime, conjointement avec le régime homogène, permet de parfaire le traitement par plasma froid en améliorant la dégradation des composés traités et de limiter les sous-produits de dégradation nocifs résiduels. Cela permet en outre de dégrader un ensemble plus vaste de polluants qu'avec un dispositif DBD conventionnel.
- [0017] La synergie entre ces deux régimes permet des décharges électriques plus performantes, ce qui améliore l'efficacité et la rapidité du traitement de la phase gazeuse. Le dispositif peut ainsi être rendu plus compact et de conception simplifiée.
- [0018] Le traitement de la phase gazeuse est ainsi amélioré par l'application conjointe de ces deux régimes plasma sur la phase gazeuse s'écoulant dans le dispositif. En outre, l'utilisation de catalyseur est évitée, ce qui simplifie le dispositif ainsi que sa maintenance.
- [0019] Par ailleurs, lors du développement de l'invention, il a été mis en évidence que ce type de matériau séparateur permettait d'abaisser la valeur de la tension électrique à appliquer pour générer le plasma. Le coût, notamment énergétique du traitement d'une phase gazeuse est ainsi abaissé. La sécurité d'utilisation du dispositif est en outre améliorée.
- [0020] Un autre aspect concerne un procédé de traitement d'une phase gazeuse utilisant le dispositif selon le premier aspect, et comprenant :
  - l'introduction de la phase gazeuse dans l'au moins un assemblage d'électrodes,
  - l'application d'une tension électrique à l'assemblage de façon à générer un plasma entre l'au moins une électrode d'injection et l'au moins une électrode reliée à la masse pour traiter la phase gazeuse.
- [0021] Le procédé présente les effets et avantages décrits relativement au dispositif selon le premier aspect.
- [0022] En outre, les décharges plasma étant plus performantes, le temps de traitement de la phase gazeuse peut être réduit par rapport à un traitement par un dispositif DBD

conventionnel. Ceci est particulièrement avantageux pour l'élimination des virus qui nécessite généralement plus d'énergie (et plus de temps) que celle des COV.

## **BREVE DESCRIPTION DES FIGURES**

- [0023] Les buts, objets, ainsi que les caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront mieux de la description détaillée d'un mode de réalisation de cette dernière qui est illustré par les dessins d'accompagnement suivants dans lesquels :
- [0024] [Fig.1] La [Fig.1] représente une vue d'ensemble du dispositif et de son principe de fonctionnement, selon un exemple de réalisation.
- [0025] [Fig.2] La [Fig.2] représente un schéma du circuit électrique d'étude du comportement électrique du matériau séparateur, selon un exemple.
- [0026] [Fig.3] La [Fig.3] représente schématiquement les comportements électriques du matériau séparateur selon plusieurs exemples de réalisation, en comparaison avec un isolant d'un dispositif DBD.
- [0027] [Fig.4][Fig.5][Fig.6] Les figures 4 à 6 représentent différentes géométries d'électrodes dans un assemblage, selon plusieurs exemples de réalisation.
- [0028] [Fig.7][Fig.8A][Fig.8B][Fig.9] Les figures 7 à 9 représentent différents agencements d'assemblages, selon plusieurs exemples de réalisation.
- [0029] [Fig.10A][Fig.10B] Les figures 10A et 10B représentent deux graphes montrant le pourcentage de dégradation de COV, respectivement l'éthylène et l'isopropanol, en fonction de la tension appliquée à un assemblage pour générer le plasma froid, en comparaison à deux assemblages de dispositifs DBD de l'état de la technique.
- [0030] Les dessins sont donnés à titre d'exemples et ne sont pas limitatifs de l'invention. Ils constituent des représentations schématiques de principe destinées à faciliter la compréhension de l'invention et ne sont pas nécessairement à l'échelle des applications pratiques. En particulier les dimensions relatives entre les COV, les électrodes et le dispositif ne sont pas représentatives de la réalité.

## **DESCRIPTION DÉTAILLÉE**

- [0031] Avant d'entamer une revue détaillée de modes de réalisation de l'invention, sont énoncées ci-après des caractéristiques optionnelles qui peuvent éventuellement être utilisées en association ou alternativement.
- [0032] Selon un exemple, la tension d'amorçage est comprise entre 1 kV et 10 kV, de préférence entre 3 kV et 6 kV. Ces paramètres de tension de claquage sont pris pour un signal de type AC 50 Hz et pour une géométrie d'électrodes pointe/pointe en surface du matériau séparateur, pour un gap compris entre 5 et 15 mm.
- [0033] Selon un exemple, le matériau séparateur est choisi parmi le groupe constitué de : un matériau semi-conducteur, par exemple une céramique semi-conductrice, un polymère semi-conducteur, un matériau composite comprenant des particules conductrices ou

semi-conductrices dispersées dans une matrice. Il doit toutefois posséder les propriétés diélectriques avec une transition isolant/conducteur pour la gamme de tension de fonctionnement retenue. La phase isolante a par ailleurs les caractéristiques de piégeage/dépiégeage de charges requises pour permettre le régime énergétique.

[0034] Selon un exemple, le matériau séparateur étant un matériau composite comprenant des particules conductrices ou semi-conductrices dispersées dans une matrice isolante, la matrice isolante est à base ou faite d'un matériau choisi parmi le groupe constitué d'un polymère et une céramique, et les particules conductrices ou semi-conductrices sont à base ou faites d'un matériau choisi parmi le groupe constitué d'un métal, un intermétallique, un alliage de métaux, une céramique.

[0035] Selon un exemple, le matériau séparateur ne présente pas de porosité. Selon un mode de réalisation alternatif, le matériau séparateur présente une porosité moyenne non nulle et de préférence supérieure ou égale à 10%. Préférentiellement cette porosité est comprise entre 10% et 30%. Cette porosité dans le matériau présente pour avantage d'améliorer les performances du dispositif. Cette porosité est ouverte, des pores étant présents sur la face externe du matériau et donc au contact du milieu environnant le matériau.

[0036] [Selon un exemple, le matériau est une céramique semi-conductrice, comportant une microstructure comprenant :

- 5 à 40% en volume d'une phase conductrice particulière,
- 60 à 95% en volume d'une phase isolante particulière, la taille des particules de la phase conductrice étant comprise entre 5 nm et 11  $\mu\text{m}$ , 65 à 80% des particules conductrices présentant un diamètre moyen inférieur à 1  $\mu\text{m}$  et 20 à 35% des particules conductrices présentant un diamètre moyen compris entre 1 et 11  $\mu\text{m}$  ;
- et la distance entre deux particules voisines de phase conductrice étant comprise entre 30 Angströms et 5  $\mu\text{m}$ .

[0037] Selon un exemple, le matériau constituant la phase conductrice est choisi parmi le groupe consistant en  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Si}$ ,  $\text{HfB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$ .

[0038] Selon un exemple, la taille des particules de la phase isolante est comprise entre 0,3 et 3  $\mu\text{m}$ .

[0039] Selon un exemple, le matériau constituant la phase isolante est choisi parmi  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mullite,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

[0040] Selon un exemple, la céramique comprend 15 à 25% en volume de  $\text{MoSi}_2$ , et préférentiellement 21 à 24% en volume de  $\text{MoSi}_2$ .

[0041] Selon un exemple, la phase conductrice à base de particules de  $\text{MoSi}_2$  comprend en outre entre 0% et 2% en poids de carbone.

[0042] Selon un exemple, la surface de la céramique semi-conductrice est vitrifiée.

- [0043] Selon un exemple, la phase conductrice à base de particules de  $\text{MoSi}_2$  comprend en outre 1% en poids d'un élément choisi parmi Al, Ta, Ti, Zr, Y et B.
- [0044] Selon un exemple, la céramique comprend en outre 0,1 à 0,9% en poids de composé lanthanide.
- [0045] Selon un exemple, la tension appliquée pour générer le plasma présente une valeur non nulle inférieure à 10 kV et de préférence 6 kV.
- [0046] Selon un exemple, l'électrode d'injection présente, sur une portion au moins de l'assemblage, une configuration en pointe également désignée électrode de pointe. La configuration en pointe de l'électrode d'injection favorise des décharges électriques dans le régime erratique, en synergie avec la nature du matériau séparateur ainsi que du signal électrique et de la géométrie des électrodes
- [0047] Selon un exemple, le dispositif est plus particulièrement configuré pour faire coexister temporellement ou spatialement les régimes de décharge homogène et erratique lors de la génération du plasma.
- [0048] Selon un exemple, le matériau séparateur présente une forme cylindrique s'étendant selon une direction d'extension principale de l'assemblage, et :
- sur une première portion de l'assemblage, l'électrode reliée à la masse et l'électrode d'injection forment ensemble une structure coaxiale de part et d'autre du matériau séparateur, autour de la direction d'extension principale de l'assemblage,
  - sur une deuxième portion de l'assemblage, distincte de la première portion, l'électrode reliée à la masse s'étend coaxialement à la direction d'extension principale de l'assemblage autour du matériau séparateur, et l'électrode d'injection présente une configuration en pointe disposée dans un volume intérieur défini par le matériau séparateur.
- [0049] Sur la première portion, le plasma est généré dans le régime homogène. Sur la deuxième portion, le plasma est généré principalement dans le régime erratique. L'assemblage présente ainsi deux zones de traitement dans lequel les deux régimes coexistent et sont spatialement séparés. La phase gazeuse transite ainsi par la première portion et la deuxième portion pour être traitée successivement par des décharges selon les deux régimes, afin de maximiser la dégradation des composés à traiter.
- [0050] Selon un exemple, la première portion est disposée en amont de la deuxième portion, selon le sens de circulation de la phase gazeuse dans l'assemblage.
- [0051] Selon un exemple, la première portion et la deuxième portion sont séparées par une portion intermédiaire, l'assemblage étant configuré de sorte que sous l'application de la tension électrique, un plasma est généré uniquement dans les première et deuxième portions. La portion intermédiaire permet d'augmenter la séparation spatiale entre les première et deuxième portions. Ainsi, les sous-produits générés par le traitement

plasma dans une de ces portions, et de préférence dans la première portion, peuvent réagir entre eux avant que le traitement soit finalisé dans l'autre portion, de préférence la deuxième portion.

- [0052] Selon la contrainte de volume associé au dispositif, on peut aussi prévoir que les première et deuxième portions soient directement juxtaposées, afin de limiter l'encombrement du dispositif.
- [0053] Selon un exemple, le matériau séparateur présente une première face et une deuxième face opposée à la première face, l'électrode d'injection et l'électrode reliée à la masse sont disposées sur la première face du matériau séparateur, l'électrode d'injection et l'électrode reliée à la masse étant disposées à distance l'une de l'autre. L'assemblage peut ainsi présenter une géométrie plane, les électrodes étant disposées sur une même face du matériau séparateur. Cette géométrie permet la génération de décharges plasma selon les deux régimes homogène et erratique. Ces deux régimes peuvent coexister spatialement. L'assemblage présente ainsi une zone de traitement dans lequel les deux régimes coexistent et se suivent temporellement. La phase gazeuse transite ainsi dans la zone de traitement et est traitée successivement par des décharges selon les deux régimes, afin de maximiser la dégradation des composés à traiter.
- [0054] Selon un exemple, sur la deuxième face du matériau séparateur, au moins une électrode d'injection et au moins une électrode reliée à la masse sont en outre disposées à distance l'une de l'autre. La géométrie plane de l'assemblage permet ainsi de fonctionnaliser par les électrodes les deux faces du matériau séparateur. La compacité du dispositif est encore améliorée.
- [0055] Selon un exemple, l'électrode d'injection et l'électrode reliée à la masse présentent chacune une configuration en pointe en regard entre l'électrode d'injection et l'électrode reliée à la masse. Cela permet de favoriser une décharge en surface plutôt qu'en volume.
- [0056] Selon un exemple, l'électrode reliée à la masse présente une première face comprenant au moins une ouverture laissant apparent le matériau séparateur, au moins une électrode d'injection étant disposée dans l'au moins une ouverture et s'étendant depuis le matériau séparateur selon une direction oblique, de préférence perpendiculaire, à la première face de l'électrode reliée à la masse. On peut qualifier cette géométrie de « pointe/plan surfacique ». Un avantage de cette géométrie est de favoriser la quantité de plasma générée.
- [0057] Selon un exemple, l'assemblage est relié à un module d'alimentation configuré pour alimenter l'assemblage par un signal de tension électrique impulsionnel. Le signal impulsionnel permet d'appliquer une tension pulsée pour générer le plasma. Ce type de courant est compatible avec l'ensemble des géométries d'assemblage.
- [0058] Selon un exemple, l'assemblage est relié à un module d'alimentation configuré pour

alimenter l'assemblage par un signal de tension électrique alternatif. Un signal alternatif est moins cher et plus simple à mettre en œuvre à l'utilisation. La conception du dispositif est donc simplifiée et son coût réduit. Pour cela il est préférable que les électrodes soient disposées sur la même face du matériau séparateur.

- [0059] Selon un exemple, le dispositif comprend une pluralité d'assemblages empilés selon au moins une direction perpendiculaire à une direction d'extension principale de l'assemblage. La pluralité d'assemblages permet d'augmenter la quantité de la phase gazeuse traitée, tout en réduisant le volume mort entre les assemblages pour augmenter la compacité du dispositif.
- [0060] Selon un exemple, la tension appliquée pour générer le plasma présente une valeur non nulle inférieure à 10 kV, comprise entre 3 et 6 kV. La tension appliquée pour générer le plasma est ainsi réduite par rapport à celle généralement utilisée dans les dispositifs DBD, typiquement supérieure ou égale à 20 kV.
- [0061] Selon un exemple, dans le dispositif, la phase gazeuse est à pression atmosphérique.
- [0062] Dans la suite de la description, le terme « sur » ne signifie pas nécessairement « directement sur ». Ainsi, lorsque l'on indique qu'une pièce ou qu'un organe A est en appui « sur » une pièce ou un organe B, cela ne signifie pas que les pièces ou organes A et B soient nécessairement en contact direct l'un avec l'autre. Ces pièces ou organes A et B peuvent être soit en contact direct, soit être en appui l'un sur l'autre par l'intermédiaire d'une ou plusieurs autres pièces. Il en est de même pour d'autres expressions telles que par exemple « A agit sur B » qui peut signifier que « A agit directement sur B » ou que « A agit sur B par l'intermédiaire d'une ou plusieurs autres pièces ».
- [0063] Dans la description détaillée qui suit, il pourra être fait usage de termes tels que « horizontal », « vertical », « longitudinal », « transversal », « supérieur », « inférieur », « haut », « bas », « avant », « arrière », « intérieur », « extérieur ». Ces termes doivent être interprétés de façon relative en relation avec la position normale d'utilisation du dispositif, et plus particulièrement de la direction de circulation de la phase gazeuse dans le dispositif et l'assemblage. Par exemple, la notion de « longitudinal » correspond à la direction d'extension principale de l'assemblage, direction qui est sensiblement parallèle à la direction de circulation de la phase gazeuse dans l'assemblage.
- [0064] On utilisera également un repère dont la direction longitudinale ou arrière/avant correspond à l'axe x, la direction transversale ou droite/gauche correspond à l'axe y et la direction verticale ou bas/haut correspond à l'axe z.
- [0065] Le dispositif 1 de traitement d'une phase gazeuse 2 est maintenant décrit selon plusieurs exemples de réalisation en référence aux figures.
- [0066] Comme l'illustre la [Fig.1], le dispositif 1 est configuré de sorte qu'une phase gazeuse 2 à traiter s'écoule dans le dispositif 1. La phase gazeuse 2 peut comprendre

des espèces 20 en suspension, et notamment des espèces polluantes, par exemple des COV, et/ou des micro-organismes tels que des bactéries, des champignons et/ou leurs spores, des virus, des particules. Afin de dégrader ces espèces 20, le dispositif 1 comprend un corps 10 à travers lequel circule la phase gazeuse 2. Pour cela, le dispositif peut comprendre un module d'aspiration 14 de la phase gazeuse 2, par exemple un ventilateur. Le dispositif 1 comprend donc un circuit de circulation d'air depuis une entrée du corps 10 jusqu'à une sortie du corps 10, non représentées sur les figures.

- [0067] Le dispositif 1 comprend au moins un assemblage 11 d'électrodes. Chaque assemblage 11 comprend au moins une électrode d'injection 110 et au moins une électrode 111 reliée à la masse 12 du dispositif 1 désignée par la suite électrode reliée à la masse 111, comme illustré par les figures 4 à 6 décrites plus en détail ultérieurement. L'assemblage 11 est configuré de sorte que, sous l'application d'une tension électrique, un plasma est généré entre l'électrode d'injection 110 et l'électrode reliée à la masse 111. Cette tension peut être plus particulièrement appliquée par un module alimentation 13 connecté aux électrodes 110,111. Le module d'alimentation 13 peut-être configuré pour alimenter avec un courant électrique le dispositif 1, et plus particulièrement l'assemblage 11, permettant l'application de cette tension.
- [0068] Lors de sa circulation dans le dispositif 1, la phase gazeuse 2 comprenant les espèces 20 à traiter circule dans l'assemblage 11. Le plasma 3 généré dans l'assemblage agit sur les espèces 20 provoquant leur dégradation. La phase gazeuse 2' en sortie du dispositif 1 peut ainsi être considérée comme dépolluée ou décontaminée, c'est-à-dire la quantité d'espèces 20 est au moins réduite, de préférence les espèces 20 sont éliminées.
- [0069] L'électrode d'injection 110 et l'électrode reliée à la masse 111 sont séparées par un matériau séparateur 112. Dans les dispositifs DBD conventionnels, ce matériau séparateur 112 est un isolant électrique. Dans le dispositif 1, le matériau séparateur 112 présente un comportement isolant électriquement lorsqu'il est soumis à une certaine tension électrique inférieure à une tension seuil, désignée dans la suite tension d'amorçage  $V_0$ . Lorsque le matériau séparateur 112 est soumis à une tension électrique supérieure ou égale à la tension d'amorçage  $V_0$ , celui-ci présente un comportement conducteur électrique autorisant le passage d'un courant électrique.
- [0070] Ce matériau séparateur 112 présente donc une résistance électrique non linéaire (le rapport  $U/I$  n'est pas constant). En dessous de la tension d'amorçage  $V_0$ , il présente une impédance élevée et donc un très faible courant de fuite, et de préférence d'un courant de fuite nul. Au-dessus de la tension d'amorçage  $V_0$ , le matériau 112 présente une impédance plus faible et permet le passage d'un courant de fuite supérieur. Autrement dit, au-delà de la tension d'amorçage  $V_0$ , l'impédance du matériau séparateur 112 chute

pour permettre une conduction électrique sous la forme d'un courant de fuite. Quand la tension revient à un niveau inférieur à la tension d'amorçage, l'impédance ré-augmente pour retrouver sa valeur initiale. La transition peut être brutale lors du passage des comportements isolant/conducteur mais aussi des comportements isolant/faible courant de fuite/ conducteur. Plus la zone de transition est large (i.e., plage de tension), plus le régime homogène faiblement mixte existe.

- [0071] On comprend donc que le matériau séparateur 112 peut passer d'un comportement à l'autre et inversement selon la tension appliquée, à la différence d'un isolant qui est détruit au-delà de sa tension de claquage et qui ne peut plus retrouver un comportement isolant lorsque la tension baisse.
- [0072] Ces comportements électriques du matériau séparateur 112 peuvent être observés grâce au montage 4 illustré en [Fig.2], dans lequel une source d'alimentation 40 alimente un circuit électrique relié au matériau séparateur 112. Le circuit électrique comprend un voltmètre 41 monté en dérivation sur le matériau séparateur 112 et un ampèremètre 42 monté en série sur le circuit. On peut ainsi mesurer la tension aux bornes du matériau séparateur 112 et l'intensité du courant le traversant. Dans ce montage 4, le matériau 112 peut être maintenu entre deux électrodes (par exemple deux disques massifs de laiton) par un système de ressorts et enduit de pâte conductrice pour un meilleur contact électrique. La [Fig.3] est un graphique représentant l'intensité ( $I$ ) du courant 5 en fonction de la tension 6 (V) aux bornes du matériau séparateur, pour un isolant 7 et pour trois exemples de matériau séparateur 112a, 112b, 112c.
- [0073] À la tension de claquage, l'isolant 7 est détruit et ne présente plus de comportement isolant. Lorsqu'ils sont soumis à une tension supérieure à la tension d'amorçage  $V_0$ , les matériaux séparateurs 112a, 112b, 112c passe d'un comportement isolant ou le courant  $I$  est très faible, voire nulle, un comportement plus conducteur dans lequel le courant  $I$  augmente avec la tension aux bornes du matériau, un courant de fuite étant alors mesurable. Cette augmentation peut être brutale ou plus ou moins progressive comme l'illustrent les trois courbes 112a, 112b, 112c. L'allure de cette augmentation peut influencer sur la nature des différents régimes de plasma non thermique générés lors de l'utilisation du dispositif 1, parmi un régime homogène, un régime mixte ou un régime erratique (aussi désigné régime énergétique).
- [0074] La tension d'amorçage peut être comprise entre 1 kV et 10 kV, de préférence entre 3kV et 6 kV. Ce type de valeur permet un fonctionnement efficace et contrôlé, en combinaison avec un signal de type AC 50 Hz, un matériau électrocéramique et une géométrie de type surfacique.
- [0075] De manière générale, l'homme du métier saura adapter la valeur de la tension d'amorçage en fonction de la nature du signal, de la nature du matériau et de la géométrie pour l'application visée.

- [0076] La géométrie définit notamment la forme des électrodes, le placement des électrodes par rapport au matériau séparateur, le gap inter électrodes, l'empilement ou l'arrangement des cellules.
- [0077] L'homme du métier il saura adapter sans aucune difficulté les paramètres variables pour obtenir l'effet recherché. Il saura en particulier adapter la nature du signal (par exemple pour un signal impulsionnel : sa forme, son front de montée, sa durée, sa valeur), sa fréquence, la géométrie et le placement des électrodes (notamment la distance également désigné « gap » inter-électrodes. Naturellement également, le réacteur sera dimensionné par rapport à l'utilisation finale souhaité en termes de débit.
- [0078] Grâce à ces comportements électriques du matériau séparateur 112, lorsqu'une tension électrique est appliquée à l'assemblage 11, un plasma froid peut être obtenu par des charges selon deux régimes principaux : le régime homogène de surface par décharge dans le comportement isolant ou un régime multifilamentaire énergétique de volume par décharge dans le comportement conducteur, ou bien encore un régime mixte.
- [0079] Le régime énergétique n'est pas accessible avec les isolants dans les dispositifs DBD conventionnels. Ce régime permet, en synergie avec le régime homogène, d'améliorer la dégradation des espèces 20 et d'étendre le nombre d'espèces 20 pouvant être traitées par plasma. Par exemple, certains COV sont plus efficacement dégradés par un plasma en régime homogène, comme par exemple les sulfures, les composés aromatiques, et les COV halogénés. Le traitement des COV dans un plasma en régime homogène peut en outre générer de l'ozone et ou des sous-produits de réaction nocifs.
- [0080] Lors du développement de l'invention, il a été observé qu'un traitement complémentaire à un plasma 3 homogène par un plasma 3 en régime énergétique permet de limiter, et de préférence d'éliminer, l'ozone résiduelle ainsi que les sous-produits de réaction ainsi que d'obtenir une meilleure sélectivité en  $\text{CO}_2$ . Ce traitement complémentaire permet en outre de dégrader des molécules qui n'auraient pas été dégradées par une décharge plasma 3 en régime homogène, trop peu énergétique, et notamment les cétones ou encore les acides.
- [0081] En outre, la tension minimale à appliquer pour générer un plasma 3 est abaissée par rapport à un dispositif DBD conventionnel grâce au matériau séparateur 112. Les décharges sont en outre plus performantes ce qui permet de réduire le temps de dégradation des espèces 20.
- [0082] Par ailleurs, la coexistence de décharges plasma 3 en régime homogène et de décharges plasma 3 en régime énergétique permet une agrégation des particules éventuellement présentes en phase gazeuse 2, à la manière d'un filtre électrostatique. Il est donc possible de piéger les particules en sortie du dispositif 1, par exemple en rajoutant un filtre. Les dépôts à l'intérieur dispositif 1 sont réduits, ce qui limite l'encrassement

de l'assemblage 11 et/ou le risque de court-circuit.

[0083] Le dispositif 1 peut être utilisé dans un procédé de traitement d'une phase gazeuse 2. Cette phase gazeuse 2 peut être de l'air intérieur, par exemple à l'intérieur d'un bâtiment, ou bien une phase gazeuse de rejet industriel.

[0084] La phase gazeuse 2 peut être introduite dans l'assemblage 11, par exemple par aspiration par le module d'aspiration 14. Le module d'aspiration est dimensionné par rapport à la capacité de traitement du dispositif, qui est elle-même dimensionnée en fonction du besoin de traitement de la phase gazeuse. Par exemple pour le traitement de l'air d'une pièce de 30 m<sup>2</sup> un débit de 250Nm<sup>3</sup>/h est souhaitable.

[0085] La tension électrique peut être appliquée à l'assemblage 11 pour générer un plasma 3 entre l'électrode d'injection 110 et l'électrode reliée à la masse 111 pour traiter la phase gazeuse 2. La tension appliquée pour générer le plasma 3 peut présenter une valeur non nulle inférieure à 10 kV, comprise par exemple entre 3 et 6 kV.

[0086] Selon un exemple, la phase gazeuse 2 est introduite en continu dans le dispositif 1. Le traitement par plasma 3 peut aussi être effectué en continu. En alternative, on peut prévoir que le traitement par plasma soit effectué de façon discontinue ou de façon non constante. Par exemple, on peut prévoir que l'activation du traitement et/ou son débit soient asservis en fonction de la pollution de la phase gazeuse à traiter. Pour cela, on peut prévoir des capteurs agencés pour mesurer un paramètre relatif à la pollution ou la contamination de la phase gazeuse. L'asservissement est fonction de ces mesures. Ainsi, en fonction de cet asservissement, le volume de phase gazeuse 2 aspiré peut alors être traité par volume successif.

[0087] Exemples particuliers de matériau séparateur

[0088] Le matériau séparateur 112 est maintenant décrit selon plusieurs exemples de réalisation.

[0089] Le matériau séparateur 112 peut être choisi parmi :

- un matériau semi-conducteur, par exemple une céramique semi-conductrice, tels que par exemple SiC, ZnO ou du GaN,
- un polymère semi-conducteur,
- un matériau composite comprenant des particules conductrices ou semi-conductrices dispersées dans une matrice isolante.

[0090] Le matériau composite peut selon un exemple comprendre des particules conductrices ou semi-conductrices dispersées dans une matrice isolante. La matrice isolante peut être à base ou faite d'un polymère ou une céramique, par exemple. Les particules conductrices ou semi-conductrices peuvent être à base ou faites d'un métal, un alliage de métaux ou une céramique. Par exemple, le matériau composite peut être un polymère/métal, polymère/céramique, un cermet (céramique/métal) ou céramique/intermétallique.

- [0091] Le matériau séparateur peut présenter une certaine porosité. Cette porosité dans le matériau présente pour avantage d'améliorer les performances du dispositif. Cette porosité est de préférence supérieure ou égale à 10%. Préférentiellement cette porosité est comprise entre 10% et 30%.
- [0092] On peut également prévoir que la porosité soit nulle ou faible.
- [0093] Dans la suite, un exemple particulier est décrit à titre non limitatif, dans lequel le matériau séparateur 112 est une céramique semi-conductrice composite, composée d'une phase isolante et d'une phase conductrice.
- [0094] Le mécanisme de fonctionnement des céramiques semi-conductrice actuelles à base de Sialon et SiC s'appuie sur les propriétés intrinsèques de l'un des constituants de la céramique (conduction de surface du SiC ajoutée à une porosité ouverte).
- [0095] La céramique composite est formée d'une phase conductrice en inclusion dans une matrice isolante. Ceci permet d'obtenir un matériau globalement semi-conducteur avec une microstructure du même type que les céramiques semi-conductrices à base de Sialon et SiC (joints de grains, défauts...) et des propriétés thermomécaniques optimales.
- [0096] Le processus d'amorçage ne dépend alors plus des propriétés intrinsèques d'un des constituants et de la microstructure de la surface, mais du matériau dans son approche globale.
- [0097] Afin que les charges injectées ne soient pas conduites à travers le volume de la céramique, il faut que l'implantation des charges se fasse à une vitesse supérieure à la vitesse de conduction traduite par le temps de relaxation qui caractérise le retour à l'équilibre après interruption du champ.
- [0098] En présence de grains conducteurs entourés de joints de grains isolants, les charges sont piégées à la surface des grains induisant ainsi une courbure des bandes de valence et de conduction avec formation d'une double barrière Schottky. Les joints de grains sont en effet assimilables à deux diodes Schottky dos à dos. Le piégeage induisant une charge d'espace, il existe donc un gradient de champ puis une relaxation de cette charge d'espace cette relaxation dépendant du temps de transit des porteurs et de l'épaisseur d'isolant. Plus l'épaisseur de l'isolant est grande, plus le temps de relaxation est grand et la tension de « claquage » (en fait de conduction) est élevée.
- [0099] La conduction dans la céramique selon cet exemple est contrôlée par plusieurs mécanismes :
- tout d'abord, aux interfaces de la céramique : l'émission Schottky (l'augmentation de l'émission électronique lorsque le champ électrique appliqué augmente est due à la diminution du travail d'extraction), qui détermine la qualité de l'injection et qui est fortement corrélée à la qualité des contacts et l'émission de champ ;

- puis, dans la masse de la céramique : l'effet Poole-Frenkel (piégeage/dépiégeage) et l'effet hopping (conduction par saut).

[0100] L'effet tunnel Fowler-Nordheim et la charge d'espace participent également à la conduction aussi bien aux interfaces que dans la masse.

[0101] La contrainte est portée désormais par la capacité du matériau à résister aux contraintes environnementales sévères.

[0102] Les matériaux envisageables pour la phase conductrice peuvent être le GaN, le MoSi<sub>2</sub>, le HfB<sub>2</sub>, le TiB<sub>2</sub>, le ZrB<sub>2</sub> ou encore le TiN.

[0103] Des propriétés de ces matériaux sont données dans le tableau suivant.

[0104] [Tableaux1]

|                                                                      | GaN                | MoSi <sub>2</sub>    | HfB <sub>2</sub> | TiB <sub>2</sub>   | ZrB <sub>2</sub>   | TiN                 |
|----------------------------------------------------------------------|--------------------|----------------------|------------------|--------------------|--------------------|---------------------|
| Dureté Vickers (MPa)/MOHS                                            | 1                  | 8700-9200            |                  | 3000               | 2300               | 2300                |
| Conductivité thermique (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )         | 1,3                | 90                   |                  |                    |                    |                     |
| Coefficient d'expansion thermique 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ) | 3,17               | 6,8                  | 5-7              | 7,8                | 5,9                | 8-8,5               |
| Résistivité (Ω.cm)                                                   | 2.10 <sup>-6</sup> | 2,2.10 <sup>-5</sup> | 10 <sup>-5</sup> | 7.10 <sup>-6</sup> | 6.10 <sup>-6</sup> | 50.10 <sup>-6</sup> |
| Température de fusion (°C)                                           | 2500               | 2020                 | 3380             | 3225               | 3245               | 2950                |

[0105] Le disiliciure de molybdène (MoSi<sub>2</sub>) peut être un matériau avantageux pour la réalisation de la phase conductrice en raison de ses qualités intrinsèques mais aussi de par sa capacité à résister à l'oxydation.

[0106] Les avantages induits par l'utilisation d'une base de MoSi<sub>2</sub> pour la phase conductrice sont que le MoSi<sub>2</sub> présente une haute température de fusion (2030°C), que le MoSi<sub>2</sub> présente une grande résistance à l'oxydation jusqu'à 1600°C, que le MoSi<sub>2</sub> présente une grande conductivité thermique 50 WMK, et que le MoSi<sub>2</sub> est thermodynamiquement stable.

[0107] Quand deux phases de conductivités électriques différentes sont mélangées, le composé résultant est susceptible de posséder une gamme très étendue de valeurs de conductivité. Les grains conducteurs de MoSi<sub>2</sub> se comportent comme des connexions entre des capacités dont le diélectrique est formé par TAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

- [0108] Près de la région critique, demeurent seulement quelques chemins de faisceaux percolant, le rôle des condensateurs devenant ainsi très important. Avec une micro-structure présentant de gros « paquets » d'alumine qui sont les condensateurs régissant le mécanisme de conduction, et qui sont trop volumineux pour permettre le passage des charges par effet tunnel, les charges restent piégées dans l'alumine et la conduction reste très limitée.
- [0109] À l'inverse, lorsque les particules conductrices sont petites et surtout bien dispersées, on abaisse le seuil de percolation et on a une conduction instantanée dès l'application d'une tension, la distance inter-particules ayant été fortement abaissée.
- [0110] Deux microstructures de mêmes compositions peuvent ainsi présenter des comportements totalement différents selon l'arrangement des deux phases et il est donc nécessaire d'avoir un compromis entre les deux cas extrêmes où les grains de  $\text{MoSi}_2$  percolent et celui où aucun n'est en contact.
- [0111] Dès lors, la microstructure selon l'invention est une répartition homogène des particules de  $\text{MoSi}_2$  dans la matrice alumine (par particule on entend grain ou amas de grains de 15 nm à 5  $\mu\text{m}$ ), ceci afin de permettre le passage des charges par effet tunnel, compenser l'arrachement de trop grosses particules de  $\text{MoSi}_2$  qui entraînerait une rupture dans le processus de conduction par percolation lointaine et d'obtenir des propriétés mécaniques satisfaisantes.
- [0112] La présence d'un « gradient de tailles de particules conductrices » au sein de la matrice isolante permet d'obtenir l'effet électrique global attendu (comportement totalement isolant puis conducteur du matériau). La distribution en taille des particules se fait par exemple selon le schéma suivant :
- « petites particules » : diamètre moyen inférieur à 240 nm (19.5 à 24% des particules de la phase conductrice);
  - « particules moyennes » : diamètre moyen de 240 nm à 1  $\mu\text{m}$  (45.5 à 56% des particules de la phase conductrice) ;
  - « grosses particules » : diamètre moyen de 1  $\mu\text{m}$  à 11  $\mu\text{m}$  (20 à 35 % des particules de la phase conductrice).
- [0113] Afin de ne pas obtenir un matériau conducteur dès l'application de la tension, il est préférable, pour un même ratio conducteur/isolant, limiter le passage des charges (pas de contact, pas de distances inter-particules uniformément faibles) ; c'est pourquoi ce gradient de tailles de particules est important.
- [0114] Afin de retarder la conduction, on utilise des grosses particules, peu nombreuses et éloignées les unes des autres.
- [0115] La probabilité du transfert par effet tunnel décroît avec la distance interparticules ; lorsque l'on a des grosses particules, il est préférable de compenser ces distances par des défauts dans la zone inter-particules ou par une présence de petites particules qui

assurent une conduction toujours sans contact mais par effet tunnel rendu plus facile par les distances inter-particules plus petites.

- [0116] Les particules moyennes sont d'une utilité « intermédiaire », elles assurent la conduction une fois qu'elle est établie (et peuvent jouer le rôle soit des grosses particules soit des petites selon l'endroit où elles se trouvent) et permettent d'homogénéiser le matériau.
- [0117] La microstructure attendue est donc des grains ainsi que des agglomérats de grains de  $\text{MoSi}_2$  (de tailles contrôlées) répartis uniformément dans la matrice.
- [0118] On notera que, lorsqu'on diminue la taille de grains d'alumine, on augmente le nombre de joints de grains et on étend ainsi le nombre de régions de piégeage, la conduction augmentant ; la taille des grains d'alumine est donc également un facteur à contrôler.
- [0119] On propose donc une céramique semi-conductrice comportant :
- 5 à 40% en volume d'une phase conductrice particulaire, préférentiellement à base de particules de  $\text{MoSi}_2$  ;
  - 60 à 95% en volume d'une phase isolante particulaire, la taille des particules de la phase conductrice étant comprise entre 5 nm et 10  $\mu\text{m}$ , et la distance entre deux particules voisines de phase conductrice étant comprise entre 0,1 et 10  $\mu\text{m}$ .
- [0120] Préférentiellement, on propose une céramique semi-conductrice comportant :
- 10 à 30% en volume d'une phase conductrice à base de particules de  $\text{MoSi}_2$ ,
  - 70 à 90% en volume d'une phase isolante particulaire, la taille des particules de  $\text{MoSi}_2$  étant comprise entre 15 nm et 5  $\mu\text{m}$ , et la distance entre deux particules voisines de  $\text{MoSi}_2$  étant comprise entre 0,1 et 6  $\mu\text{m}$ . On entend, dans le cadre de la présente invention, par « particule », un grain ou un agrégat/amas de grains.
- [0121] La méthode de mesure utilisée pour mesurer la taille des particules de  $\text{MoSi}_2$  comprend l'observation au microscope électronique à balayage du faciès de rupture d'échantillons cassés. Les images sont ensuite retraitées à l'aide du logiciel ESIVISION AnalySIS 3.2. On obtient le diamètre moyen de la particule de  $\text{MoSi}_2$ .
- [0122] Avantageusement, la céramique semi-conductrice peut comporter 15 à 25% en volume de  $\text{MoSi}_2$  et préférentiellement 21 à 24% en volume de  $\text{MoSi}_2$ .
- [0123] On entend, selon la présente invention, une « phase conductrice à base de particules de  $\text{MoSi}_2$  » comme étant essentiellement constituée de ces particules. Elle peut toutefois comprendre d'autres constituants comme du carbone, le bore ou différents métaux.
- [0124] De manière préférentielle, la phase conductrice selon l'invention comprend plus de 90 % de particules de  $\text{MoSi}_2$ , plus préférentiellement plus de 95 %, encore plus préfé-

rentiellement plus de 97 % de  $\text{MoSi}_2$ .

[0125] Dans une variante de réalisation de la céramique selon l'invention, la phase conductrice en  $\text{MoSi}_2$  comprend entre 0,1 % et 3% en masse (de la masse totale phase isolante+phase conductrice) d'un élément simple (C, B, etc.) ou d'une terre rare. Un avantage de l'introduction de carbone (bore ou terre rare) est d'améliorer les propriétés mécaniques de la phase conductrice en  $\text{MoSi}_2$ .

[0126] La phase isolante peut être réalisée à base de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , de mullite ( $2\text{SiO}_2$ ,  $3\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ou encore d'ALON.

[0127] Des propriétés de ces matériaux sont données dans le tableau suivant.

[0128] [Tableaux2]

|                                                                        | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Si}_3\text{N}_4$ | mullite   | ALON      |
|------------------------------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------|-----------|
| Dureté Mohs/<br>Vickers (MPa)                                          | 9                       | 1580                    |           | 7,5       |
| Conductivité<br>thermique<br>( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )       | 26-35                   | 15-43                   | 3-5       | 2,5       |
| Coefficient<br>d'expansion<br>thermique $10^{-6}$<br>$\text{K}^{-1}$ ) | 6,7-9                   | 3                       | 5-6       | 2-3       |
| Résistivité<br>( $\Omega.\text{cm}$ )                                  | 1014                    | 1012-1015               | 1010-1013 | 1011-1014 |
| Température de<br>fusion ( $^{\circ}\text{C}$ )                        | 2050                    | 1900                    | 1880      | 1470      |

[0129] Dans un mode de réalisation de la céramique selon l'invention, la phase isolante de la céramique est réalisée à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . En effet, ce matériau présente une plus grande dureté, une plus grande conductivité thermique et une plus grande résistivité qu' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la mullite et l'ALON.

[0130] Dans un autre mode de réalisation de la céramique selon l'invention, la phase isolante est réalisée à base d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

[0131] En effet, l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) présente une grande résistivité électrique une excellente tenue au fluage à des températures supérieures à  $1400^{\circ}\text{C}$  et une bonne résistance aux attaques chimiques. Par ailleurs, un avantage d'un composite de  $\text{MoSi}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pour les phases conductrice et isolante de la céramique est que ces deux matériaux présentent des coefficients de dilatation proches, de sorte à diminuer les contraintes thermiques entre ces deux matériaux. Avantagusement, la taille des particules de la

phase isolante peut être comprise entre 0,3 et 3  $\mu\text{m}$ .

- [0132] La méthode de mesure utilisée pour mesurer la taille des particules de la phase isolante comprend l'observation au microscope électronique à balayage du faciès de rupture d'échantillons cassés. Les images sont ensuite retraitées à l'aide du logiciel ESIVISION AnalySIS 3.2. On obtient le diamètre moyen des particules de la phase isolante.
- [0133] Le matériau séparateur peut présenter une certaine porosité. Cette porosité est une porosité ouverte, les pores étant accessibles depuis la face externe du matériau. Cette porosité dans le matériau présente pour avantage d'améliorer les performances du dispositif. Cette porosité est de préférence supérieure ou égale à 10%. Préférentiellement cette porosité est comprise entre 10% et 30%. On peut également prévoir que la porosité soit nulle ou faible.
- [0134] Cette valeur de porosité est fonction de la technique employée pour réaliser la céramique. Par exemple, si on utilise un frittage naturel pour la fabrication de la céramique, la porosité moyenne est inférieure ou égale à 10%. Si on utilise un frittage par presse à chaud (HP pour « Hot Press » selon la terminologie anglo-saxonne), la porosité moyenne de la céramique est inférieure ou égale 2%. Enfin, si on utilise un frittage assisté par courant (SPS pour « Spark Plasma Sintering » selon la terminologie anglo-saxonne), la porosité moyenne de la céramique est inférieure ou égale à 3%. Toutes ces techniques de frittage seront décrites plus en détail dans la suite.
- [0135] Toutefois, dans l'hypothèse où la céramique comprend des porosités ouvertes, la surface de la céramique semi-conductrice peut être vitrifiée. Ceci permet de minimiser le phénomène dit de « Pest » qui peut entraîner la désagrégation de la céramique semi-conductrice. La vitrification de la surface de la céramique semi-conductrice permet donc d'améliorer la solidité de la céramique.
- [0136] Selon une variante permettant de minimiser le phénomène de Pest, la phase conductrice en  $\text{MoSi}_2$  peut comprendre 1 % en poids d'un élément choisi parmi Al, Ta, Ti, Zr, Y et B. Avantagusement, la céramique semi-conductrice selon l'invention peut comprendre également 0,1 à 0,9% en poids de composé lanthanide (par exemple  $\text{La}_2\text{O}_3$ , ou encore  $\text{La}_2\text{B}_6$ ). Un lanthanide ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LaB}_6$ ) est un matériau favorisant l'émission électronique. Ainsi, son ajout, en faible quantité, dans la céramique semi-conductrice permet de renforcer la thermo-émission de la céramique semi-conductrice.
- [0137] Un procédé de fabrication de la céramique semi-conductrice selon cet exemple est maintenant décrit.
- [0138] Afin de résoudre les problèmes de fiabilité dans le temps des céramiques électroconductrices, il est important d'élaborer un matériau dans des conditions optimales, maîtriser sa microstructure afin d'obtenir les propriétés souhaitées. Les caractéristiques électriques dépendent du pourcentage volumique de phase conductrice et du type de

microstructure développée après frittage.

[0139] Le procédé d'élaboration dont les paramètres les plus importants conditionnent la microstructure et ainsi les caractéristiques physiques des échantillons frittés est de fait la phase primordiale. Ces paramètres concernent notamment :

- la nature des poudres
- les proportions des phases isolantes et conductrice
- la quantité et la composition des additifs
- les procédés de désagglomération
- la technique de mise en forme
- les conditions de frittage.

[0140] Le procédé de fabrication d'une céramique semi-conductrice comprend les étapes suivantes :

- préparation d'une suspension homogène d'une phase conductrice, par exemple à base de particules de  $\text{MoSi}_2$ , pour obtenir une première barbotine,
- préparation d'une suspension homogène d'une phase isolante particulaire pour obtenir une deuxième barbotine,
- mélange des première et deuxième barbotines pour obtenir un mélange des deux phases dans les proportions recherchées (i.e. la première barbotine représentant à 5 à 40% en volume du mélange et la deuxième barbotines représentant 60 à 95% en volume du mélange),
- séchage et tamisage de la composition ;
- frittage de la composition pour obtenir une céramique dans laquelle la taille des particules de la phase conductrice est comprise entre 5 nm et 10  $\mu\text{m}$ , et la distance entre deux particules voisines de phase conductrice est comprise entre 30 Å et 5  $\mu\text{m}$ .

[0141] Comme décrit précédemment, la phase conductrice peut être choisie parmi le groupe consistant en  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{TiN}$ .

[0142] Par ailleurs, la phase isolante peut être à base d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou de mullite,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Pour préparer la première barbotine, la phase conductrice de  $\text{MoSi}_2$  est mélangée avec de l'eau de pH compris entre 8 et 10.

[0143] Ceci permet d'améliorer l'homogénéité de la microstructure. Pour préparer la deuxième barbotine, la phase isolante est mélangée avec de l'eau de pH égal à 10 contenant un dispersant, avantageusement un polymère tensioactif de type polyméthacrylate d'ammonium comme le DARVAN® C commercialisé par VANDERBILT. Ce dispersant permet d'éviter l'agglomération des particules d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Il est avantageusement introduit à hauteur de 0.1 % en poids.

[0144] Les deux barbotines sont ensuite mélangées pour obtenir un mélange des deux phases. Le mélange intime des deux barbotines est effectué à l'aide d'un tourne jarre ou

broyeur à boulets. La durée de broyage est comprise entre 5 et 24 heures.

- [0145] Le mélange est ensuite séché à l'étuve pendant 48 heures. Afin d'éviter la sédimentation différentielle des deux types de particules, un séchage rapide par ROTOVAP peut être envisagé. La poudre ainsi obtenue est broyée dans un mortier ; puis déposée avec des billes de verres (diamètre 10 mm) dans un tamis de maille 250  $\mu\text{m}$  d'une tamiseuse électrique, la poudre passée à 250  $\mu\text{m}$  se déverse dans un tamis de maille 100  $\mu\text{m}$  contenant des billes d'alumine (diamètre 3 mm).
- [0146] La poudre composite ainsi recueillie et sommairement granulée est prête à être mise en forme, puis frittée. L'étape de mise en forme est optionnelle. Sa mise en œuvre dépend de la technologie de frittage utilisée. L'étape de mise en forme transforme le matériau en un produit cru ayant la taille, la forme et la surface contrôlée et la densité et la microstructure particulière. Le contrôle attentif de la densité et de la microstructure d'une céramique en cru est nécessaire pour obtenir la performance du produit final car les défauts introduits par le procédé de mise en forme sont généralement non éliminables en frittage.
- [0147] Une surface lisse et régulière est normalement désirable et peut être essentielle pour certains produits. La résistance doit être suffisante pour effectuer les opérations qui suivent la mise en forme. La reproductibilité du produit est très importante pour une production industrielle. La taille et la densité de la pièce crue doit être contrôlée afin de maintenir un facteur de retrait constant entre la pièce crue et frittée.
- [0148] Pour l'étape de mise en forme on peut utiliser la technologie dite de compactation ou de compactation sèche.
- [0149] La compaction est un procédé de mise en forme de poudre ou de matériau granulé enfermé dans un moule rigide ou souple.
- [0150] La compaction sèche est un procédé largement utilisé en raison de sa reproductibilité et de son aptitude à produire des pièces de grand format et de différentes formes ne représentant pas de retrait au séchage. Elle comprend de préférence les étapes suivantes :
- (1) remplissage de la matrice ;
  - (2) compaction et mise en forme ;
  - (3) éjection de la pièce ;
  - (4) densification.
- [0151] On effectue ensuite le frittage de la composition. Contrairement à la cuisson céramique, le frittage ne fait pas intervenir, en principe, une liaison des particules par une phase vitreuse. La cohérence et la densification des poudres pressées se produisent par suite de transformations affectant la surface des particules et conduisant à des interfaces solide-solide appelées joints de grains. Les conditions de frittage déterminent la microstructure donc les propriétés du matériau final.
- [0152] Avantagusement, on peut utiliser différentes technologies pour le frittage de la com-

position. Par exemple, dans un mode de réalisation du procédé, le frittage est un frittage naturel. Dans un autre mode de réalisation, le frittage est un frittage par presse à chaud. Dans un autre mode de réalisation encore, le frittage est un frittage assisté par courant (SPS).

- [0153] Pour la mise en œuvre d'un frittage par presse à chaud, le four presse utilisé est de type Goliath (Stein Heurtey Physitherm) combinant une presse (charge maximale 20 tonnes) et un four à résistance de graphite (température maximale 2200°C) dont l'utilisation nécessite une atmosphère inerte ou un vide poussé.
- [0154] Le contrôle de la température est assuré par un thermocouple tungstène/rhénium 5/26% placé à proximité du résistor ainsi que par un pyromètre bichromatique (IRCON®) qui mesure la température réelle à la surface de l'outillage. Le frittage par presse à chaud (HP) permet d'obtenir des pastilles de 37 mm. Il ne nécessite aucune mise en forme des pastilles.
- [0155] Une densification optimale de la céramique est obtenue pour une température comprise entre 1600°C et 1700°C (et préférentiellement égale à 1650°C) et une charge de 45 MPa. La température permettant d'obtenir le meilleur compromis densification/microstructure favorable au comportement électrique attendu est 1500°C.
- [0156] Pour la mise en œuvre d'un frittage naturel, on utilise le même four que celui utilisé pour le pressage à chaud. Simplement, dans ce cas de figure les échantillons sont placés après l'étape de mise en forme dans un creuset en graphite, et ne sont pas soumis à une charge durant le frittage.
- [0157] Afin de limiter les échanges gazeux avec l'extérieur, on place les pastilles préformées dans un creuset en alumine pour la « cuisson en bogue », c'est-à-dire l'utilisation de poudre non tassée de même nature que les pastilles et les enrobant afin d'éviter tout contact avec l'atmosphère du four. On peut également réaliser un frittage assisté par courant (SPS, abrégé de l'anglais *Spark Plasma Sintering*), comme décrit précédemment. Le frittage assisté par courant (SPS) permet de densifier les matériaux en conservant les caractéristiques des poudres initiales et de densifier des matériaux difficiles.
- [0158] Le frittage assisté par courant (SPS) est un procédé similaire au pressage à chaud conventionnel. Les précurseurs (métaux, céramiques, polymères et leurs composites...) sont introduits dans une enceinte (en graphite) permettant d'appliquer une pression uniaxiale lors du frittage.
- [0159] La différence majeure dans ce procédé réside dans le fait que la source de chaleur n'est pas externe. Un courant électrique (continu - continu puisé - ou alternatif) passe à travers l'enceinte de pressage conductrice et également dans les cas appropriés à travers l'échantillon.
- [0160] Ainsi, l'enceinte elle-même agit donc en tant que source de chauffage ce qui permet

d'obtenir des vitesses de chauffage élevées (jusqu'à 600 °C/min et plus) et un bon transfert de la chaleur à l'échantillon. Des objets frittés de très grande compacité peuvent être obtenus pour des températures plus faibles (quelques centaines de degrés moins élevées) et surtout des temps de frittage significativement plus courts (quelques minutes) que pour les méthodes conventionnelles. Le frittage assisté par courant (SPS) est une technique extrêmement prometteuse en vue d'améliorer la mise en forme des matériaux déjà existants.

- [0161] La densification est augmentée par l'utilisation d'un courant ou d'un champ puisé.
- [0162] Exemples particuliers d'assemblages 11
- [0163] L'assemblage 11 est maintenant décrit plus en détail selon plusieurs exemples de réalisation, en référence aux figures 4 à 6.
- [0164] Les géométries conventionnelles d'assemblages 11 utilisées dans les dispositifs DBD peuvent être utilisées pour le dispositif 1 avec le matériau séparateur 112.
- [0165] Des géométries particulières ont en outre été développées. Selon un exemple, au moins l'électrode d'injection 110 présente, sur au moins une portion de l'assemblage 11, une configuration en pointe. Par une électrode avec une « configuration pointe », on entend une configuration dans laquelle l'électrode forme une ou plusieurs structures en pic, l'extrémité en forme de pointe ou de façon équivalente en pic de ces structures étant disposée en regard de l'autre électrode, par exemple l'électrode reliée à la masse 111. Par « pointe » ou « pic », il n'est pas nécessairement impliqué que l'extrémité soit conique, elle peut être aiguë et plane. Par exemple, l'électrode peut présenter une structure de goupillon, les extrémités du goupillon étant disposées en vis-à-vis de l'autre électrode, comme l'illustre la [Fig.4]. Selon un autre exemple, l'électrode peut s'étendre selon une direction d'extension principale entre deux extrémités en forme de pointe, comme l'illustre la [Fig.5]. Selon un autre exemple, l'électrode peut être sous la forme d'une tige, les extrémités de la tige formant les structures pointues décrites ci-dessus. La configuration en pointe d'une électrode favorise des décharges plasma dans le régime erratique, en synergie avec la nature du matériau séparateur 112.
- [0166] Une première géométrie est décrite en référence à la [Fig.4], selon exemple de réalisation. L'assemblage 11 s'étend selon une direction d'extension principale  $x$  sensiblement parallèle à la direction d'écoulement de la phase gazeuse 2 dans l'assemblage 11. Le matériau séparateur 112 peut présenter une forme cylindrique centrée sur la direction d'extension principale  $x$ , et séparer l'électrode d'injection 110 et l'électrode reliée à la masse 111. Par « cylindrique », on entend que la section transversale du matériau séparateur 112 peut présenter une forme sensiblement circulaire, elliptique ou ovoïde.
- [0167] L'assemblage 11 peut présenter une première portion 11a et une deuxième portion 11b, ces portions étant distinctes l'une de l'autre. De préférence, la première portion

11a est située en amont de la deuxième portion 11b selon le sens d'écoulement de la phase gazeuse 2 dans l'assemblage 11.

- [0168] Dans la première portion 11a, l'électrode reliée à la masse 111 et l'électrode d'injection 110 peuvent former ensemble une structure coaxiale centrée autour de la direction d'extension principale x, de part et d'autre du matériau séparateur 112 cylindrique. Notons que l'électrode d'injection 110 peut être disposée à l'intérieur du cylindre formé par le matériau séparateur 112, électrode reliée à la masse 111 étant alors disposée à l'extérieur du cylindre, ou inversement. Cette première portion 11a favorise des décharges plasma 3 dans le régime homogène.
- [0169] Dans la deuxième portion 11b, l'électrode reliée à la masse peut s'étendre coaxialement à la direction d'extension principale x autour du matériau séparateur 112. L'électrode reliée à la masse 111 est alors de préférence disposée à l'extérieur du matériau séparateur 112. Le matériau séparateur 112 peut délimiter un volume intérieur 1120. L'électrode d'injection 110 peut être disposée dans ce volume intérieur 1120. L'électrode d'injection 110 présente dans ce volume une configuration pointe. Par exemple, l'électrode d'injection 110 peut présenter une structure de goupillon dont les extrémités en pointe sont disposées en regard du matériau séparateur 112 et de l'électrode reliée à la masse 111. De préférence, les extrémités en pointe sont disposées radialement en regard du matériau séparateur 112, autour de la direction d'extension principale x. Cette deuxième portion 11b favorise la génération de décharges plasma dans le régime énergétique.
- [0170] Dans les première et deuxième portions 11a, 11b, l'électrode reliée à la masse 111 peut être sous la forme d'une grille ou d'une plaque. Dans la première portion 11a, l'électrode d'injection 110 peut être sous la forme d'une spirale.
- [0171] Les deux portions 11a, 11b étant distinctes, comprend que deux zones de traitement sont ainsi formées :
- une première zone dans laquelle des décharges plasma 3 en régime homogène sont favorisées,
  - une deuxième zone dans laquelle des décharges plasma 3 en régime énergétique sont favorisées.
- [0172] Cette géométrie est particulièrement adaptée pour la dégradation de certains COV, tels que les sulfures, qui sont mieux dégradés par un plasma homogène dans la première zone. Ces zones sont spatialement distinctes. De préférence, la phase gazeuse 2 s'écoule dans la première zone puis dans la deuxième zone pour être successivement traitée par un plasma homogène puis un plasma énergétique.
- [0173] Comme illustré en [Fig.4], les portions 11a, 11b peuvent être séparées par une portion intermédiaire 11c. De préférence, aucun plasma n'est généré dans la portion intermédiaire 11c. Cette portion intermédiaire 11c sert de tampon entre les zones de gé-

nération de plasma 3. Les espèces générées dans la première zone peuvent ainsi réagir entre elles pour poursuivre leur dégradation avant de pénétrer dans la deuxième zone. Notamment, l'ozone peut réagir avec les sous-produits de réaction ou les espèces 20 n'ayant pas été dégradées dans la première zone pour leur dégradation.

- [0174] Naturellement, l'homme du métier saura adapter la géométrie et les dimensions en fonction de l'application finale, et en particulier en fonction du temps de contact du plasma avec les espèces ciblées, de la nature des espèces ciblées du débit ou du volume etc.
- [0175] Une deuxième géométrie et une troisième géométrie sont maintenant décrites en référence respectivement aux figures 5 et 6. Dans ces deux géométries, le matériau séparateur 112 présente une première face 112a et une deuxième face 112b. Les électrodes 110, 111 sont disposées sur une même face du matériau séparateur 112, à distance l'une de l'autre. Des électrodes 110, 111 peuvent être disposées sur chacune des faces du matériau séparateur 112. Ainsi, la compacité du dispositif 1 est améliorée.
- [0176] Selon exemple, l'électrode d'injection 110 peut présenter une configuration en pointe en regard de l'électrode reliée à la masse 111. Ces géométries permettent la génération de décharges plasma selon les deux régimes homogène et énergétique. Ces deux régimes peuvent notamment coexister spatialement. L'assemblage présente ainsi une zone de traitement dans laquelle les deux régimes coexistent et se suivent temporellement. Dans ces deux géométries, le régime énergétique de décharge plasma 3 peut être prépondérant.
- [0177] Dans la deuxième géométrie, l'électrode d'injection 110 et l'électrode reliée à la masse 111 présentent chacune une configuration en pointe en regard l'une de l'autre. Par exemple, chaque électrode 110, 111 peut s'étendre selon une direction d'extension principale, par exemple la direction y, entre deux extrémités en forme de pointe. Les électrodes 110, 111 sont disposées de sorte qu'au moins une extrémité de chaque électrode d'injection 110 soit en regard d'une extrémité d'une électrode reliée à la masse 111.
- [0178] L'assemblage 11 peut comprendre plusieurs électrodes d'injection 110 et plusieurs électrodes reliées à la masse 111. Les électrodes d'injection 110 peuvent être disposées en une ou plusieurs rangées selon une direction sensiblement parallèle à la direction x d'écoulement de la phase gazeuse 2 dans l'assemblage 11. Les électrodes reliées à la masse 111 peuvent aussi être disposées en une ou plusieurs rangées selon une direction sensiblement parallèle à la direction x d'écoulement de la phase gazeuse 2 dans l'assemblage 11. Une rangée d'électrodes d'injection 110 peut être espacée d'une distance d d'une rangée d'électrodes reliées à la masse 111. La distance d peut être choisie de façon à favoriser un régime de décharges plasma particulier. Ceci est notamment le cas lorsque l'assemblage 11 est alimenté par un signal impulsionnel,

comme décrit plus en détail ultérieurement. La distance  $d$  est par exemple comprise entre 3 et 25 mm, préférentiellement entre 10 et 15mm.

- [0179] Dans la troisième géométrie, le matériau séparateur 112 peut être au moins en partie recouvert par l'électrode reliée à la masse 111. L'électrode reliée à la masse 111 présente alors une face supérieure 111a comprenant des ouvertures 1110 laissant apparent le matériau séparateur 112. L'électrode d'injection 110 peut s'étendre depuis l'ouverture 1110. L'électrode d'injection 110 s'étend de préférence depuis une première face 112a du matériau séparateur 112, en étant au contact de celui-ci. L'électrode d'injection 110 peut s'étendre selon une direction oblique, et de préférence perpendiculaire, à la première face 111a de l'électrode reliée à la masse 111.
- [0180] Selon un exemple, l'électrode reliée à la masse 111 présente plusieurs ouvertures 1110, et une électrode d'injection 110 est disposée au niveau de chaque ouverture 1110.
- [0181] L'électrode d'injection 110 peut être sous la forme d'une tige dont une première extrémité est montée sur, de préférence directement sur, le matériau séparateur 112. La deuxième extrémité de l'électrode d'injection 110 peut être reliée, de préférence directement, au module d'alimentation 13.
- [0182] Dans chacune des géométries décrites, l'électrode d'injection 110 peut être reliée directement ou par l'intermédiaire d'un autre élément, tel qu'une autre électrode d'injection 110 ou un élément conducteur, au module d'alimentation 13.
- [0183] Pour chacune des géométries décrites, le module d'alimentation 13 configuré pour alimenter assemblage 11 peut l'alimenter avec un courant électrique impulsionnel. Ce courant électrique impulsionnel comprend des phases d'application du courant entrecoupé de phases durant lesquelles aucun courant n'est appliqué. Le signal électrique alimentant l'assemblage 11 est donc discontinu. La tension appliquée à l'assemblage est ainsi pulsée et peut-être positive ou négative. Une phase d'application du courant, de préférence chaque phase d'application du courant, peut présenter une durée inférieure ou égale à 1  $\mu$ s, par exemple sensiblement égal à 500 ns. Un courant électrique impulsionnel présente l'avantage de pouvoir plus facilement moduler la nature du régime de décharge plasma obtenu.
- [0184] Pour les deuxième et troisième géométries, le module d'alimentation 13 peut alimenter l'assemblage 11 avec un courant électrique alternatif (abrégié AC). Une alimentation AC demande en effet que les électrodes 110, 111 soient disposées sur la même face du matériau séparateur 112. Ce type d'alimentation est moins cher et plus simple à mettre en œuvre, ce qui simplifie la conception du dispositif 1 et réduit son coût. Un signal électrique AC permet en outre d'abaisser encore la tension à appliquer pour obtenir une décharge plasma. Par exemple, le signal électrique AC présente une fréquence de 50 Hz. À titre d'exemple, un plasma a été obtenu avec un signal alternatif

de 50 Hz à seulement 3kV (par rapport à 20 kV pour les dispositifs DBD conventionnels), avec une distance d'interélectrodes de 10 à 15 mm pour la deuxième géométrie.

[0185] Notons qu'on peut prévoir que le dispositif 1 soit configuré de façon à être alimenté à la fois en courant impulsionnel et en courant alternatif. Cela peut permettre notamment de plus facilement séparer spatialement une ou des zones de décharge plasma en régime homogène et une ou des zones de décharge plasma en régime énergétique. Pour cela, le dispositif 1 peut comprendre plusieurs assemblages 11, une partie de ces assemblages 11 étant alimentée en courant impulsionnel et l'autre partie étant alimentée en courant alternatif. En alternative ou en complément, pour un assemblage 11, et notamment pour les deuxième et troisième géométries, une partie des électrodes d'injection 110 peut être alimentée en courant impulsionnel et l'autre partie peut être alimentée en courant alternatif.

[0186] Le dispositif 1 comprend de préférence plusieurs assemblages 11. Ces assemblages peuvent être empilés de façon à maximiser le nombre d'assemblages 11 et réduire le volume total du dispositif 1, afin de minimiser son encombrement. Pour cela, les assemblages 11 peuvent être empilés selon une direction perpendiculaire à leur direction d'extension principale x, par exemple la direction z ou la direction y, ou au selon deux directions y, z perpendiculaire à la direction x. Comme l'illustre les figures 7, 8A et 8B, les assemblages de géométrie plane peuvent être empilés par exemple selon la direction z. Le dispositif 1 peut ainsi présenter une forme rectangulaire comme illustré en [Fig.7], ou cylindrique comme illustré en [Fig.8A] et 8B. Comme l'illustre la [Fig.9], les assemblages de géométrie cylindrique peuvent être empilés selon la direction y et z pour former un empilement compact.

[0187] Le dispositif 1 peut comprendre des assemblages 11 de différentes géométries, selon l'encombrement, le débit de phase gazeuse 2 à traiter, et/ou encore le type de pollution à traiter.

[0188] Exemples de traitements de COV

[0189] À titre d'exemple, la dégradation de deux COV a été mesurée avec un assemblage 11 présentant une géométrie pointe/plan classique, donc en volume, avec une distance entre électrodes de 4mm. Le signal appliqué est un signal carré impulsionnel positif. Le matériau séparateur 112 est une céramique semi-conductrice selon l'exemple particulier décrit précédemment. Ces mesures ont été mises en comparaison avec un assemblage d'un réacteur DBD conventionnel comprenant soit un matériau séparateur en alumine 7a ou un matériau séparateur en verre 7b. Ces graphiques représentent le pourcentage de destruction 8 du COV en fonction de la tension appliquée pour générer le plasma (V en kV). En [Fig.10A], la phase gazeuse 2 comprend de l'éthylène à une concentration initiale de 500 ppm. En [Fig.10B], la phase gazeuse 2 comprend de

l'isopropanol à une concentration initiale de 500 ppm. Dans les deux cas, les COV sont dégradés à une tension inférieure à celle nécessaire pour générer le plasma pour les assemblages de dispositifs DBD conventionnels. En outre, des pourcentages supérieurs de dégradation sont atteints pour ces deux COV pour l'assemblage 11 comprenant la céramique semi-conductrice.

- [0190] L'assemblage 11 décrit ci-dessus a été testé sur de nombreux autres COV par exemple une phase gazeuse contenant 3000 ppm d'un mélange de 32 composés soufrés a été traitée, ce qui représente une très forte concentration. Un taux de dégradation de COV total de 75 % a été atteint.
- [0191] Au vu de la description qui précède, il apparaît clairement que l'invention propose un dispositif améliorant le traitement d'une phase gazeuse par plasma, et notamment de l'air.
- [0192] L'invention n'est pas limitée aux modes de réalisations précédemment décrits et s'étend à tous les modes de réalisation couverts par l'invention. La présente invention ne se limite pas aux exemples précédemment décrits. Bien d'autres variantes de réalisation sont possibles, par exemple par combinaison de caractéristiques précédemment décrites, sans sortir du cadre de l'invention. En outre, les caractéristiques décrites relativement à un aspect de l'invention peuvent être combinées à un autre aspect de l'invention. Notamment, le dispositif peut comprendre toute caractéristique permettant la mise en œuvre d'une étape du procédé et le procédé peut comprendre toute étape résultant de la mise en œuvre d'une caractéristique du dispositif.

## Revendications

- [Revendication 1] Dispositif (1) de traitement d'une phase gazeuse (2) comprenant au moins un assemblage (11) d'électrodes comprenant au moins une électrode dite d'injection (110) et au moins une électrode (111) reliée à une masse (12) du dispositif (1), séparées par un matériau dit « matériau séparateur » (112), l'assemblage (11) étant configuré de sorte que, sous l'application d'une tension électrique, un plasma (3) est généré entre l'au moins une électrode d'injection (110) et l'au moins une électrode reliée à la masse (111),  
Et caractérisé en ce que le matériau séparateur (112) présente un comportement isolant électriquement lorsque le matériau séparateur (112) est soumis à une tension électrique inférieure à une tension seuil, dite « tension d'amorçage », et un comportement conducteur électriquement autorisant le passage d'un courant lorsque le matériau séparateur (112) est soumis à une tension électrique supérieure ou égale à la tension d'amorçage.
- [Revendication 2] Dispositif (1) selon la revendication précédente, dans lequel le matériau séparateur (112) est choisi parmi le groupe constitué de : un matériau semi-conducteur, un matériau composite comprenant des particules conductrices ou semi-conductrices dispersées dans une matrice isolante.
- [Revendication 3] Dispositif (1) selon la revendication précédente, dans lequel, le matériau séparateur (112) étant un matériau composite comprenant des particules conductrices ou semi-conductrices dispersées dans une matrice isolante, la matrice isolante est à base ou faite d'un matériau choisi parmi le groupe constitué d'un polymère et une céramique, et les particules conductrices ou semi-conductrices sont à base ou faites d'un matériau choisi parmi le groupe constitué d'un métal, un intermétallique, un alliage de métaux, une céramique.
- [Revendication 4] Dispositif (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'électrode d'injection (110) présente, sur une portion au moins de l'assemblage (11), une configuration en pointe.
- [Revendication 5] Dispositif (1) selon la revendication précédente, dans lequel le matériau séparateur (112) présente une forme cylindrique s'étendant selon une direction d'extension principale (x) de l'assemblage (11), et :
- sur une première portion (11a) de l'assemblage (11),  
l'électrode reliée à la masse (111) et l'électrode d'injection (110) forment ensemble une structure coaxiale de part et

d'autre du matériau séparateur (112), autour de la direction d'extension principale (x) de l'assemblage (11),

- sur une deuxième portion (11b) de l'assemblage (11), distincte de la première portion (11a), l'électrode reliée à la masse (111) s'étend coaxialement à la direction d'extension principale (x) de l'assemblage (11) autour du matériau séparateur (112), et l'électrode d'injection (110) présente une configuration en pointe disposée dans un volume intérieur (1120) défini par le matériau séparateur (112).

- [Revendication 6] Dispositif (1) selon la revendication précédente, dans lequel la première portion (11a) et la deuxième portion (11b) sont séparées par une portion intermédiaire (11c), l'assemblage (11) étant configuré de sorte que sous l'application de la tension électrique, un plasma (3) est généré uniquement dans les première (11a) et deuxième (11b) portions.
- [Revendication 7] Dispositif (1) selon la revendication 4, dans lequel le matériau séparateur (112) présente une première face (112a) et une deuxième face (112b) opposée à la première face (112a), l'électrode d'injection (110) et l'électrode reliée à la masse (111) sont disposées sur la première face (112a) du matériau séparateur (112), l'électrode d'injection (110) et l'électrode reliée à la masse (111) étant disposées à distance l'une de l'autre.
- [Revendication 8] Dispositif (1) selon la revendication précédente, dans lequel, sur la deuxième face (112b) du matériau séparateur, au moins une électrode d'injection (110) et au moins une électrode reliée à la masse (111) sont en outre disposées à distance l'une de l'autre.
- [Revendication 9] Dispositif (1) selon l'une quelconque des deux revendications précédentes, dans lequel l'électrode d'injection (110) et l'électrode reliée à la masse (111) présentent chacune une configuration en pointe en regard entre l'électrode d'injection (110) et l'électrode reliée à la masse (111).
- [Revendication 10] Dispositif (1) selon l'une quelconque des deux revendications 8 et 9, dans lequel l'électrode reliée à la masse (111) présente une première face (111a) comprenant au moins une ouverture (1110) laissant apparent le matériau séparateur (112), au moins une électrode d'injection (110) étant disposée dans l'au moins une ouverture (1110) et s'étendant depuis le matériau séparateur (112) selon une direction oblique à la première face (111a) de l'électrode reliée à la masse (111).

- [Revendication 11] Dispositif (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'assemblage (11) est relié à un module d'alimentation (13) configuré pour alimenter l'assemblage (11) par un signal électrique impulsionnel.
- [Revendication 12] Dispositif (1) selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, dans lequel l'assemblage (11) est relié à un module d'alimentation (13) configuré pour alimenter l'assemblage (11) par un signal électrique alternatif.
- [Revendication 13] Dispositif (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le matériau séparateur (112) présente une porosité moyenne non nulle et de préférence supérieure ou égale à 10%, et préférentiellement comprise entre 10% et 30%.
- [Revendication 14] Dispositif (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant une pluralité d'assemblages (11) empilés selon au moins une direction perpendiculaire à une direction d'extension principale (x) de l'assemblage (11).
- [Revendication 15] Procédé de traitement d'une phase gazeuse (2) utilisant le dispositif (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes, et comprenant :
- l'introduction de la phase gazeuse (2) dans l'au moins un assemblage (11) d'électrodes,
  - l'application d'une tension électrique à l'assemblage (11) de façon à générer un plasma entre l'au moins une électrode d'injection (110) et l'au moins une électrode reliée à la masse (111) pour traiter la phase gazeuse (2).
- [Revendication 16] Procédé selon la revendication précédente, dans lequel la tension appliquée pour générer le plasma présente une valeur non nulle inférieure à 10 kV et de préférence 6 kV.
- [Revendication 17] Procédé selon l'une quelconque des deux revendications précédentes, dans lequel, dans le dispositif (1), la phase gazeuse (2) est à pression atmosphérique.

[Fig. 1]

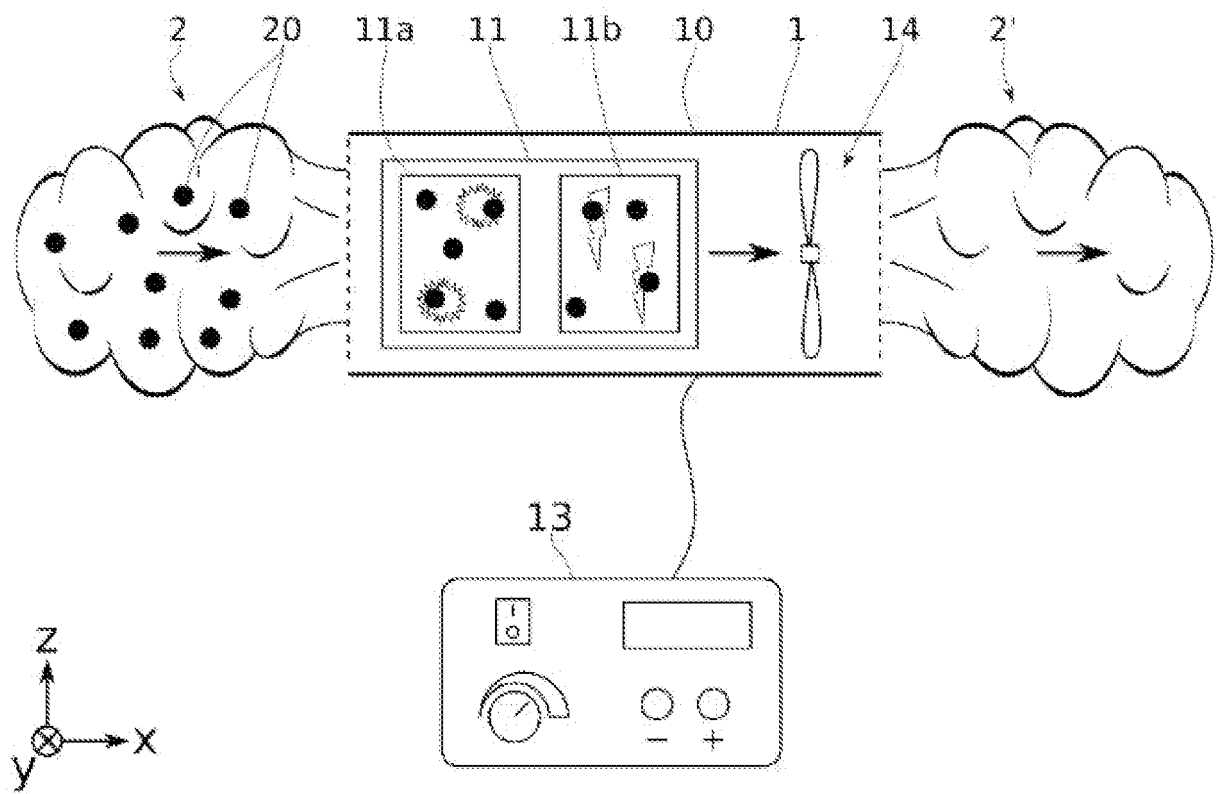


FIG. 1

[Fig. 2]

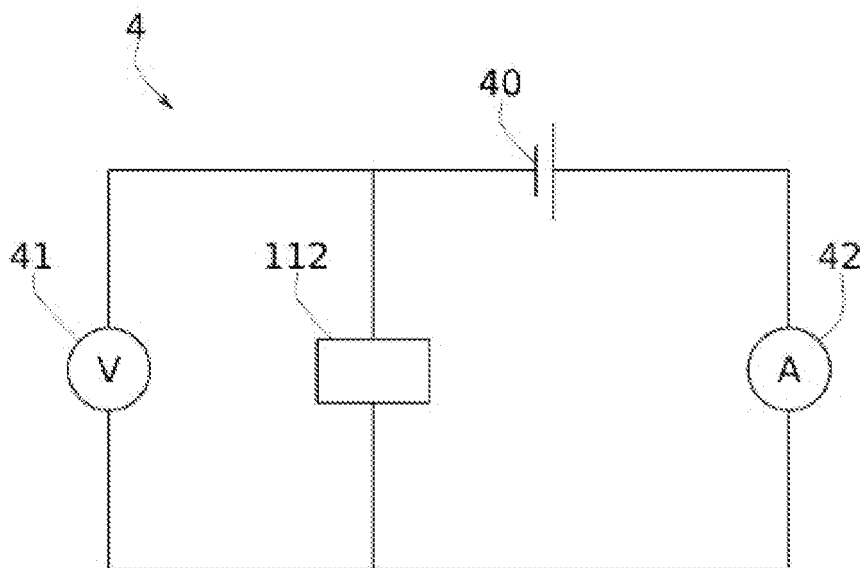


FIG. 2

[Fig. 3]

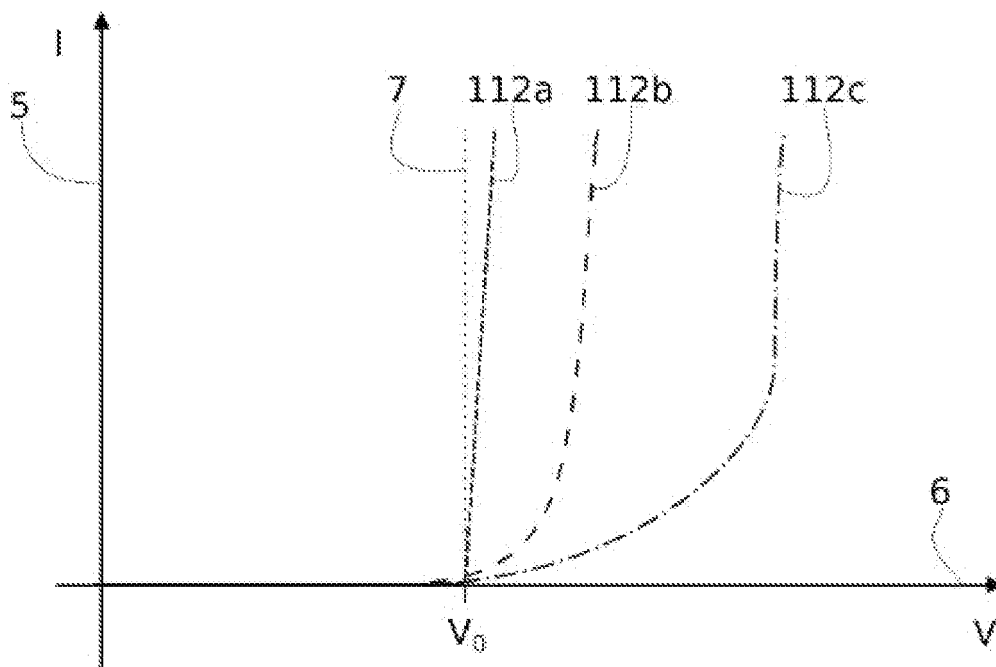


FIG. 3

[Fig. 4]

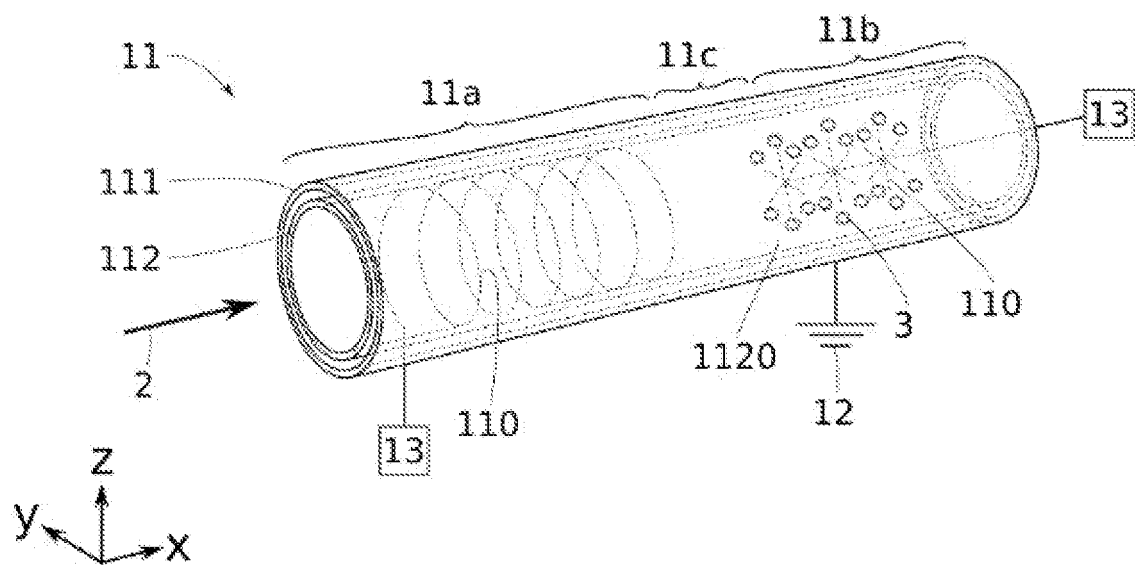


FIG. 4

[Fig. 5]

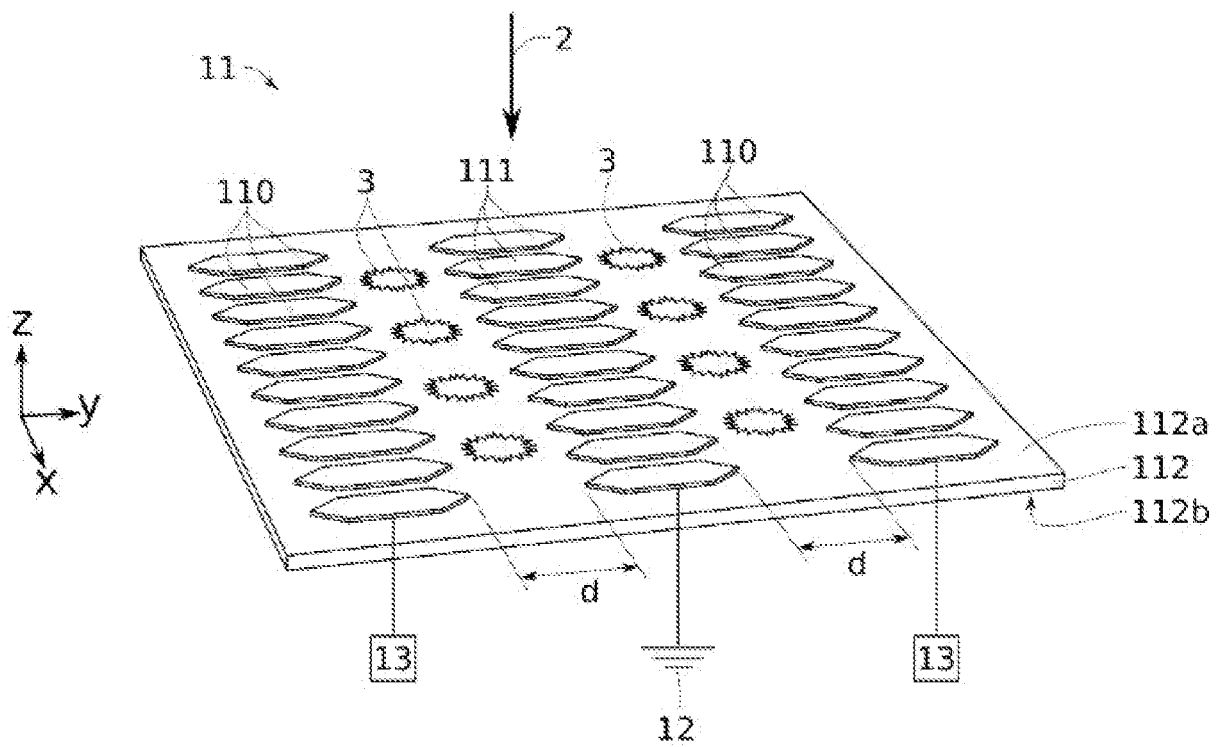


FIG. 5

[Fig. 6]

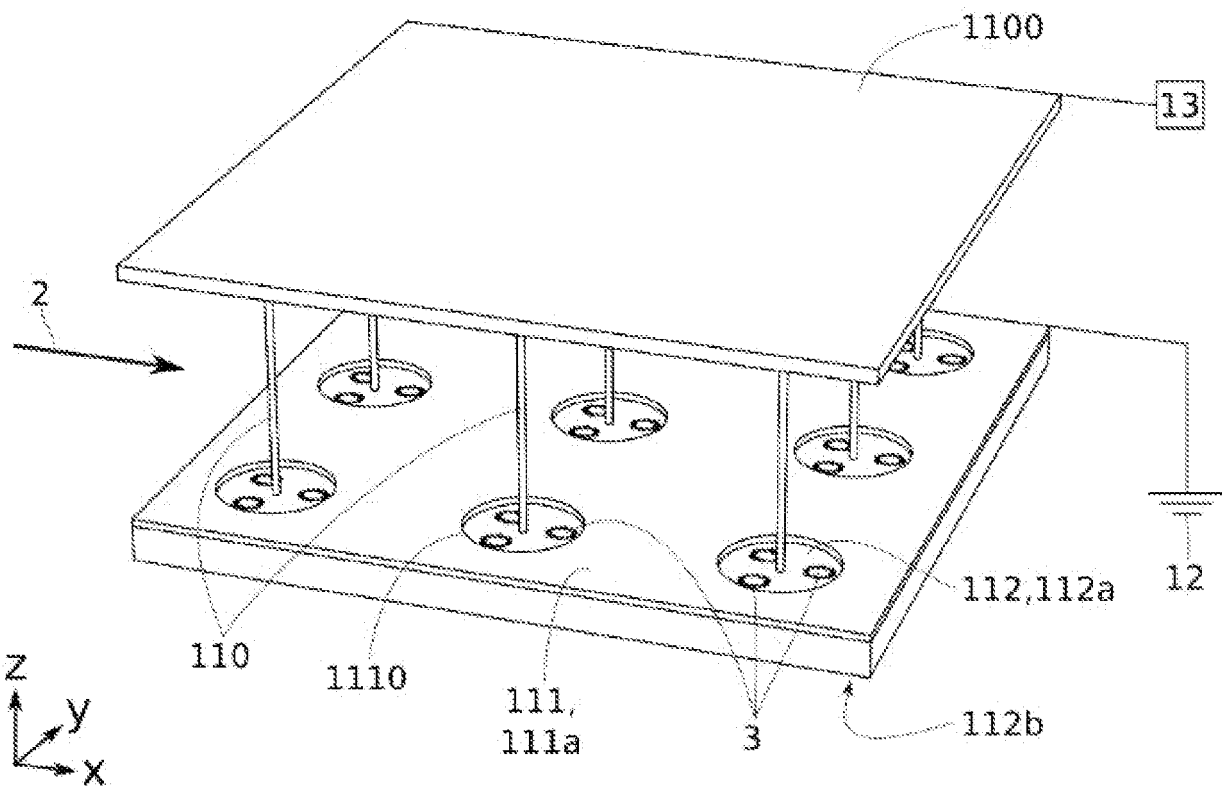


FIG. 6

[Fig. 7]

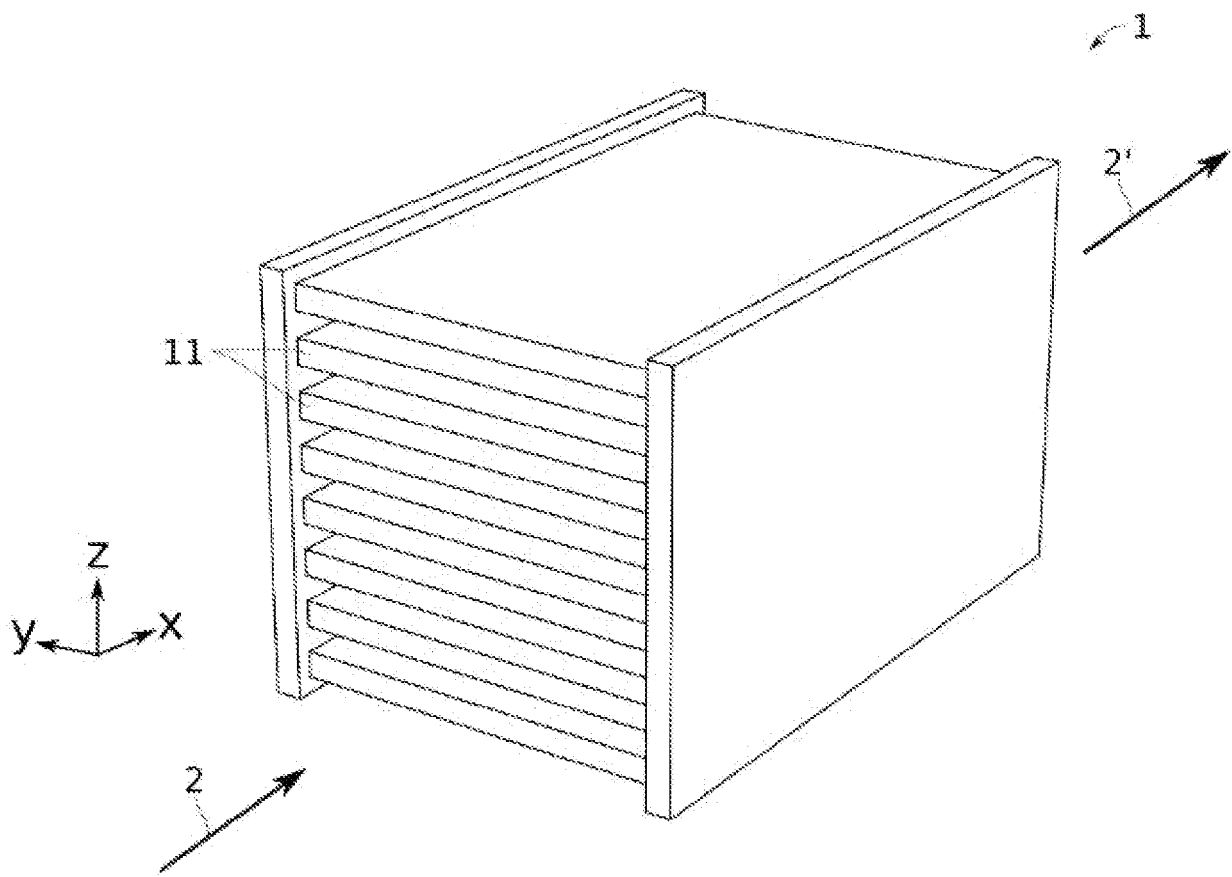


FIG. 7

[Fig. 8A]

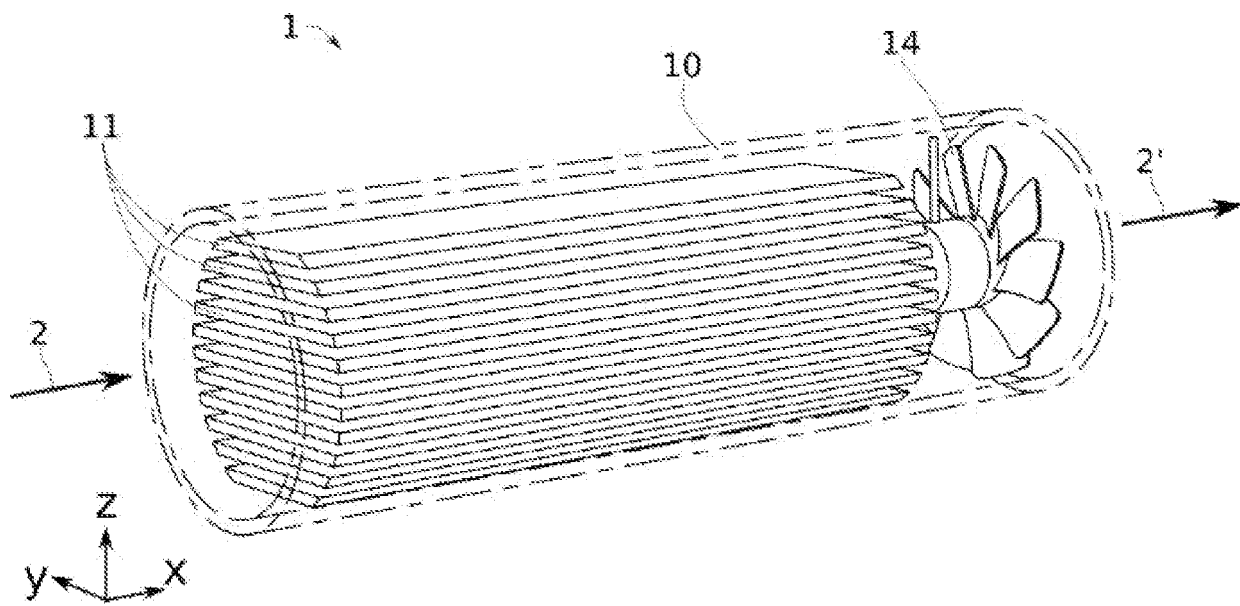


FIG. 8A

[Fig. 8B]

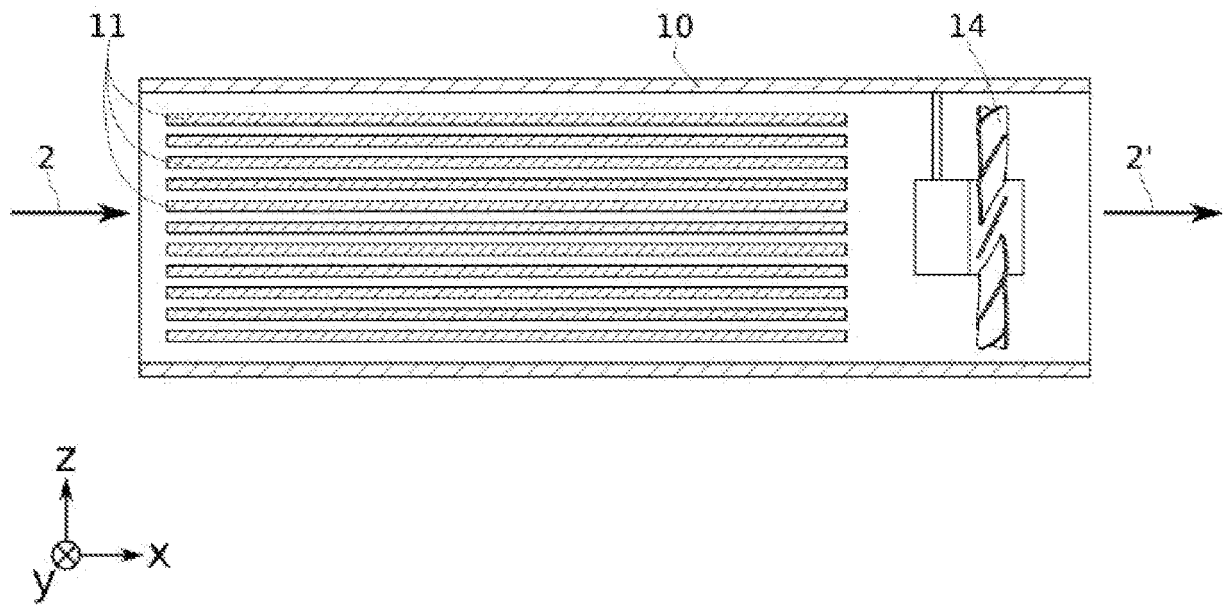


FIG. 8B

[Fig. 9]

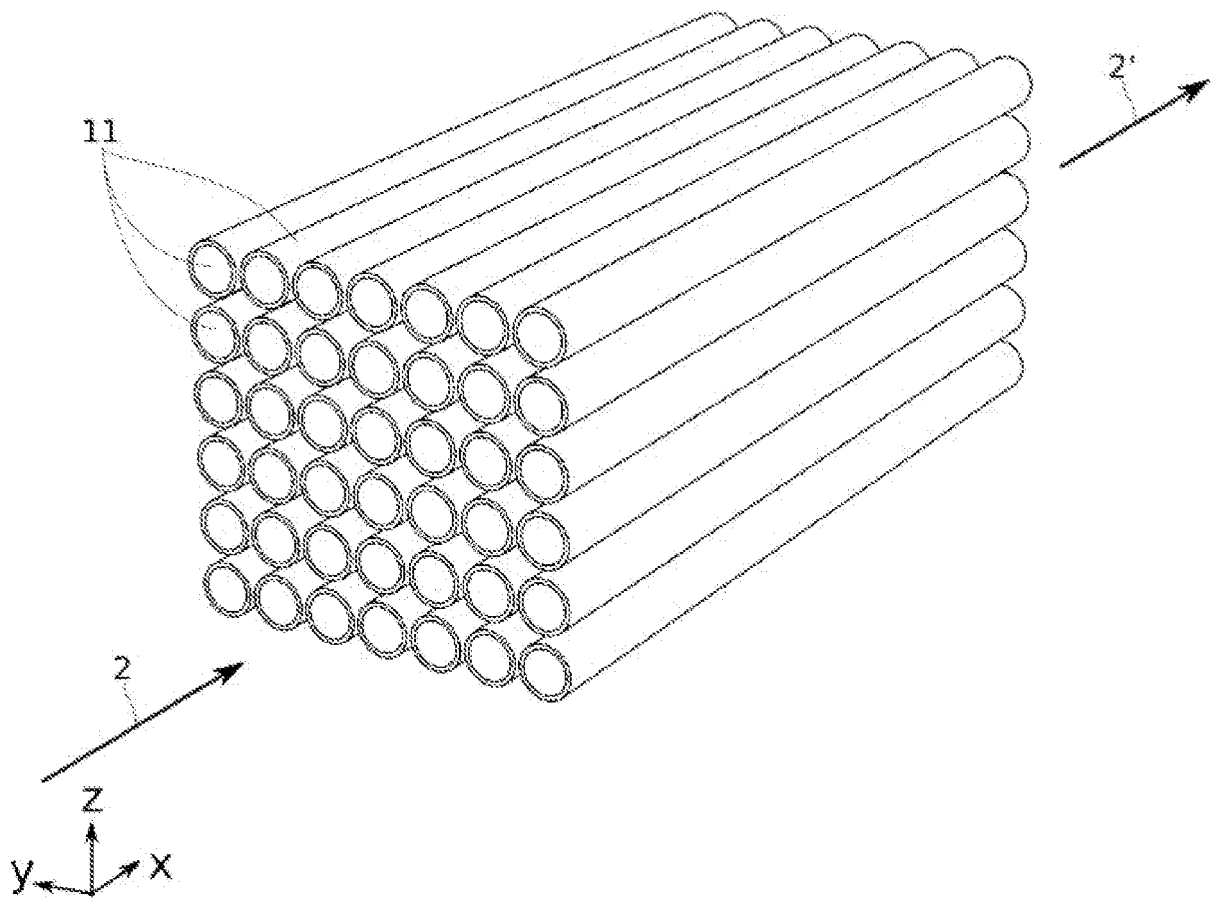


FIG. 9

[Fig. 10A]

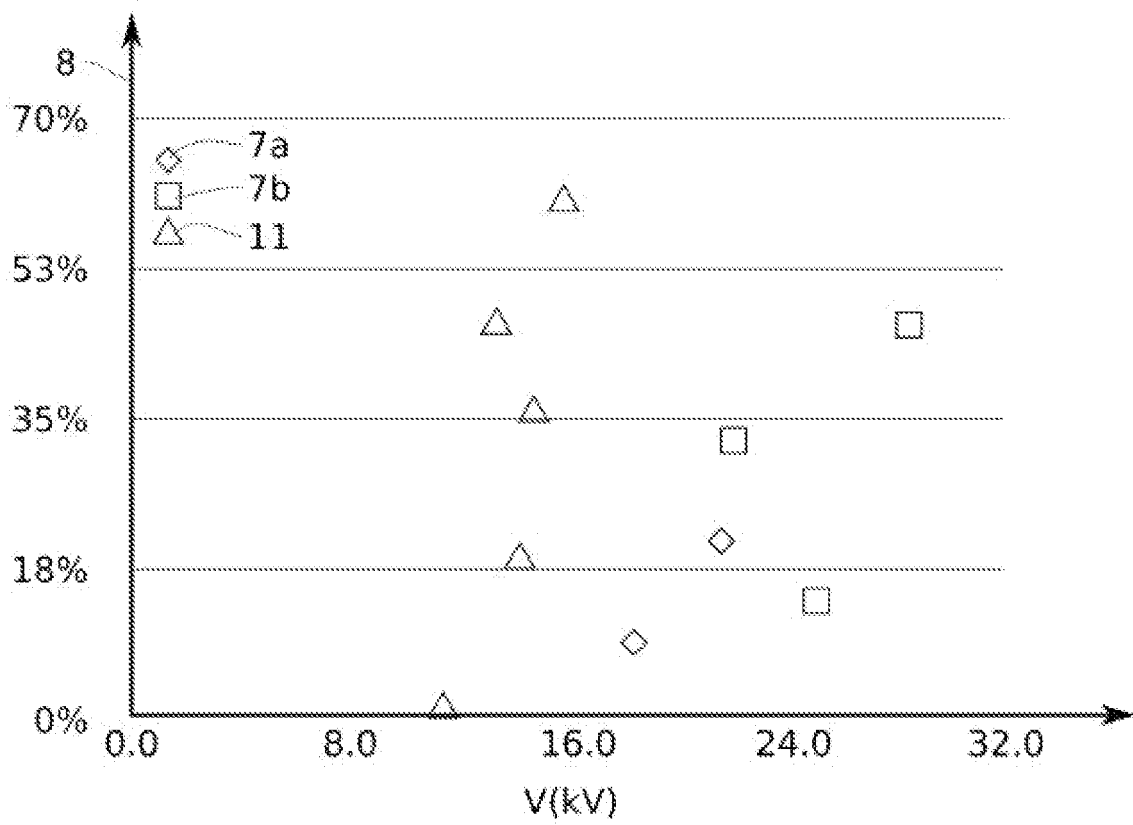


FIG. 10A

[Fig. 10B]

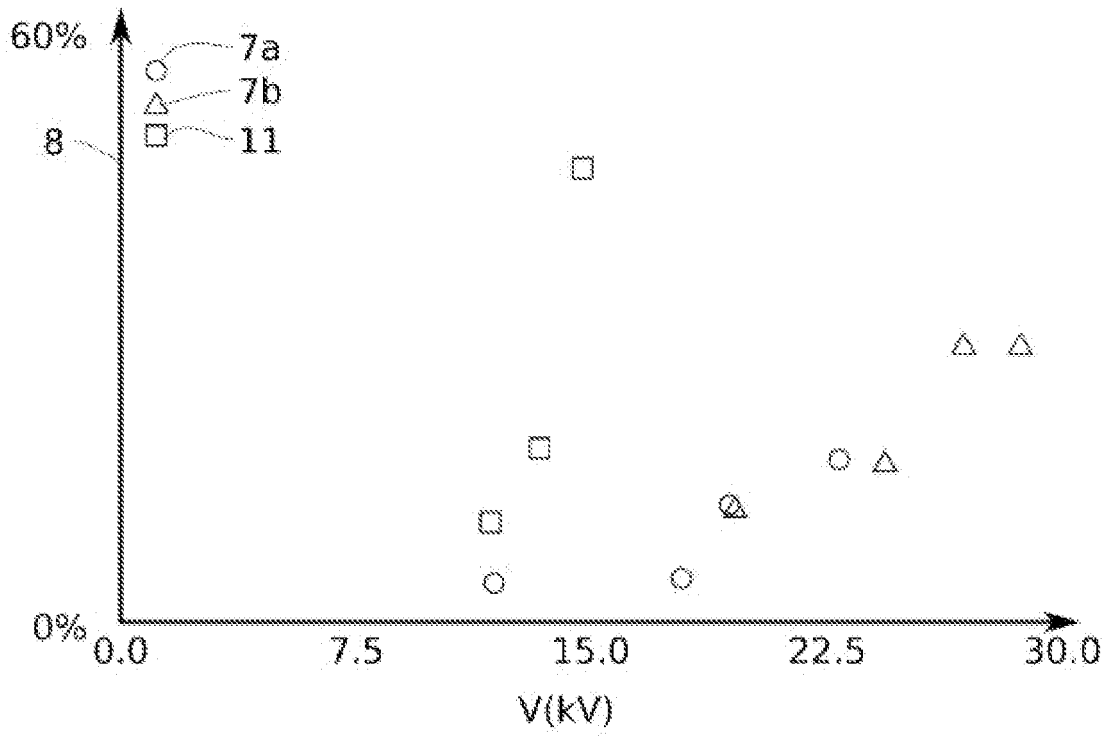


FIG. 10B

## RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

**FA 910366**  
**FR 2209837**

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                             | Revendication(s)<br>concernée(s) | Classement attribué<br>à l'invention par l'INPI |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------------------|
| Catégorie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | Citation du document avec indication, en cas de besoin,<br>des parties pertinentes                                                                                          |                                  |                                                 |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | FR 2 918 293 A1 (ECOLE POLYTECHNIQUE<br>ETABLISSEMENT [FR])<br>9 janvier 2009 (2009-01-09)                                                                                  | 1, 4, 7-9,<br>11-16              | B01D53/32<br>B01D53/74<br>B01J19/08<br>H05H1/24 |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | * figures 1a, 1b, 2a, 2b *<br>* page 12, lignes 1-11 *<br>* page 13, lignes 22-26 *<br>-----                                                                                | 2, 3                             |                                                 |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | EP 2 762 170 A1 (CIAT SA [FR] ET AL.)<br>6 août 2014 (2014-08-06)                                                                                                           | 1, 12, 15,<br>17                 |                                                 |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | * figure 1 *<br>* alinéas [0015], [0020], [0021],<br>[0024] *<br>-----                                                                                                      | 5, 6                             |                                                 |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | WO 2011/123124 A1 (UNIV COLORADO STATE RES<br>FOUND [US]; KOO IL-GYO [US] ET AL.)<br>6 octobre 2011 (2011-10-06)<br>* figures 2, 3 *<br>* alinéas [0045], [0048] *<br>----- | 2, 3                             |                                                 |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | US 2020/398245 A1 (ZHANG JING [CN] ET AL)<br>24 décembre 2020 (2020-12-24)<br>* figure 1a *<br>* alinéa [0087] *<br>-----                                                   | 5, 6                             | DOMAINES TECHNIQUES<br>RECHERCHÉS (IPC)         |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | WO 2005/077523 A1 (LEPAGE JEAN-PIERRE<br>[CA]) 25 août 2005 (2005-08-25)<br>* revendication 1; figure 1 *<br>-----                                                          | 1-17                             | B01D<br>B03C                                    |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | US 2011/101862 A1 (KOO IL-HYO [US] ET AL)<br>5 mai 2011 (2011-05-05)<br>* figure 3 *<br>* alinéas [0078], [0079] *<br>-----                                                 | 2, 3                             |                                                 |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | EP 2 953 431 A1 (CREATIVE TECH CORP [JP])<br>9 décembre 2015 (2015-12-09)<br>* figures 1, 2 *<br>* alinéas [0001], [0036] *<br>-----                                        | 1-17                             |                                                 |
| -/-                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                             |                                  |                                                 |
| Date d'achèvement de la recherche                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                             | Examineur                        |                                                 |
| 28 avril 2023                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                             | Harf, Julien                     |                                                 |
| <p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul<br/>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie<br/>A : arrière-plan technologique<br/>O : divulgation non-écrite<br/>P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention<br/>E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.<br/>D : cité dans la demande<br/>L : cité pour d'autres raisons<br/>.....<br/>&amp; : membre de la même famille, document correspondant</p> |                                                                                                                                                                             |                                  |                                                 |

## RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

**FA 910366**  
**FR 2209837**

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                          | Revendication(s)<br>concernée(s) | Classement attribué<br>à l'invention par l'INPI |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------------------|
| Catégorie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | Citation du document avec indication, en cas de besoin,<br>des parties pertinentes                                                                                                                       |                                  |                                                 |
| <b>A</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | <b>US 2006/162740 A1 (KURUNCZI PETER F [US])</b><br><b>27 juillet 2006 (2006-07-27)</b><br><b>* figures 1A, 2 *</b><br><b>* alinéas [0033], [0034] *</b><br><div style="text-align: center;">-----</div> | <b>10</b>                        |                                                 |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                          |                                  | <b>DOMAINES TECHNIQUES<br/>RECHERCHÉS (IPC)</b> |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                          |                                  |                                                 |
| Date d'achèvement de la recherche                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                          | Examineur                        |                                                 |
| <b>28 avril 2023</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                          | <b>Harf, Julien</b>              |                                                 |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p style="text-align: center;">CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul</p> <p>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie</p> <p>A : arrière-plan technologique</p> <p>O : divulgation non-écrite</p> <p>P : document intercalaire</p> </div> <div style="width: 50%;"> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention</p> <p>E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.</p> <p>D : cité dans la demande</p> <p>L : cité pour d'autres raisons</p> <p>.....</p> <p>&amp; : membre de la même famille, document correspondant</p> </div> </div> |                                                                                                                                                                                                          |                                  |                                                 |

# **ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE** **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2209837 FA 910366**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **28-04-2023**  
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche |    | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|-------------------------------------------------|----|------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| FR 2918293                                      | A1 | 09-01-2009             | AT 502690 T                             | 15-04-2011             |
|                                                 |    |                        | CN 101873886 A                          | 27-10-2010             |
|                                                 |    |                        | EP 2167220 A1                           | 31-03-2010             |
|                                                 |    |                        | FR 2918293 A1                           | 09-01-2009             |
|                                                 |    |                        | JP 5291099 B2                           | 18-09-2013             |
|                                                 |    |                        | JP 2010532253 A                         | 07-10-2010             |
|                                                 |    |                        | US 2010239466 A1                        | 23-09-2010             |
|                                                 |    |                        | WO 2009007588 A1                        | 15-01-2009             |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |
| EP 2762170                                      | A1 | 06-08-2014             | EP 2762170 A1                           | 06-08-2014             |
|                                                 |    |                        | ES 2557230 T3                           | 22-01-2016             |
|                                                 |    |                        | FR 3001641 A1                           | 08-08-2014             |
|                                                 |    |                        | RU 2014103469 A                         | 10-08-2015             |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |
| WO 2011123124                                   | A1 | 06-10-2011             | AU 2010349784 A1                        | 13-09-2012             |
|                                                 |    |                        | CA 2794895 A1                           | 06-10-2011             |
|                                                 |    |                        | EP 2554028 A1                           | 06-02-2013             |
|                                                 |    |                        | JP 2013529352 A                         | 18-07-2013             |
|                                                 |    |                        | US 2013062014 A1                        | 14-03-2013             |
|                                                 |    |                        | WO 2011123124 A1                        | 06-10-2011             |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |
| US 2020398245                                   | A1 | 24-12-2020             | CN 111278766 A                          | 12-06-2020             |
|                                                 |    |                        | RU 2753275 C1                           | 12-08-2021             |
|                                                 |    |                        | US 2020398245 A1                        | 24-12-2020             |
|                                                 |    |                        | WO 2019154245 A1                        | 15-08-2019             |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |
| WO 2005077523                                   | A1 | 25-08-2005             | CA 2555603 A1                           | 25-08-2005             |
|                                                 |    |                        | EP 1720651 A1                           | 15-11-2006             |
|                                                 |    |                        | US 2008035472 A1                        | 14-02-2008             |
|                                                 |    |                        | WO 2005077523 A1                        | 25-08-2005             |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |
| US 2011101862                                   | A1 | 05-05-2011             | US 2011101862 A1                        | 05-05-2011             |
|                                                 |    |                        | US 2015200076 A1                        | 16-07-2015             |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |
| EP 2953431                                      | A1 | 09-12-2015             | CN 104938038 A                          | 23-09-2015             |
|                                                 |    |                        | EP 2953431 A1                           | 09-12-2015             |
|                                                 |    |                        | HK 1210566 A1                           | 22-04-2016             |
|                                                 |    |                        | JP 6277493 B2                           | 14-02-2018             |
|                                                 |    |                        | JP WO2014119349 A1                      | 26-01-2017             |
|                                                 |    |                        | KR 20150114474 A                        | 12-10-2015             |
|                                                 |    |                        | SG 11201505669T A                       | 29-09-2015             |
|                                                 |    |                        | TW 201436649 A                          | 16-09-2014             |
|                                                 |    |                        | US 2015371829 A1                        | 24-12-2015             |
|                                                 |    |                        | WO 2014119349 A1                        | 07-08-2014             |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |
| US 2006162740                                   | A1 | 27-07-2006             | AUCUN                                   |                        |

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

## RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2209837 FA 910366

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **28-04-2023**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|-------------------------------------------------|------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| <div></div>                                     |                        |                                         |                        |