HAL
open science

Développement d'un capteur de suies pour application automobile - Etude des paramètres clés affectant sa réponse

Didier Grondin

To cite this version:

Didier Grondin. Développement d'un capteur de suies pour application automobile - Etude des paramètres clés affectant sa réponse. Autre. Université de Lyon, 2017. Français. NNT : 2017LYSEM012 . tel-01823856

HAL Id: tel-01823856

https://theses.hal.science/tel-01823856

Submitted on 26 Jun 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N°d'ordre NNT : 2017LYSEM012

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
l'Ecole des Mines de Saint-Etienne

Ecole Doctorale N° 488
Sciences, Ingénierie, Santé

Spécialité de doctorat : Génie des Procédés

Soutenue à huis clos le 19/04/2017, par :
Didier Grondin

Développement d'un capteur de suies pour application automobile - Etude des paramètres clés affectant sa réponse

---

Devant le jury composé de :

George, Christian	Directeur de recherche CNRS, IRCELYON	Président
Khardi, Salah	Directeur de recherche, IFSTTAR	Rapporteur
Ouf, François-Xavier	Chargé d'études, IRSN	Rapporteur
Debeda, Hélène	Maitre de Conférences, Université de Bordeaux-IMS	Examinatrice
Viricelle, Jean-Paul	Directeur de recherche, ENSM-SE	Co-Directeur de thèse
Vernoux, Philippe	Directeur de recherche CNRS, IRCELYON	Co-Directeur de thèse
Breuil, Philippe	Ingénieur de recherche, ENSM-SE	Co-Encadrant de thèse

Spécialités doctorales	Responsables :	Spécialités doctorales	Responsables
SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX	K. Wolski Directeur de recherche	MATHEMATIQUES APPLIQUEES	O. Roustant, Maître-assistant
MECANIQUE ET INGENIERIE	S. Drapier, professeur	INFORMATIQUE	O. Boissier, Professeur
GENIE DES PROCEDES	F. Gruy, Maître de recherche	SCIENCES DES IMAGES ET DES FORMES	JC. Pinoli, Professeur
SCIENCES DE LA TERRE	B. Guy, Directeur de recherche	GENIE INDUSTRIEL	X. Delorme, Maître assistant
SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT	D. Graillot, Directeur de recherche	MICROELECTRONIQUE	Ph. Lalevée, Professeur

EMSE : Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)

ABSI	Nabil	CR	Génie industriel	CMP
AUGUSTO	Vincent	CR	Image, Vision, Signal	CIS
AVRIL	Stéphane	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
BADEL	Pierre	MA(MDC)	Mécanique et ingénierie	CIS
BALBO	Flavien	PR2	Informatique	FAYOL
BASSEREAU	Jean-François	PR	Sciences et génie des matériaux	SMS
BATTON-HUBERT	Mireille	PR2	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BEIGBEDER	Michel	MA(MDC)	Informatique	FAYOL
BLAYAC	Sylvain	MA(MDC)	Microélectronique	CMP
BOISSIER	Olivier	PR1	Informatique	FAYOL
BONNEFOY	Olivier	MA(MDC)	Génie des Procédés	SPIN
BORBELY	Andras	MR(DR2)	Sciences et génie des matériaux	SMS
BOUCHER	Xavier	PR2	Génie Industriel	FAYOL
BRODHAG	Christian	DR	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BRUCHON	Julien	MA(MDC)	Mécanique et ingénierie	SMS
CAMEIRAO	Ana	MA(MDC)	Génie des Procédés	SPIN
CHRISTIEN	Frédéric	PR	Science et génie des matériaux	SMS
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR1	Génie Industriel	CMP
DEBAYLE	Johan	CR	Sciences des Images et des Formes	SPIN
DEGEORGE	Jean-Michel	MA(MDC)	Génie industriel	Fayol
DELAFOSSE	David	PR0	Sciences et génie des matériaux	SMS
DELORME	Xavier	MA(MDC)	Génie industriel	FAYOL
DESRAYAUD	Christophe	PR1	Mécanique et ingénierie	SMS
DJENIZIAN	Thierry	PR	Science et génie des matériaux	CMP
DOUCE	Sandrine	PR2	Sciences de gestion	FAYOL
DRAPIER	Sylvain	PR1	Mécanique et ingénierie	SMS
FAUCHEU	Jenny	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	SMS
FAVERGEON	Loïc	CR	Génie des Procédés	SPIN
FEILLET	Dominique	PR1	Génie Industriel	CMP
FOREST	Valérie	MA(MDC)	Génie des Procédés	CIS
FOURNIER	Jacques	Ingénieur chercheur CEA	Microélectronique	CMP
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	MR(DR2)	Sciences de la Terre	SPIN
GAVET	Yann	MA(MDC)	Sciences des Images et des Formes	SPIN
GERINGER	Jean	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	CIS
GOEURIOT	Dominique	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GONDRAN	Natacha	MA(MDC)	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences et génie de l'environnement	SPIN
GROSSEAU	Philippe	DR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	PR1	Génie des Procédés	SPIN
GUY	Bernard	DR	Sciences de la Terre	SPIN
HAN	Woo-Suck	MR	Mécanique et ingénierie	SMS
HERRI	Jean Michel	PR1	Génie des Procédés	SPIN
KERMOUCHE	Guillaume	PR2	Mécanique et Ingénierie	SMS
KLOCKER	Helmut	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
LERICHE	Rodolphe	CR	Mécanique et ingénierie	FAYOL
MALLIARAS	Georges	PR1	Microélectronique	CMP
MOLIMARD	Jérôme	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
MOUTTE	Jacques	CR	Génie des Procédés	SPIN
NIKOLOVSKI	Jean-Pierre	Ingénieur de recherche	Mécanique et ingénierie	CMP
NORTIER	Patrice	PR1	Génie des Procédés	SPIN
O CONNOR	Rodney Philip	MA(MDC)	Microélectronique	CMP
OWENS	Rosin	MA(MDC)	Microélectronique	CMP
PERES	Véronique	MR	Génie des Procédés	SPIN
PICARD	Gauthier	MA(MDC)	Informatique	FAYOL
PIJOLAT	Christophe	PR0	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean Charles	PR0	Sciences des Images et des Formes	SPIN
POURCHEZ	Jérémy	MR	Génie des Procédés	CIS
ROBISSON	Bruno	Ingénieur de recherche	Microélectronique	CMP
ROUSSY	Agnès	MA(MDC)	Microélectronique	CMP
ROUSTANT	Olivier	MA(MDC)	Mathématiques appliquées	FAYOL
SANAUR	Sébastien	MA(MDC)	Microélectronique	CMP
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences et génie des matériaux	SMS
TRIA	Assia	Ingénieur de recherche	Microélectronique	CMP
VALDIVIESO	François	PR2	Sciences et génie des matériaux	SMS
VIRICELLE	Jean Paul	DR	Génie des Procédés	SPIN
WOLSKI	Krzystof	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR1	Génie industriel	CIS
YUGMA	Gallian	CR	Génie industriel	CMP

Mise à jour : 12/12/2016

Remerciements

Au travers de ces lignes, je tiens à exprimer ma gratitude envers ceux grâce à qui cette aventure qu'a été la thèse fut une expérience magnifique. La rédaction de ces remerciements coïncidant avec le commencement d'un nouvel emploi, je m'excuse par avance des probables omissions.

Tout d'abord, je tiens à remercier les membres de mon jury. Mes remerciements vont à Christian George qui a accepté de présider mon jury de thèse et pour ses questions et observations pertinentes lors de la soutenance.

J'adresse ensuite mes remerciements à François-Xavier Ouf et Salah Khardi pour avoir été les rapporteurs de mon manuscrit. Je vous remercie d'avoir lu et commenté celui-ci. De même, je vous remercie des questions et discussions engendrées lors de la soutenance. Celles-ci constituent de réelles voies d'étude et d'amélioration du capteur.

Aussi, j'adresse mes remerciements à Hélène Debeda pour avoir examiné ma thèse. Je vous remercie pour vos remarques et questions constructives lors de la soutenance de thèse ainsi que vos commentaires sur le manuscrit.

Ce travail n'aurait pas été le même sans des « chefs » d'exception. Je remercie mes directeurs de thèse Jean-Paul Viricelle et Philippe Vernoux. Merci de m'avoir accueilli au sein de vos équipes respectives. Je vous suis reconnaissant de m'avoir fait confiance, guidé et encouragé durant la thèse. J'ai aussi apprécié l'autonomie d'entreprendre que vous m'avez laissée pour mener celle-ci. Je vous remercie encore pour vos multiples corrections. J'ai appris à m'améliorer à votre contact et surtout merci pour votre constante bonne humeur et votre compréhension.

Ces trois ans n'auraient pas abouti à ces résultats sans l'aide immense de Philippe Breuil, mon encadrant au sein de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne. J'ai beaucoup appris à tes cotés. Maintenant LabVIEW n'a « presque » plus aucun secret moi. Je te remercie aussi pour tes encouragements, les expériences de « coin de table » me manqueront beaucoup.

De même, je remercie Maxime. Merci pour ton aide toujours donnée avec « mauvaise humeur ». Je te remercie de m'avoir intégré à tes sorties course à pied entre midi et deux. J'ai apprécié les discussions avec toi ainsi que ton amitié.

Je tiens aussi à exprimer ma gratitude à ma « future collègue », Mathilde. Cela a été un plaisir de travailler avec toi. Je te remercie pour ton aide et ta bonne humeur. Je te souhaite bon courage pour ton HDR.

Je tiens aussi à remercier Guy, la sagesse du laboratoire, pour ces mots d'encouragement, et sa délicatesse. Votre vocabulaire fleuri et votre humeur joviale sera un grand manque au laboratoire.

Je remercie aussi Mariana pour m'avoir supporté durant ces 3 années de thèse. Tu as été la meilleure des co-bureaux. Ton caractère calme et ta patience m'ont vraiment plu et m'ont aussi aidé à me focaliser sur mon travail. A quand tu veux pour une discussion sans queue ni tête. Merci aussi de m'avoir nourri de fruits secs.

Olivier, merci pour les repas partagés et les discussions autour des voitures qui m'ont été d'une grande aide pour arrêter les voyages touristiques proposés par la SNCF. Je te remercie aussi pour les échantillons passés au DRX.

J'adresse également mes remerciements aux personnes toujours ponctuelles aux pauses café et aux doctorants de l'école pour la bonne ambiance générale : Maxym, Olivier, Xavier, Klervie, Sylvain, Mathilde, Juan, Jie, Fayssal, Hervé, Gita, Thomas, Mohamad, Larysa, Sondes, Joao, Omar. De même, je remercie ceux sans qui rien n'avancerais, Nathalie, Richard, Marc, Hubert, Marie-Claude, André-Aimé, Jérôme (merci pour la bête de course pour la fin du contrat), Fabien.

Ces années de thèse n'auraient pas été les mêmes sans le métronome des « réunions PRESSIC ». Je remercie tous les participants qui m'ont aidé à avancer et écouté avec attention à chaque reprise : Laetitia, Lois, Michèle, Christophe, Mr Soustelle, Véronique, Éric.

Mes remerciements vont aussi vers Sandra. Cela a été un plaisir de t'encadrer en tant que stagiaire.

Je remercie ainsi toute l'équipe des stéphanois qui ont pu intégrer un « Lyonnais d'adoption ».

Par ailleurs, je tiens aussi à remercier les collègues et amis de Lyon. Je remercie Antoinette et Laurence pour m'avoir aiguillé lors de mes expériences. La fin de la thèse n'aura pas été une étape si désagréable que ça grâce aux Lyonnais qui ont eu une petite place pour le « Stéphanois en rédaction ». Je réitère mes remerciements envers Christian pour m'avoir accueilli et intégré à son équipe. Je remercie aussi Sébastien pour m'avoir aidé à me motiver à la rédaction. De même, je remercie papi Nico pour sa bonne humeur. Je souhaite aussi bonne chance à la nouvelle génération qui n'a pas profité de la période d'essai et aux moins jeunes.

J'adresse aussi un immense merci à Aline et Rémi, Marie-Alix et Adrien, pour m'avoir accompagné lors de ce moment et pour leur aide pour le pot. Merci aussi à Adrien de ne pas m'avoir dissuadé de faire de la recherche lorsqu'il était mon maitre de stage.

J'adresse un remerciement à ma « mareine » qui, par son soutien, ces encouragements et son petit grain de folie, a participé à quelques pourcents à l'élaboration de la thèse. J'adresse aussi mes encouragements à William, bon courage pour tes futures études au M.I.T.

Je remercie mes parents qui ont toujours cru en moi et m'ont permis de réaliser mes études en « Métropole ». Je vous remercie pour votre soutien et vos encouragements et j'espère vous avoir rendu fiers.

Je tiens à remercier tout spécialement ma future femme, Anne-Sophie, qui m'a soutenu et motivé tout au long de la thèse. Je te remercie pour les « trop » nombreuses relectures que je t'ai imposées. Merci d'être « super relou » et d'avoir été là pour moi tout ce temps.

Enfin, ce travail n'aurait pas été possible sans le soutien de la région Rhône-Alpes qui, grâce à une allocation de recherches, a permis le financement de ma thèse.

La Région
Auvergne-Rhône-Alpes

Table des matières

Introduction **2**

Chapitre I : Bibliographie **6**

I.1 Pollution atmosphérique par les particules 6

I.1.1 Effets sanitaires des particules 6

I.1.2 Limite d'exposition 6

I.1.3 Sources d'émission et impact du transport 7

I.1.4 Réglementations européennes des émissions du transport routier 9

I.2 Composition des gaz d'échappement diesel 10

I.2.1 Composition de la phase gazeuse 10

I.2.2 Formation des particules de suies des échappements diesel 11

I.3 Propriétés des suies diesel 11

I.3.1 Composition et morphologie 11

I.3.2 Propriétés électriques 13

I.4 Technologie d'élimination des particules pour les véhicules diesel 14

I.5 Capteur embarqué pour la mesure de la quantité de particules 15

I.5.1 Classification des capteurs 16

I.6 Historique du capteur de suie étudié 20

I.7 Design du capteur 22

I.7.1 Elaboration du capteur 22

I.7.2 Dimensions 24

I.7.3 Géométrie de l'élément sensible et résistance OBD 24

I.7.4 Principe de mesure de la quantité massique de suies par le capteur 25

I.8 Conclusions 28

Chapitre II : Matériel et méthodes 30

II.1 Génération des particules 30

II.2 Bancs à gaz de synthèse 32

II.2.1 Banc à gaz de synthèse de l'Ecole des Mines 32

II.2.2 Banc à gaz de synthèse de l'IRCELYON 33

II.2.3 Position du capteur dans le flux de particules 33

II.3 Caractérisations des suies *in-situ* 34

II.3.1 Système de dilution VKL PALAS 34

II.3.2 Analyseur Photomètre d'absorption multi-angle MAAP 35

II.3.3 Analyseur PEGASOR 36

II.3.4 Spectromètre de mesure de taille des particules d'échappement moteur (EEPS) 36

II.4 Caractérisation *ex-situ* des suies 37

II.4.1 Prélèvement des suies 37

II.4.2 Observation et analyse des propriétés structurelles 38

II.4.3 Propriétés chimiques 39

II.4.4 Mesure de conductivité des suies 40

II.5 Monitoring du capteur 41

II.5.1 Contrôle de la température 41

II.5.2 Signal du capteur 42

II.5.3 Acquisition du signal et polarisation 42

II.5.4 Mesure de flash par photodiode 45

II.6 Conclusions 46

Chapitre III : Propriétés des suies générées 48

III.1 Choix des points de fonctionnement pour l'étude 48

III.2 Caractérisation *in-situ* des particules de suies produites 50

III.3 Caractérisations *ex-situ* des particules de suie produites 53

III.3.1 Mesure de surface spécifique par la méthode BET 53

III.3.2 Observations au microscope électronique en transmission (MET) 53

III.3.3 Diffraction des rayons X 55

III.3.4 Oxydation en température programmée (OTP) 57

III.3.5 Désorption en température programmée (DTP) 60

III.3.6 Mesures de la conductivité électrique 61

III.3.7 Evaluation du coefficient de température de la conductivité des suies 62

III.3.8 Caractérisation par spectroscopie Raman 64

III.4 Conclusions 70

Chapitre IV : Paramètres influençant la réponse du capteur 72

IV.1 Orientation du capteur dans le flux de particules 72

IV.2 Influence des températures sur le signal du capteur 73

IV.2.1 Influence de la température des gaz 73

IV.2.2 Influence de la température du capteur 77

IV.2.3 Conclusion sur les effets de température 79

IV.3 Effet de la tension de polarisation et du point de fonctionnement sur la réponse du capteur : échantillonnage basse fréquence (1 Hz) 80

IV.3.1 Etude des courbes de chargement du capteur 80

IV.3.2 Observations MEB du capteur chargé 89

IV.3.3 Proposition d'une explication sur l'effet de la tension de polarisation 93

IV.4 Effet de la tension de polarisation et du point de fonctionnement sur la réponse du capteur : échantillonnage haute fréquence (5 kHz) 94

IV.4.1 Visualisation par microscopie optique 95

IV.4.2 Evolution de la conductance sur un capteur pré-chargé sous une rampe de tension 95

IV.4.3 Evolution de la conductance sous flux de particules 98

IV.5 Etude statistique des sauts de conductance 98

IV.5.1 Conditionnement du signal 98

IV.5.2 Définition et critères de détection des sauts de conductance 100

IV.5.3 Evaluation des variations à l'état stationnaire 101

IV.5.4 Conclusions 108

Chapitre V : Modélisation du comportement thermique des suies et du comportement temporel du capteur 110

V.1 Modélisation du comportement thermique d'un pont 110

V.1.1 Description du modèle électrothermique d'un pont de suies résolu par différences finies 110

V.1.2 Etude paramétrique du modèle électrothermique 115

V.1.3 Remarques sur le modèle thermoélectrique 122

V.2 Modélisation du comportement temporel du capteur 123

V.2.1 Modélisation sans prise en compte de la force du champ électrique, ni de la destruction des ponts 124

V.2.2 Modélisation avec destruction des ponts et sans prise en compte du champ électrique .. 132

V.2.3 Modélisation avec prise en compte du champ électrique 135

V.2.4 Remarques sur le modèle temporel du signal du capteur 138

V.3 Conclusions 139

Conclusion générale 142

Références 144

ANNEXE A : Programme de comptage des sauts de conductance défini sous Matlab 151

ANNEXE B : Programme du modèle thermique résolu par différences finies sous Matlab 156

ANNEXE C : Résultats des profils de température définis par le modèle thermique 158

ANNEXE D : Programme Matlab de la réponse temporelle à un échelon, avec prise en compte de la destruction des ponts sans champ électrique 160

ANNEXE E : Programme Matlab de la réponse temporelle à un échelon, avec prise en compte de la destruction des ponts avec champ électrique 161

Introduction

Introduction

Afin de limiter les rejets polluants dans l'atmosphère, des normes pour les automobiles ont été mises en place. Leur durcissement a poussé les constructeurs automobiles à optimiser la combustion mais aussi à introduire des systèmes de post-traitement des gaz et des particules le long de la ligne d'échappement. Ces améliorations ont notamment été atteintes à l'aide de capteurs et d'une stratégie de contrôle des différents organes du moteur. Aussi, il est nécessaire de connaitre l'état de santé des moyens de dépollution et leur efficacité (On-Board Diagnostic : OBD).

Dans le cas des émissions de particules de suie, leur élimination est réalisée à l'aide d'un filtre à particules (FAP). La quantité de particules de suie accumulées, et donc filtrées, est estimée par différence de pression entre l'entrée et la sortie du FAP. Cependant, en cas de fuite dans le FAP, des suies passent alors à travers de celui-ci sans être filtrées. Le développement d'un capteur de particules pouvant fonctionner dans les conditions extrêmes (débit et température des gaz élevés) d'une ligne d'échappement moteur est donc nécessaire. De plus, les normes automobiles imposent des limites en nombre de particules émises par kilomètre. La demande d'un capteur respectant ce cahier des charges est grande.

La technologie employée dans cette étude est un capteur de type résistif. Le signal du capteur correspond à la mesure de la conductance entre deux électrodes. Grâce aux propriétés conductrices des suies, la conductance mesurée augmente avec la quantité de suies déposée. Le développement du capteur fait suite à deux projets ANR CILAMEN 1 et CILAMEN 2 réalisés grâce à la collaboration entre l'Institut Français du Pétrole et Energies Nouvelles (IFPEN), l'Ecole des Mines de Saint-Etienne (EMSE), Céramiques Techniques Industrielles (CTI), RENAULT TRUCKS et d'Electricfil (EFI).

Ces projets ont mis en évidence la faisabilité d'un tel capteur pour la détection de la masse de particules et ont conduit à l'élaboration d'un capteur semi-industriel produit par EFI. Un point clef du fonctionnement du capteur est l'utilisation d'une tension entre les électrodes de mesure (tension de polarisation). Cela a pour avantage d'améliorer le signal du capteur. Bien que le capteur soit arrivé à un stade semi-industriel, celui-ci présente encore des limitations :

- le capteur ne donne qu'une information sur la masse de suies moyenne présente dans les échappements ;
- l'effet de la tension de polarisation est mal connu et doit être étudié afin d'optimiser les performances du capteur ;
- le signal du capteur n'est vraisemblablement pas entièrement exploité et pourrait contenir des informations intéressantes pour estimer la taille des suies.

Ce projet de thèse, réalisé en collaboration entre l'EMSE et l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON), avec le soutien de EFI est financé par la région Rhône-Alpes (ARC 3 environnement). Il a pour objectif scientifique de comprendre le mécanisme de fonctionnement du capteur, particulièrement les effets de la tension de polarisation entre les électrodes de mesure en vue d'apporter des solutions aux limites mentionnées.

Le présent mémoire est composé de cinq parties.

Le premier chapitre décrit les sources générales de particules et leur effet sur la santé et l'environnement. Il rappelle les grands principes des systèmes de filtration des particules dans les échappements des moteurs diesel et la nécessité du suivi des émissions de particules. Enfin, il présente les grandes familles de technologies de capteurs de particules embarqués et particulièrement l'historique du capteur résistif.

Le second chapitre présente les moyens et méthodes utilisés afin de générer de façon contrôlée des particules issues d'une combustion et les différentes techniques de caractérisation de celles-ci. Par la suite, les moyens permettant l'acquisition du signal du capteur et leur caractérisation sont décrits.

Le troisième chapitre se focalise sur les résultats de caractérisation des suies produites. Dans une première partie, sont montrés les résultats d'analyses *in-situ* permettant d'avoir des informations sur la concentration massique en particules et en carbone élémentaire ainsi que la distribution en taille des particules produites. Ensuite, sont présentés les résultats des analyses *ex-situ* donnant des informations sur la morphologie, la structure, la réactivité, et les propriétés électriques des suies générées pour l'étude.

Le quatrième chapitre met en avant les résultats de mesures réalisées par le capteur en fonction de l'influence de différents paramètres telles que la température des gaz et du capteur, mais surtout la tension de polarisation. Une tension de polarisation optimale en fonction du type de particules (taille, composition) a été trouvée. Afin de comprendre ce phénomène, des acquisitions du signal du capteur à basse fréquence (1 Hz) et haute fréquence (5 kHz) ont été effectuées.

Le dernier chapitre, dans le but d'éclaircir les observations et justifier certaines hypothèses, présente deux modèles. Le premier calcule le comportement thermique des ponts de suie déposés à la surface du capteur sous l'effet de la polarisation. Grâce à cela, il a été possible d'estimer la température des suies déposées sur le capteur. Le second modèle permet de prédire le comportement temporel du signal d'un capteur exposé à un flux contenant des particules de suies. Nous sommes, dans une certaine mesure, capables de modéliser les effets de différents paramètres sur le signal du capteur tels que la vitesse de construction et de destruction des ponts de suies entre les deux électrodes et du champ électrique.

Chapitre I : Bibliographie

Chapitre I : Bibliographie

I.1 Pollution atmosphérique par les particules

I.1.1 Effets sanitaires des particules

Une attention de plus en plus prononcée est accordée aux conséquences sanitaires induites par les particules. Du point de vue de la santé, les particules ont montré de manière avérée un effet néfaste, et ce en cas de courte exposition ou d'exposition prolongée [1]–[4]. A court terme, les effets observés sur la santé sont des inflammations respiratoires suivies d'atteintes de la fonction vasculaire et des troubles du rythme cardiaque pouvant mener à une hospitalisation ou au décès. Sur le long terme, les études montrent une augmentation de la mortalité et de la survenue de maladies respiratoires et cardio-vasculaires. En 2013, le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) a classé la pollution par les particules de suie issues des motorisations diesel comme étant cancérigène pour l'Homme (groupe 1).

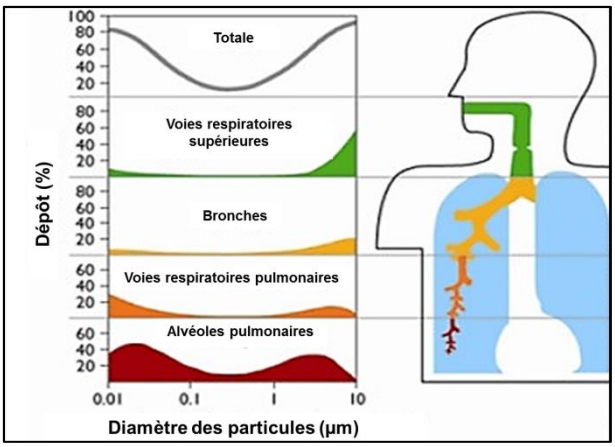


Figure I-1 : Dépôt des particules dans les voies respiratoires humaines en fonction de leur taille d'après [5].

La dangerosité des particules provient essentiellement de leur morphologie. Comme le montre la Figure I-1, plus les particules sont fines, plus elles ont la possibilité de pénétrer profondément dans l'organisme et de séjourner longuement. En addition à leur morphologie, des espèces chimiques dangereuses, adsorbées à la surface des particules (hydrocarbures aromatiques polycycliques appelés HAP, SO_2, …) peuvent alors être relarguées directement dans l'organisme.

De plus, d'un point de vue environnemental, lorsque les particules se déposent à la surface de glaciers, elles participent à l'accélération de la fonte de la glace par une absorption d'énergie solaire plus importante. Les monuments et bâtiments sont aussi dégradés par leur noircissement et leur encroutement [6], [7].

I.1.2 Limite d'exposition

Afin de protéger les populations, des limites d'exposition aux polluants sont mises en place en Europe. Dans le cas des particules fines, les limites prennent en considération deux tailles de particules : celles qui ont un diamètre inférieur à 10 µm (PM 10 : PM pour Particulate matter) et celles qui ont un diamètre inférieur à 2,5 µm (PM 2.5). Ainsi un objectif global de qualité de l'air est défini pour chaque taille ainsi que des seuils d'alerte en cas de dépassement, résumés dans le Tableau I.1 [8]. Nous voyons ici que ces limites sont exprimées en $\mu g/m^3$. Cependant, comme nous l'avons vu précédemment, les particules les plus fines étant les plus susceptibles de se déposer profondément dans l'organisme, des limites exprimées en nombre de particules devraient voir le jour prochainement en vue de mieux représenter la dangerosité des particules fines.

Tableau I.1 : Synthèse des valeurs limites d'exposition de la population aux particules fines en Europe.

	PM10	PM2,5
Valeurs limites	**En moyenne annuelle :** depuis le 01/01/05 : 40 µg/m³. **En moyenne journalière :** depuis le 01/01/2005 : 50 µg/m³ à ne pas dépasser plus de 35 jours par an.	**En moyenne annuelle :** 25 µg/m³ depuis le 01/01/15.
Objectifs de qualité	**En moyenne annuelle :** 30 µg/m³.	**En moyenne annuelle :** 10 µg/m³.
Seuils d'alerte	**En moyenne journalière :** 80 µg/m³.	

Il est à noter que, selon les lignes directrices de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) [9] relatives à la qualité de l'air, abaisser la concentration moyenne annuelle en PM10 de 70 µg/m³, un niveau communément enregistré dans nombre de villes en développement, à 20 µg/m³, soit le niveau préconisé par l'OMS, pourrait réduire le taux de mortalité lié à la pollution de l'air d'environ 15%.

I.1.3 Sources d'émission et impact des transports

Les particules peuvent être issues de sources naturelles ou produites en raison de l'activité de l'Homme. Les particules provenant de sources naturelles sont le plus souvent générées par la végétation (pollen), la mer (embrun), les érosions (poussières) et les éruptions volcaniques. Ces particules sont de nature et de morphologie très différentes en fonction de leur origine.

Les particules produites par l'action de l'Homme sont réparties entre le secteur résidentiel/tertiaire, l'industrie, l'agriculture/sylviculture et le transport [10]. Ici aussi, la nature et la morphologie des particules sont différentes suivant le secteur d'activité. La surveillance de la qualité de l'air pour les émissions particulaires se focalise surtout sur les PM 10 et PM 2,5. Nous constatons que ces émissions sont en diminution depuis les années 2000 (diminution de 35% pour les PM 10 et 42 % pour les PM 2,5), comme le montre la Figure I-2. Le secteur résidentiel est le domaine qui produit la plus grosse part des émissions totales de particules. Cela est surtout lié au chauffage individuel au bois.

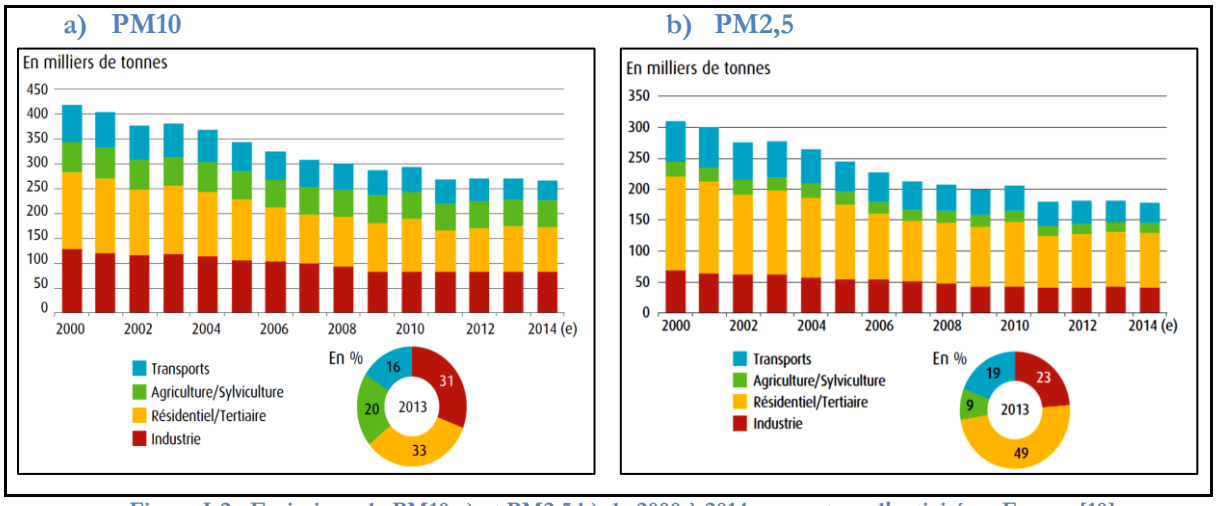


Figure I-2 : Emissions de PM10 a) et PM2.5 b) de 2000 à 2014 par secteur d'activité en France [10].

Dans ces émissions particulaires, en 2014, le transport représente environ 16% des PM10 et 19% des PM2,5. Nous constatons que la contribution du secteur transport est plus importante pour les émissions des particules les plus fines. Il est aussi à noter que les concentrations moyennes annuelles en particules sont plus variables sur les stations situées à proximité du trafic routier et peuvent présenter des concentrations plus importantes que les valeurs moyennes enregistrées.

Les véhicules diesel représentent une part importante des émissions du secteur du transport. La Figure I-3 montre que la part de véhicules diesel occupe 53.1% des nouvelles immatriculations pour les véhicules légers en Europe et est relativement stable depuis 2007. Un contrôle précis des émissions des échappements des véhicules diesel et un suivi de l'efficacité des moyens de dépollution sont donc un défi sanitaire.

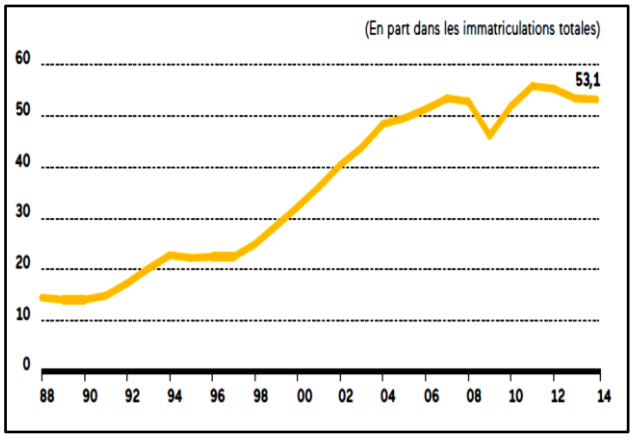


Figure I-3 : Marché européen des voitures diesel (% des immatriculations en fonction des années) [11].

Néanmoins, dans le cas des moteurs à essence, si l'admission du carburant se fait par injection directe, le problème lié à la formation de particules est aussi présent. Ainsi le développement de FAP pour moteur essence à injection directe est à l'étude afin de réduire les émissions[12].

I.1.4 Réglementations européennes des émissions du transport routier

Les émissions liées au trafic routier diminuent depuis une quinzaine d'années (Figure I-2) grâce à une législation européenne qui impose des normes d'émissions de plus en plus drastiques sur les émissions des véhicules mis en circulation (140 mg/km à 4,5 mg/km pour les émissions de particules par exemple). Ces normes « Euro » ont été instaurées en 1993 et imposent les valeurs maximales pour les émissions de polluants en fonction des différentes catégories de véhicules. Elles ont été révisées environ tous les 5 ans (Tableau I.2) et, à l'heure actuelle, c'est la norme Euro 6 qui est en application (4,5 mg/km pour les émissions de PM). Un des faits importants à noter est l'apparition d'une limite en nombre ($6*10^{11}$ particules/km) lors des normes Euro 5b. Aussi, les futures normes qui entreront en vigueur pourraient imposer un dispositif mesurant la concentration des particules en nombre. Jusqu'à présent, ces émissions sont mesurées sur des bancs à rouleau lors d'un cycle d'homologation NEDC (New European Driving Cycle) qui représente le comportant moyen d'un véhicule dans le trafic. Mais des cycles d'essais en conditions réelles WLTC (Worldwide harmonized Light vehicles Test Procedure) sont mis en en place.

Tableau I.2 : Tableau récapitulatif des normes européennes d'émission de particules pour les véhicules légers.

	PM		**PN**	
Norme Euro	**mg/km**		**Nombre/km**	
	Diesel	Essence	Diesel	Essence
EURO 1 (1993)	140	-	-	-
EURO 2 (1996)	80	-	-	-
EURO 3 (2000)	50	-	-	-
EURO 4 (2005)	25	-	-	-
EURO 5 (2009)	5	5	$6,0*10^{11}$	-
EURO 6 (2014)	4,5	4,5	$6,0*10^{11}$	$6,0*10^{12}$

Pour réduire les émissions de polluants efficacement, les systèmes de dépollution doivent être opérationnels tout au long de la vie de l'automobile soit 5 ans ou 160 000 km. Ainsi, il est impératif de surveiller le fonctionnement des organes de dépollution grâce à des capteurs embarqués. La communauté européenne a donc mis en place des normes qui définissent une concentration massique de polluants à ne pas dépasser lors des mesures embarquées. Par exemple, des limites en cas de défaillance du FAP sont fixées (limites OBD : On-Board Diagnostics). Le véhicule devra signaler une anomalie dès que la concentration en PM atteint 12 mg/km (Euro 6-2) au lieu des 4,5 mg/km de la norme Euro 6b. Les futures normes devraient également prendre en compte une limite de ce type exprimée en nombre de particules par kilomètre.

I.2 Composition des gaz d'échappement diesel

Les produits de combustion du gazole sont dépendants de la composition du carburant. Le gazole est un mélange d'hydrocarbures, contenant principalement des alcanes à chaines carbonées longues (dodécane, hexane et portion d'hydrocarbures aromatiques). En raison des origines naturelles du gazole, des composés azotés et soufrés font partie du mélange. Cependant, en raison d'un contrôle strict, ces composés sont présents en quantités infimes. De plus, des espèces oxygénées (éther) sont présentes afin d'améliorer les performances du carburant et, pour éviter l'encrassement du moteur, des additifs sont ajoutés (surfactant, détergeant).

Les conditions de fonctionnement du moteur ont aussi un rôle important dans la formation des émissions à l'échappement. En effet, dans le cas des moteurs diesel, l'injection du carburant se fait directement dans la chambre de combustion sous forme de spray qui mène à un gradient du mélange Carburant/Air (richesse). Aux contours du spray d'injection, le carburant se vaporise complètement et se mélange avec l'air de la chambre. Cela correspond à une combustion de type flamme de pré mélange. A l'inverse, la région au centre du spray possède un ratio du mélange Carburant/Air élevé où le carburant se présente sous la forme de gouttelettes issues de la vaporisation incomplète du carburant. Cela conduit à une combustion de type flamme de diffusion, où la combustion est limitée par la diffusion de l'oxygène dans les gouttelettes malgré l'excès d'air. Les conditions de pression et de température sont élevées lors de la combustion.

I.2.1 Composition de la phase gazeuse

La présence de composés soufrés produit, lors de la combustion, du dioxyde de soufre qui par suroxydation mène à la formation de SO_3. Ce dernier produit de l'acide sulfurique par réaction avec l'eau. L'acide sulfurique ainsi formé, lorsqu'il est relâché dans l'atmosphère, est un précurseur d'aérosols organiques secondaires [2]. En raison de son rôle dans la formation d'aérosols organiques secondaires et de pluies acides, la teneur en soufre des carburants est réglementée et limitée à 10 mg/km depuis 2009.

La combustion du gazole se fait par l'injection d'air en excès dans la chambre de combustion. La présence d'azote dans l'air conduit à la formation d'oxyde d'azote (NOx) lors de la réaction. Les NOx correspondent à un mélange de NO et de NO_2, qui sont des produits dangereux pour la santé humaine. Ainsi, les rejets de ce composé sont aussi réglementés et limités à 80 mg/km depuis la norme Euro 6 pour les véhicules diesel.

De plus, en raison de l'établissement d'un gradient de concentration du mélange carburant/air dans la chambre de combustion, du monoxyde de carbone et des hydrocarbures imbrulés sont formés dans les zones localement riches en carburant. Le monoxyde de carbone étant un poison avéré pour la santé humaine, ses rejets sont limités à 500 mg/km dans le cas des véhicules diesel.

Le carburant imbrulé, lorsqu'il est soumis à des températures et des pressions élevées, peut aussi mener, par polymérisation, à la formation d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) [13]. Les HAP sont le résultat de la réaction des radicaux CH^*, CH_2^* avec du C_2H_2 ou C_3H_3. La recombinaison suivie par un réarrangement donne respectivement une molécule aliphatique puis un cycle benzénique. Par l'alternance de la formation de radicaux et l'addition d'acétylène, il y a croissance de la molécule.

I.2.2 Formation des particules de suies des échappements diesel

La genèse des particules prend place dans la chambre de combustion au niveau de zones localement trop riches en carburant [2]. La formation des particules est la continuité directe de la formation des HAP (Figure I-4). Une fois les HAP obtenus, ceux-ci continuent à croitre jusqu'à former des cristallites lamellaires constituées de quelques couches composées d'une centaine d'atomes de carbone. Ces cristallites s'assemblent ensuite de manière désordonnée sous forme de sphérules d'une dizaine de nanomètres. Cette étape correspond à la formation des particules primaires, correspondant au mode de nucléation [2], [14], [15].

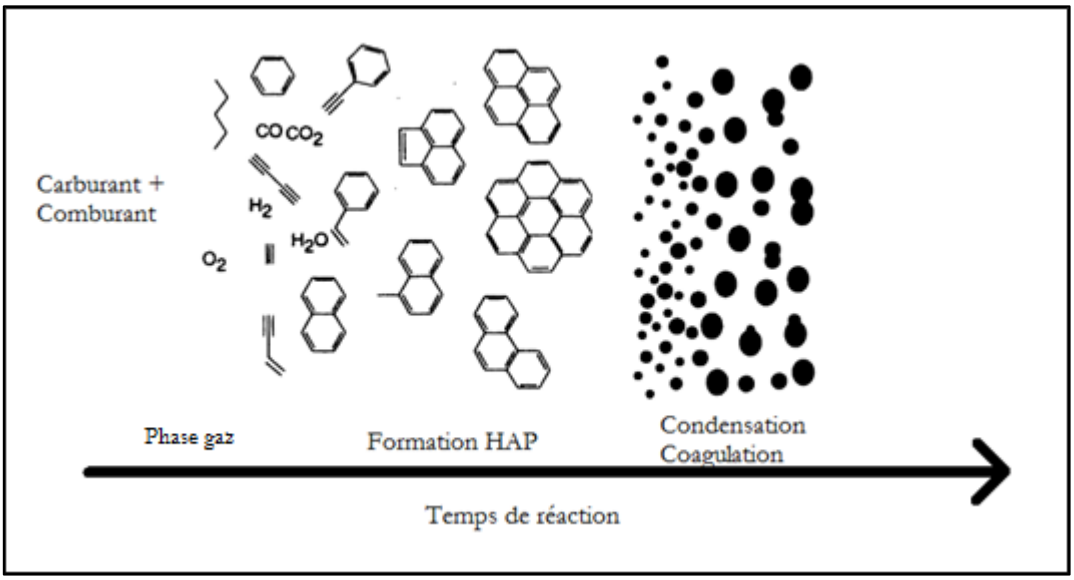


Figure I-4 : Etapes de formation de particules de suie diesel d'après Bockhorn [15].

Ces sphérules primaires croissent alors par collision et agglomération jusqu'à atteindre une taille pouvant être de quelques microns. Ce sont ces particules qui sont ensuite relâchées dans l'atmosphère.

Cependant, la formation de particules, à partir de molécules contenant quelques atomes de carbone à plusieurs milliers, est un processus complexe dont toutes les étapes n'ont pas encore été élucidées. Ce phénomène n'est pas seulement limité aux véhicules diesel, mais aussi aux véhicules essence équipés d'injection directe du carburant. Mais, en raison des conditions différentes (température, pression, richesse), les particules générées ont des caractéristiques relativement différentes [16], [17].

En plus de ces émissions de particules carbonées, des particules inorganiques et métalliques issues des additifs et de l'usure des pièces mécaniques par frottement sont aussi présentes. Ces particules ne peuvent pas être éliminées du filtre à particules et forment un dépôt de cendres.

I.3 Propriétés des suies diesel

I.3.1 Composition et morphologie

La composition des suies est dépendante de leur processus de formation et notamment des conditions de combustion. Les particules produites par les motorisations diesel sont composées majoritairement de matières carbonées sur lesquelles sont adsorbées des espèces chimiques diverses issues elles aussi de la combustion du carburant (Figure I-5). Ces espèces adsorbées, appelées SOF (Soluble Organic Fraction) correspondent à une fraction d'hydrocarbures imbrulés, de dérivés oxygénés, d'hydrocarbures aromatiques

polycycliques et de dérivés minéraux (sulfates…) pouvant être présents initialement dans le carburant ou après réaction[2].

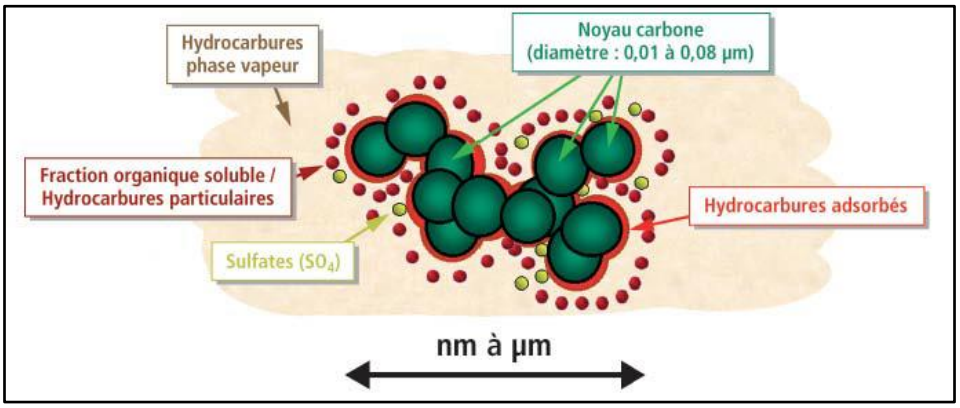


Figure I-5 : Structure élémentaire d'une particule issue de la combustion de diesel [2].

La partie carbonée correspond aux sphérules primaires, d'un diamètre de 10 nm à 30 nm, qui se sont agglomérées entre elles[2]. Ce phénomène produit des particules de morphologie fractale, ayant un pourcentage de ramification plus ou moins important en fonction des conditions lors de leur formation. La taille des particules produites dépend de plusieurs paramètres (richesse du mélange carburant/air, pression, température…). Les particules agglomérées peuvent alors avoir un diamètre de quelques dizaines de nanomètres à quelques micromètres.

D'un point de vue métrologique, les particules en sortie d'un pot d'échappement ont une distribution en taille différente en fonction de la pondération en masse ou en nombre des mesures comme le montre la Figure I-6. La distribution est centrée autour de 100 nm (mode accumulation) lorsque que ces mesures sont pondérées en masse. Nous remarquons que lorsque ces mêmes mesures sont pondérées en nombre, la distribution de taille est centrée aux alentours de 20 nm. Par conséquent, les mesures en masse ne permettent pas de bien représenter les particules ultrafines (mode nucléation) qui sont masquées par la masse des grosses particules.

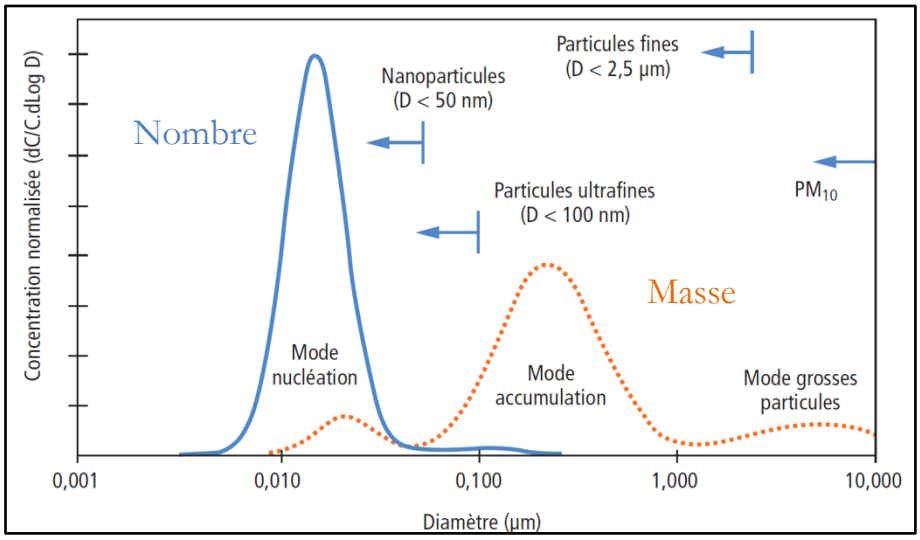


Figure I-6 : Distribution de taille (pondérée en masse et en nombre) de particules produites par des motorisation diesel [2].

En raison de la variabilité des particules produites par un moteur réel, des suies de référence sont généralement pour les études académiques. La Figure I-7 montre que ces particules formées par un brûleur commercial donnent des particules de morphologie similaire à celle de suies produites par un moteur diesel avec l'avantage de la répétabilité et de la stabilité [18]–[20]. La photographie obtenue par microscopie électronique en transmission (MET) (Figure I-7), retrouve bien la morphologie fractale des particules diesel.

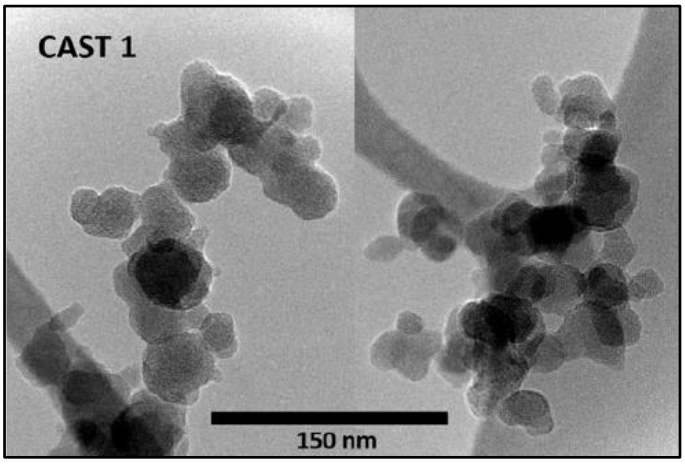


Figure I-7 : Photographie MET d'une particule issue de la combustion d'un brûleur commercial [20].

I.3.2 Propriétés électriques des suies

La majorité des capteurs de particules sont basés sur les propriétés électriques des suies. La connaissance de ces paramètres est primordiale. En raison de leur composition riche en carbone, les suies diesel sont conductrices électroniques. Cependant, la littérature s'est surtout intéressée à des suies modèles et peu d'informations sont disponibles sur la résistivité des suies automobiles. Le Tableau I.3 regroupe les valeurs de résistivité trouvées en fonction de la nature des suies étudiées. L'ordre de grandeur de la résistivité des suies de synthèse est de 10^{-3} Ωm. De manière générale, la résistivité des suies diminue avec leur densité apparente.

Tableau I.3 : Résumé des résistivités électriques de suies modèle obtenues dans la litérature.

Référence	Type de carbone utilisé	Résistivité (Ω.m)
Marinho [21]	Graphène	0,0038 pour 5 MPa
	Noir de carbone	0,0018 pour 5 MPa
Sanchez-Gonzalez [22]	Noir de carbone	0,004 à 0,02 pour 742 kPa

De plus, le coefficient de température de résistance des suies a un rôle important dans l'expression de la résistance. Celle-ci est d'environ -0.003°C^{-1} pour des suies modèles. Le coefficient négatif indique une conduction non métallique des particules de suies. Ainsi, quand la température augmente, la résistance diminue. Ce paramètre est important lors des mesures de la résistance des suies. Ce point sera discuté au chapitre III.

I.4 Technologie d'élimination des particules pour les véhicules diesel

Malgré les optimisations continues des moteurs diesel, la production de particules de suies reste relativement importante. Les limites de plus en plus strictes ont imposé, en 2011, l'obligation d'utiliser un filtre à particules (FAP) sur tous les véhicules diesel afin de réduire les émissions de particules. Il est généralement constitué d'une matrice en céramique poreuse (carbure de silicium ou cordiérite) avec des canaux disposés en nid d'abeille comme le montre la Figure I-8. Les canaux sont fermés de manière alternée à l'avant et à l'arrière du FAP afin de ne laisser passer que le gaz. Comme nous pouvons le voir sur la Figure I-8, les gaz d'échappement passent au travers des murs poreux qui séparent les canaux entrants des canaux sortants. Les particules de suie sont alors retenues sur les parois des canaux entrants laissant le gaz passer librement au travers de la matrice céramique. Au fur et à mesure que les particules s'accumulent, il y a formation d'une couche de suie qui devient de plus en plus imperméable permettant d'atteindre une efficacité de filtration de plus de 99%. Cependant, après quelques centaines de kilomètres, l'accumulation des suies filtrées dans le FAP entraine une augmentation de la perte de charge en amont du FAP, ce qui est néfaste pour le moteur. Afin de lutter contre ce problème, le FAP donc est régulièrement régénéré. Pour cela, la température des gaz au niveau du FAP est augmentée jusqu'à atteindre une température d'environ 600°C. Les suies sont alors brulées afin de complètement déboucher la ligne d'échappement et permettre au FAP de filtrer de nouveau les particules normalement.

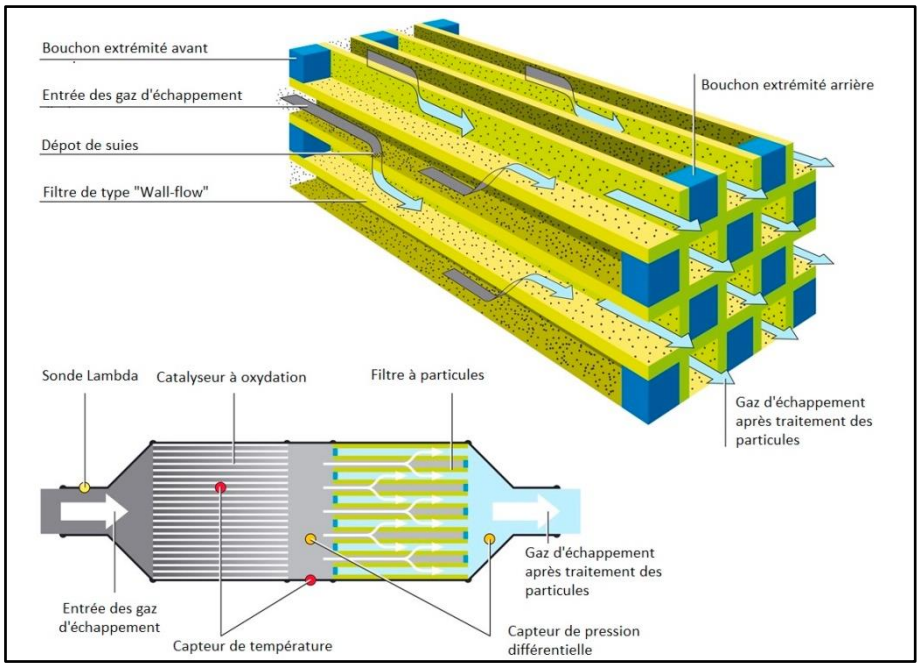


Figure I-8 : Schéma et principe de fonctionnement d'un filtre à particules et d'une ligne d'échappement diesel [23]. Les parois du FAP entre les canaux ont une porosité d'environ 10 µm.

Cependant, ces régénérations entrainent une surconsommation de carburant car l'augmentation de la température se fait par une post injection de carburant directement au niveau du catalyseur d'oxydation dans lequel les réactions d'oxydation exothermiques dégagent de chaleur et augmentent la température des gaz. Lors d'une grande accumulation de suie, leur combustion entraine un gradient de température pouvant entrainer des fissures de la matrice céramique et diminuer son efficacité à filtrer les particules [24]. A l'heure actuelle, l'estimation de la quantité de suie accumulée dans le FAP est estimée à partir de la perte de charge aux bornes du FAP. Cette méthode donne une estimation moyenne de la quantité de suies présentes et ne permet pas de détecter la formation de petites fissures [2], [25]. De même, par ce biais, la quantité de particules qui s'échappent du FAP ne peut pas être déterminée.

Grâce à cette technologie, la quantité de suie émise est fortement réduite (Figure I-9) et les véhicules diesel peuvent respecter les normes imposées.

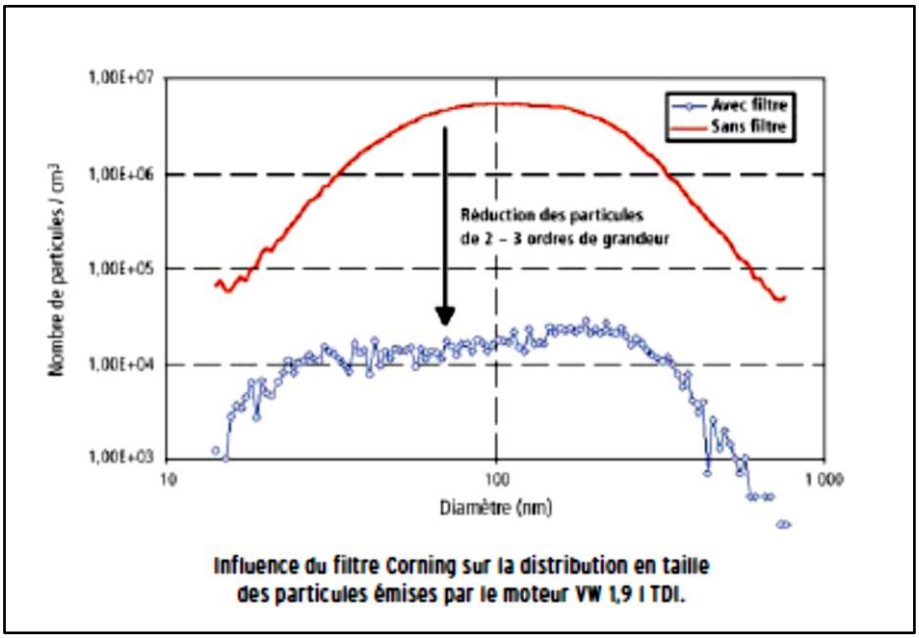


Figure I-9 : Influence du filtre à particules sur la distribution en taille des particules pondérée en nombre [2].

La Figure I-9, montrant un exemple d'émission de particules à l'échappement moteur avec et sans filtre à particules, illustre bien l'importance d'un tel dispositif. Les particules rejetées peuvent être diminuées jusqu'à un rapport 1000 par rapport à un véhicule sans FAP.

I.5 Capteur embarqué pour la mesure de la quantité de particules

Les principaux objectifs de l'utilisation d'un capteur de particules dépendent avant tout de son positionnement par rapport au FAP. En amont du FAP, il devrait permettre de réduire le nombre de régénération du FAP, entrainant une diminution de la sur-consommation et une augmentation de la durée de vie de celui-ci par une mesure directe de la quantité de suie présente dans le FAP. En aval du FAP, le capteur peut vérifier que les systèmes de dépollution implantés dans le véhicule fonctionnent correctement. Des systèmes de diagnostic embarqué (OBD) sont indispensables et soumis à une régulation. Les normes en vigueur imposent des limites en cas de problèmes de filtration inférieures à 12mg/km dans le cas des émissions de particules. Cette valeur détermine la sensibilité des capteurs OBD pour détecter une défaillance. A terme, le capteur pourrait aussi permettre une optimisation des paramètres du moteur en vue de réduire les polluants à la source comme c'est le cas avec les sondes lambda dans les moteurs à essence.

Différentes technologies ont été développées pour être installées de manière permanente dans le véhicule. En fonction de la technologie employée, le capteur peut servir de système permettant de suivre l'état de santé du FAP et/ou le niveau de chargement du FAP. Mises à part les mesures de pression (perte de charge), les différentes technologies employées peuvent être divisées en 3 catégories en fonction de leur principe de fonctionnement [26] :

- mesure de l'atténuation d'onde radio par les suies ;
- mesure des charges électriques des suies (charge, décharge, électrostatique) ;
- mesure de la résistance de suies s'accumulant sur le capteur (principe résistif).

Ici, nous ne traiterons pas les moyens de laboratoire permettant de mesurer les concentrations en particules, cependant une vue générale de ces instruments peut être trouvée dans la littérature [27], [28].

I.5.1 Classification des capteurs

Comme nous l'avons montré dans le paragraphe précédent, à l'heure actuelle, le moyen d'estimer la masse des suies accumulées dans le FAP se fait par la mesure de différences de pression entre l'entrée et la sortie du FAP (delta P) mais ce principe montre ses limites avec les nouvelles normes d'homologation.

I.5.1.1 Capteur de suie par onde radio

Une des technologies développées est le suivi de la propagation d'une onde radio au travers du FAP [29], [30]. Cette méthode a déjà montré son efficacité dans le contrôle de canalisation. La mise en œuvre de cette technologie est obtenue en plaçant 2 sondes de part et d'autre du filtre, comme représenté sur la Figure I-10. La première, placée à l'entrée du FAP, permet de générer des ondes radio. La seconde, positionnée à la sortie du FAP, enregistre l'onde transmise. L'énergie de l'onde générée est absorbée en fonction de la quantité de suies présente dans le FAP. Cela permet donc de suivre en temps réel le taux de remplissage du FAP.

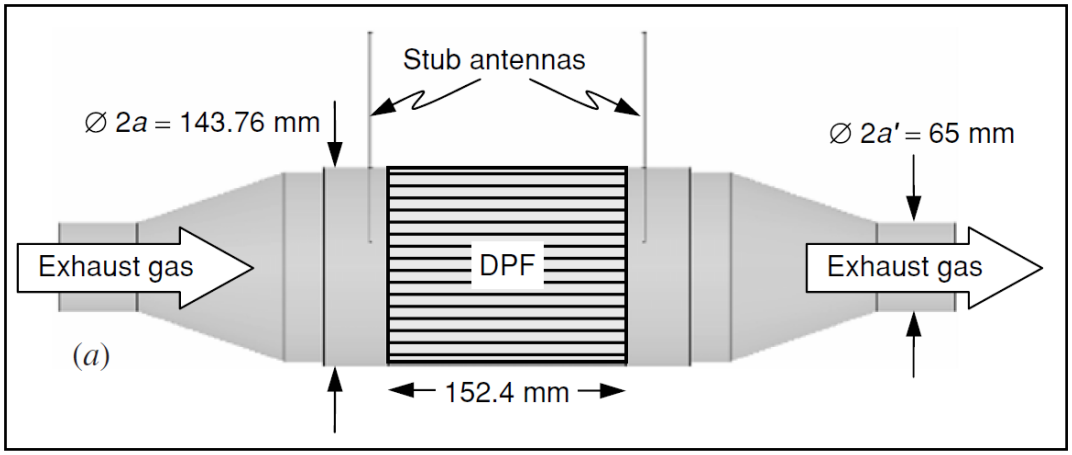


Figure I-10 : Schéma du placement des antennes de mesure pour un capteur à ondes radio [29].

Ce principe de mesure est robuste et immunisé contre la plupart des paramètres entrainant du bruit tel que la porosité du FAP, l'oxydation passive des suies, les cendres et la vitesse du véhicule (débit et température des gaz).

GE Sensing & Inspection technologies a annoncé le lancement de la production industrielle de ce capteur en 2009 sous la référence ACCUSOLVE advanced Diesel Particulate Filter Soot Sensor (Figure I-11). Cependant, bien que cette technique soit précise pour déterminer le taux de charge du FAP, elle ne permet pas de déterminer la quantité de suies qui sortirait du FAP et ne peut donc pas être utilisée en tant que capteur OBD du FAP [29], [30]. Ce système permet avant tout de remplacer les capteurs de pression dans la gestion des régénérations du FAP.

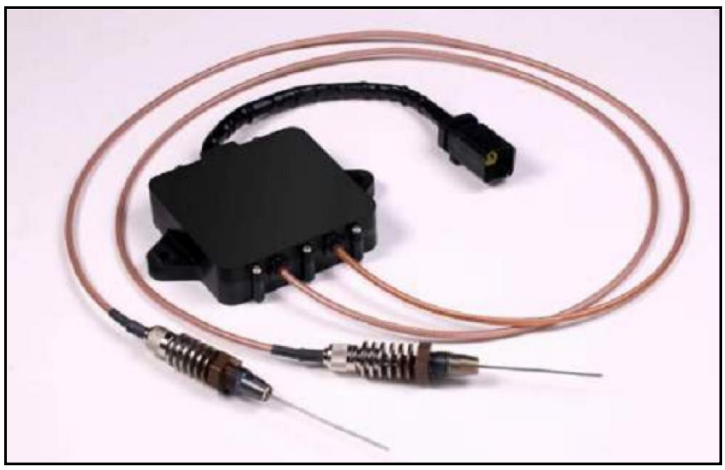


Figure I-11 : Photographie du capteur par onde radio [29].

I.5.1.2 Capteur de suies par décharge électrique (SDSS : Spark discharge soot sensors)

Le capteur de suies par décharge électrique est basé sur le principe d'une bougie d'allumage. La Figure I-12 montre une vue en coupe d'un tel capteur. Tout comme une bougie d'allumage, le capteur génère des arcs électriques ; la tension minimum d'émission d'un arc électrique dépend de l'environnement entre deux électrodes. Cette tension est dépendante de la distance entre les électrodes, de la nature du gaz, de la température, de la pression et de la quantité de suie (théorie de Paschen). Il a été montré que des particules de suies (carbone) présentes entre les électrodes d'une bobine d'allumage facilitent la décharge par arc électrique. La tension nécessaire pour générer un arc électrique peut être diminuée jusqu'à 70% [31]. Le capteur de suies par décharge électrique détermine donc la tension minimum afin de générer un arc électrique entre les électrodes. Pour ce faire, l'électronique de contrôle charge une bobine d'allumage à un niveau spécifique d'énergie. La bobine est alors déchargée entre les électrodes à travers un arc électrique généré dans le flux de particules. Un système de détection d'arc électrique détermine alors si l'énergie a été suffisante pour créer un arc électrique ou non. Cette information est alors transmise à l'unité de contrôle qui ajuste l'énergie du prochain chargement de la bobine d'allumage (moins d'énergie si l'arc est détecté ou inversement plus d'énergie si l'arc n'est pas détecté). Ce processus est réalisé à une fréquence de 200 Hz [31].

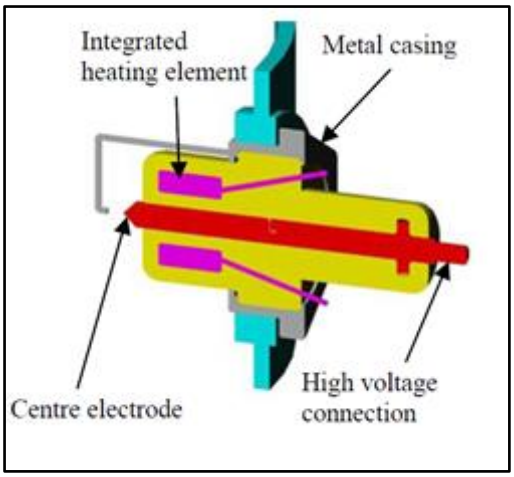


Figure I-12 : Design d'un capteur de particule type SDSS [31].

Ce type de capteur a montré des résultats intéressants dans la détermination de la concentration en particules, avec la possibilité de mesurer en continu. Cependant, les conditions de température et de la nature de la phase gaz doivent être bien connues afin d'obtenir une mesure précise.

I.5.1.3 Principe du capteur de charge (PMTrac EmiSense)

Les capteurs de charge sont basés sur le principe de mesure des charges présentes à la surface des particules de suies (de manière naturelle ou induite). Dans le cas du capteur Emisense, le capteur est composé de 2 électrodes positionnées dans l'échappement. Une des électrodes est chargée à haute tension et l'autre électrode est connectée à un amplificateur de charge. Les charges portées par les particules entrant dans le champ électrique de la première électrode modifient l'état de charge de la seconde électrode de manière proportionnelle à la concentration massique en suie dans les échappements (Figure I-13).

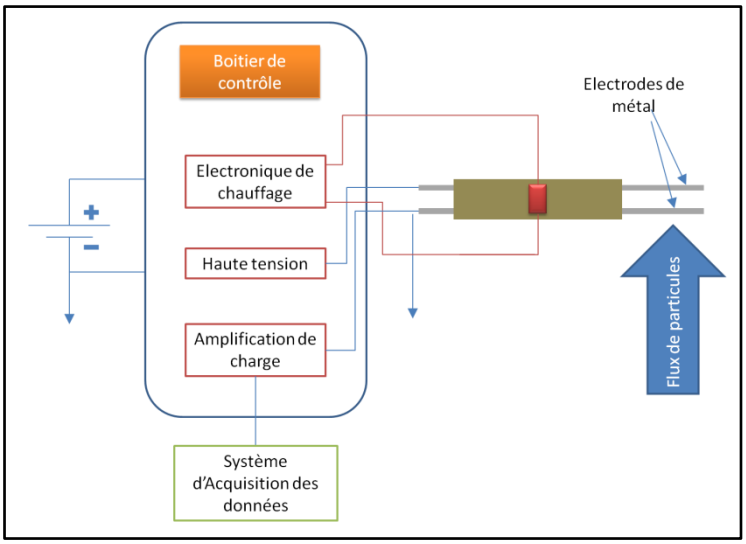


Figure I-13 : Principe de fonctionnement du capteur EmiSense.

Ce type de capteur est proposé par EmiSense au stade de l'industrialisation (Figure I-14) [32] tout en continuant l'optimisation de celui-ci [33]. Le capteur permet de réaliser des mesures en continu, et montre de bons résultats.

Figure I-14 : Photographie du capteur développé par EmiSense [32].

I.5.1.4 Capteur de suie de type électrostatique

Un autre type de capteur basé sur la mesure des charges présentes sur les particules a été développé [34]. Il est composé d'une sonde conductrice recouverte d'une couche d'isolant. Celle-ci est immergée dans le flux de particules et reliée à un électromètre qui mesure les charges déposées par les suies (Figure I-15). Ce système est simple à mettre en œuvre, mais ne permet pas de détecter les limites OBD pour le moment. De plus, de nombreux paramètres doivent encore être étudiés afin d'avoir des réponses plus précises du capteur.

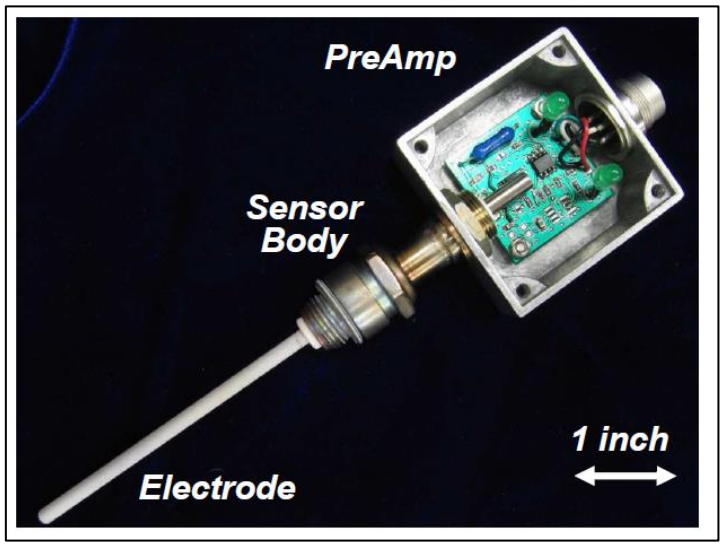


Figure I-15 : Photographie d'un capteur de suies de type électrostatique[34].

I.5.1.5 Capteur de suies résistif

Le capteur de type résistif est basé sur les propriétés conductrices des suies. Essentiellement composé de carbone, les suies sont connues pour être conductrices électroniques. Le capteur de suies de type résistif est composé de deux électrodes de platine inter-digitées déposées sur une plaquette de céramique. En l'absence de suie, la conductance mesurée entre les électrodes correspond à celle de la céramique (conductance proche de zéro). Dans un flux de particules, au fur et à mesure que des suies se déposent entre les électrodes, la conductance augmente jusqu'à atteindre un palier de saturation (Figure I-16). A ce moment, à l'instar d'un FAP, le capteur peut être régénéré par chauffage (650°C) afin de brûler les suies. La vitesse d'augmentation de la conductance dépend de la concentration en suies, de leur taille, et de leur composition. Etant donné la simplicité de mise en œuvre et la technologie déjà présente pour les réaliser (même design qu'une sonde Lambda à oxygène) beaucoup d'industriels se sont orientés vers les capteurs de type résistif (Bosch, continental, EFI, Delphi, Stoneridge). Cependant, une meilleure compréhension du dépôt des suies est nécessaire afin de tirer le maximum d'information du signal mesuré. C'est ce type de capteur qui a été utilisé pour l'étude.

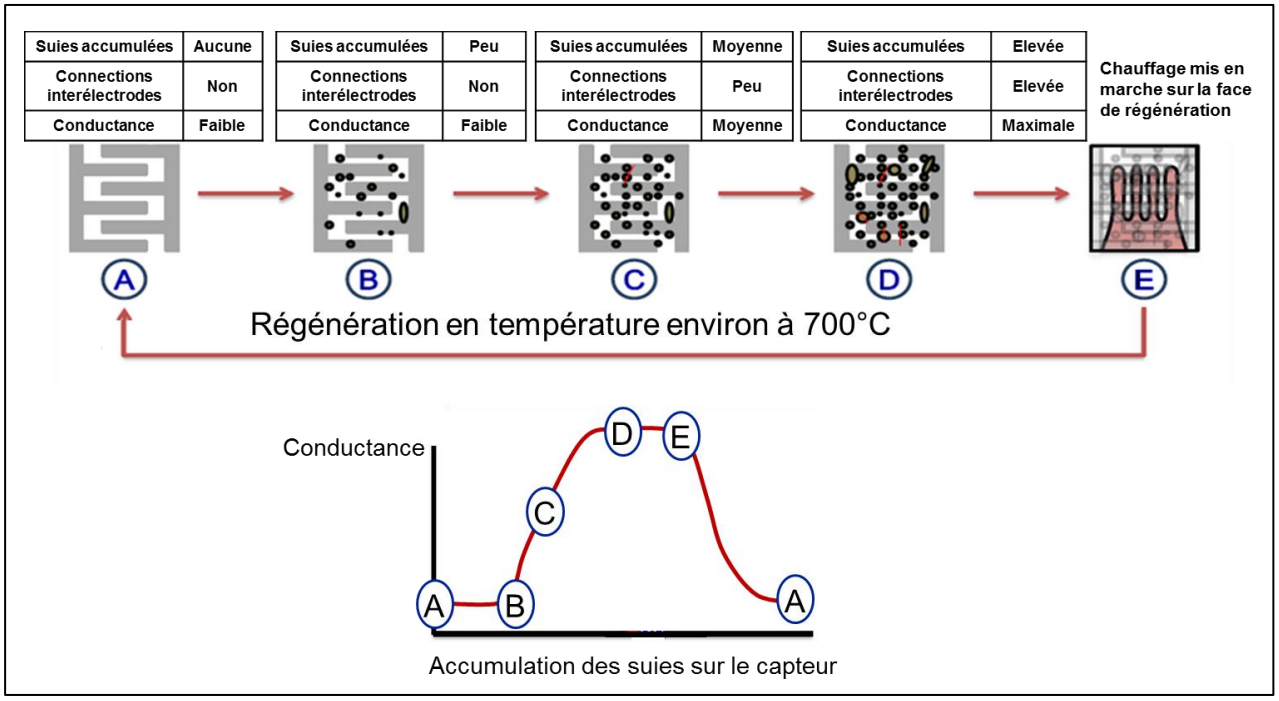


Figure I-16 : Principe de fonctonnement d'un capteur de type resistif, d'après Stoneridge [35].

I.5.1.6 Capteur de suie de type capacitif

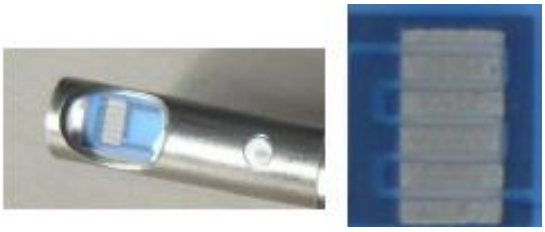
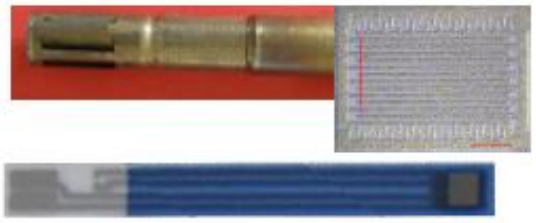
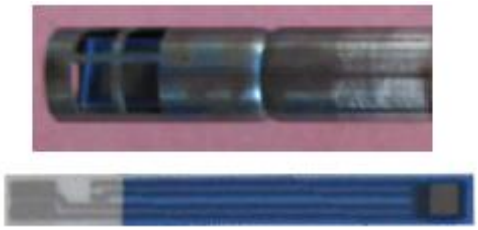
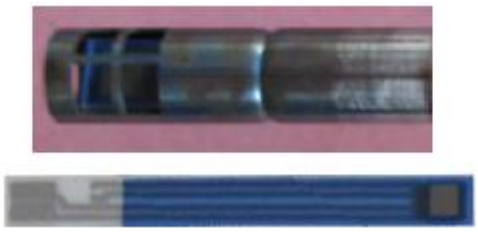
Basé sur la même géométrie qu'un capteur de type résistif, les électrodes du capteur de type capacitif sont recouvertes par une couche d'isolant. En mesurant la capacité du capteur sous flux de particules, celle-ci diminue avec l'accumulation des suies. Le capteur montre des résultats intéressants et, par ce principe, il semble être moins sensible aux variations de température. De plus, les auteurs indiquent une réduction du temps de percolation [36].

I.6 Historique du capteur de suie étudié

Le capteur de suies étudié est un capteur résistif développé en collaboration entre l'IFPEN, l'Ecole des Mines, et Electricfil. Les travaux sur ce capteur ont été initiés par l'IFPEN en 1997 avec le dépôt d'un brevet [37]. Il était alors question de mesurer l'encrassement de canalisations soumises à un flux de particules conductrices. L'application de ce principe pour le suivi des FAP date de 2001 [38]. Ces travaux ont été réalisés dans le cadre d'un projet ANR PREDIT « CICLAMEN » (Capteur de particules pour échappement moteur) en 2007 [39] où la faisabilité d'un tel capteur pour une utilisation en conditions d'échappement diesel a été démontrée, de même que la validation de la partie résistance de régénération du capteur.

Lors d'un second projet « CLICLAMEN2 » débuté en 2010, l'optimisation du capteur, de son encapsulation et de l'électronique de contrôle a été réalisée, comme l'illustre le Tableau I.4 représentant les différents prototypes réalisés. Les différentes évolutions de génération produites après septembre 2010 conduisent à un capteur semi-industrialisé. Le packaging de l'électronique est alors suffisamment robuste pour résister aux conditions d'utilisation dans un véhicule. Un travail d'optimisation de l'encapsulation du capteur dans un « nez » a mené à une collecte des suies plus homogène à la surface de l'élément sensible. Ce travail fut valorisé par un dépôt de brevet [40]. De plus, des algorithmes de détection de fuite du FAP ont été développés [41].

Tableau I.4 : Récapitulatif des générations de capteurs réalisés dans le cadre des projets CICLAMEN et CICLAMEN2 (source rapport interne CILCLAMEN2).

Date	Vue globale	Nez / céramique
Septembre 2009		
Mars 2010		
Septembre 2010		
Décembre 2010		
Février 2011		

En parallèle à ces développements, l'optimisation de la résistance de chauffage a permis d'avoir une température homogène sous toute la surface de mesure et de pouvoir effectuer des régénérations dans des conditions extrêmes (température des gaz 70 °C, et débit de 50 m/s) en un temps inférieur à 60 secondes (source rapport interne CILAMEN2).

A l'issue de ces développements, le capteur présentait une plage de mesure entre 0 et 50 mg/m³ avec une précision de ± 1 mg/m³ et un temps de réponse de 300 secondes pour détecter une fissure du FAP (source rapport interne CILAMEN2). La mise en place d'un dispositif d'autodiagnostic et l'électronique développée permettent au capteur de fonctionner de manière autonome à travers une communication CAN avec le véhicule.

I.7 Design du capteur

I.7.1 Elaboration du capteur

Les capteurs mis à disposition par Electricfil pour ce travail de thèse correspondent aux capteurs de dernière génération. Un exemplaire de l'unité de contrôle électronique a aussi été fourni. La Figure I-17 montre une vue schématique de l'architecture globale des capteurs.

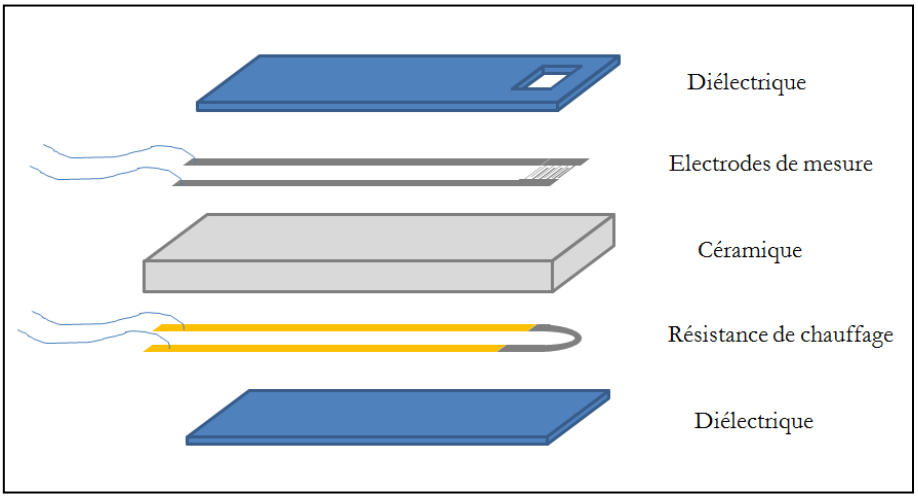


Figure I-17 : Design global du capteur de particules résistif.

Les capteurs sont réalisés par dépôt d'une encre de platine sur une plaquette d'alumine commerciale par la technique de sérigraphie (Figure I-18). Le capteur comporte deux fonctions. Sur une des faces se trouve une résistance de chauffage permettant une régénération périodique. Sur l'autre face se trouve l'élément sensible constitué d'électrodes de platine en forme de peignes inter-digités réalisés par gravure laser du platine déposé par sérigraphie. Grace à ces techniques, la distance inter-électrodes peut atteindre jusqu'à 20 µm. De plus, une couche diélectrique est appliquée sur chaque face du capteur, à l'exception de l'élément sensible (Figure I-17 et Figure I-18). Les couches de diélectrique permettent de protéger les connectiques des capteurs. La fenêtre coté mesure du capteur ne laisse apparaitre que la partie des électrodes qui sont parallèles (élément sensible) permettant ainsi de ne pas avoir des effets non désirables liés à la géométrie de la courbure des électrodes.

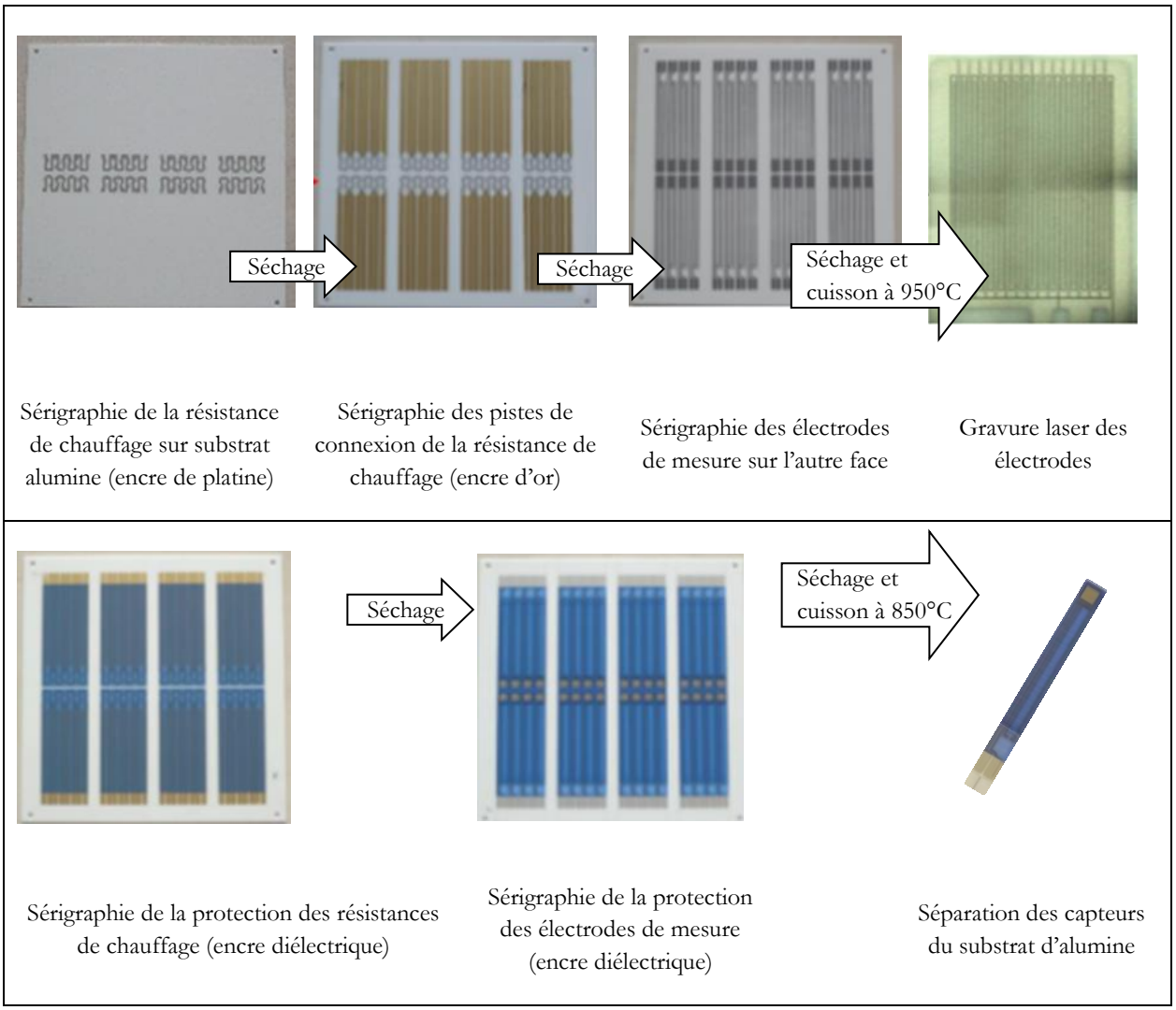


Figure I-18 : Etapes de fabrication des capteurs de particules (source Electricfil).

Le Figure I-19 présente les photographies du capteur. Nous pouvons distinguer sur ces photographies la face de mesure, avec une fenêtre permettant d'avoir accès à l'élément sensible (électrodes) et la face permettant le chauffage du capteur par la résistance de platine. Nous présentons aussi un zoom sur l'élément sensible réalisé au microscope optique.

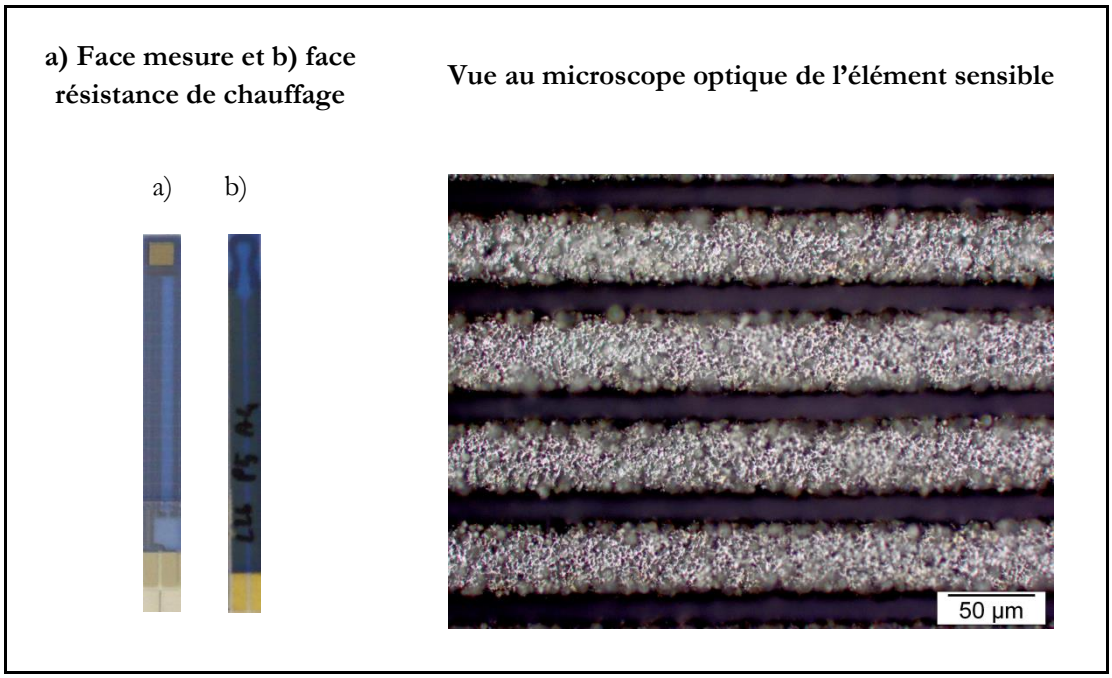


Figure I-19 : Vue générale et observation au microscope du capteur.

I.7.2 Dimensions

Les dimensions du capteur sont de 5 cm de long avec une largeur de 0,5 cm pour une épaisseur de 0,1 cm. L'élément chauffant a une géométrie en forme « d'oméga » et la surface de l'élément sensible est de 3.5*3.5 mm² avec une largeur d'électrodes de 40 µm et une distance entre les électrodes de 20 µm.

I.7.3 Géométrie de l'élément sensible et résistance OBD

L'élément sensible est organisé en forme de deux « serpentins » qui se suivent (Figure I-20a). Les différents traits correspondent aux découpes par laser de l'élément sensible. La Figure I-20b illustre la zone permettant de mesurer la conductance.

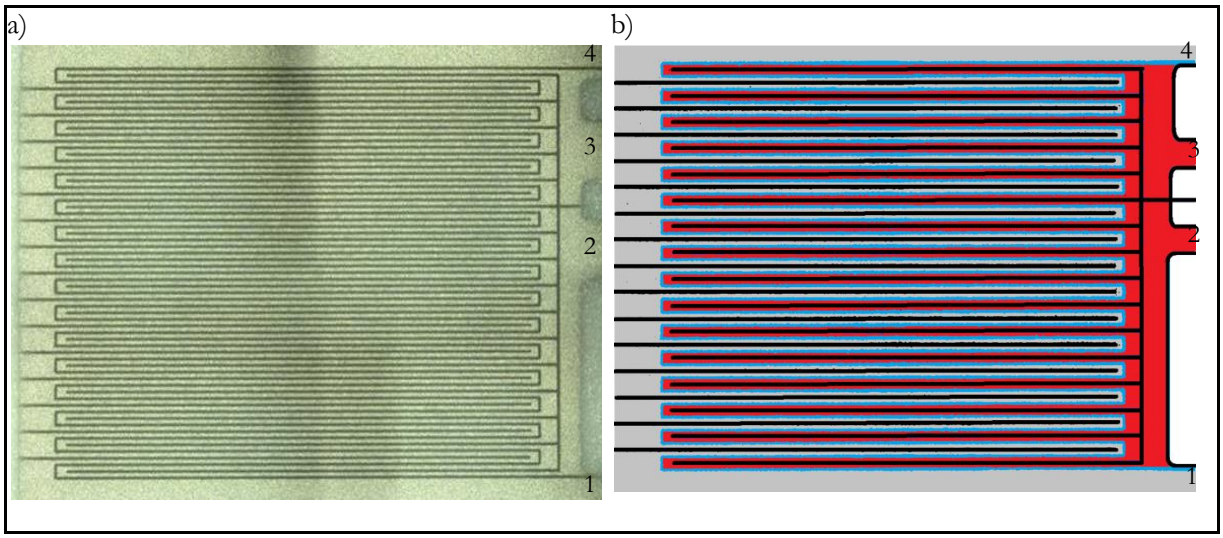
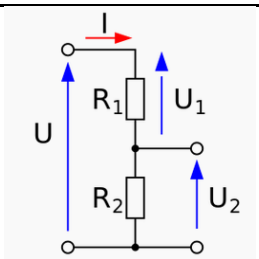


Figure I-20 : Design des électrodes de mesure avec en a) visualisation des traits de coupe laser ; b) la mise en évidence de la zone de mesure.

Le trait bleu correspond à l'espace entre les 2 électrodes de mesure (représentées en gris et rouge) entre lesquelles la conductance est mesurée. Les autres traits de coupe laser permettent de suivre l'état des électrodes de mesure lorsqu'une résistance OBD est placée entre la position 3 et 4. En effet, si après une régénération la valeur de conductance mesurée est différente de celle de la résistance OBD, cela indique qu'une piste de mesure a été rompue. Cependant, cette résistance ne sera pas utilisée pour cette étude. De plus, nous remarquons que cette géométrie permet de seulement mesurer la conductance pour un espace inter-électrodes sur deux (représentée en bleu).

I.7.4 Principe de mesure de la quantité massique de suies par le capteur

L'électronique développée permet de mesurer la résistance électrique entre les électrodes et d'imposer une tension de polarisation entre celles-ci. De plus, elle permet de contrôler l'élément chauffant et donc la régénération du capteur. La résistance est mesurée par le principe du pont diviseur de tension. Comme illustré par la Figure I-21, le pont diviseur de tension consiste à associer une résistance connue en série avec les électrodes de mesure et de mesurer la tension aux bornes de cette résistance.



$$U_2 = U\frac{R_2}{R_1+R_2} \quad \text{ou} \quad U_2 = U\frac{G_1}{G_2+G_1}$$

Avec R_1=Résistance capteur et R_2=résistance connue

ou G_1=conductance capteur et G_2=conductance connue

Figure I-21 : Principe du pont diviseur de tension.

Il a été montré, lors du projet CILCLAMEN2, que la tension de polarisation du capteur joue un rôle crucial dans la collecte des suies. En effet, la Figure I-22 [42], montrant l'évolution de la réponse du capteur en fonction du temps pour différentes tensions de polarisation pour une concentration donnée en suie (7 mg/m³), indique que, dans ces conditions expérimentales, plus la tension de polarisation est élevée (entre 5 et 30 V), plus la collecte des suies sur le capteur se fait rapidement (abaissement plus rapide de la résistance). Le capteur atteint 4,5 fois plus vite la valeur de 700 KΩ à 30 V qu'à 5V. Cependant, la tension maximale utilisée n'est que de 30 V. Cela ne nous renseigne pas sur ce qui se passe au-delà de 30 V.

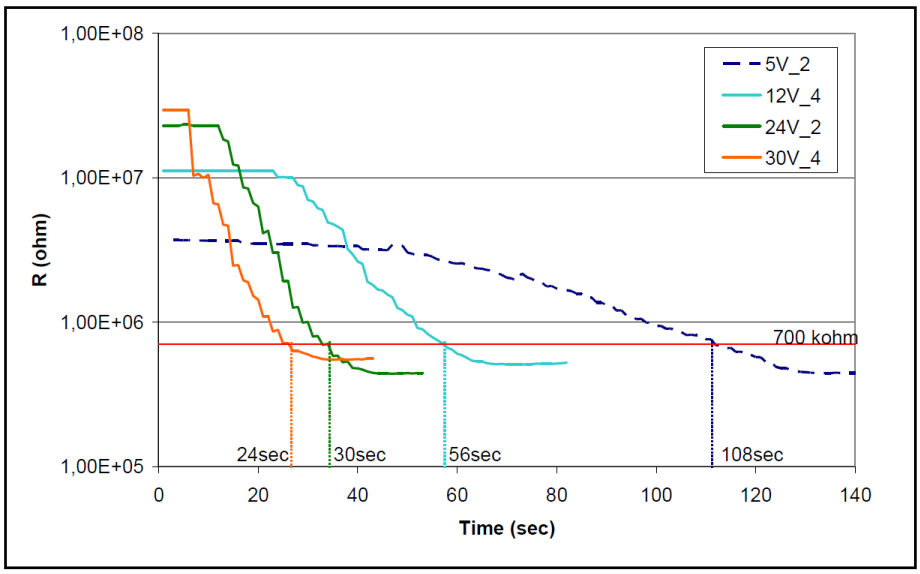


Figure I-22 : Evolution de la réponse du capteur (résistance) en fonction du temps pour différentes tensions de polarisation, mesurée à concentration en suie constante (7 mg/m³) [42].

L'application de cette tension de polarisation a un autre rôle important sur la collecte des suies. Sous champ électrique, les particules de suies ne s'agglomèrent plus de manière aléatoire, mais forment des ponts entre les électrodes de mesure, comme le montre la Figure I-23.

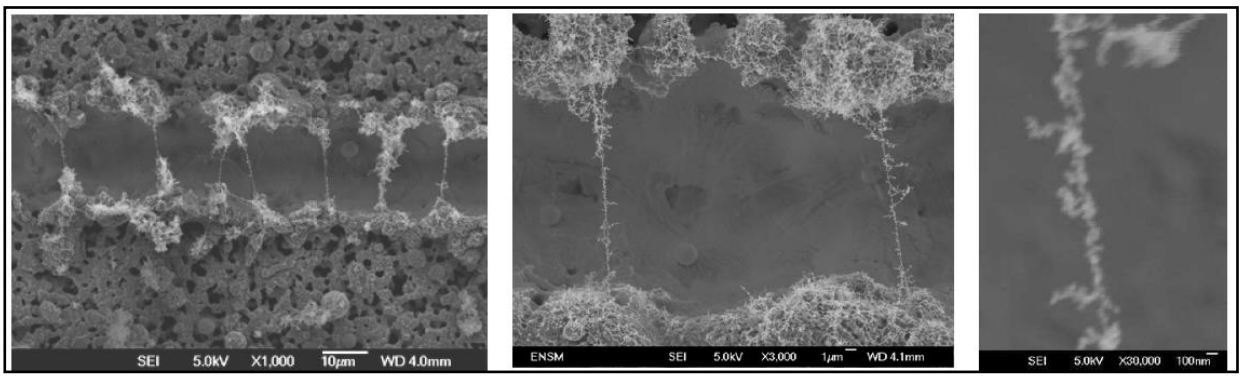


Figure I-23 : Photographie MEB d'un capteur de suies pré-chargé[42].

Pour une utilisation du capteur dans des conditions réelles, des algorithmes de calcul ont été définis [42]. Le capteur détermine la quantité massique de suies présente par une utilisation indirecte de la conductance. En effet, le capteur suit la résistance entre les électrodes de mesure. Une résistance seuil (700 KΩ) est alors fixée et la régénération du capteur est déclenchée dès que la résistance atteint cette valeur. Le nombre de régénérations obtenu lors d'un cycle donné de mesure est alors corrélé à la concentration massique cumulée. Ce nombre de régénération est alors proportionnel à la concentration de suies dans le flux. La Figure I-24 montre la corrélation entre cette mesure et la mesure réalisée par un autre instrument (AVL soot sensor). Cette mesure n'exploite cependant que partiellement les informations contenues dans la mesure de la conductance.

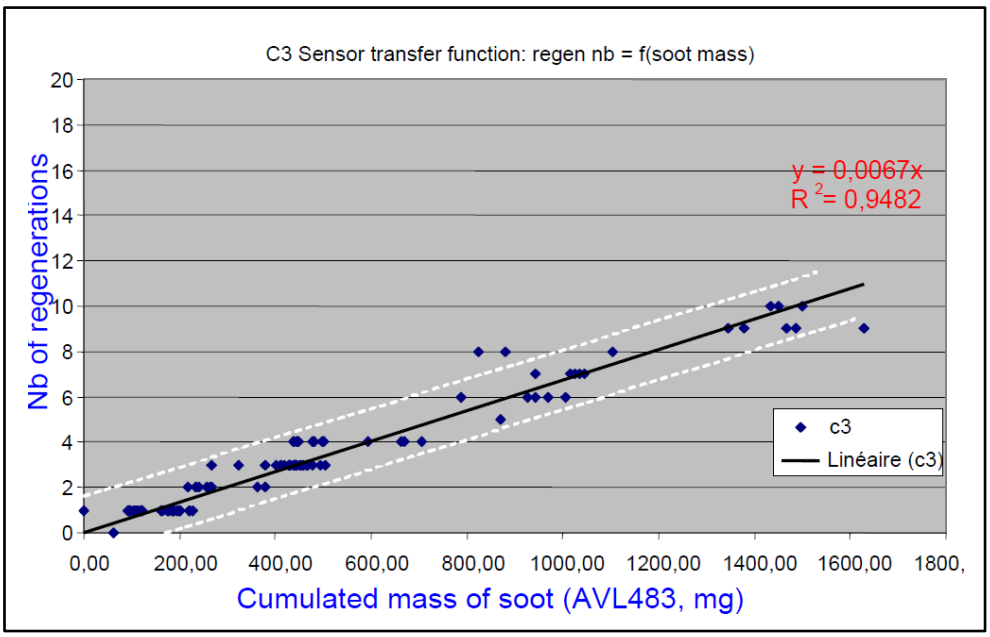


Figure I-24 : Nombre de régénérations en fonction de la concentration massique en suies mesurée par un analyseur microsoot sensor d'AVL [42].

A partir des observations MEB, une modélisation du signal du capteur a été établie. Basé sur la loi d'Ohm, le modèle prend en considération l'ajout de résistances en parallèle, correspondant aux ponts de suies formés entre les électrodes de mesure. Ce modèle est résolu en utilisant la méthode de Monté-Carlo. En effet, celui-ci compare le produit de la force électrostatique (F) par la concentration en nombre(C) à une valeur aléatoire. Si la probabilité est supérieure à la valeur aléatoire alors une particule (d) est ajoutée à la longueur du pont (d_{max}) en construction. La force est exprimée en fonction de la distance restante entre les électrodes ($d-d_{max}$) :

$$F = \frac{F_0}{(d - d_{max})} \tag{I.1}$$

F_0 correspond à une constante arbitraire liée à la tension de polarisation. Ainsi, la probabilité qu'une particule soit ajoutée à un pont déjà commencé est plus grande.

Une approche similaire a été réalisée par Husted *et al.* [43]. La résistance totale est alors obtenue par la loi d'Ohm en réalisant la somme des résistances des ponts complétés par :

$$\frac{1}{R_{total}} = \sum \frac{1}{R_{pont}} + \frac{1}{R_{substrat}} \tag{I.2}$$

Le modèle prend aussi en charge les destructions des ponts au travers d'une probabilité de destruction du pont. La longueur du pont est ramenée à zéro si le rapport de la probabilité de destruction sur le nombre de ponts maximum est supérieur à une valeur aléatoire. Un exemple de l'interface du programme de modélisation est présenté sur la Figure I-25.

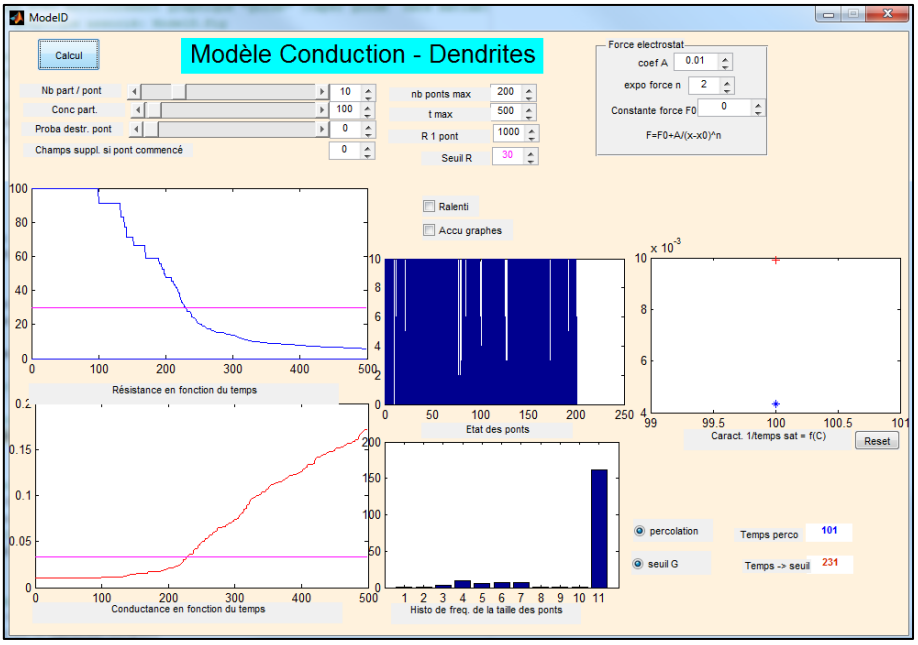


Figure I-25 : Modélisation du signal du capteur. (Source interne EMSE).

I.8 Conclusions

La pollution liée au transport automobile est un problème de santé majeur. Des efforts constants sont réalisés par les constructeurs automobiles pour réduire ces émissions et ainsi répondre aux normes. Ces diminutions sont obtenues par l'optimisation de la combustion dans le moteur et par l'installation de systèmes de post-traitement dans les échappements. Une des innovations majeures dans le cas des émissions de particules a été l'introduction du filtre à particules. Cependant, soumis à des conditions extrêmes, celui-ci peut se fissurer. Les normes imposent alors de connaitre l'état de santé des organes de dépollution (OBD). Un capteur de particules permettant ce suivi est donc nécessaire.

Composé essentiellement de carbone, les particules issues de la combustion sont des conducteurs électriques. C'est grâce à ces propriétés électriques que diverses technologies de capteur ont vu le jour.

Parmi les technologies disponibles, les capteurs résistifs ont montré de bons résultats lors des projets précédents (CICLAMEN). En suivant la conductance électrique entre des électrodes en fonction du dépôt de suies, nous pouvons estimer la quantité de suies présente sur le capteur. Ces projets ont conduit à la réalisation d'un capteur semi-industriel permettant d'avoir une information sur la concentration massique. Cependant, afin de converger vers les normes à venir, celui-ci doit être capable de fournir d'autres informations (taille, nombre). C'est pour cela que nous avons choisi de continuer le développement du capteur.

L'objectif scientifique global de ce travail de thèse est de comprendre les mécanismes de fonctionnement du capteur. Nous tâcherons d'évaluer et de comprendre l'influence de la tension de polarisation et de la distribution en taille des particules sur le signal du capteur en vue de l'optimiser.

Chapitre II : Matériel et méthodes

Chapitre II : Matériel et méthodes

Afin de réaliser les tests des capteurs, deux bancs permettant de simuler les particules dans les échappements de moteurs diesel ont été utilisés. Ce chapitre présente les appareils commerciaux et les méthodes qui ont été mise en pratique pour la génération et la caractérisation des particules. En effet, afin de comprendre la réponse du capteur, il est essentiel de caractériser les particules avec des instruments de référence. Dans ce chapitre, nous montrerons comment les particules sont produites pour cette étude, puis nous aborderons la description des bancs de test et des instruments de caractérisation des suies, et nous finirons par décrire les moyens mis en place pour l'acquisition du signal généré par le capteur.

II.1 Génération des particules

La génération des particules se fait à l'aide d'un générateur basé sur la combustion d'un mélange de propane et d'air. L'instrument utilisé est un mini-CAST 4202 Jing (Combustion Aerosol STandard). L'appareil possède quatre entrées de gaz, une entrée pour le carburant (propane), une pour le comburant (air), une autre pour le gaz de mélange (azote) et une dernière pour le gaz de dilution (air) en sortie du brûleur.

Le mélange propane/air est effectué à l'air de deux tubes concentriques. Le propane est injecté par le tube central et l'air par le tube extérieur comme illustré sur la Figure II-1. La flamme produite par le mélange propane/air est ensuite balayée par un flux d'azote perpendiculaire à la flamme. Cela a pour effet d'extraire les particules en formation dans la flamme hors de la chambre de combustion et de stabiliser leur évolution (trempe). En fonction du Point de Fonctionnement (PF par la suite), la flamme est plus ou moins haute et la trempe se fait à différentes hauteurs de la flamme et donc à des niveaux d'avancement de la combustion différents. C'est par ce principe que la taille et la concentration des particules de suies peuvent être ajustées. Par la suite, un flux d'air est ajouté afin de diluer le flux de particules et d'éviter leur agglomération.

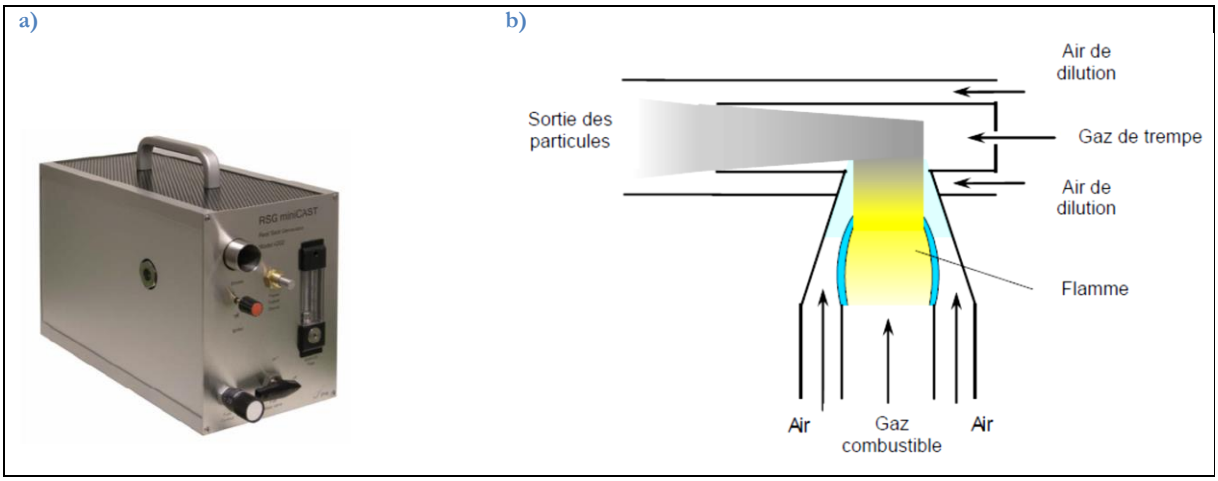


Figure II-1 : Photographie de l'instrument a) et principe de fonctionnement b) d'après [44].

Comme nous l'avons vu, les propriétés des suies pour ce qui est de la concentration et de la distribution en taille des particules sont contrôlées par la richesse du mélange propane/air. Le mini-CAST est donc caractérisé par des PFs, définis par le constructeur, qui correspondent à des débits pré-réglés des gaz d'alimentation résumés dans le Tableau II.1. Le rapport propane/air est proportionnel au numéro du PF. Plus le numéro du PF est grand (richesse grande), plus les particules produites sont petites et leur concentration en nombre est élevée et a fortiori leur concentration massique est faible [19], [44].

La richesse du mélange propane/air dans la flamme produite par le brûleur est définie par le rapport entre la concentration de propane et d'air dans la flamme divisé par le rapport correspondant à la stœchiométrie de la réaction de combustion du propane suivant l'équation (II.1).

$$C_3\,H_8 + 5\,O_2 = 3\,CO_2 + 4\,H_2O \qquad \text{(II.1)}$$

Ainsi, étant donné que nous utilisons de l'air comprimé, le rapport stœchiométrique propane/air est de 1/23,8.

$$Richesse = \frac{\left(\frac{Q_{propane}}{Q_{air}}\right)}{\left(\frac{Q_{propane}st}{Q_{air}st}\right)} \qquad \text{(II.2)}$$

avec $Q_{propane}$ et Q_{air} correspondant aux débits respectifs de propane et d'air et $Q_{propane}st$ et $Q_{air}st$ correspondant aux débits respectifs de propane et d'air à la stœchiométrie.

Tableau II.1 : Description des différents points de fonctionnement (PF) du générateur mini-CAST.

PF	C_3H_8 [l/h]	Comburant (Air) [l/h]	Gaz de mélange (Azote) [l/h]	Gaz de trempe (Azote) [l/h]	Air de dilution [l/h]	Richesse propane/air
1	3,6	93,0	0,0	450	1200	0,92
2	3,6	92,4	3,0	450	1200	0,93
3	3,6	91,2	6,0	450	1200	0,94
4	3,6	90,0	9,0	450	1200	0,95
5	3,6	88,2	12,0	450	1200	0,97
6	3,6	85,2	15,0	450	1200	1,01
7	3,6	81,6	18,0	450	1200	1,05
8	3,6	79,2	19,8	450	1200	1,08
1B	3,1	80,1	0,0	450	1200	0,92

Dans le Tableau II.1, le point de fonctionnement PF1B est un point ayant la même richesse que PF1 mais avec des débits de gaz en entrée plus faibles afin d'avoir un effet de dilution sur la génération des particules. Le rapport de dilution entre ces deux PF est de 1,2.

Le débit en sortie du mini-CAST est de l'ordre de 1750 l/h pour chaque point de fonctionnement pour une température comprise entre 80°C et 100°C. En plus de l'azote, de l'air, et des particules, le gaz contient en faible quantité de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone issus de la combustion du propane. Du monoxyde de carbone est aussi présent en raison de la combustion incomplète qui a lieu dans le brûleur.

Grâce à cet instrument, nous pouvons réaliser des tests avec des particules de suies de concentrations et de tailles relativement variables, sans toutefois pouvoir ajuster de façon indépendante ces paramètres. Ainsi, le mini-CAST donne accès à des particules proches de celles observées lors de la combustion de gazole dans les véhicules diesel [45], [46]. Les caractéristiques physiques et chimiques des particules produites à ces points de fonctionnement sont décrites dans le chapitre III.

II.2 Bancs à gaz de synthèse

A partir du générateur mini-CAST, des tests ont été menés sur deux bancs d'essais. Celui développé à l'Ecole des Mines de Saint Etienne (EMSE) spécifiquement pour l'étude a permis de réaliser les tests de routine, notamment électriques, sur les capteurs. Le banc de l'IRCELYON ayant été développé pour un projet précédent, visant à tester les futures générations de filtres à particules, est plus complet en analyseurs et a été utilisé afin de caractériser les suies produites par le générateur de particules. Les deux bancs ont utilisé le même générateur CAST lors des différents essais.

Dans leur principe de fonctionnement, les bancs sont similaires. Ils sont constitués du générateur de particules connecté à un tube en acier de 1 pouce de diamètre. Le tube passe à travers un four tubulaire qui permet le chauffage des gaz. Le capteur est placé dans ce tube à la sortie du four. Les analyseurs sont localisés en aval du capteur. De même, des thermocouples sont positionnés en sortie du mini-CAST et à environ 1 cm en aval du capteur.

Les bancs diffèrent par les analyseurs à disposition et par la température maximale des gaz pouvant être atteinte (250°C pour le banc EMSE et 600°C pour le banc IRCELYON).

II.2.1 Banc à gaz de synthèse de l'Ecole des Mines

Le banc de l'Ecole des Mines a été développé au cours de la thèse. La Figure II-2 montre le schéma du banc. Celui-ci comprend 4 parties distinctes :

- le générateur de particules ;
- une zone de chauffage permettant d'atteindre des températures de gaz jusqu'à 250°C ;
- l'emplacement du capteur ;
- l'analyseur de particules (PEGASOR).

Des points de mesure de température sont placés en sortie du mini-CAST, au niveau du four pour le contrôle de la température et après le capteur pour le suivi de la température des gaz.

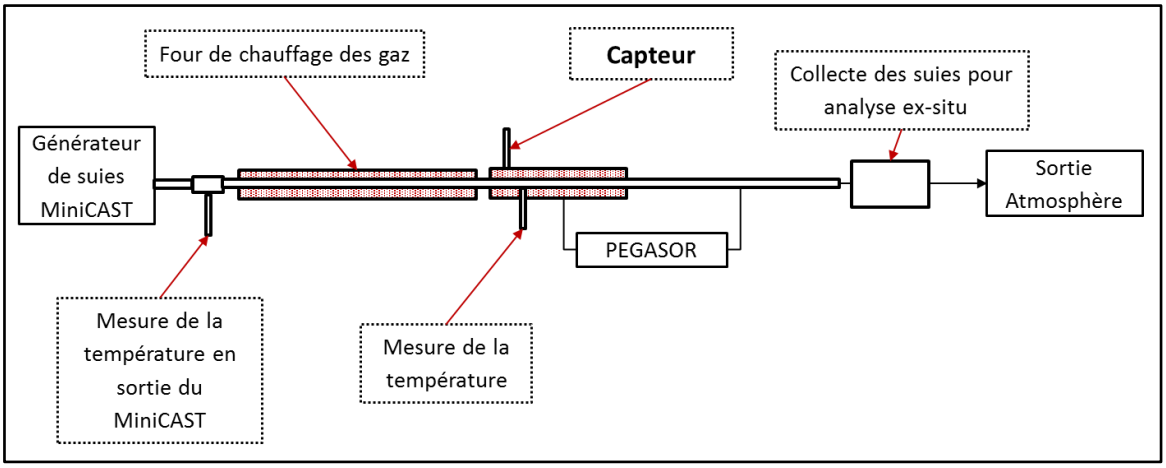


Figure II-2 : Schéma du banc de génération de particules EMSE.

Ce banc étant dédié à l'étude du capteur, il a constamment évolué en fonction des besoins.

II.2.2 Banc à gaz de synthèse de l'IRCELYON

Le banc de tests de l'IRCELYON est avant tout prévu pour tester les filtres à particules en développement pour les voitures Diesel et essence à injection directe [12], [47]. Pour cela, ce montage est plus complet en gaz additionnel et en analyseur pour étudier l'impact des NOx, du CO, du CO_2, des hydrocarbures imbrulés, de la vapeur d'eau et de l'ammoniac sur la régénération des filtres à particules. Cependant, ces paramètres n'ont pas été étudiés sur le capteur dans le cadre de cette étude. De plus, le montage a été étudié pour atteindre une température des gaz pouvant aller jusqu'à 600°C. Le banc est complété par une série d'analyseurs permettant de suivre l'évolution du nombre de particules et de leur distribution en taille ainsi que leur concentration en carbone élémentaire. La Figure II-3 permet d'avoir une vue d'ensemble du montage.

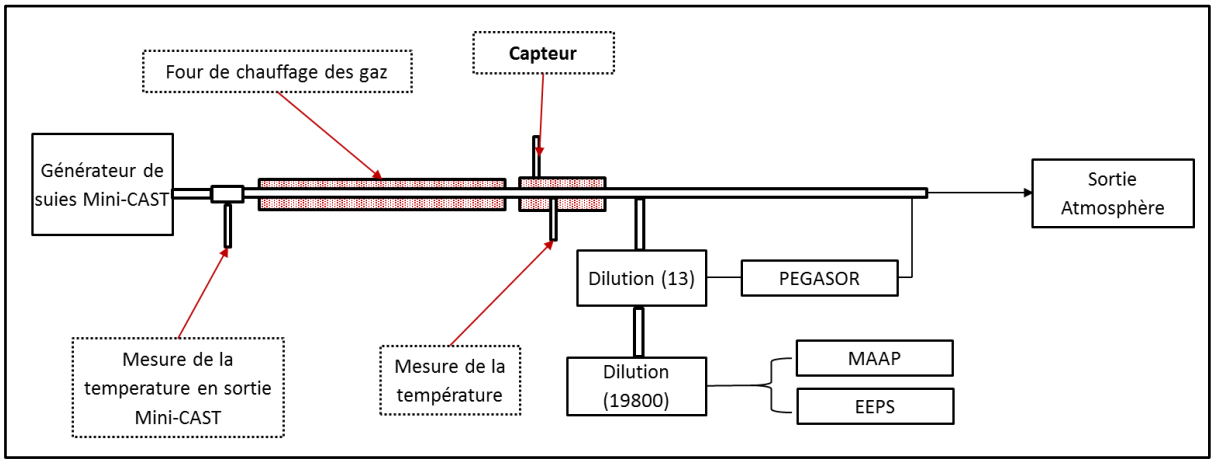


Figure II-3 : Schéma du banc de génération de particules IRCELYON.

II.2.3 Position du capteur dans le flux de particules

Le capteur est positionné de la même manière dans les différents bancs : perpendiculairement au flux de gaz. Il est préalablement encapsulé dans un tube métallique laissant dépasser la partie sensible dans le flux gazeux. L'étanchéité est faite à l'aide d'une pâte céramique (Resbond 907GF [48]) qui résiste à des températures allant jusqu'à 1200°C. L'élément sensible se trouve alors au centre de la canalisation comme le montre la Figure II-4, et est positionné dos au flux de particules.

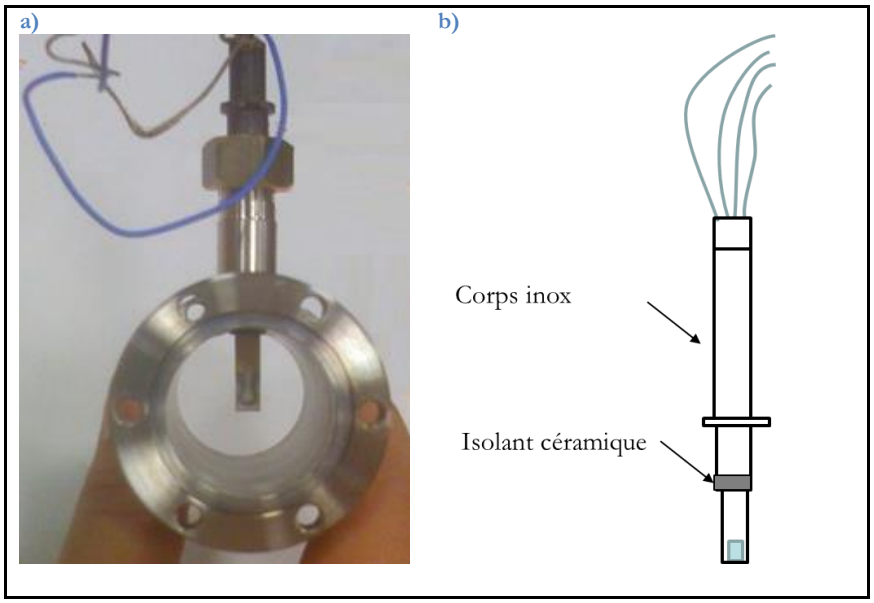


Figure II-4 : a) Photographie du positionnement du capteur dans le montage, vue du coté de l'élément chauffant (flux gazeux d'avant en arrière de la photo) et b) schéma de l'encapsulation du capteur.

II.3 Caractérisations des suies *in-situ*

Dans ce paragraphe, nous allons détailler les systèmes de dilution et les trois analyseurs utilisés pour mesurer les concentrations massiques de suie : MAAP, PEGASOR, et les concentrations en nombre ainsi que les distributions en taille : EEPS.

II.3.1 Système de dilution VKL PALAS

Les instruments utilisés sont avant tout destinés à la mesure de polluants atmosphériques. Ainsi leur gamme de mesure est relativement basse comparée aux concentrations obtenues en sortie du mini-CAST. En raison de cette limitation, des systèmes de dilution ont été utilisés. Deux systèmes de dilution VKL 10 et un VKL 100 de marque PALAS placés en série, ont permis d'atteindre un taux de dilution total de 19800 [27], [49], [50].

Ces systèmes de dilution sont basés sur le principe de l'éjecteur. Une partie du flux principal est prélevée par le système de dilution. De l'air séché et filtré est introduit par une seconde entrée. Les deux flux sont alors mélangés dans la chambre de mélange. Le mélange est alors séparé en deux flux, un vers la buse de sortie et l'autre vers la buse d'excès comme l'illustre le schéma de la Figure II-5.

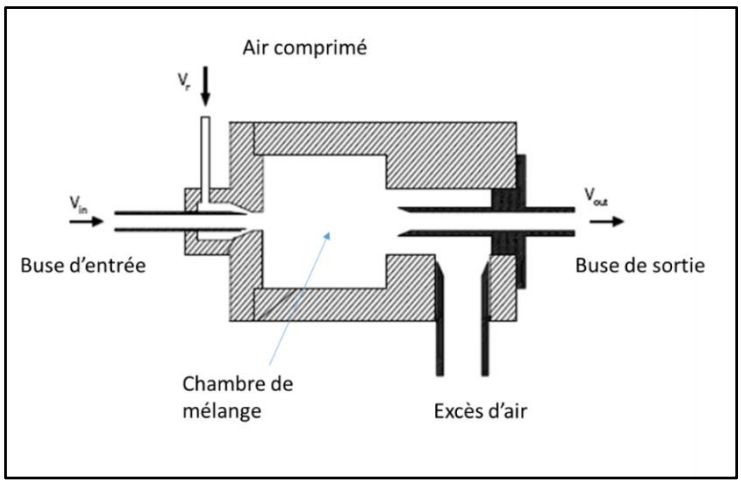


Figure II-5 : Principe de fonctionnement du système de dilution VKL PALAS d'après [49].

Le taux de dilution global a été déterminé par une mesure de la concentration en suies avant et après les systèmes de dilution par le PEGASOR et confirmé par une mesure de la concentration en CO_2 également avant et après dilution. Le taux de dilution global a été déterminé à partir de la moyenne des 2 mesures. Lors des mesures, le MAAP et le EEPS ont été placés en sorties des trois diluteurs VKL en série (facteur de dilution 19800). Le PEGASOR a été positionné à la sortie du premier VKL 10 où le taux de dilution mesuré est de 13.

II.3.2 Analyseur photomètre d'absorption multi-angle MAAP

Le Photomètre d'absorption multi-angle (MAAP 5012, Thermo) permet l'analyse de la concentration massique en carbone élémentaire. Pour ce faire, le MAAP utilise un laser de longueur d'onde de 670 nm, spécifique à l'absorption du noir de carbone. Un capteur est positionné face au laser. Le faisceau est traversé par un filtre en fibre de verre sur lequel les suies viennent se déposer. La concentration est proportionnelle à l'atténuation du signal engendré par l'accumulation de suies. Des capteurs mesurant la réflexion permettent d'améliorer la mesure de la concentration [27], [51].

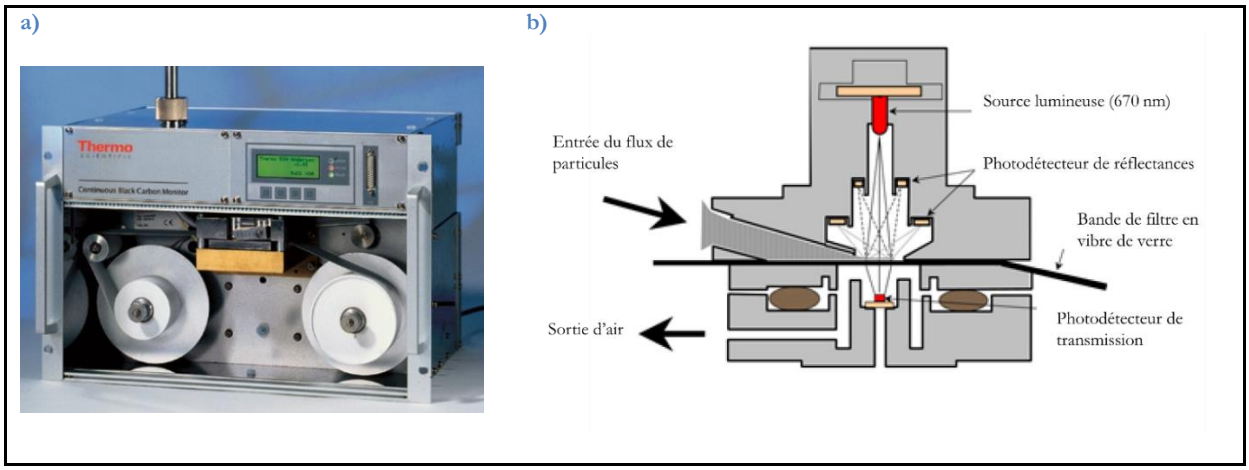


Figure II-6 : a) Photographie du MAAP et b) principe de fonctionnement d'après [51].

II.3.3 Analyseur PEGASOR

Cet analyseur a été utilisé sur les 2 bancs de test. Il permet d'estimer la concentration massique en suies pour une distribution de taille de particules donnée. Pour cela, de l'air séché et filtré est ionisé à l'aide d'une pointe corona. Par effet Venturi, un débit d'environ 6 l/min est aspiré au travers d'un tube en téflon maintenu à 180°C selon les recommandations du constructeur. Au contact du gaz ionisé, des charges sont déposées à la surface des particules. Celles-ci passent alors au travers d'une cage de Faraday. Le courant de fuite, correspondant aux charges portées par les particules, est alors enregistré. Cette mesure est proportionnelle à la concentration en suies. Afin de n'avoir que le signal lié aux particules, un piège haute tension est présent à l'intérieur de la cage de Faraday dans le but de piéger les ions présents dans le gaz. Ce principe est illustré sur la Figure II-7.

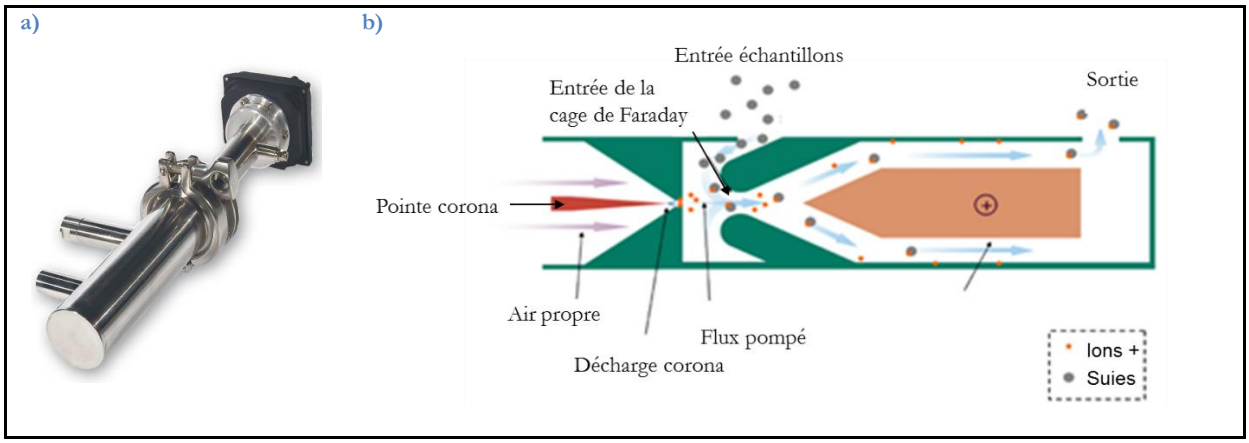


Figure II-7 : a) Photographie du PEGASOR et b) principe de fonctionnement d'après [52].

Les mesures réalisées avec le PEGASOR ont été faites avec une tension de piège réglée à 400 V comme recommandé par le constructeur. A cette tension, les particules inférieures à une vingtaine de nanomètres sont aussi piégées.

Le PEGASOR est sensible à la taille des particules et doit être calibré pour chaque PF afin d'avoir une analyse précise. De ce fait, pour cette étude, le PEGASOR a surtout été utilisé pour vérifier la stabilité et la reproductibilité de la génération des suies émises par le mini-CAST.

II.3.4 Spectromètre de mesure de taille des particules d'échappement moteur (EEPS)

Le spectromètre de mesure de taille des particules d'échappement moteur (Engine Exhaust Particle Sizer : EEPS 3090, TSI Inc) a été utilisé afin d'obtenir la concentration en nombre et la distribution en taille des particules suivant leurs propriétés de mobilité électrique. Le granulomètre mesure la distribution en taille des particules comprise entre 5,6 nm et 560 nm avec une fréquence d'enregistrement de 1 Hz.

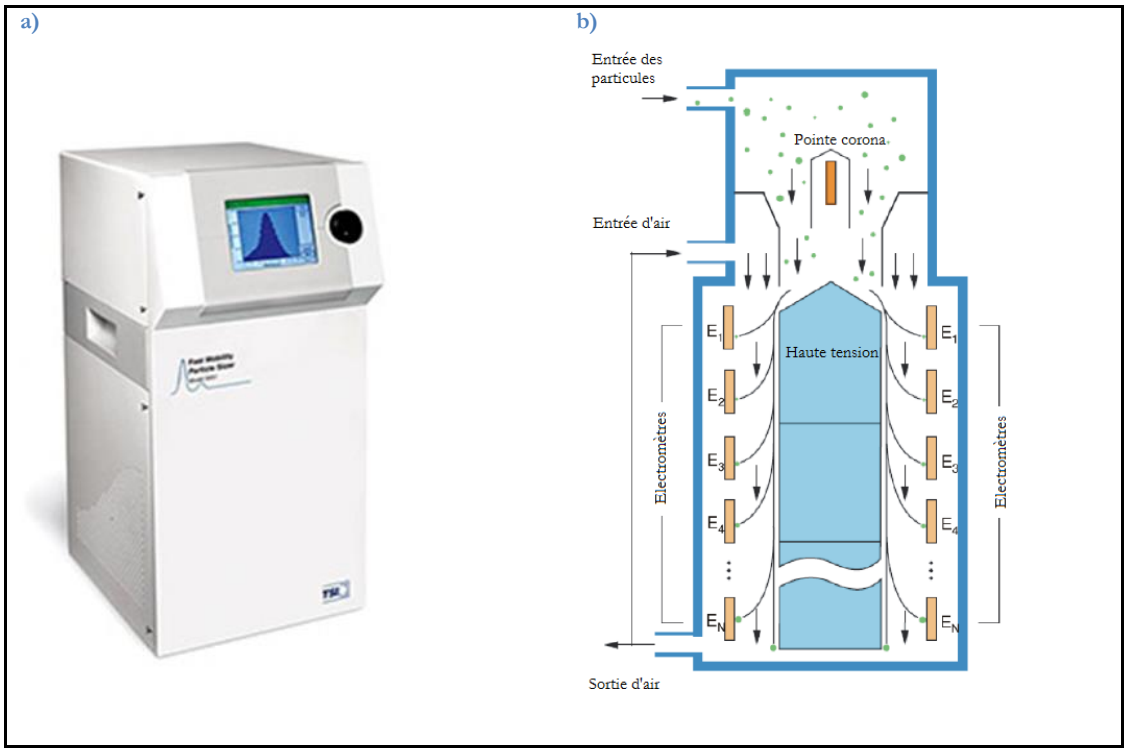


Figure II-8 : Photographie du EEPS en a) et principe de fonctionnement en b) d'après [27], [53].

Le EEPS est basé sur le principe de mesure des particules chargées. En effet, une pointe corona charge les particules positivement à l'entrée de l'instrument. Le flux de particules chargées est alors dirigé vers une colonne de classification composée de 22 électromètres et d'une tige centrale divisée en trois compartiments séparés chacun maintenu à un niveau de tension différent (85, 470 et 1200 volts) (Figure II-8). Le champ électrique formé repousse alors les particules vers les parois et elles sont comptabilisées par les électromètres. Les petites particules (5,6 nm) se déposent dans les compartiments supérieurs alors que les particules plus grandes (560 nm) se déposent dans les compartiments inférieurs. La distribution en taille est alors déterminée à partir de ces mesures.

II.4 Caractérisation *ex-situ* des suies

Dans l'optique d'avoir une caractérisation la plus complète possible et une meilleure compréhension des suies, des analyses *ex-situ* sont nécessaires. Après le prélèvement des suies, de nombreuses analyses ont été mises en œuvre pour caractériser la morphologie, la structure, les propriétés électriques et la réactivité des suies CAST (MET, MEB, DRX, BET, spectroscopie Raman, OTP, DTP, conductivité électrique).

II.4.1 Prélèvement des suies

Pour le prélèvement des suies, il est nécessaire d'extraire les particules du milieu tout en restant représentatif. Pour ce faire, la méthode choisie est basée sur la thermophorèse. En effet, dans un gaz soumis à un gradient thermique, les particules migrent des parties chaudes vers les parties froides et se déposent alors sur les parois froides. Ainsi, nous avons disposé un bloc d'aluminium amovible à température ambiante en amont de la sortie du banc. Le bloc d'aluminium a une longueur de 7,7 cm et une largeur de 4 cm pour une hauteur de 3,5 cm et est traversé en son centre d'une ouverture d'un diamètre interne de 2,6 cm. Les suies dans un flux de gaz chaud se déposent donc sur une surface froide de 63 cm^2. Une fois les suies déposées, le bloc d'aluminium est retiré du montage et les suies sont prélevées à l'aide d'une spatule et stockées dans un flacon en verre fermé hermétiquement avant la réalisation des analyses.

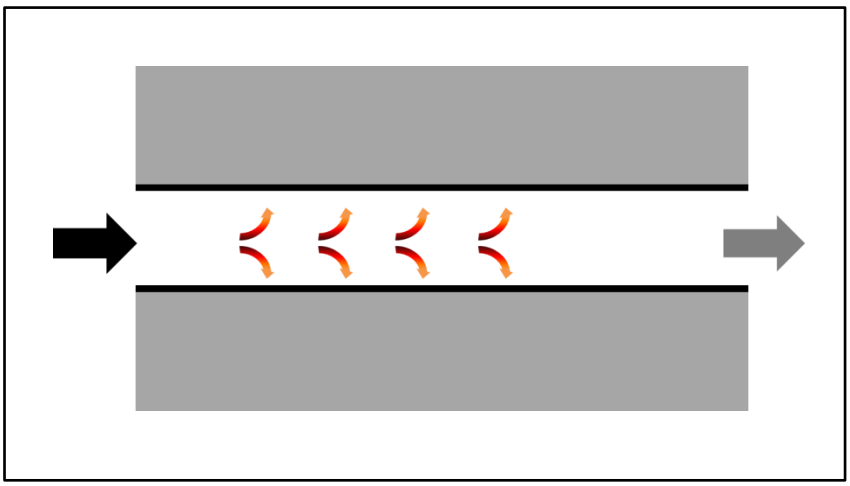


Figure II-9 : Schéma du dépôt de suies dans le bloc d'aluminium pour le prélèvement par thermophorèse.

Cette méthode permet de prélever environ entre 5 mg et 15 mg de suies par expérience (7 h) en fonction des points de fonctionnement choisis.

II.4.2 Observation et analyse des propriétés structurelles

Dans un premier temps, nous avons cherché à observer directement la structure des suies et leur dépôt sur le capteur. Nous avons pour cela utilisé les techniques de microscopie électronique en transmission (MET) et de microscopie électronique à balayage (MEB).

II.4.2.1 Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission permet d'accéder à des informations structurelles tout comme le MEB. Cette technique permet de fournir des images allant jusqu'à l'échelle atomique du matériau étudié.

Dans cette étude, l'instrument utilisé est un microscope JEOL 2010 opérant à 200 KV [54]. Les suies ont été préalablement dispersées dans de l'éthanol à l'aide d'un bain à ultrasons. Une goutte de cette suspension a ensuite été déposée sur une grille MET pour la réalisation des images.

II.4.2.2 Microscopie électronique à balayage

Dans le cas des analyses MEB, les expériences ont été réalisées directement sur des capteurs. Pour ce faire, le capteur est pré-chargé dans le banc de test au point de fonctionnement et à la tension désirés. Il est ensuite recouvert d'une couche d'or de 5 nm dans le but d'éliminer les accumulations de charge.

Un microscope électronique à balayage JEOL JSM 6500 F a été utilisé. Le but est de visualiser la morphologie des particules présentes sur le capteur et leur accroche sur la surface de celui-ci.

Ces observations ont été complétées par des mesures de surface spécifique (BET), de diffraction des rayons X (DRX), et par spectroscopie RAMAN.

II.4.2.3 Diffraction des rayons X

Afin de déterminer la structure cristalline des particules, des mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées avec un diffractomètre Bruker D5005. Les suies prélevées du banc ont été placées sous forme de lit de poudre dans un porte échantillon. Les mesures ont été enregistrées pour des valeurs de 2θ entre 5° et 60°.

II.4.2.4 Analyse de la surface spécifique par adsorption volumétrique BET

La mesure de la surface spécifique est déterminée par la quantité d'une molécule sonde inerte (Azote ou Krypton) pouvant s'adsorber à la surface des particules à la température de l'azote liquide (-196°C). La méthode la plus utilisée est la méthode BET (d'après Brunauer, Emmet, Teller) qui permet de calculer la surface spécifique ($m^2/g_{échantillon}$).

L'instrument utilisé est un ASAP 2020 de Micromeritics. En raison de la faible quantité d'échantillon disponible, les mesures réalisées dans cette étude ont été effectuées en utilisant le krypton comme molécule sonde. Celui-ci est recommandé lorsque la surface de matériaux à l'intérieur de la cellule d'analyse est inférieure à 1 m^2. Avant d'effectuer les mesures, les échantillons sont désorbés pendant 2 à 3 jours à température ambiante, jusqu'à stabilisation du vide afin d'éviter leur dégradation par la chaleur.

II.4.2.5 Spectroscopie RAMAN

La spectroscopie Raman a aussi été mise en œuvre afin d'avoir des informations sur la structure interne des particules. Le spectromètre utilisé est un LabRAM HR de Horiba Jobin Yvon [55], conçu pour effectuer de la microscopie RAMAN confocale. Celui-ci est équipé d'une platine motorisée permettant de cartographier la surface de l'échantillon. Un laser RM Ar^+ de spectra Physiscs avec une longueur d'onde de 514 nm a été utilisé comme source d'excitation. Le laser a été focalisé avec un objectif longue distance (x 50).

Avant de réaliser les mesures, l'influence de la puissance laser a été évaluée pour des puissances entre 10 µW et 1000 µW afin de déterminer la puissance optimale afin d'avoir un signal intense tout en évitant de dégrader les suies par échauffement laser. La puissance répondant à ces conditions est de 100 µW. Cette puissance a été utilisée pour tous les points de fonctionnement. L'instrument a été calibré avec le signal Raman d'un cristal pur de Si (wafer avec une surface plane) à 521 cm^{-1}. L'acquisition et le traitement des spectres sont réalisés avec le logiciel Labspec. Les spectres obtenus ont été déconvolués par la combinaison de 5 courbes Lorentziennes G, D1, D2, D3, D4 positionnées aux longueurs respectives de 1580, 1350, 1620, 1500, et 1200 cm^{-1} [56].

Une platine motorisée XY permet de cartographier la surface d'un échantillon solide. Le logiciel Labspec permet ensuite de générer des images sur un paramètre spectral (position, intensité, largeur d'une bande). La résolution en pas est de 0,1 µm. La résolution spatiale correspond à la taille du spot de focalisation (de l'ordre de la dizaine de microns avec un objectif x100).

II.4.3 Propriétés chimiques

En parallèle aux propriétés physiques, les propriétés chimiques ont été déterminées par oxydation en température programmée (OTP) et désorption en température programmée (DTP).

II.4.3.1 Oxydation en température programmée

Les oxydations en température programmée des suies issues des différents points de fonctionnement ont été réalisées pour évaluer leur réactivité pour l'oxydation des suies. Pour comparaison à des suies standards commerciales, de la suie modèle Printex U a aussi été testée.

Les suies collectées ont été préalablement mélangées avec un composé inerte, du carbure de silicium (SiC), avec un ratio en masse suies/SiC = 1/5 afin d'éviter un emballement thermique de la réaction. La masse des suies, reportée dans le Tableau II.2, varie entre 2 mg et 5 mg.

Tableau II.2 : masse de suies utilisée lors des mesures de OTP.

Origine des suies	PF1	PF1B	PF4	PF5	Printex U
Masse (mg)	2,4	3,1	2,2	3,5	5,3

Les échantillons ont été par la suite placés dans un réacteur en U. Le chauffage a été effectué à l'aide d'un four tubulaire. La température de réaction a été mesurée à l'aide d'un thermocouple de type K positionné au niveau de l'échantillon. La température a été augmentée à une vitesse de 10°C/min jusqu'à atteindre 750°C. Le gaz en entrée du réacteur correspond à un mélange de 5% d'oxygène dans de l'hélium. Le débit a été gardé constant à 6 l/h. Les gaz émis (CO et CO_2) lors de la rampe en température ont été suivis avec un analyseur infrarouge (EMERSON NGA 2000).

La conversion des suies a été calculée par le ratio de la quantité cumulée de ($CO+CO_2$) par la quantité totale de ($CO+CO_2$) émis à la fin de l'expérience où la combustion des suies est considérée comme totale.

II.4.3.2 Désorption en température programmée

La désorption en température programmée donne accès aux composés chimiques présents à la surface des particules. L'échantillon est placé dans un réacteur en quartz. Après mise sous vide, une rampe de température de 10°C/min est alors appliquée. Un spectromètre de masse (Pfeiffer vacuum PrismaPlus QME220) permet de suivre la désorption des espèces en fonction de la température. Les signaux suivis par le spectromètre sont les rapports masse/charge (m/z) 12 (C^+), 15 ($CH3^+$), 16 (O^+), 28 (CO^+, N_2^+), et 32 (O_2^+).

Afin de pouvoir comparer les courbes entre elles, une quantité similaire d'échantillon (3 mg) a été introduite dans le réacteur pour chaque expérience.

II.4.4 Mesure de conductivité des suies

De par le fonctionnement du capteur, la détermination des propriétés électriques des suies est primordiale. Ainsi, la conductivité électrique des suies produites a aussi été mesurée. Dans ce but, un montage spécifique a été mis en place. Celui-ci se compose d'une base en téflon, sur laquelle vient se placer un disque en laiton. Un autre disque en téflon percé en son centre (diamètre 1,2 mm et hauteur 15 mm) est fixé sur le précédent. Le trou percé au centre constitue la chambre de mesure de forme cylindrique dans laquelle la suie est introduite et est donc en contact avec le disque en laiton inférieur. Pour le contact supérieur, une autre pièce de téflon permettant un centrage et comportant une électrode en laiton du même diamètre que le trou est déposée sur la première (Figure II-10).

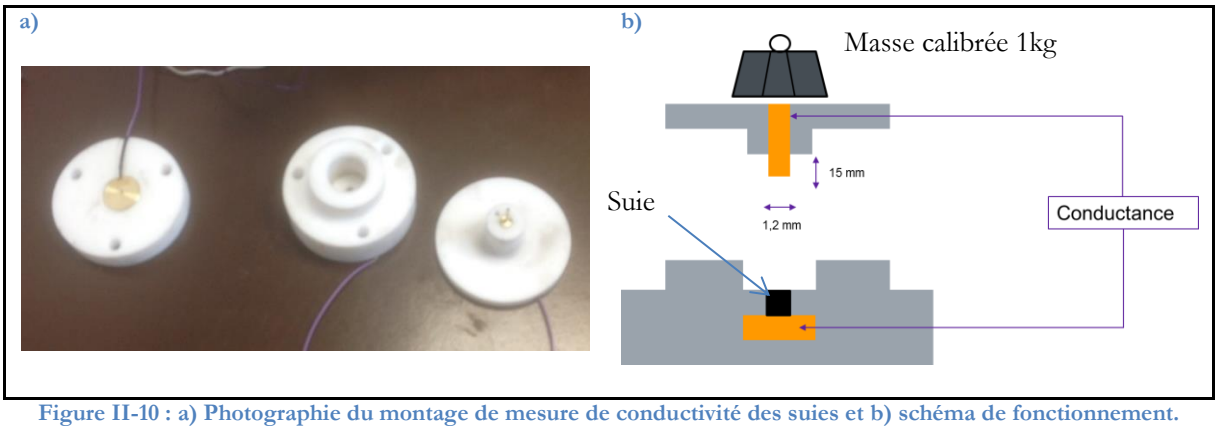


Figure II-10 : a) Photographie du montage de mesure de conductivité des suies et b) schéma de fonctionnement.

En mesurant la conductance de suies placées entre le disque de laiton et l'électrode et en déterminant la hauteur des suies, nous pouvons accéder à la conductivité à l'aide de la relation suivante.

$$G = \frac{\sigma S}{L} \tag{II.3}$$

avec σ la conductivité (S/m), S la surface de contact (=surface de l'électrode, m²) et L la hauteur du tas de suies (m).

Etant donné la variation de la conductance mesurée en fonction du compactage du lit de suies, une masse calibrée de 1 kg a été appliquée. De plus, les mesures ont été réalisées à température ambiante en raison des difficultés à imposer une température fixe au montage. La conductance entre le disque et l'électrode de laiton a été mesurée au moyen d'un multimètre (Keithley 2000) branché en mode 4 fils pour s'affranchir des résistances de contact. La hauteur du lit de suies a été déterminée à l'aide d'un comparateur.

II.5 Monitoring du capteur

Le capteur sur lequel nous travaillons a été présenté dans le chapitre I. Dans cette partie, le mode de contrôle de sa température, l'enregistrement du signal résistif, mais aussi une méthode par photodiode pour compter les ponts de suies inter-électrodes qui se détruisent sont présentés.

II.5.1 Contrôle de la température

Dans le but de travailler sur un capteur « propre », le capteur est régénéré à 700°C avant chaque mesure, pendant 3 minutes, à l'aide de la résistance de chauffage « heater » se trouvant sur l'autre face afin de brûler les suies présentes sur les électrodes de mesure. Le contrôle de la température du capteur est piloté par un ordinateur via un programme LabVIEW. Ce programme permet aussi la mesure et l'enregistrement de la température par la mesure de la résistance de platine du heater. En effet, grâce aux propriétés électrothermiques du platine, la température du capteur peut être déterminée selon la relation suivante :

$$T = T_0 + \frac{R - R_0}{R_0 \alpha} \tag{II.4}$$

où T correspond à la température, R la résistance mesurée à T, R_0 la résistance mesurée à la température de référence T_0 qui est souvent la température ambiante et α est le coefficient de température du platine (0,0031°C^{-1}).

II.5.2 Signal du capteur

Le signal du capteur correspond à la conductance entre les électrodes de mesures en fonction du temps. Etant donné le balayage continu du capteur par un flux de particules lors des mesures, la fin de la régénération du capteur a été choisie comme point d'origine dans la présentation des cycles de mesures de conductance en fonction du temps comme l'illustre la Figure II-11.

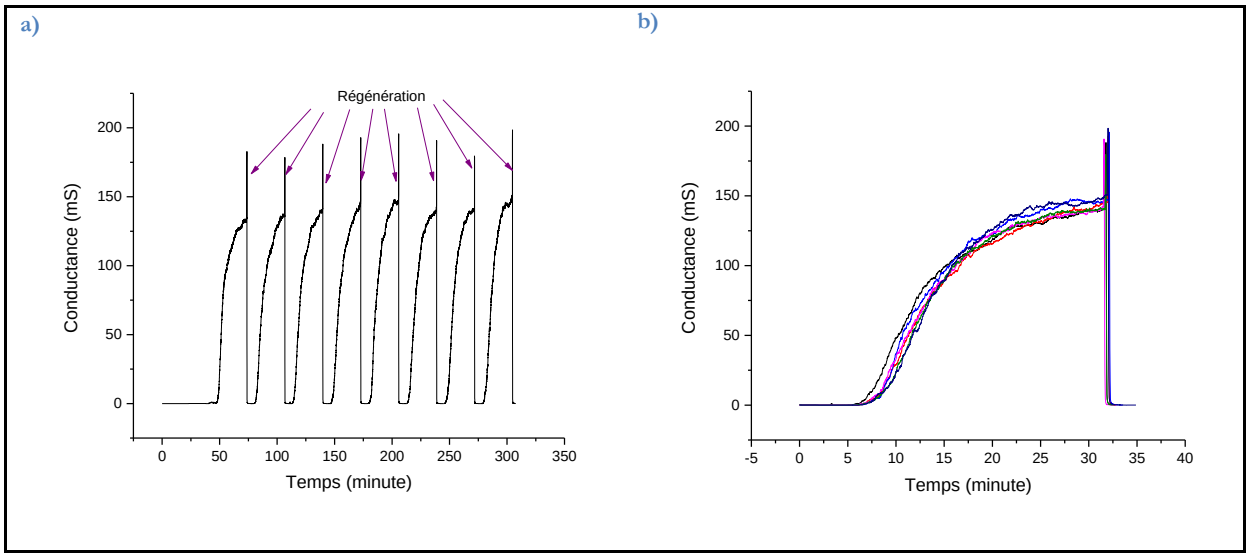


Figure II-11 : Exemple de réponse du capteur a) la conductance en fonction du temps ayant pour point d'origine le début de l'expérience ; b) la conductance en fonction du temps ayant pour origine la fin de la régénération.

II.5.3 Acquisition du signal et polarisation

Le signal du capteur est acquis à l'aide d'un système de mesure réalisé pour l'étude. Le montage s'organise autour d'un Keithley 6430 Sub-Femtoamp. Cet instrument est un femto-Ampèremètre-source permettant de mesurer des résistances très élevées dans une grande gamme de mesure (ohm jusqu'à Tohm). Une autre des fonctions primordiales de l'instrument est la possibilité de générer une tension stable comprise entre -200 V et 200 V pour polariser le capteur. Cependant, il possède des limites en tension correspondant à la Figure II-12. Ainsi, au-delà de 20 V, le courant maximal possible est de 10 mA alors qu'en dessous de 20 V le courant maximal est de 100 mA. Ces limitations sont problématiques lors de mesures de fortes conductances (>300 µS) sous fortes tensions de polarisation.

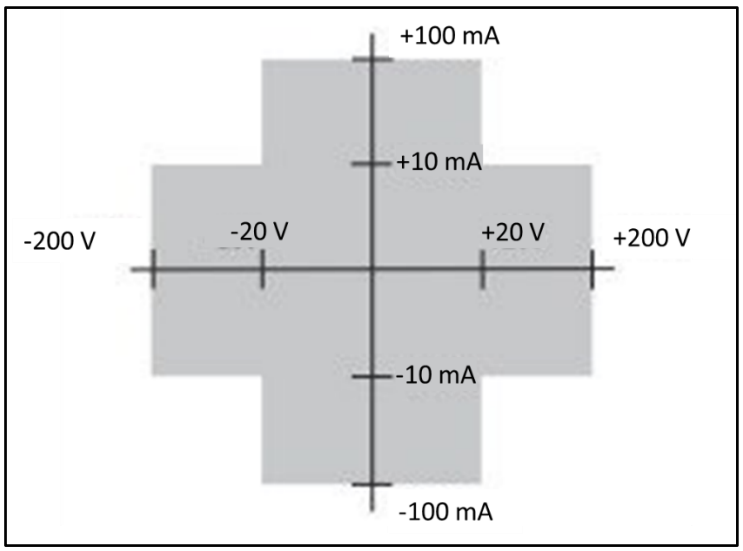


Figure II-12 : Limite de fonctionnement de l'instrument [57].

Au cours de l'étude, nous avons souhaité réaliser des mesures à plus haute fréquence d'acquisition (5 KHz au lieu de 1 Hz). Les mesures, réalisées à l'aide du Keithley, sont précises mais relativement lentes (limitées à quelque Hz). Nous avons alors mis en place un second circuit de mesure de la conductance construit autour d'une carte d'acquisition NI PCI 6034E permettant d'atteindre des hautes fréquences d'enregistrement (>kHz). Cependant, cette mesure est moins précise, notamment pour les fortes impédances, malgré la forte impédance d'entrée de la carte NI (1 Gohm). Le Keithley 6430 est alors toujours utilisé comme source de tension.

La Figure II-13 montre le schéma électrique du système d'enregistrement du capteur. Le bloc « sécurité » permet d'écrêter la tension vue par la carte d'acquisition entre -2 V et + 2 V afin de la protéger.

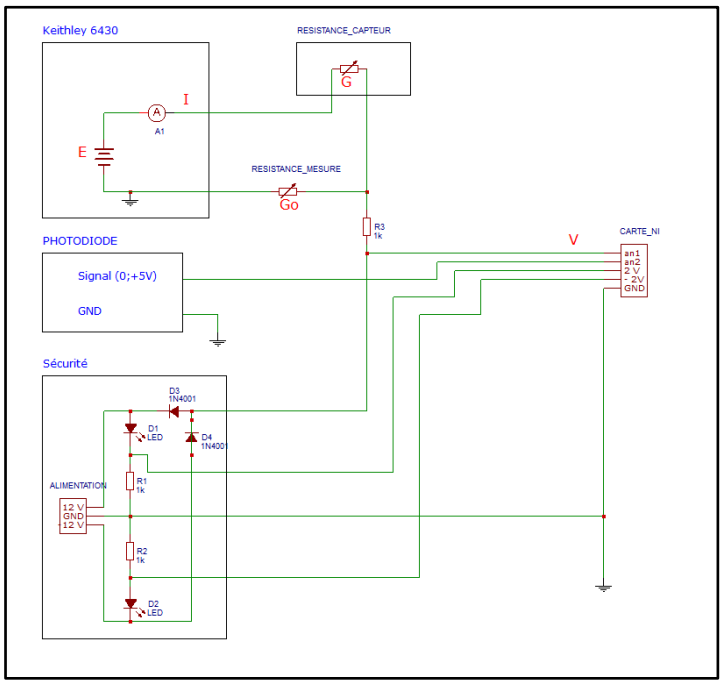


Figure II-13 : Schéma électrique complet du circuit mis en place pour l'enregistrement des mesures de conductance.

Le bloc « Résistance mesure » correspond à des résistances de calibrage (100 Ω, 1 KΩ, 10 KΩ, 100 kΩ, 1 MΩ) utilisées pour la détermination de la conductance basée sur le principe du pont diviseur de tension comme le montre le schéma simplifié présenté sur la Figure II-14. La carte enregistre donc une tension qui est convertie numériquement en conductance par la loi d'Ohm :

dans le cas de la mesure keithley 6430

$$G = \frac{I}{E - \frac{I}{G_o}} \tag{II.5}$$

et dans le cas de la mesure NI

$$G = \frac{G_0 . V}{E - V} \tag{II.6}$$

avec G la conductance, I le courant, E la tension générée, V la tension mesurée et G_0 la conductance de calibrage.

Le bloc résistance du capteur correspond au signal du capteur soit la mesure de la conductance entre les électrodes de platine. Le dernier bloc « photodiode » correspond à une photodiode à avalanche permettant de mesurer des flashs lumineux et dont l'utilisation est décrite dans la partie suivante.

L'ensemble est géré par un programme réalisé spécifiquement pour l'étude à l'aide du logiciel LabVIEW. Celui-ci permet l'enregistrement de la conductance, le contrôle de la tension de polarisation et le contrôle de la température de la résistance de platine. De plus, un mode programmé permet la réalisation des tests de manière semi-automatique.

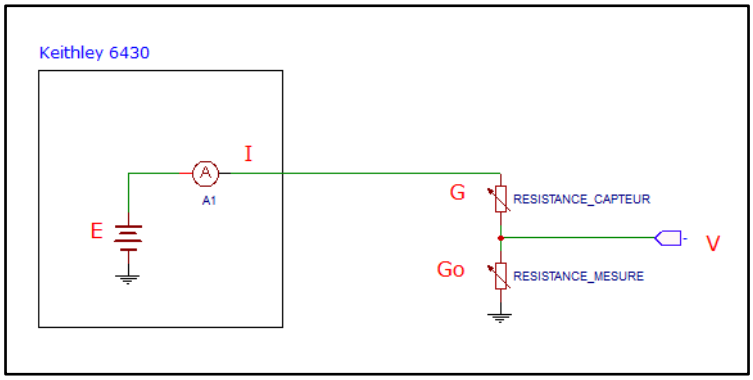


Figure II-14 : Schéma simplifié de la mesure de conductance.

II.5.4 Mesure de flash par photodiode

Des observations visuelles (en microscopie optique) du capteur pendant des tests de mise sous polarisation postérieurs à un dépôt de suie ont permis de mettre en évidence des flashs, attribués par la suite à la destruction des ponts de suie par combustion. Aussi, il a été décidé de mettre en place un système quantitatif permettant de mesurer et comptabiliser ces flashs. Une photodiode à avalanche (Hammamatsu H9656) a été utilisée afin d'enregistrer les émissions de flashs de lumière d'un capteur pré-chargé soumis à une rampe en tension de polarisation et maintenu à une température de 200°C à l'aide de la résistance de chauffage. Le montage consiste en une boite hermétique à la lumière où le capteur se trouve en vis-à-vis avec la photodiode (Figure II-15).

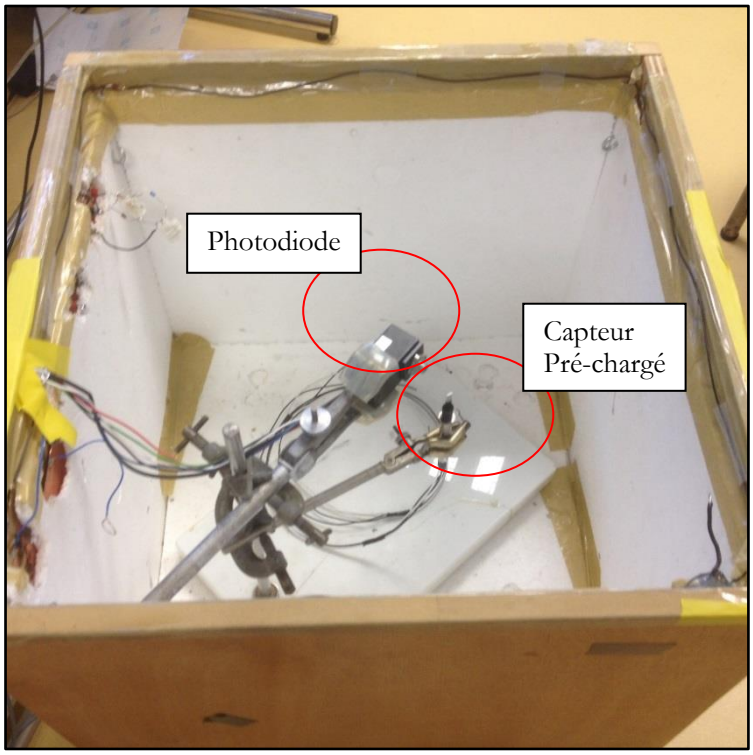


Figure II-15 : Photographie du montage permettant la mesure des émissions de flash d'un capteur pré-chargé.

L'émission de lumière (flash) est un phénomène bref. Pour le visualiser nous avons mis en place un système d'enregistrement à haute fréquence d'acquisition. Le programme développé pour cette étude permet l'enregistrement simultané des émissions de flashs et de la conductance. Cependant, en raison de problèmes inhérents à la création des fichiers d'enregistrement et des limitations des ressources de l'ordinateur permettant l'enregistrement nous nous sommes limités à des enregistrements de quelques dizaines de kHz.

De plus, considérant la taille des fichiers engendrés, un programme spécifique de traitement des données a aussi été développé sous LabVIEW.

II.6 Conclusions

Ce chapitre a présenté les moyens mis en œuvre afin de générer un flux contrôlé et reproductible de particules simulant celles présentes dans les échappements Diesel (mini-CAST). Grâce à cela, nous sommes en mesure de produire des flux de particules de concentration et de tailles ajustables.

Afin de caractériser les flux de particules produits, et d'améliorer notre compréhension des phénomènes mis en jeu dans le signal du capteur, des analyses *in-situ* du flux de particules nous ont permis d'avoir une information sur leur concentration massique (PEGASOR, MAAP), en nombre (EEPS) et leur distribution en taille (EEPS).

Ces mesures ont été complétées par des caractérisations *ex-situ* des particules. Nous avons alors utilisé des instruments donnant des informations sur la morphologie (MET, MEB), la structure (DRX, BET, RAMAN), la réactivité (OTP, DTP), et les propriétés électriques des suies produites.

Nous avons aussi présenté les procédures de mesures du signal du capteur (conductance) et de la destruction des ponts de suies présents sur le capteur (photodiode). Les résultats des différents instruments sont présentés dans le chapitre III.

Chapitre III : Propriétés des suies générées

Chapitre III : Propriétés des suies générées

Avant d'étudier la réponse du capteur, il est essentiel de connaitre les propriétés physico-chimiques des suies générées. Le brûleur mini-CAST est caractérisé par les points de fonctionnement définis par le constructeur. Cependant, en ajustant les débits de propane et d'air dans la flamme, une grande variété de particules de suie (concentration, taille) peut être produite. Ce chapitre présente les caractérisations des particules émises aux points de fonctionnement du brûleur sélectionnés pour notre étude.

III.1 Choix des points de fonctionnement pour l'étude

La première série d'expérience, menée dans le laboratoire de l'Ecole des Mines, a été réalisée dans le but de sélectionner les points de fonctionnement du brûleur qui seront utilisés durant le reste de l'étude. Pour ce faire, nous avons fixé la température des gaz à 180°C. Pour chaque point de fonctionnement la concentration massique des particules de suies a été mesurée par l'analyseur PEGASOR ainsi que la conductance entre les électrodes de mesure du capteur en appliquant une tension de 60 V à l'aide de l'électronique de mesure fourni par Electricfil. La réponse du capteur (conductance) exposé aux suies produites aux différents points de fonctionnement a été à chaque fois enregistrée à la suite d'une régénération du capteur à 650°C pendant une minute. Le temps zéro des mesures (exemple sur Figure III-2) correspond à l'arrêt du chauffage du capteur pour la régénération.

Le Tableau II.1 (chapitre II) montre que les points de fonctionnement PF1 à PF5 sont pauvres en propane (sous stœchiométrique, richesse inférieure à 1). Le PF6 correspond au mélange proche de la stœchiométrie, et les réglages PF7 à PF8 sont des mélanges riches en propane (richesse supérieure à 1). Lorsque le rapport propane/air dans la flamme augmente (PF5>PF4>PF1), la concentration massique des particules diminue. Cela peut être expliqué par la variation de la hauteur de la flamme avec le rapport propane/air et donc une trempe de la flamme par le débit d'azote qui se produit à différents degrés d'avancement de la combustion comme vu dans le chapitre II.

Tableau III.1 : Résultats du PEGASOR en fonction des points fonctionnement du MiniCAST enregistrés à une température des gaz de 180°C.

Point de fonctionnement	PF1	PF1B	PF2	PF3	PF4	PF5	PF6	PF7	PF8
Concentration massique des suies mesurée par le PEGASOR (mg/m³)	45,5	32	45,3	45,0	42,4	34,6	19,3	8,0	3,2

Comme le montre le Tableau III.1 et la Figure III-1 (courbe verte), la concentration massique des suies est stable pour des richesses entre 0,92 et 0,94 puis diminue avec la richesse du mélange propane/air. Les réglages PF1, PF2, PF3 (mélanges pauvres) produisent des concentrations massiques en particules importantes et similaires d'environ 45 mg/m³. Pour rappel, en fonction des limites imposées, les concentrations des échappements diesel sont de l'ordre de 3,3 mg/m³ (limite EURO6 4,5 mg/km) et de 15 mg/m³ pour la limite OBD (20 mg/km) [58]. Des essais sur banc moteur ont montré que pour des régimes moteur compris entre 1500 et 2500 tour/minute, les concentrations de suie produites sont comprises entre 27 mg/m³ et 132 mg/m³ [59]. Par conséquent, la quantité massique des suies produites par le brûleur (Tableau III.1) est représentative des émissions diesel sans FAP.

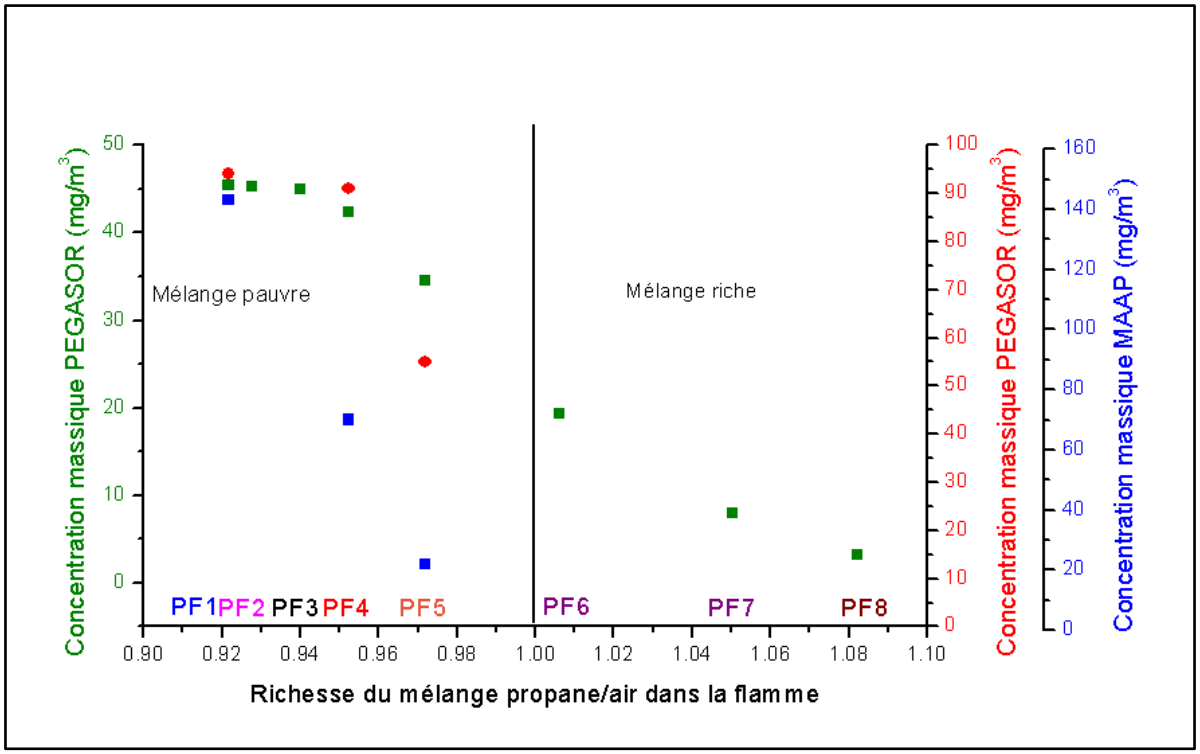


Figure III-1 : Evolution de la concentration massique de suie (en vert mesures PEGASOR à EMSE, en rouge mesures PEGASOR à IRCELYON et en bleu mesures MAAP à IRCELYON) produite en fonction de la richesse du mélange propane/air dans la flamme. Le trait noir vertical marque la limite entre les réglages pauvres (à gauche)et les réglages riches (à droite).

Les mesures de conductance reportées sur la Figure III-2 illustrent bien le fonctionnement type des capteurs résistifs. Nous retrouvons dans une première partie une zone dans laquelle le capteur est aveugle (conductance extrêmement faible, inférieure à 10^{-12} S) correspondant au temps de percolation qui varie entre 0 s et 250 s pour les réglages de PF1 à PF5 et se trouve au-delà de 600 s pour les conditions de PF6 à PF8. Après cette période, la conductance augmente brutalement, jusqu'à 5 ordres de grandeur pour PF1 PF2, PF3 et PF4. Nous remarquons que les niveaux de conductance atteints après une période de 10 minutes sont différents d'un PF à l'autre. Ces observations sont en bon accord (Tableau III.1 et Figure III-2) avec les mesures du PEGASOR. En effet, la réponse du capteur aux PFs de 1 à 4 est assez similaire alors que les concentrations massiques en suies (Tableau III.1) sont proches. La valeur de la conductance atteinte au bout de 10 minutes est du même ordre de grandeur, soit environ 40 µS. Exposée aux suies produites par PF5, la conductance après 10 minutes est beaucoup plus faible, de l'ordre de 0,6 µS. Les réglages de PF6 à PF8 qui produisent des concentrations massiques de suie relativement basses (Tableau III.1), ne sont pas détectables par le capteur dans des temps suffisamment courts, notamment après 10 minutes sous flux. Par conséquent, il est difficile d'utiliser ces points de fonctionnement pour réaliser nos tests. Ainsi les PFs qui ont été sélectionnés pour l'étude et caractérisés de manière plus complète sont les réglages PF1, PF4 et PF5.

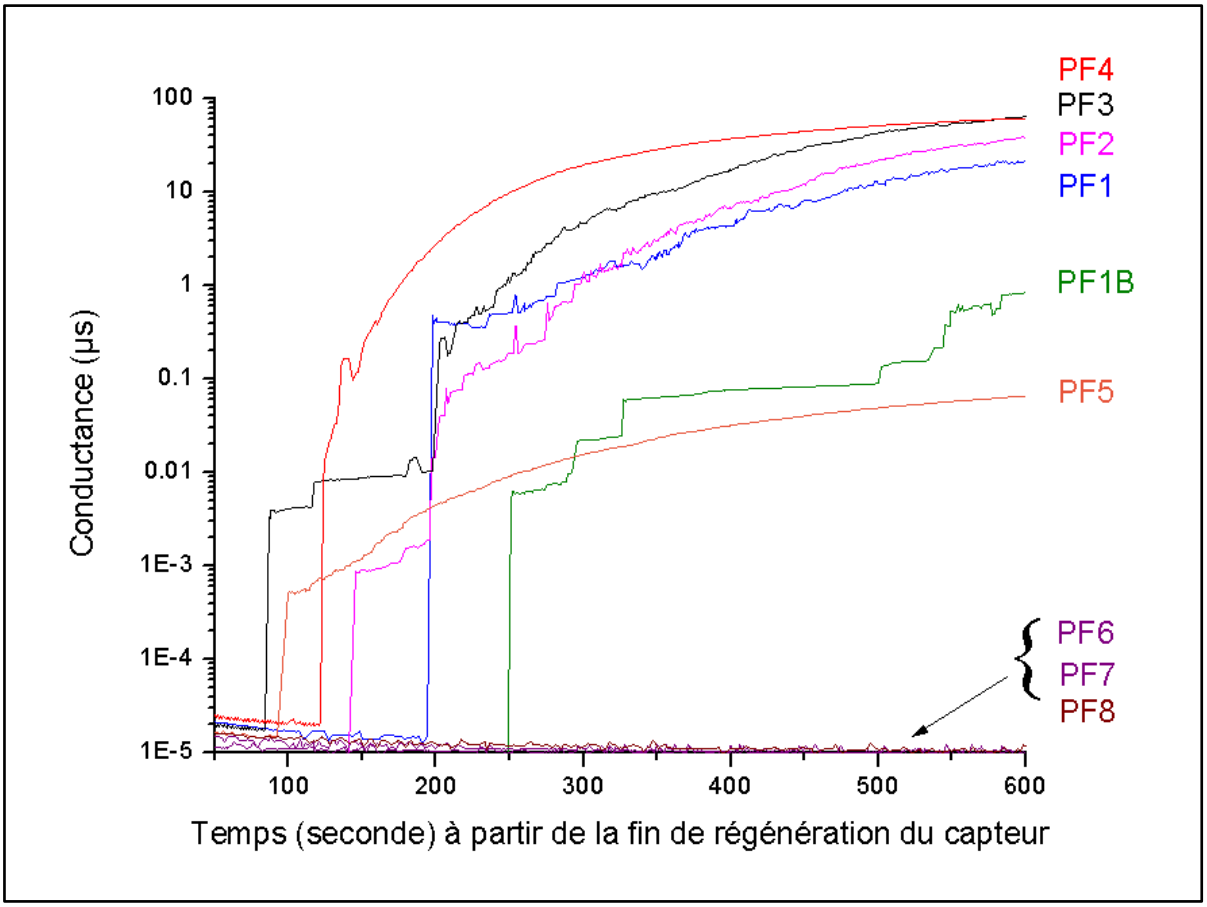


Figure III-2 : Représentation en échelle logarithmique des mesures de conductance en fonction du temps des différents points de fonctionnement pour un capteur polarisé à 60 V avec une température des gaz à 180°C.

De plus, dans l'optique d'évaluer l'impact de la concentration massique pour une distribution en taille identique sur la réponse du capteur, nous avons élaboré un nouveau point de fonctionnement correspondant au même rapport propane/air que PF1 mais avec des débits de gaz (propane et air) inférieurs afin d'obtenir la même concentration massique en particules que PF5 (Tableau III.1). Ce PF complémentaire est désigné par la suite par PF1B.

La réponse du capteur à PF1B et PF5 présente des allures différentes. Le signal obtenu pour PF1B montre plus de discontinuités (marches) que pour PF5. De même, bien qu'ayant des concentrations massiques similaires (Tableau III.1), la conductance enregistrée au bout de 10 minutes est différente d'un ordre de grandeur entre PF1B (0,8 µS) et PF5 (0,07 µS). Ces différences sont causées par la nature et la concentration en nombre des suies qui sont différentes pour chaque PF, nous expliquerons ces différences par la suite de ce chapitre et dans le chapitre IV.

III.2 Caractérisation *in-situ* des particules de suies produites

Une fois les points de fonctionnement (PF) d'intérêt du brûleur sélectionnés, nous avons cherché à caractériser les particules de suie plus finement à l'aide de techniques complémentaires. Pour ce faire, nous avons installé le brûleur mini-CAST sur le banc de gaz synthétique (BGS) de l'IRCELYON.

Le Tableau III.2 rapporte les mesures effectuées par l'analyseur EEPS (nombre de particules/cm^3), le MAAP (mg de carbone élémentaire/m^3) et le PEGASOR (mg de suie/m^3). Les mesures de distribution en taille enregistrées par le EEPS sont représentées sur la Figure III-3.

Tableau III.2 : Propriétés des suies produites par le générateur mini-CAST en fonction des différents points de fonctionnement à une température des gaz de 180°C. La conductance à 10 minutes correspond aux mesures du capteur dos au flux polarisé à 60 V réalisé lors de l'évaluation des propiétés des suies.

Point de fonctionnement	Richesse du mélange Propane/Air	Concentration en nombre (EEPS) particules/cm³	Concentration massique carbone élémentaire (MAAP) mg/m³	Concentration massique (PEGASOR) mg/m³	Conductance à 10 minutes µS
PF1	0,92	1,7 E+8	143	94	52,3
PF1B	0,92	1,2 E+8	81	61	9,7
PF4	0,95	2,5 E+8	70	91	17,8
PF5	0,97	2,1 E+8	22	55	0,003

Nous remarquons que les valeurs de concentration massique mesurées par le PEGASOR sur le BGS de l'IRCELYON sont différentes et plus importantes (facteur 1,5 à 2) de celles de l'EMSE (Figure III-1 courbes rouge et bleu). Ces différences peuvent provenir de la configuration des bancs de tests comme montré dans le chapitre II. En effet, dans le cas des mesures réalisées à l'IRCELYON, le prélèvement de l'analyseur PEGASOR était positionné après un système de dilution PALAS VKL10 (dilution à froid, taux de dilution fixe de 13), ce qui n'était pas le cas à l'EMSE où le PEGASOR prélevait directement dans le flux sans dilution. L'absence de dilution a pu entrainer une possible saturation du PEGASOR sur le banc de l'Ecole des Mines. Au contraire, la dilution sur le BGS de l'IRCELYON introduit une incertitude sur la mesure car le taux de dilution intervient dans le calcul de la concentration massique réelle. Ce taux de dilution a été mesuré une seul fois, à la mise en place du montage, à l'aide de l'analyseur PEGASOR en mesurant la concentration massique avant et après dilution par le PALAS VKL10. Cependant, les rapports de concentration restent proches (1,4 pour PF1/PF1B pour EMSE et 1,5 pour IRCELYON) comme le montre la Figure III-1 (courbes verte et bleu).

Le MAAP et le PEGASOR donnent des valeurs de concentration massique différentes. Selon le photomètre, la concentration massique en carbone élémentaire décroit fortement avec l'augmentation de la richesse du mélange propane/air de PF1 à PF5 (Tableau III.2 et Figure III-1 courbe bleu). Ces mesures sont basées sur l'absorption de la lumière par le carbone élémentaire. Par conséquent, nous pouvons supposer que cet appareil est plus sensible aux grosses particules, qui sont composées essentiellement d'un noyau de carbone. Ces résultats sont en accord avec les mesures de la distribution en taille visibles sur la Figure III-3. En effet, le nombre de particules de taille supérieure à 100 nm chute fortement avec l'augmentation de la richesse du mélange propane/air dans la flamme.

Parallèlement, l'analyseur PEGASOR consiste à mesurer un courant de fuite généré par les particules de suie. Cette technique est donc plus sensible aux propriétés électriques de surface des particules et donc à leur capacité à capter les charges émises par la pointe corona du PEGASOR. Ce dernier paramètre varie probablement avec le PF utilisé. Ainsi, le dépôt des charges électriques peut varier en fonction de la nature chimique et la taille des particules. La comparaison des concentrations massiques mesurées par le PEGASOR entre les différents PF est donc indicative.

Comme supposé lors de la mise en place du réglage PF1B, PF1 et PF1B possèdent des distributions en taille similaires (Figure III-3). Cependant, en raison des quantités de propane inférieures pour PF1B, celui-ci génère une concentration massique et à fortiori en nombre inférieures. Les quantités de propane dans la flamme diffèrent d'un facteur 1,2 entre PF1 et PF1B. Cette valeur est assez proche de celles des rapports de concentration massique et en nombre entre PF1 et PF1B obtenus avec les différents instruments. Nous obtenons un facteur de 1,5 pour les mesures du PEGASOR, un facteur de 1,8 pour les mesures du MAAP et un facteur de 1,4 pour les mesures EEPS.

Dans le cas des mesures de la concentration en nombre de particules effectuées par le EEPS, celles-ci varient peu d'un PF à l'autre. Nous obtenons un rapport de 0,7 pour PF1/PF4, 0,8 pour PF1/PF5 et un rapport de 1,2 pour PF4/PF5. Il est à noter que seules les particules au-dessus de 20 nm ont été prises en compte dans la détermination de la concentration en nombre afin de s'affranchir des problèmes liés à la nucléation. Au regard des concentrations massiques, les différences sont plus prononcées. En effet, le rapport des concentrations massiques observé par le MAAP est de 2,0 pour PF1/PF4, de 6,5 pour PF1/PF5 et de 3,2 pour PF4/PF5. Du point de vue du PEGASOR, ces variations de concentration sont beaucoup moins prononcées : nous avons pour PF1/PF4 un rapport de 1,0, pour PF1/PF5 un rapport de 1,7 et pour PF4/ PF5 un rapport de 1,7.

La conduction électrique des suies étant essentiellement causée par le carbone élémentaire, nous avons considéré que la concentration massique des particules estimée par le MAAP est la plus appropriée afin de comparer les différents points de fonctionnement. En effet, sur la Figure III-2, les valeurs de conductance enregistrées par le capteur après 10 minutes (Tableau III.2) d'exposition à un flux chargé en suie suivent les mêmes tendances que les concentrations massiques en carbone élémentaire mesurées par le MAAP (PF4≈PF1>PF1B≈PF5).

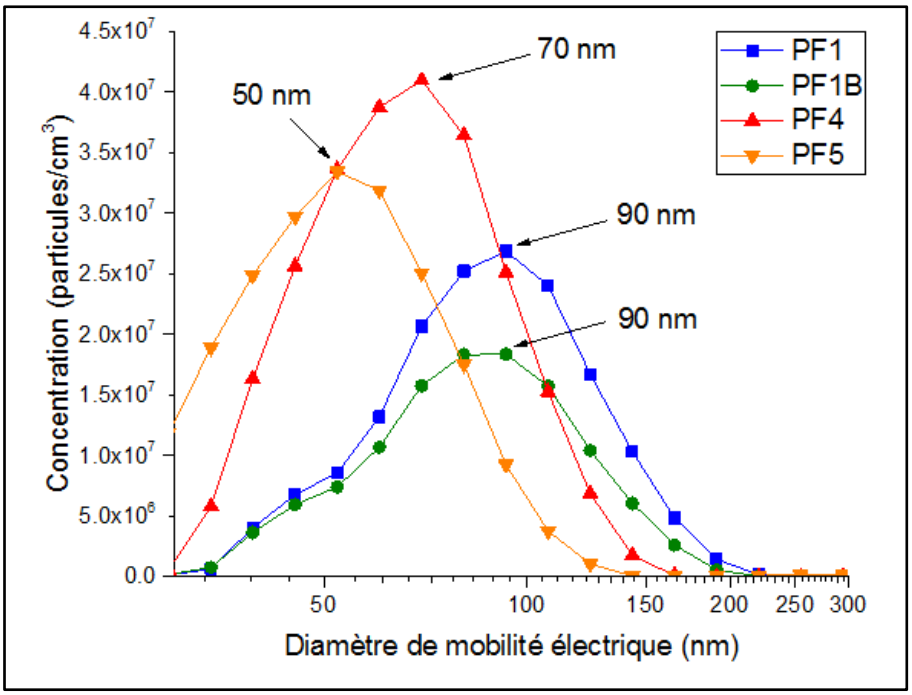


Figure III-3 : Distribution en taille des particules de suie produites par les différents points de fonctionnement du brûleur CAST mesurée par l'analyseur EEPS. Les valeurs de concentration sont celles obtenues avant dilution (facteur de dilution =19800).

La distribution en taille est décalée vers les plus petites tailles (Figure III-3 et Tableau III.2) lorsque la richesse du mélange propane/air augmente. Ainsi, le maximum de la distribution est d'environ 90 nm pour PF1 et PF1B, de 70 nm pour PF4 et de 50 nm pour PF5.

III.3 Caractérisations *ex-situ* des particules de suie produites

Afin d'aller plus loin dans la caractérisation des suies, celles-ci ont été prélevées selon le protocole décrit dans le chapitre II et analysées à l'aide de techniques complémentaires. Les caractéristiques morphologiques, électriques, structurelles et chimiques ont alors pu être analysées *ex-situ*.

III.3.1 Mesure de surface spécifique par la méthode BET

La surface spécifique des suies a été déterminée par la méthode BET en utilisant le gaz krypton. Le Tableau III.3 résume les résultats obtenus. Nous constatons que les surfaces spécifiques sont relativement grandes (entre 128 m^2/g pour PF1 et 209 m^2/g pour PF4). Ces valeurs sont en accord avec celles observées dans la littérature (environ 100 m^2/g pour des suies diesel) [60].

Tableau III.3 : Bilan des mesures de surface spécifique pour les différents points de fonctionnement avec comme gaz sonde du krypton

Point de fonctionnement	Surface spécifique (m^2/g)
PF1	128
PF4	209
PF5	182

III.3.2 Observations au microscope électronique en transmission (MET)

La morphologie et la taille des suies pour chaque PF ont été observées au MET. Etant donné les propriétés identiques des suies PF1 et PF1B, seules les suies PF1 ont été analysées. Les résultats sont présentés dans les Figure III-4, Figure III-5 et Figure III-6.

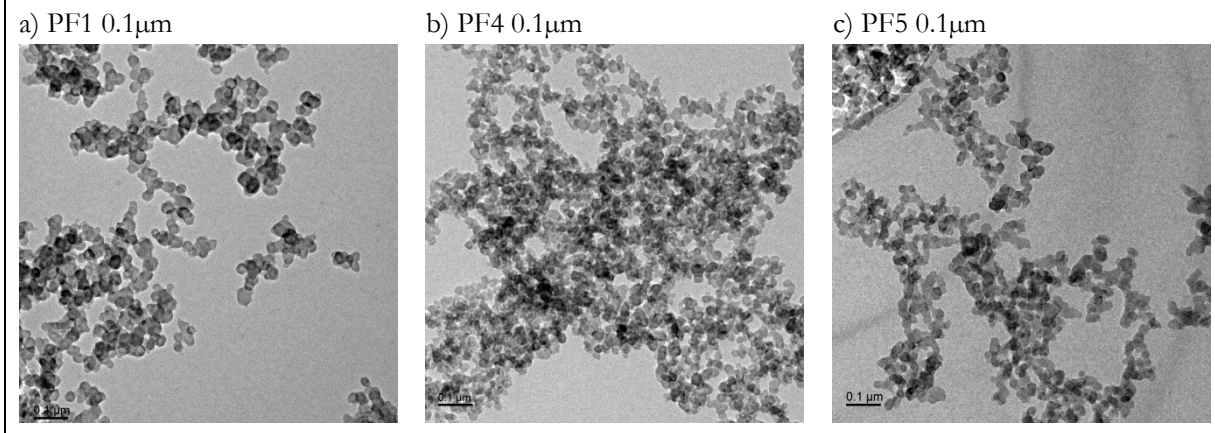


Figure III-4 : a)Photographies MET pour PF1, b) PF4 et c) PF5.

Une observation globale montre que les suies sont composées de particules primaires sphériques agglomérées sous forme de grappes de dimensions fractales (Figure III-4a, b, c). Cette morphologie se retrouve dans la morphologie des suies émises par des moteurs diesel [61]–[63]. Le mini-CAST permet donc de produire des suies avec une morphologie similaire à celle de suies diesel.

Les observations à une échelle nanométrique montre que les particules primaires ont une taille similaire pour chaque PF d'environ 20 nm. Celles-ci sont composées de cristallites correspondant aux feuillets de graphène (parties sombres et linéaires dans les particules primaires sur la Figure III-5) agencés de manière turbostratique et espacés d'environ 0,3 nm (Figure III-6 d, e, f). Ces cristallites sont englobées dans une phase amorphe qui ne présente pas d'orientation préférentielle. Nous n'avons pas observé de différences significatives entre les PFs. Ces valeurs sont en accord avec celles observées dans la littérature, il est rapporté des diamètres de particules primaires compris entre 10 et 23 nm avec des espaces entre les feuillets de graphène compris entre 0,34 nm et 0,38 nm à différents niveaux de la ligne d'échappement [61], [63].

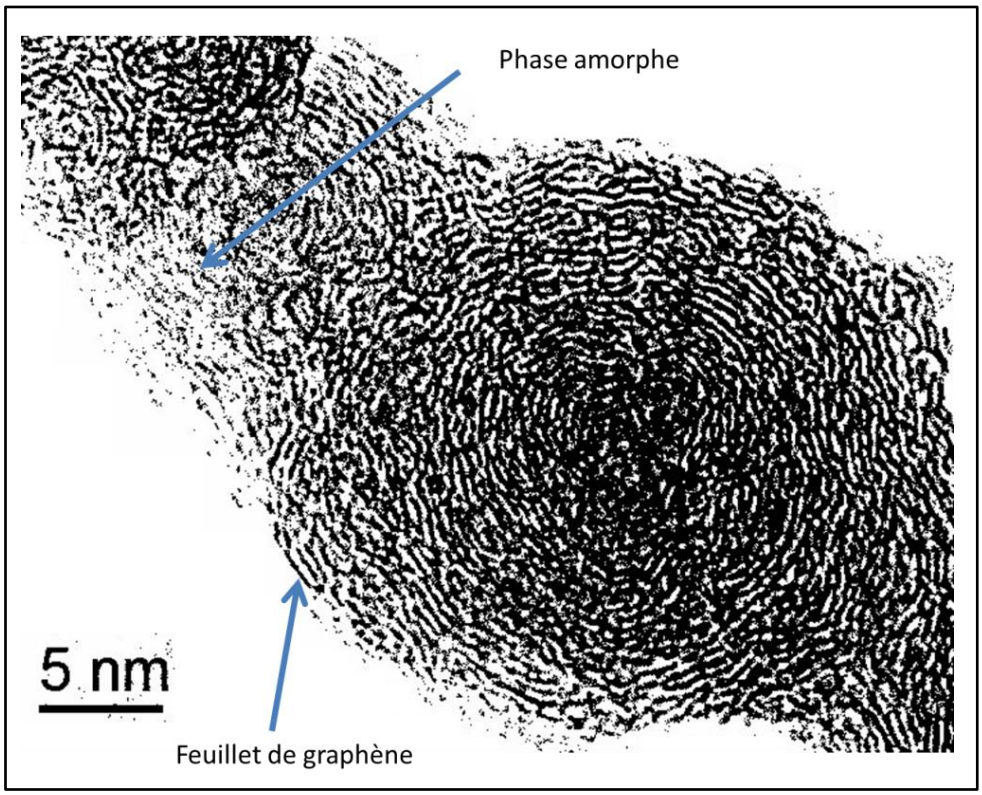


Figure III-5 : Zoom et photographie binarisée de la Figure III-6 d) PF1 à 5nm.

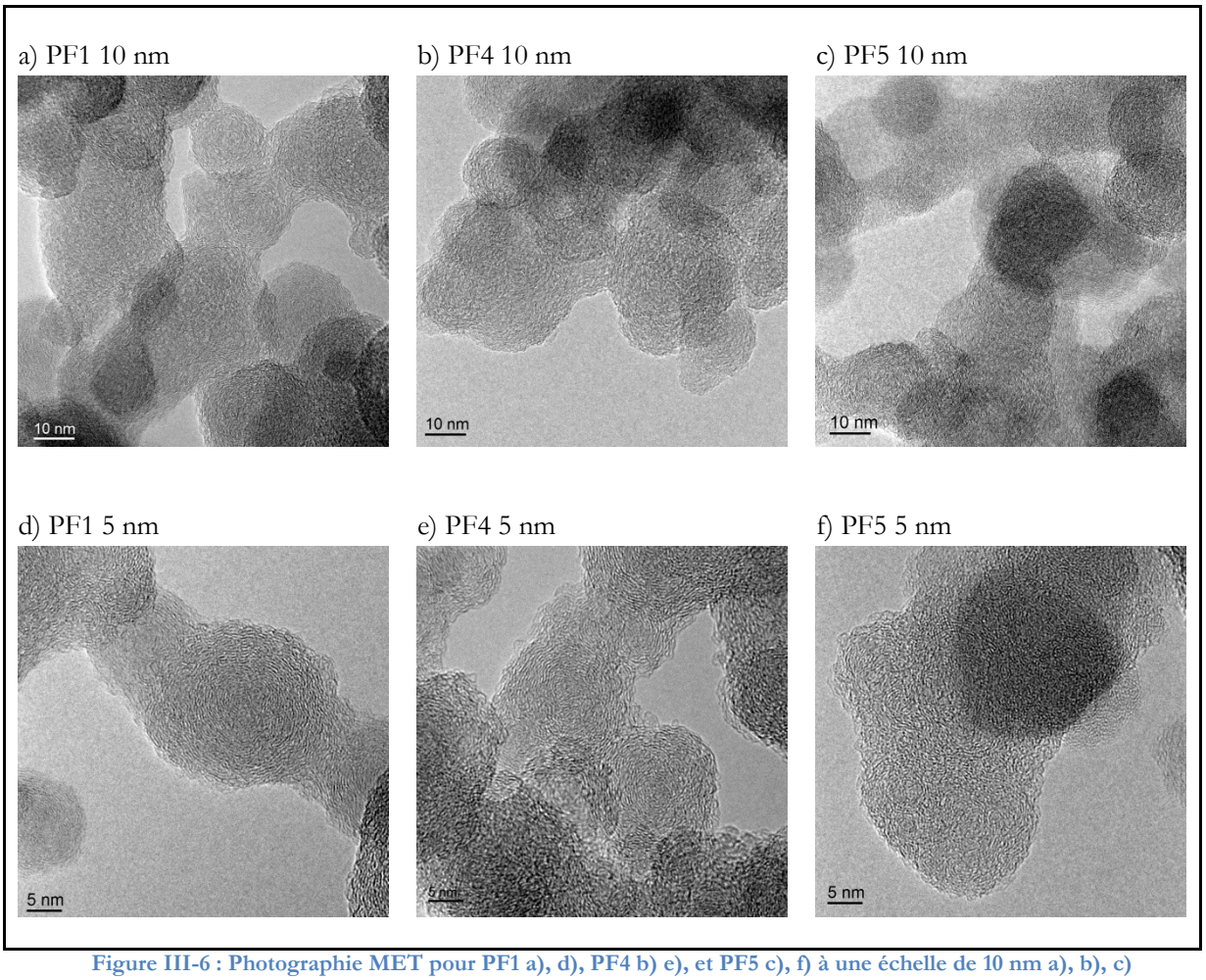


Figure III-6 : Photographie MET pour PF1 a), d), PF4 b) e), et PF5 c), f) à une échelle de 10 nm a), b), c) et 5 nm d), e), f)

III.3.3 Diffraction des rayons X

Nous avons cherché à déterminer la structure cristallographique des suies produites en réalisant des diffractogrammes. La Figure III-7 présente les résultats de DRX obtenus. Le rapport signal sur bruit faible et l'étalement des pics autour de 25° et 45° renseignent sur une cristallisation limitée des suies.

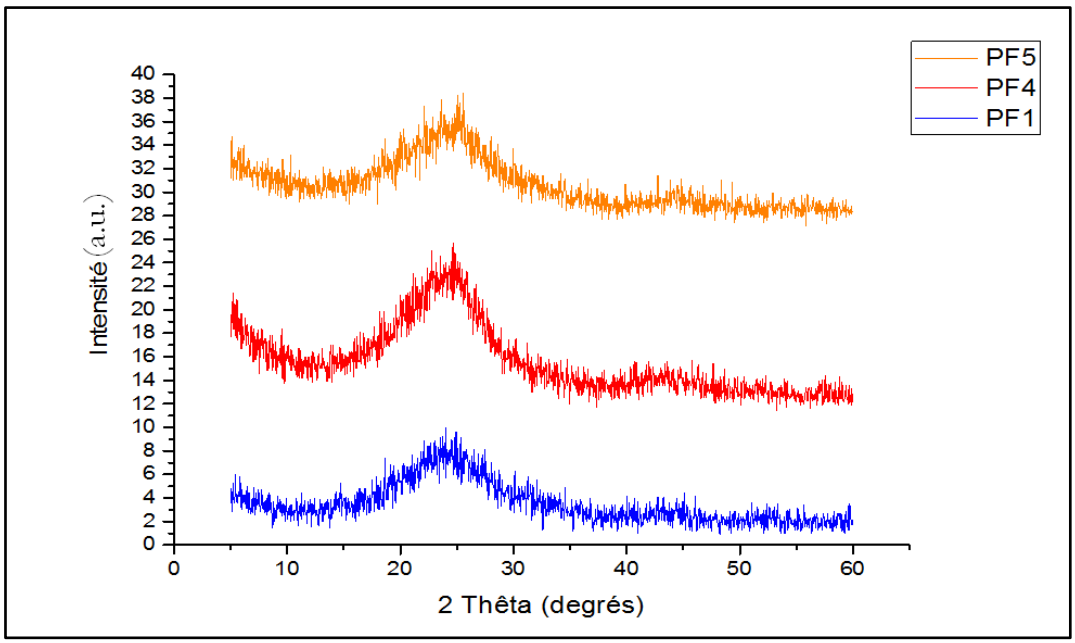


Figure III-7 : Résultats des mesures DRX réalisées pour PF1, PF4, PF5 à température ambiante.

Le pic de diffraction centré autour de 25° correspond à la réflexion (002) du carbone en raison de l'empilement de feuillets de type graphène. La distance entre ces plans peut être évaluée par la loi de Bragg [64], [65] par la relation suivante :

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2Sin\theta} \tag{III.1}$$

Avec λ correspondant à la longueur d'onde de l'instrument. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau III.4.

Nous voyons que la distance entre les feuillets de graphène est de l'ordre de 0,37 nm pour les différents PF, ce qui correspond aux valeurs mesurées sur les clichés MET et à la littérature [56], [66].

Le pic large et peu intense situé aux alentours de 44° relié à la présence de carbone avec un arrangement atomique de type graphitique (100) [65].

Malgré la très faible intensité du pic de diffraction à 44°, la taille latérale (La) et la hauteur d'empilement (Lc) des cristallites ont été estimées en utilisant les équations de Scherrer suivantes[64], [66] :

$$La = \frac{1.84\lambda}{(B_a Cos(\theta_a)} \tag{III.2}$$

$$Lc = \frac{0,89\lambda}{(B_c Cos(\theta_c)} \tag{III.3}$$

Avec λ correspondant à la longueur d'onde de l'instrument, B_a et B_c les largeurs à mi-hauteur des pics à 44° et 25° respectivement et θ_a et θ_c à l'angle d'intensité maximum du pic. Ces paramètres ont été déterminés en ajustant les pics par une courbe gaussienne pour des valeurs de 2θ entre 15 et 40 degrés

pour le pic à environ 25° et entre 40 et 50 degrés pour le pic à environ 44° à l'aide du programme OriginLab. Ces résultats sont résumés dans le Tableau III.4.

Tableau III.4 : Bilan des mesures de la largeur des pics de diffraction et du calcul des distances La et Lc par la méthode de Scherrer

Point de fonctionnement	Maximum des pics 2θ 25° (°)	Maximum des pics 2θ 25° (°)	Largeur à mi-hauteur (25°)	Largeur à mi-hauteur (45°)	Distance d_{002} (nm)	Longueur cristallite (La) (nm)	Hauteur d'empilement (Lc) (Å)
PF1	24,02	43,18	8,91	5,2	0,37	3,4	9,0
PF4	23,55	43,17	8,41	6,18	0,38	2,8	9,5
PF5	23,83	43,94	9,04	4,28	0,37	4,1	8,9

Nous remarquons que les suies produites aux réglages PF1, PF4 et PF5 présentent des propriétés structurales semblables. Nous observons un espace inter-feuillets de l'ordre de 3,7 nm et une longueur des cristallites (feuillet de graphène) de l'ordre de 3 nm ce qui est proche des valeurs observées à l'aide du MET et dans la littérature pour différents types de poudre de carbone-suie [56], [64], [66]. La hauteur d'empilement d'environ 9 Å correspond à la distance moyenne sur laquelle des feuillets de graphène se retrouvent empilés. Cette distance est cependant indicative et devra être précisée par des mesures DRX à plus haute résolution. En effet, cela correspondrait à un empilement en moyenne de 4 feuillets, ce qui semble bas par rapport aux photographies MET (Figure III-5 et Figure III-6).

III.3.4 Oxydation en température programmée (OTP)

La réactivité des suies a été évaluée par des essais d'oxydation en température programmée. Ces mesures ont été comparées avec celles d'une suie modèle (Printex U). Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure III-8. Les masses de suie présentées dans le Tableau III.5 sont les masses calculées à partir des quantités cumulées de CO et de CO_2 obtenues considérant que l'intégralité de la suie est oxydée en CO et en CO_2. Les différences de masse entre chaque PF proviennent des pertes occasionnées lors de l'introduction des suies dans le réacteur (masse visée 4 mg) sauf pour la suie modèle pour laquelle la masse introduite était plus importante. Ainsi, nous avons utilisé les masses de carbone recalculées pour normaliser les concentrations en CO et en CO_2. Les différences de masse de suie influencent fortement la température maximale de combustion en raison de l'exothermicité de la réaction. Ainsi, plus il y a une quantité de suies importante dans le réacteur et plus la température au maximum de production de CO_2 (vitesse maximale de combustion) sera abaissée. Par la suite nous nous intéresserons qu'au début de la combustion avant que l'exotherme gouverne la vitesse de combustion.

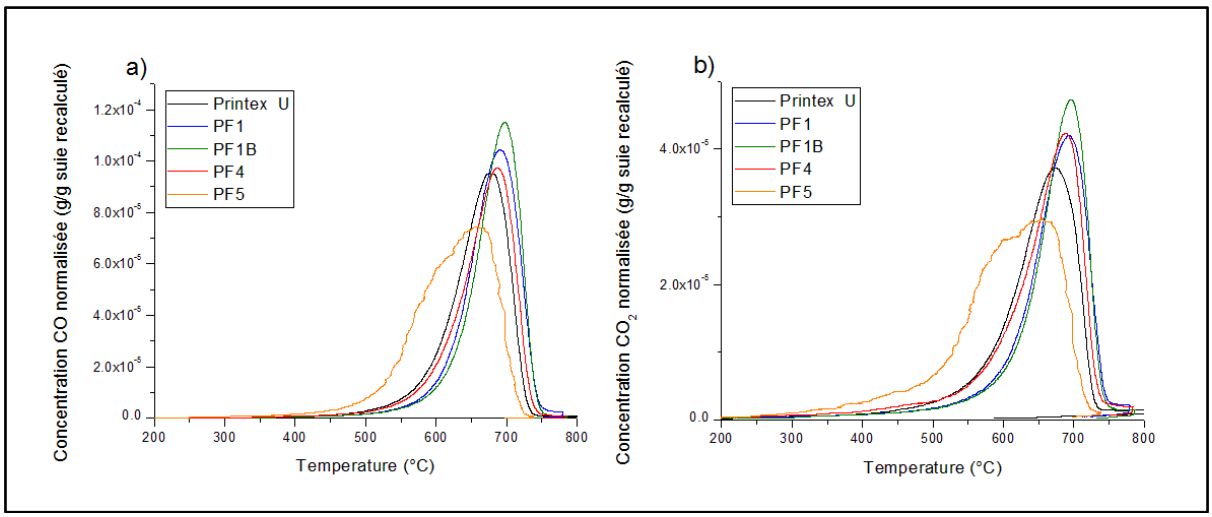


Figure III-8 Variation de la production de CO et de CO_2 en fonction de la température et de la nature de la suie sous un flux de 5%O_2 dans l'hélium.

La sélectivité en CO_2 a été calculée en déterminant le rapport de la quantité de CO_2 émise sur la quantité totale de CO et de CO_2 et tracée en fonction de la température (Figure III-9). Celle-ci diminue avec la température pour chaque PF passant d'environ 75% à environ 30%. Ainsi à haute température, les suies testées ont tendance à se convertir préférentiellement en CO. Cela pourrait être causé par l'emballement de la réaction liée à son exothermicité. La cinétique devient alors tellement rapide à haute température que l'apport en O_2 devient insuffisant pour oxyder le carbone en CO_2.

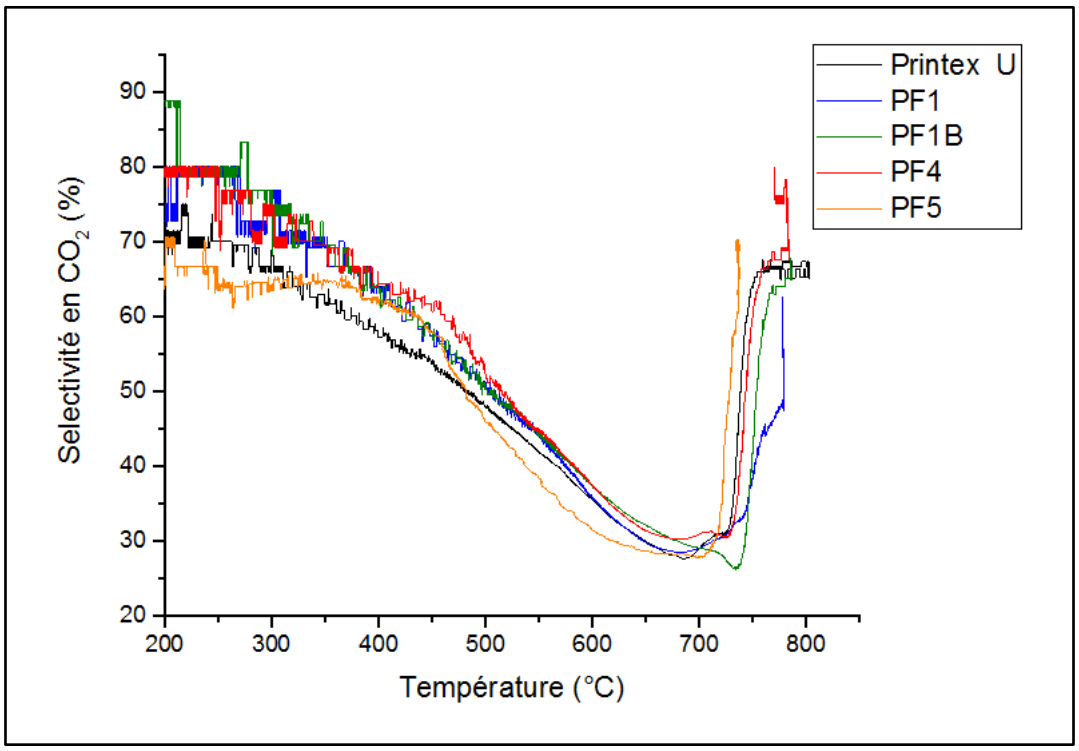


Figure III-9 : Evolution de la selectivité en CO_2 en fonction de la température.

La conversion en fonction de la température a été évaluée (Figure III-10). Celle-ci correspond à la quantité de CO et de CO_2 divisée par la quantité totale des émissions cumulées de CO et de CO_2. En traçant ces mesures en fonction de la température, nous avons accès à la réactivité des différentes suies sous oxygène. Ainsi, plus la conversion intervient à basse température, plus les suies sont faciles à oxyder.

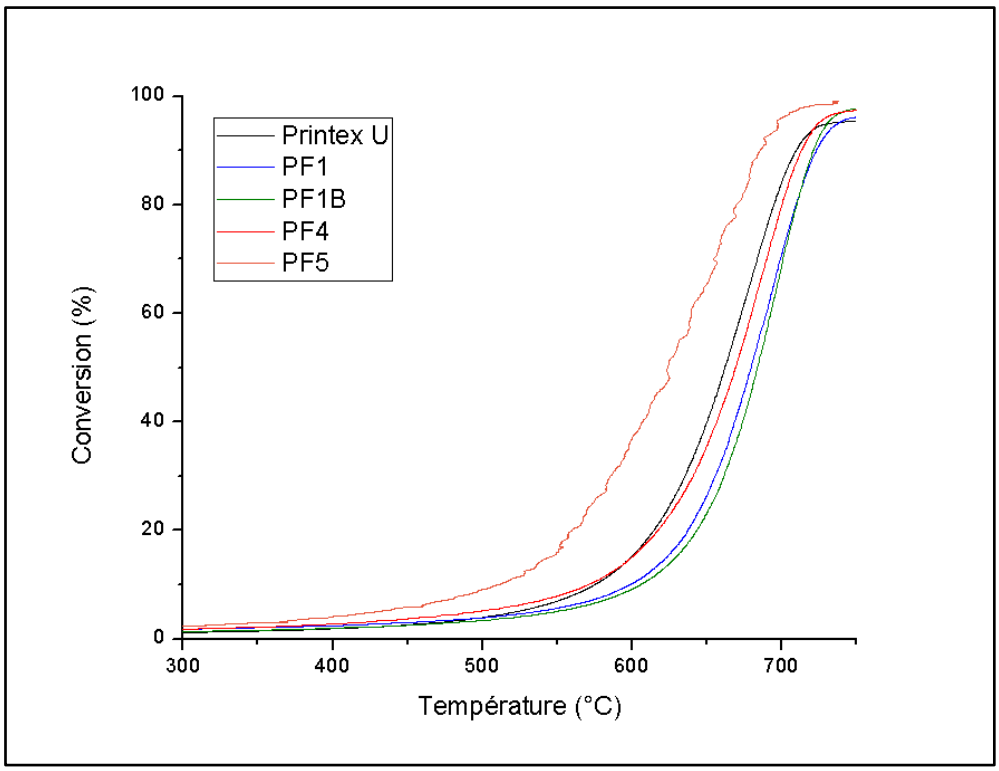


Figure III-10 : Convertion des suies en fonction de la température pour les différents points de fonctionnement d'après les mesures de TPO.

Afin de comparer les températures d'amorçage de la combustion des différentes suies, nous avons déterminé les températures T_5 correspondant à une conversion de la suie de 5% à partir de la Figure III-10. Les valeurs de T_5 sont respectivement de 430°C pour PF5, 495°C pour PF4, 520°C pour Printex U, 530°C pour PF1 et 550°C pour PF1B (Figure III-10 et Tableau III.5). Les suies PF5 sont les suies possédant la plus grande réactivité alors que les suies issues de PF1 et PF1B présentent une réactivité similaire et plus faible. La suie PF4 présente une température T_5 intermédiaire bien que proche de celle de PF1, PF1B et de la suie modèle Printex U. La Figure III-8 met en évidence la présence d'un épaulement dans les émissions de CO et de CO_2 pour PF5 vers 600°C. Cela pourrait être causé par la présence d'une fraction d'organique plus importante sur les particules PF5 qui initierait la réaction à plus basse température.

Tableau III.5 : Résultats de OTP obtenus pour les différents points de fonctionnement (T_5 est la température à 5% de conversion et T_{10} est la température correspondant à 10% de conversion des suies).

Point de fonctionnement	Masse de carbone calculée mg	T_5 °C	T_{10} °C
Printex U	5.3	520	575
PF1	2.4	535	600
PF1B	3.1	550	605
PF4	2.2	495	570
PF5	3.5	430	510

Un autre paramètre de comparaison a été défini, T_{10}, correspondant à la température à laquelle 10% de la suie a été convertie. Comme le montre le Tableau III.5, les valeurs de T_{10} suivent l'ordre suivant : PF5 (510°C) < PF4 ≈ Printex U (570°C) < PF1 ≈ PF1B (600°C). Cet ordre est identique à celui obtenu pour T_5. Il n'y a pas de lien visible entre les valeurs de T_5 et T_{10} et les masses de suies introduites dans le réacteur, ce qui confirme qu'à 5 et 10 % de conversion, l'exotherme n'est pas prépondérant.

Ces résultats indiquent que la réactivité des suies augmente avec la richesse du mélange propane/air dans la flamme. Ces variations de réactivité peuvent être attribuées à des propriétés différentes des suies en fonction du rapport propane/oxygène de la flamme : compositions chimiques de surface et notamment la fraction organique, modification des surfaces spécifiques ou de l'organisation structurale des atomes de carbone [67]–[69]. D'après les analyses MET et DRX, l'organisation structurale des différentes suies est assez proche.

Les mesures TPO donnent des résultats différents de ceux portant sur la détermination du coefficient thermique (Figure III-12 et Tableau III.7) qui indiquent que la capacité des ponts de suies à brûler sous air présente un ordre de réactivité inversé : PF1=PF1B>PF4>PF5. La conductivité des suies semble être le paramètre clé de la combustion des ponts, sans doute car elle favorise le passage de courants plus importants et donc l'échauffement du pont par effet Joule. Les mesures de conductivité et de TPO semblent indiquer que les suies présentant une fraction organique importante comme PF5 sont les moins conductrices.

III.3.5 Désorption en température programmée (DTP)

La DTP permet de suivre la désorption des composés adsorbés à la surface des suies en fonction de la température. Contrairement à l'OTP, la désorption a lieu sous vide secondaire (10^{-6} mbar) et non sous un flux gazeux. Mise à part un stockage de quelques jours dans un flacon fermé hermétiquement directement après leur collecte, les suies n'ont subi aucun prétraitement. En raison de la possible présence de propane imbrulé, nous avons choisi de suivre les masses m/z 15 et 29. Celles-ci sont caractéristiques du propane et représentent respectivement le fragment CH_3^+ et le fragment CH_3-CH_2^+ [70]. Les résultats de désorption en température programmée sont reportés sur la Figure III-11.

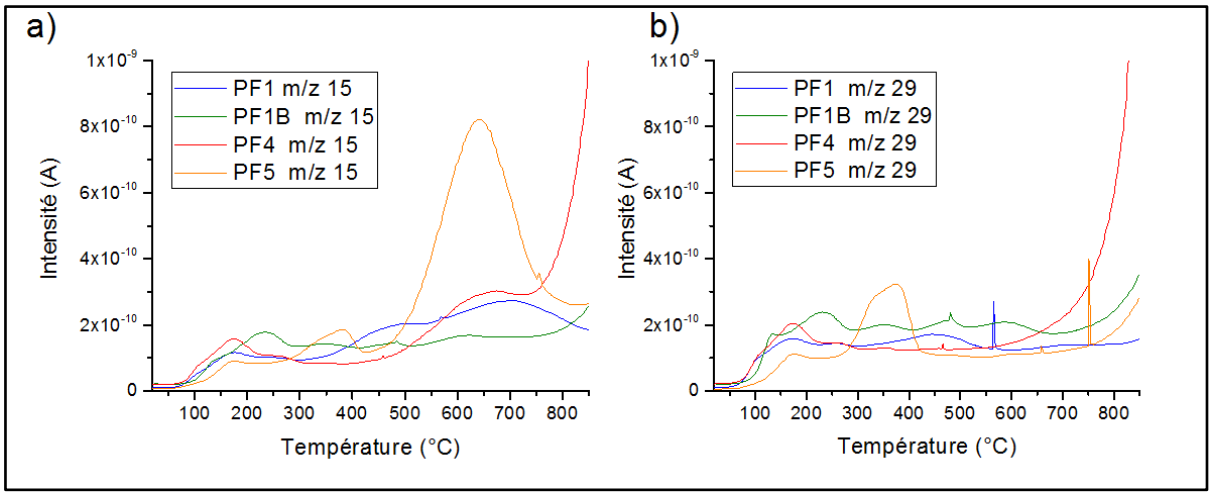


Figure III-11 : a) Résultats de DTP présentant le suivi de la masse 15 et b) la masse 29 par spectromètre de masse en fonction de la température pour les différents points de fonctionnement.

Nous voyons que pour la suie produite à PF5, la présence d'un pic aux alentours de 350°C pour les masses m/z 15 et 29 peut indiquer la présence de propane imbrûlé adsorbé à la surface des suies. L'évolution de la masse m/z 15 montre surtout un pic significatif de désorption pour PF5 centré proche de 650°C. Pour la suie produite à PF4, une désorption importante de propane à partir de 600°C est observée. Dans le cas des suies PF1 et PF1B, peu de propane se désorbe. Le spectromètre de masse n'étant pas calibré, les comparaisons des quantités de produit désorbé en fonction de l'intensité du signal ne sont pas possibles. De plus, en raison de la sensibilité de cette mesure à la surface des suies présentes dans le réacteur, il est normal que PF5 présente des pics plus importants que PF1 et PF1B en raison de sa surface spécifique plus grande.

III.3.6 Mesures de la conductivité électrique

La conductivité des particules de suie est un paramètre important. En effet, le signal du capteur correspond à une mesure de conductance entre deux électrodes de mesure entre lesquelles des suies se déposent et finissent par établir des ponts. Le signal du capteur dépend donc directement de la conductivité des particules de suies qui constituent les ponts. Une conductivité plus importante donnera une mesure de conductance plus élevée que pour des suies avec une conductivité plus faible pour un dépôt en suie sur le capteur identique. Cela pourrait permettre d'avoir un levier de discrimination des différentes suies produites.

Les mesures de conductivité électrique ont été réalisées à l'aide du montage décrit dans le chapitre II. Les suies collectées sont introduites dans un cylindre en téflon pour former une couche compactée. Un système de deux électrodes en laiton, sous forme de piston, vient au contact de la suie. Nous mesurons ensuite la hauteur de la couche de suies. A partir de la mesure de conductance entre les deux électrodes nous remontons alors à la conductivité. Les mesures ont été réalisées à température ambiante (environ 20°C).

En raison de la compacité (porosité) de la couche de suie, la conductivité varie en fonction de la force appliquée. En effet, plus le compactage de la couche est faible et plus la conductivité mesurée est faible car les contacts électriques sont moins nombreux [71]. Ainsi, les mesures ont été réalisées avec une masse fixe de 1 kg sur le piston au sommet du montage. Par les dimensions de l'électrode, cela représente une force d'environ 5,9 MPa. Le Tableau III.6 présente les valeurs de conductivité des suies collectées pour les différents points de fonctionnement.

Tableau III.6 : Résultats des mesures de conductivité des suies sous une force de 5,9 MPa à température ambiante

PF	1	4	5
Conductivité ($\Omega^{-1}.m^{-1}$)	208,6	8,0	0,3

Les suies produites par le réglage PF1 sont les plus conductrices. PF4 donne des suies avec une conduction intermédiaire et PF5 montre la conduction la plus faible. Nous tenons à indiquer que lorsque nous retirons la masse de 1 kg, la conductivité mesurée est alors divisée par 2 environ quel que soit le PF. Par conséquent, les différences de niveau de conductivité entre les différents PF restent significatives et valables. Nous remarquons que plus la concentration en carbone élémentaire et le diamètre des particules sont élevés et plus la conductivité est grande (Tableau III.6 et Figure III-3). La conductivité des suies produites dépend donc du PF et est inversement proportionnelle à la richesse de la flamme. La littérature [71] donne, en fonction du type de carbone et de leur compactage, des valeurs de conductivité jusqu'à 1230 $\Omega^{-1}.m^{-1}$. Cependant, la conductivité mesurée ne dépend pas seulement des propriétés du carbone et peut varier aussi en fonction des conditions expérimentales. Il n'est donc pas aisé de comparer la conductivité entre différents types de mesure.

III.3.7 Evaluation du coefficient de température de la conductivité des suies

Le montage utilisé précédemment ne permet que des mesures à température ambiante. Cependant, la conductivité des suies varie aussi avec la température. Comme nous l'avions présenté dans le chapitre I, les suies ont un coefficient de température négatif [72], [73]. Cela signifie que lorsque la température augmente, la conductivité des suies augmente.

Afin de déterminer le coefficient de température des différentes suies, nous avons pré-chargé en suie un capteur à la tension de polarisation optimale (PF1 et PF1B : 30 V, PF4 : 60 V, et PF5 : 150 V) qui sera décrite plus en détail dans le chapitre IV. Après 90 minutes d'exposition au flux de particules, le débit de propane est stoppé ce qui entraine la coupure de la flamme et l'arrêt de la production de particules. Le flux de gaz est alors composé seulement d'air et d'azote, respectivement 1200 l/h et 450 l/h et maintenu à 180°C. La tension entre les deux électrodes du capteur est alors réglée à 2 V, valeur suffisamment faible pour éviter l'échauffement des suies par effet Joule mais suffisante pour mesurer la conductance des ponts de suies qui se sont établis pendant le chargement. Après une phase de stabilisation de la température des gaz, nous avons appliqué une rampe de température de 25°C/minute à l'aide de la résistance de chauffage du capteur tout en suivant l'évolution de la conductance. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III-12 et le Tableau III.7.

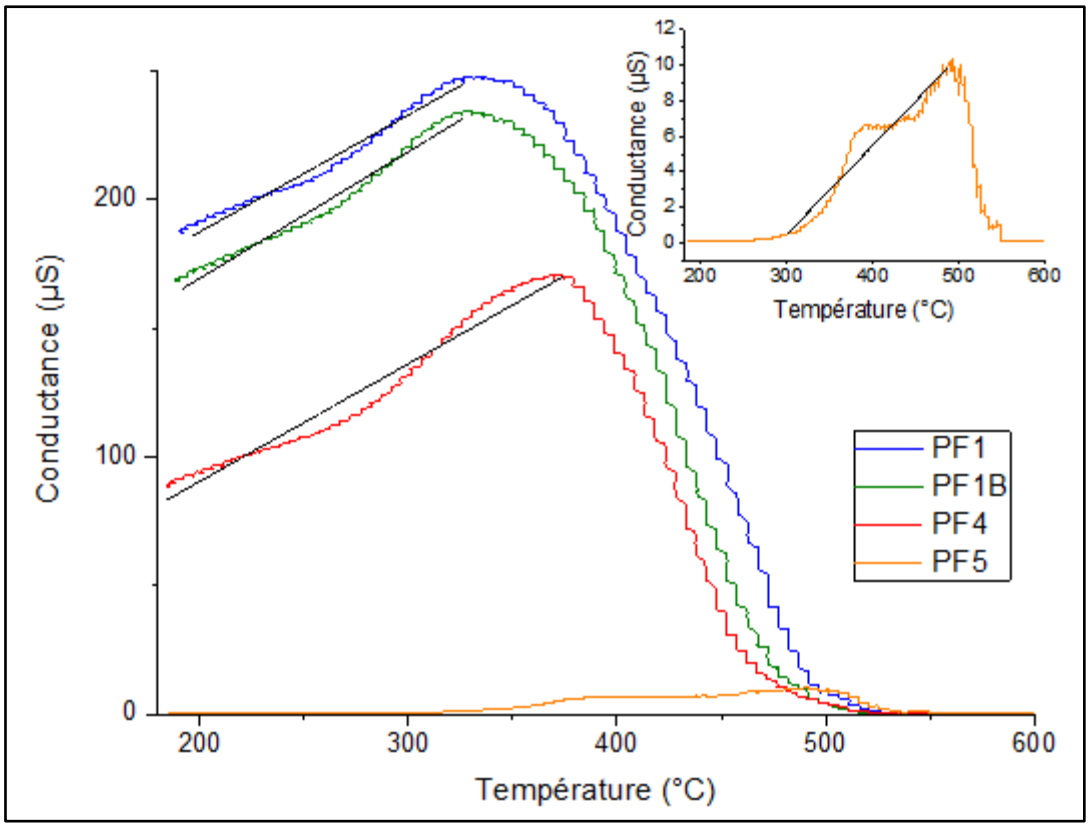


Figure III-12 : Evolution de la conductance sous un mélange de 1200 l/h d'air et 450 l/h d'azote à 180°C en fonction de la température du capteur pré-chargé sous différents PF. L'encadré correspond à un zoom sur les résultats obtenus pour PF5.

L'évolution de la conductance en fonction de la température (Figure III-12) suit une courbe croissante. Le capteur étant dans le banc à la température des gaz, la température de début des mesures est donc 180 °C. Dans un premier temps, de 180°C à environ 350°C, la conductance augmente de manière quasi linéaire pour tous les points de fonctionnement sauf PF5. La chute brutale de la conductance observée entre 350°C et 500°C selon les PF, s'explique par la combustion de la suie présente sur le capteur, qui engendre la destruction des ponts entre les 2 électrodes. La conductance commence à décroitre à partir de 335 °C pour PF1 et PF1B, à 375°C pour PF4 et à 490°C pour PF5 (Tableau III.7). Ces températures sont plus basses que celles mesurées par OTP pour PF1 (-200°C) et PF4 (-120°C) mais supérieures pour PF5 (+60°C). Cette différence est difficilement explicable, mais il semblerait que la fraction la plus conductrice, mais la moins abondante en masse, « brule » à plus basse température pour PF1 et PF4. Remarquons aussi que ces résultats ont été obtenus avec une concentration en dioxygène plus forte (14,5% contre 5%).

Dans le cas de PF5, l'épaulement marqué proche de 400°C pourrait être lié à la présence de deux types de suie avec des conductions et des vitesses de combustion différentes.

La variation de la résistivité avec la température est, dans le cas d'une conduction métallique, à peu près linéaire et positive. Le coefficient de température α est alors défini par :

$$\frac{R}{R_o} = 1 + \alpha(T - T_o) \qquad \text{(III.4)}$$

Pour un domaine de température limité (T n'est pas trop éloigné de T_O), nous pouvons alors écrire pour la conductance :

$$\frac{G}{G_o} \approx 1 - \alpha(T - T_o) \qquad \text{(III.5)}$$

Le coefficient de température α, qui est négatif pour nos suies, peut donc être déterminé à l'aide de la partie « linéaire » aux basses températures des courbes de la Figure III-12. Le coefficient α est égal à la pente de la courbe divisée par G_0 (conductance en début de montée en température T_o de 180°C), G correspond à la conductance mesurée à la température T (température de décroissance de la conductance). Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau III.7. Les valeurs données pour PF5 ne sont qu'indicatives en raison du comportement atypique et non linéaire de la conductance (Figure III-12). De même, pour les autres PFs, seul l'ordre de grandeur du coefficient sera discuté, dans la mesure où la linéarité n'est que très approximative dans le domaine étudié.

Tableau III.7 : Résultats des mesures du coefficient de température de conductivité des suies pour les différents PF pré–chargés sur un capteur et sous flux de gaz (sans particules) à 180°C

Point de fonctionnement	Coefficient de température α ($°C^{-1}$)	Température de début de décroissance de la conductance T (°C)	T_5 mesure OTP (°C)	Tension de chargement (V)
PF1	$-2*10^{-3}$	335	535	30
PF1B	$-3*10^{-3}$	335	-	30
PF4	$-5*10^{-3}$	375	495	60
PF5	-0,5	490	430	150

Nous remarquons que les valeurs de α dans le cas de PF1, PF1B et PF4 sont similaires et de l'ordre de $-3*10^{-3}°C^{-1}$. Cela indique donc une évolution identique de la conductance des suies pour chaque PF en fonction de la température. Il n'y a pas d'information disponible dans la littérature à propos du coefficient de température de conductivité de suies diesel.

La littérature [72] rapporte des valeurs de coefficient de température de résistivité légèrement plus faibles en valeur absolue, comprises entre $-5,54.10^{-4}°C^{-1}$ et $-25,27.10^{-4}°C^{-1}$pour différents types de fibre de carbone, gamme dans laquelle se situent les valeurs mesurées pour les suies CAST de cette étude.

III.3.8 Caractérisation par spectroscopie Raman

Les spectres Raman ont été réalisés à température ambiante et sous air avec un laser de 514 nm de longueur d'onde et une puissance au niveau de l'échantillon de 100 µW afin d'éviter l'échauffement de celui-ci.

La Figure III-13 présente les résultats obtenus pour les suies PF1. Ce spectre Raman est typique pour le carbone [56], [69], [74], car composé de deux bandes larges se chevauchant et centrées à 1355-1360 cm^{-1} et 1575-1595 cm^{-1} avec un épaulement aux alentours de 1180 cm^{-1}. Ces bandes correspondent respectivement aux bandes D (désordre) et G (graphite) du carbone amorphe et graphitique comme décrit dans la littérature [69], [74]. Selon ces études précédentes, ces bandes larges peuvent être décomposées en 4 bandes D : D_1 à 1360 cm^{-1}, D_2 à 1620 cm^{-1}, D_3 à 1500 cm^{-1}, et D_4 à 1220 cm^{-1} et une bande G situé à 1580 cm^{-1}. Cette dernière correspond à l'arrangement idéal du graphite selon la symétrie E_{2g} du carbone. Les bandes D sont associées au désordre dans la structure graphitique et au carbone amorphe pour la bande D_3 et au maillage graphitique désordonné et des impuretés organiques ou inorganiques pour la D4 [56]. Ainsi, le rapport des intensités des bandes D/G renseigne sur l'organisation du carbone dans les suies.

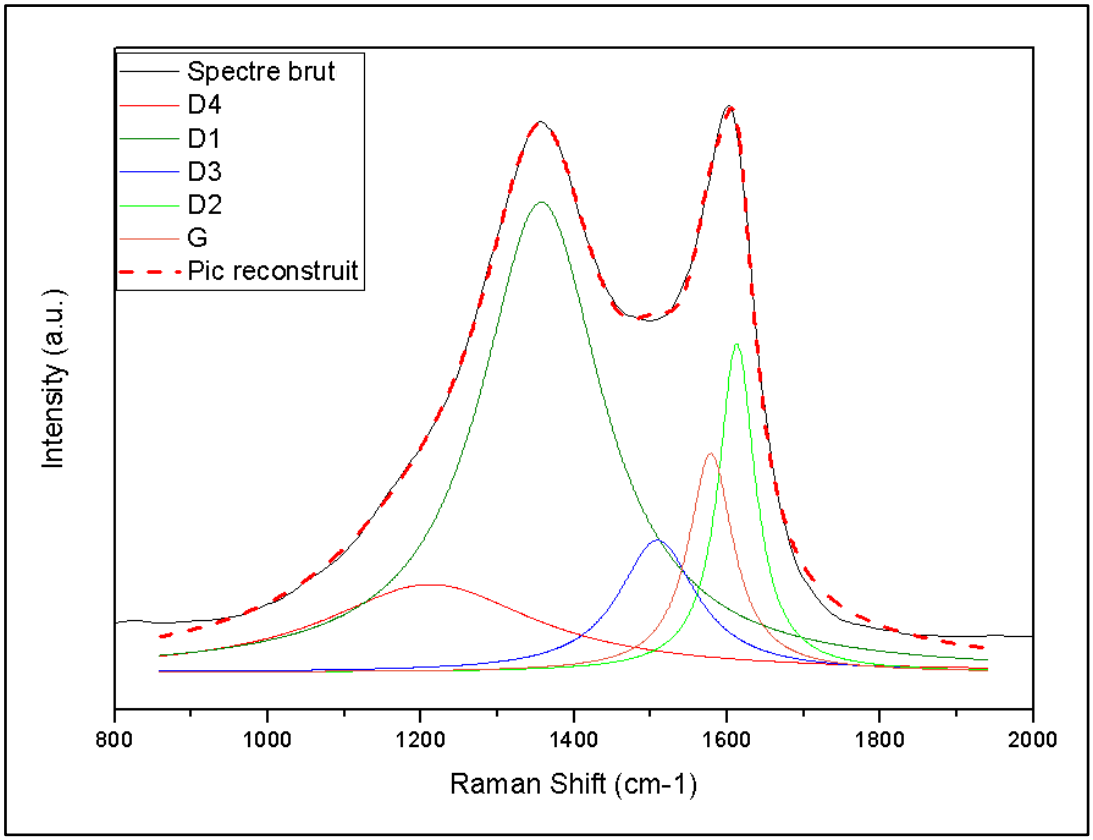


Figure III-13 : Spectre Raman obtenu pour la suie PF1 avec un laser de longueur d'onde 514 nm et une puissance au niveau de l'échantillion de 100 µW. Les décompositions des bandes D1, D2, D3, D4 et G ont été réalisées selon Sadezky *et al* [56]. La bande D3 a été déterminée à l'aide d'une fonction gaussienne alors que les autres courbes ont été fittées à l'aide d'une fonction lorentzienne.

En évaluant le rapport des intensités (maximum de la gaussienne) des bandes à D_1 (1600 cm^{-1}) et des bandes G à 1300 cm^{-1} sur une zone étendue de suie, soit une cartographie, nous avons évalué l'homogénéité de la surface sondée. En effet, lors d'une cartographie, un rapport similaire en tout point de la zone étudiée indique des propriétés structurales similaires. Le rapport des intensités des bandes D_1 et G est un bon indicateur de la structure des cristallites présentes dans les particules primaires de suie [56], [64], [66], [69], [74], [75]. Les cartographies présentées sur la Figure III-14 correspondent aux rapports d'intensité des bandes D_1 et G mesurés pour une zone de 200 µm par 200 µm avec un pas de 15 µm. Plus ce rapport est élevé, plus il y a de désordre dans la structure des suies.

Les suies produites à PF1B et PF5 présentent une petite zone ayant un rapport d'intensité plus faible que le reste de la zone étudiée (points sombres encerclé de rouge). Le microscope n'était pas équipé d'un autofocus au moment des expériences. Les zones avec un rapport d'intensité différent traduisent des irrégularités d'épaisseur du lit de poudre dans la zone sondée non corrigées par le microscope et non un changement structurel. De manière générale, nous observons que les PF produisent des suies dont la structure est relativement homogène. En effet, les rapports d'intensité représentés par une variation de couleur de la Figure III-14 sont proches.

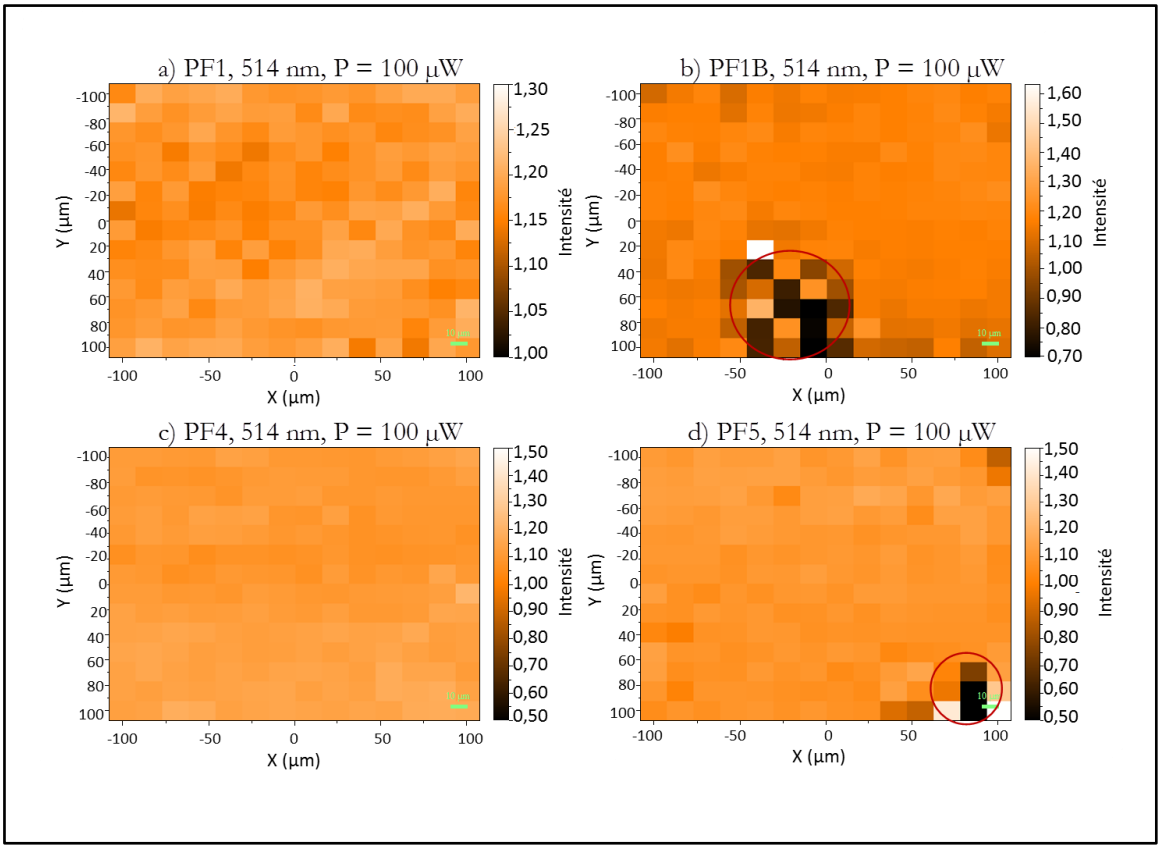


Figure III-14 : Résultat de la cartographie des rapport d'intensité de la bande à 1600 cm^{-1} et celle à 1300 cm^{-1} des différentes suies produites pour a) PF1, b) PF1B, c) PF4 et d) PF5. La zone, de 200*200 µm, est sondée avec un laser de longueur d'onde 514 nm et une puissance au niveau de l'échantillion de 100 µW.

La Figure III-15 montre les spectres Raman enregistrés pour les différentes suies de chaque PF sans correction de la ligne de base. Nous avons observé des niveaux de ligne de base assez différents entre PF5 et les autres PF en raison de la fluorescence. Nous attribuons cette fluorescence à la présence d'organiques adsorbés à la surface des particules PF5. Cela indique que les suies produites par PF5 contiennent une concentration en surface d'organique plus importante. Ces résultats confirment les expériences de DTP et OTP.

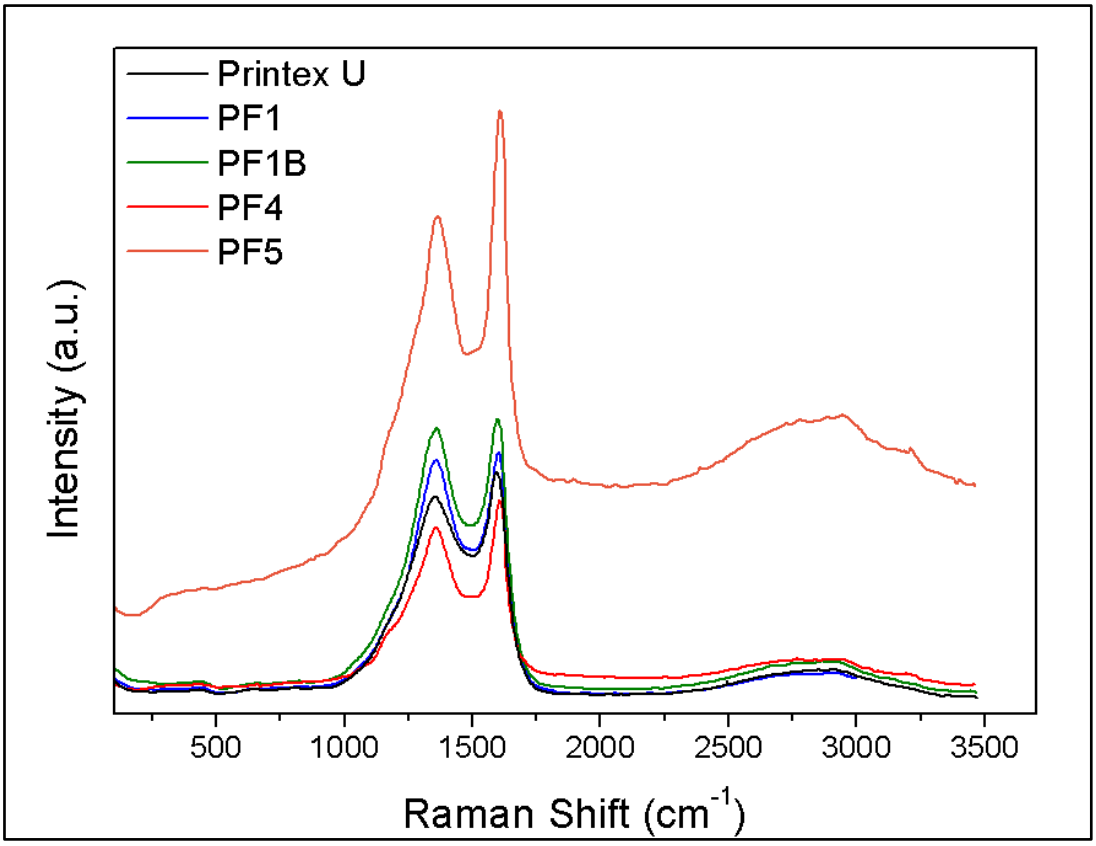


Figure III-15 : Spectres Ramans bruts obtenus pour les différents points de fonctionnement utilisant une source excitatrice à 514 nm sans correction de la ligne de base.

Le plus souvent, le rapport des bandes des aires A_{D1}/A_G est utilisé pour décrire la structure des suies. Les valeurs de ces rapports sont semblables et comprises respectivement entre 3,1 et 6,3 pour PF5 et PF1B (Tableau III.8). Pour comparaison, le rapport des bandes A_{D1}/A_G du graphite pur est d'environ 0,2 alors que celui de suies diesel se situe aux alentours de 4,2 [56]. Ainsi, les résultats obtenus mettent en évidence que les suies produites par le mini-CAST ont une organisation du carbone similaire à celle des suies diesel réelles. Le rapport des bandes A_{D1}/A_G semble décroitre avec la richesse du mélange propane/air dans la flamme (Tableau III.8). Cela suggère que les cristallites des suies produites par PF5 sont plus graphitiques que celles produites à PF1. Des observations similaires ont été faites par Jian *et al* [76]. Effet, ils ont montré que pour des suies diesel collectées selon leur gamme de taille à l'aide d'un classifieur, le rapport A_{D1}/A_G était plus grand pour les particules sondées les plus petites. Cependant, contrairement à Jian *et al* [76] dont les tests ont été réalisés sur des suies de même origine, nous produisons des particules dont la nature varie avec la taille.

Tableau III.8 : Principales caractéristiques des différents spectres RAMAN.

Suies utilisées	Position de la bande (cm^{-1})			Largeur du pic à mi-hauteur (cm^{-1})			Rapport A_{D1}/A_G
	D1	D3	G	D1	D3	G	
Printex U	1357	1504	1581	213	135	69	4,7 ± 1,6
PF1	1357	1509	1579	194	120	70	6,0 ± 2,0
PF1B	1355	1511	1578	200	119	67	6,3 ± 2,0
PF4	1358	1512	1589	170	128	64	4,3 ± 0,9
PF5	1365	1530	1594	151	239	56	3,1 ± 0,5

Si la réactivité des suies était seulement liée à l'état graphitique, ces résultats seraient en contradiction avec les expériences de OTP (Figure III-10) en raison d'une réactivité plus faible du graphite comparée au carbone amorphe. Cela signifie que la principale différence entre PF1 et PF5 est la fraction organique adsorbée à la surface des suies. Celle-ci, plus élevée pour PF5, selon les résultats de OTP, de DTP explique le décalage de la ligne de base des spectres RAMAN. Nous remarquons, que le taux de graphitisation estimé à partir du rapport des aires des bandes D/G (plus D/G est petit et plus les cristallites sont graphitiques) est en bon accord avec la stabilité thermique des ponts de suie estimée sous air sous faible polarisation (2 V) et donc sans effet Joule (Figure III-12).

Les différences entre les niveaux de graphitisation de chaque PF est plutôt faible comme nous pouvons aussi l'observer au MET. De plus, la décomposition des bandes larges en plusieurs bandes se chevauchant est difficile et mène à des erreurs importantes sur la détermination du rapport A_{D1}/A_G (une erreur jusqu'à 30 % pour PF1 et PF1B). Des observations similaires ont été mises en évidence dans la littérature [56], [68].

Il a été montré par Sadezki *et al* [56] que les largeurs à mi-hauteur des différentes bandes, et plus particulièrement la bande D_1, sont plus précises pour la détermination de l'ordre structurel du carbone composant les suies. La largeur à mi-hauteur de la bande D_1 décroit avec le taux de graphitisation. Le Tableau III.8 montre que les largeurs à mi-hauteur de la bande D1 sont selon le type de suie entre 151 cm^{-1} (PF5) et 200 cm^{-1} (PF1B). Pour du carbone purement graphitique, la largeur à mi-hauteur est d'environ 45 cm^{-1} alors que pour des suies diesel, celle-ci est de l'ordre de 174 cm^{-1}[76]. Par conséquent, ces observations confirment bien que les suies produites par le mini-CAST sont similaires aux suies diesel.

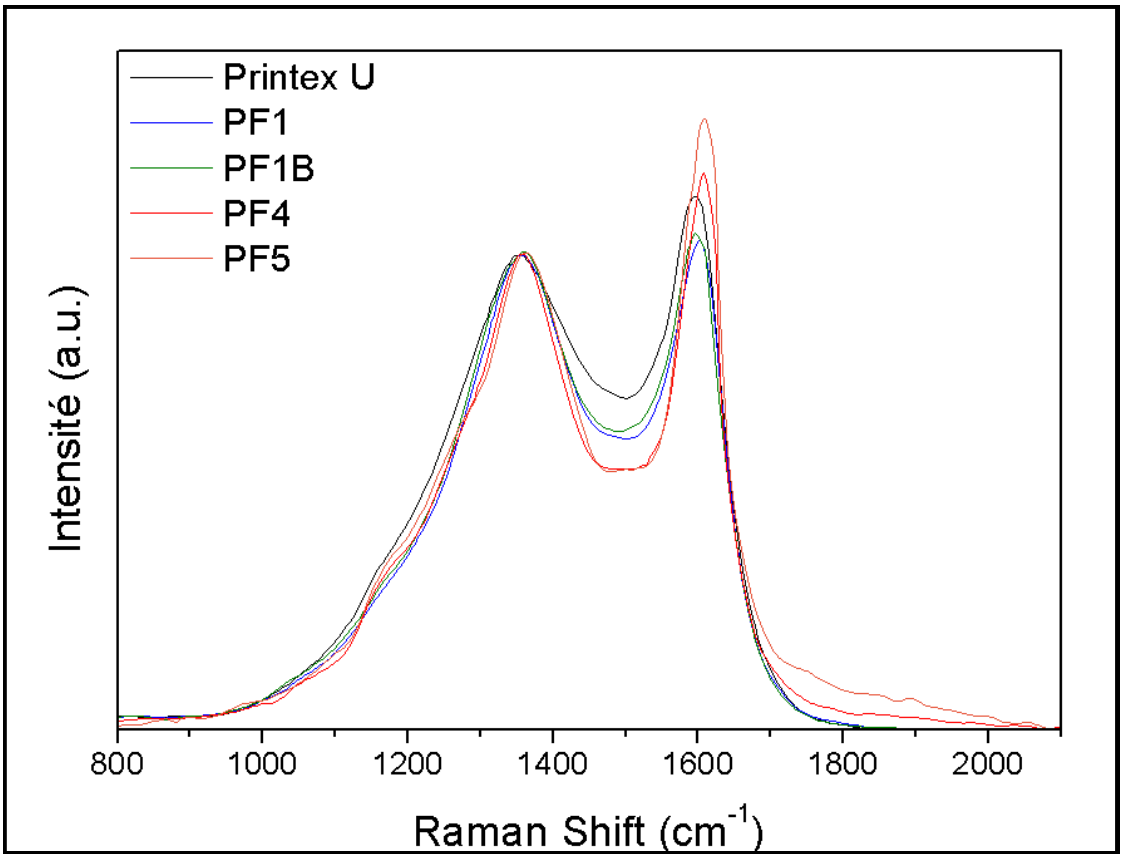


Figure III-16 : Spectres Raman normalisés par l'intensité à 1300 cm^{-1} obtenus pour les différents points de fonctionnement utilisant une source excitatrice à 514 nm avec correction de la ligne de base.

De plus, les résultats RAMAN montrent clairement des propriétés similaires pour PF1 et PF1B en termes d'organisation du carbone. Sur la Figure III-16, les spectres Raman avec correction de la ligne de base montrent des comportements identiques pour PF1 et PF1B. Cela confirme la génération de suies identiques, du point de vue structurel, par ces deux points de fonctionnement.

La spectroscopie RAMAN nous a aussi permis d'estimer les longueurs des cristallites grâce à la relation de Tuinstra et Koening [66], [75] :

$$La = 4{,}35 \frac{I_G}{I_{D1}} \; en\ nm \qquad \text{(III.6)}$$

Avec I_G et I_{D1} les intensités des bandes à 1600 cm^{-1} et à 1300 cm^{-1}.

Nous obtenons une longueur de 4,2 nm pour PF1, 3,7 mn pour PF4 et 3,4 nm pour PF5. Ces résultats sont proches de ceux observés par le MET et la DRX. Nous voyons que la longueur des feuillets de graphène diminue avec le PF. Il semble donc que la longueur des cristallites diminue avec l'augmentation de la richesse du propane dans la flamme. Cela pourrait expliquer la conductance plus faible pour PF5 qui aurait des feuillets plus courts et une phase amorphe plus importante puisque la taille des particules primaires est similaire d'un PF à l'autre (TEM). Les différences observées entre les mesures RAMAN et DRX peuvent provenir des incertitudes sur les mesures DRX. De plus, ces techniques ne sondent pas les mêmes profondeurs.

III.4 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons sélectionné quatre points de fonctionnement (PF1, PF1B, PF4, PF5) du miniCAST afin de produire des suies avec des distributions en taille et des concentrations différentes. Les suies produites ont alors été caractérisées par différentes techniques.

Les résultats des mesures *in-situ* montrent que la distribution en taille est décalée vers les petites tailles avec l'augmentation de la richesse du mélange propane/air dans la flamme. De plus, la concentration en carbone élémentaire diminue avec l'augmentation de la richesse. Ces paramètres ont une forte influence sur la conductivité des suies. Celle-ci diminue fortement avec la richesse du propane. Par la suite, nous avons mis en évidence que la diminution de la conductivité est liée à une augmentation de la fraction du carbone organique présent dans les suies grâce à des analyses *ex-situ*.

De plus, les observations MET ont montré que les suies produites par les différents PFs ont une morphologie fractale. Cette morphologie découle de l'agglomération de particules primaires sphériques.

Les particules contiennent des cristallites de type graphitique noyées dans une phase de carbone amorphe, comme nous l'avons observé par la spectroscopie RAMAN. Ces résultats sont en accord avec ceux observés pour des suies diesel.

Nous avons également montré que les réglages PF1 et PF1B produisent bien le même type de suies avec des tailles identiques mais avec une concentration en nombre, et à fortiori en masse, plus faible dans le cas PF1B.

Nous verrons donc par la suite l'influence des différents points de fonctionnement et de leur propriété sur la réponse du capteur.

Chapitre IV : Paramètres influençant la réponse du capteur

Chapitre IV : Paramètres influençant la réponse du capteur

Dans le chapitre précédent, nous avons sélectionné 4 flux de particules (PF1, PF1B, PF4 et PF5) générés par le mini-CAST et nous les avons caractérisés. Ce chapitre présente les résultats du capteur pour ces différents types de suies. Pour rappel, la réponse du capteur correspond à une mesure de conductance entre les électrodes. En plus de la nature des particules, cette mesure est sensible à d'autres paramètres tels que la température ou la tension appliquée entre les électrodes de mesure (tension de polarisation). Dans un premier temps, nous verrons leur influence sur la réponse du capteur sous un flux de particule PF1 et fixerons ces paramètres pour la suite de l'étude. Comme nous l'avons vu au chapitre I, la tension de polarisation permet d'améliorer la collecte des suies sur le capteur. Nous étudierons ainsi, dans un second temps, l'influence de la tension appliquée au cours des mesures pour les différents types de suies caractérisés dans le chapitre précédent.

IV.1 Orientation du capteur dans le flux de particules

Les tests des projets précédents ont abouti à l'utilisation du capteur avec les électrodes de mesure dos au flux, et protégées par un capuchon (nez) comme décrit dans le chapitre I [42]. Afin d'avoir une plus grande flexibilité dans le montage du capteur, nous avons fait le choix de ne pas utiliser de capuchon protecteur lors de nos tests. Dès lors, l'étude de l'orientation du capteur dans le flux est nécessaire afin de déterminer son influence sur la réponse obtenue.

Le capteur a ainsi été testé dans 3 positions extrêmes : face au flux, parallèle au flux et dos au flux. Les résultats obtenus sont résumés dans la Figure IV-1. De plus, grâce aux résultats obtenus dans les précédents projets, il a été constaté que, pour des tensions entre 5 V et 30 V, plus la tension augmente plus le temps de chargement du capteur à une valeur fixée est court [42]. L'électronique industrielle du capteur utilisée initialement pouvant atteindre une tension de 60 V, nous avons choisi de définir cette tension comme référence dans cette partie et avons réalisé les tests d'orientation à 60 V.

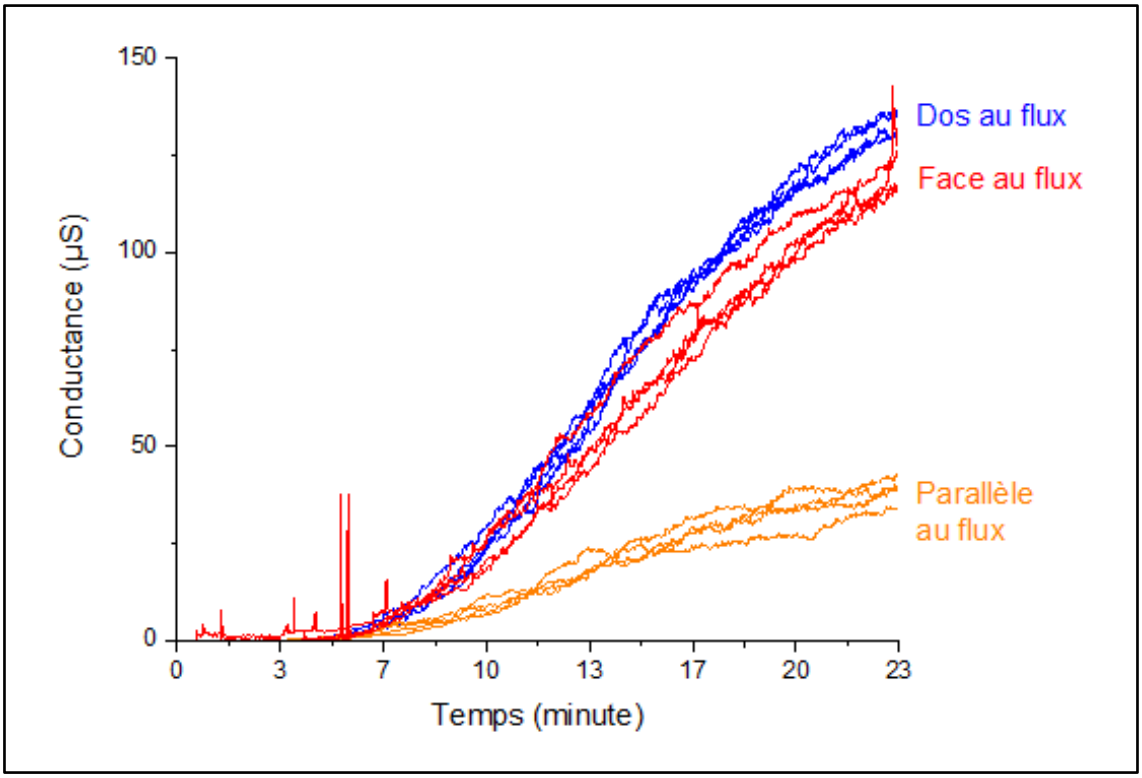


Figure IV-1 : Résultats des tests d'orientation du capteur dans le flux de particules PF1 avec le capteur polarisé à 60 V dans un flux de gaz à 180 °C.

Il ressort de ces tests d'orientation deux informations importantes. Tout d'abord, les orientations dos au flux et face au flux donnent les meilleures réponses en termes de valeur de conductance. Ensuite, la position dos au flux est la position qui permet d'avoir la plus grande stabilité sur le signal du capteur. En effet, malgré des niveaux de conductance similaires, la position face au flux présente un bruit plus important en début de chargement (entre 3 et 7 minutes, voir Figure IV-1). Cela pourrait être causé par un impact direct des grosses particules sur l'élément sensible. Nous avons donc choisi, pour la suite de nos tests, une position du capteur avec les électrodes de mesure dos au flux puisque les mesures obtenues présentent à la fois une meilleure sensibilité et une meilleure stabilité.

IV.2 Influence des températures sur le signal du capteur

Comme nous l'avons vu au chapitre III, la température des gaz joue un rôle sur la conductivité des suies et donc sur la conductance mesurée par le capteur. Dans cette partie, nous évaluerons en premier lieu l'effet de la température des gaz sur la réponse du capteur. Nous verrons ensuite les effets de la température du capteur sur le signal pour un capteur non chargé et en cours de chargement.

IV.2.1 Influence de la température des gaz

De manière générale, lors de nos tests, le capteur n'est pas chauffé par la résistance de chauffage intégrée (heater). Ainsi, celui-ci se trouve à la température des gaz. Afin de voir l'impact de la température des gaz sur la réponse du capteur, nous avons réalisé, en addition aux tests à 180 °C, des tests avec des températures de gaz au niveau du capteur de 350°C et 450°C. C'est le banc IRCELYON qui a été utilisé pour ces tests car il permet d'atteindre ces températures. Les résultats de mesure de conductance sur un capteur polarisé à 60 V avec des particules PF1B sont représentés sur la Figure IV-2.

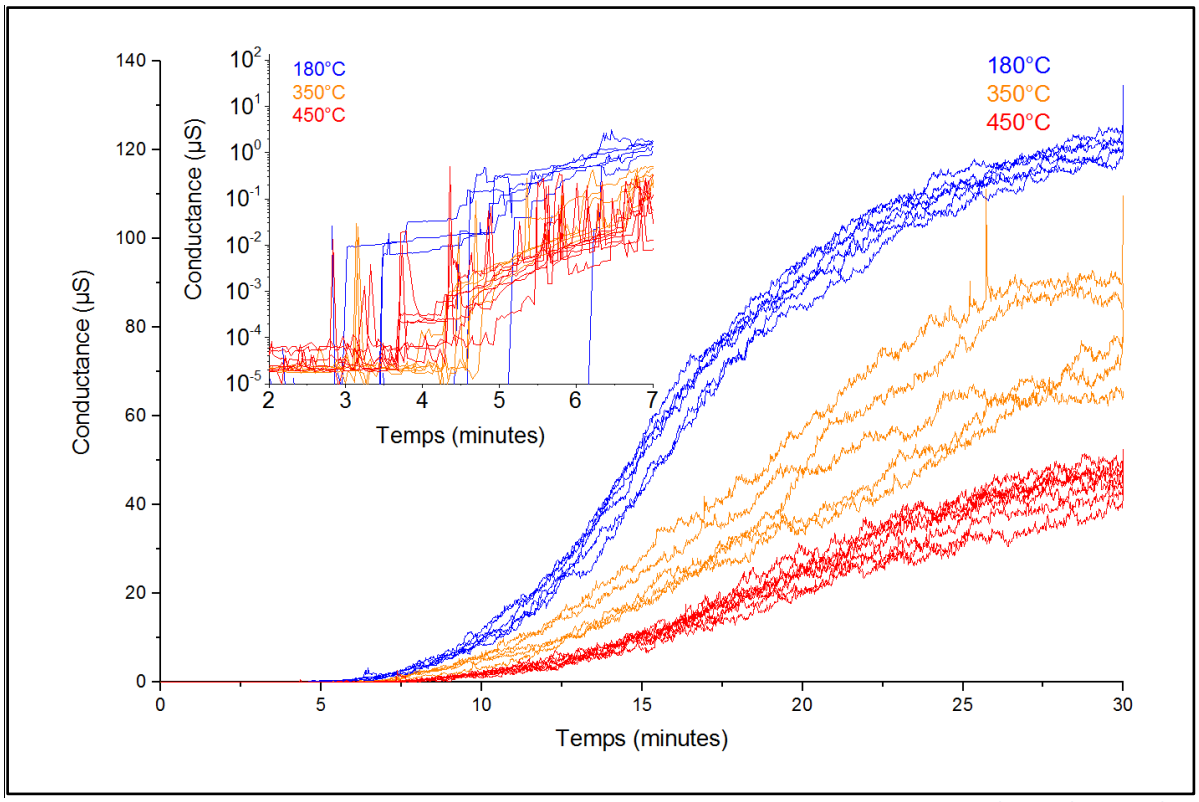


Figure IV-2 : Résultats des variations de la conductance en fonction du temps pour des gaz à 180°C, 350°C et 450°C sans régulation de la température du capteur sous flux de particules PF1B. L'encadré correspond à un zoom entre 2 et 8 minutes en échelle logarithmique.

Nous observons que la conductance enregistrée, et donc le dépôt de suies, diminue lorsque la température des gaz augmente. Pour des gaz à 180°C, nous obtenons aux alentours de 25 minutes une conductance d'environ 110 µS en moyenne. A 350°C, la conductance est d'environ 70 µS. Et pour des températures de 450°C, la conductance n'est plus que de 40 µS (Figure IV-3 et Tableau IV.1).

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'influence de la température des gaz sur le temps de percolation, défini comme étant le temps où la conductance atteint une valeur d'environ 10^{-10} S et augmente de manière continue (formation des premiers ponts). Nous voyons que la moyenne des temps de percolation est similaire d'une température à l'autre. La température ne semble donc pas influencer le temps de percolation (Figure IV-3 : Moyenne temps de passage à 10^{-10} S). La formation des premiers ponts serait donc indépendante de la température des gaz, et uniquement liée à la tension et à la concentration, comme nous le verrons par la suite.

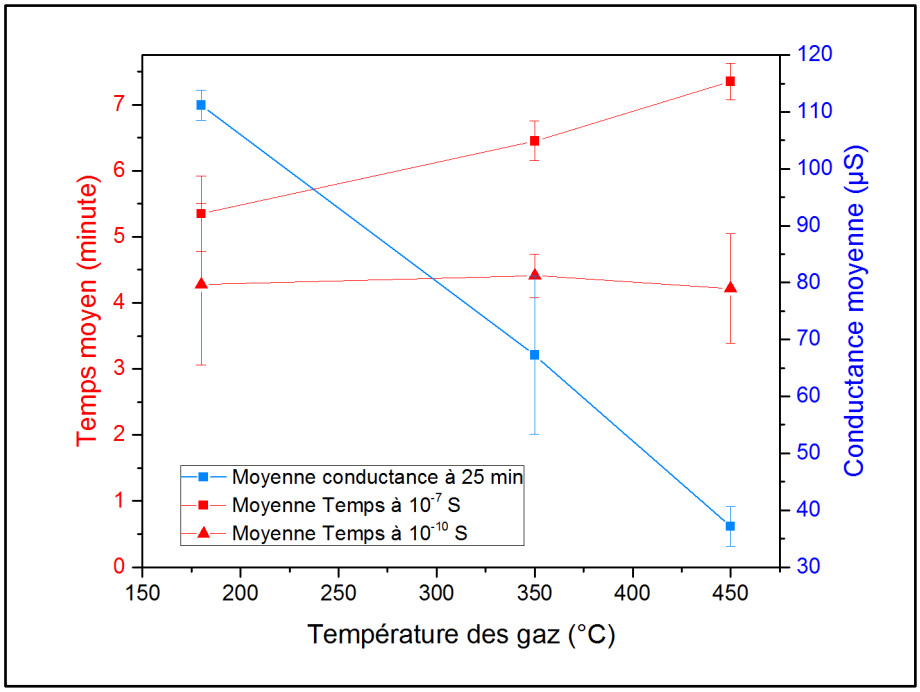


Figure IV-3 : Evolution du temps de percolation (temps où la conductance atteint 10^{-10} S), du temps pour atteindre 10^{-7} S et de la conductance mesurée à 25 minutes en fonction de la température des gaz. Les barres d'erreurs correspondent à l'écart type.

Nous remarquons que le temps pour atteindre 10^{-7} S augmente avec la température. Cela indiquerait un possible frein au dépôt de suies à la surface du capteur, causé par la température des gaz. Nous pensons que ce frein serait dû à des modifications locales des flux du gaz au niveau du capteur. En raison de l'usage de débitmètres massiques pour le contrôle du débit de gaz, l'augmentation de la température entraine une augmentation du volume des gaz par dilation thermique, amenant à une augmentation de la vitesse des gaz. Une autre explication de cet effet de température peut provenir de la combustion des suies à la surface du capteur qui est plus importante lorsque les gaz sont plus chauds. Ce point sera discuté plus loin dans ce chapitre.

Nous retrouvons ce phénomène pour un fort chargement (conductance à 25 minutes). En effet, les baisses de niveau de conductance enregistrées peuvent correspondre à un dépôt des suies plus difficile sur le capteur. La hausse de température des gaz entraine donc une baisse de la sensibilité du capteur lors d'un chargement.

Nous nous sommes aussi intéressés aux variations des mesures (temps de percolation à 10^{-10}S, temps pour atteindre 10^{-7}S et conductance à 25 minutes), et donc à leur écart-type.

De plus, les écarts types relatifs aux mesures obtenues ont aussi été déterminés (écart type divisé par la mesure en %). Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau IV.1et la Figure IV-4.

Tableau IV.1 : Récapitulatif des moyennes, des mesures de l'écart type et de l'écart type relatif à la moyenne pour les temps de percolation (conductance 10^{-10} S), des temps à 10^{-7} S et la conductance à 25 minutes

		Température des gaz		
		180°C	350°C	450°C
Temps de percolation (Temps à 10^{-10} S)	Moyenne (minute)	4,28	4,41	4,22
	Ecart type	1,22	0,33	0,83
	Ecart type relatif (%)	29	8	20
Faible Chargement (Temps à 10^{-7} S)	Moyenne (minute)	5,35	6,45	7,35
	Ecart type	0,57	0,30	0,28
	Ecart type relatif (%)	11	5	4
Fort chargement (Conductance à 25 minutes)	Moyenne (conductance)	111,17	67,25	37,14
	Ecart type	2,64	13,94	3,53
	Ecart type relatif (%)	2	21	10

L'écart type et l'écart type relatif du temps de percolation sont plus élevés pour des gaz à 180°C avec respectivement des valeurs de 1,22 et 29%. De plus, ces valeurs sont minimales pour une température des gaz de 350°C (écart type 0,33 et écart type relatif 8%). Le temps de percolation ne varie donc pas de façon significative en fonction de la température des gaz, mais une élévation de celle-ci semble favoriser la formation des premiers ponts de manière répétable.

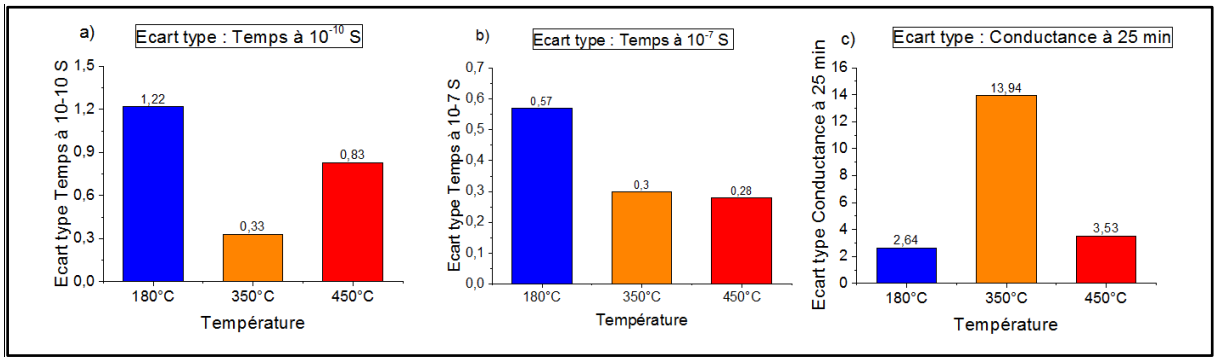


Figure IV-4 : Représentation des écarts types pour les temps de percolation (conductance 10^{-10} S), des temps à 10^{-7} S et la conductance à 25 minutes.

Nous avons aussi choisi d'observer les dispersions du temps pour atteindre une conductance de 10^{-7} S car cette valeur de conductance correspond à un faible chargement du capteur avec suffisamment de suies déposées à sa surface et est donc moins dépendante d'effets aléatoires de dépôt, comme dans le cas du temps de percolation. Cela est vérifié par des écarts types et des écarts types relatifs généralement plus bas que pour les mesures du temps de percolation. La dispersion des mesures du temps pour atteindre 10^{-7} S diminue avec la température. A l'opposé, l'écart-type de la valeur de conductance à 25 minutes de chargement augmente avec une température des gaz en passant par un maximum pour des gaz à 350°C.

Ainsi, nous avons une bonne répétabilité sur le chargement du capteur à 180°C avec cependant une assez grande dispersion dans les premiers instants (temps de percolation) qui sont fortement dépendants de phénomènes aléatoires. Afin d'éviter d'avoir des effets liés à un changement de capteur, nous avons utilisé, dans la mesure du possible, le même capteur lorsque nous avons cherché à déterminer l'influence d'un phénomène.

IV.2.2 Influence de la température du capteur

La résistance de platine au dos du capteur permet de le chauffer à des températures allant jusqu'à 750°C dans le but de brûler les suies et de nettoyer le capteur. Ainsi, nous pouvons aussi l'utiliser afin de maintenir le capteur à une température supérieure à celle des gaz pendant le dépôt pour observer l'influence de ce paramètre sur le signal du capteur. Tout d'abord, nous avons évalué l'effet de la température sur la réponse d'un capteur sans présence de suies. Par la suite, nous nous sommes intéressés à l'effet de la température du capteur lorsque celui-ci est placé dans un flux de particules.

IV.2.2.1 Régénération d'un capteur sans dépôt de suies

Dans un premier temps, nous avons observé le comportement du capteur par rapport à la température lorsqu'il n'y a pas de suies présentes à sa surface, afin de détecter un éventuel effet de substrat. La Figure IV-5 montre les résultats obtenus pour un capteur dos au flux et polarisé à 60 V.

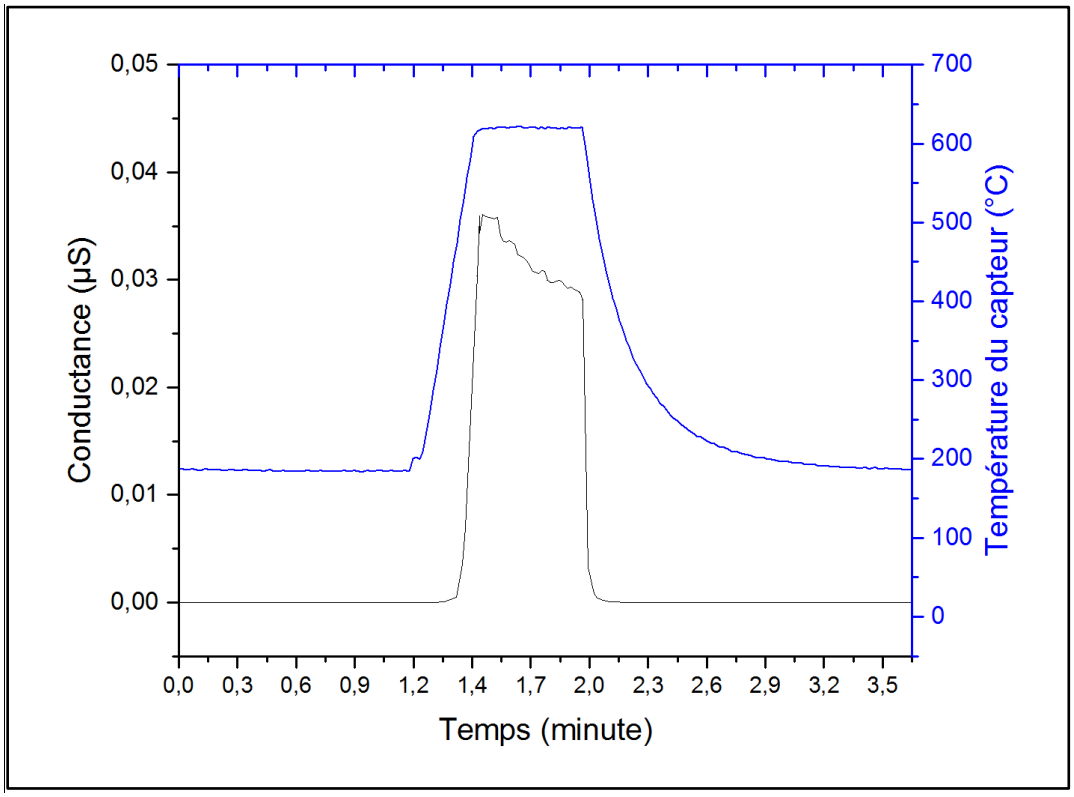


Figure IV-5 : Conductance d'un capteur polarisé à 60 V sans dépôt de suies lors d'une montée en température de 20°C/seconde (régénération) et un plateau à 620°C durant 30 secondes dans un flux de gaz à 180°C.

Nous observons que la conductance du capteur sans dépôt de suies augmente avec la température jusqu'à l'obtention du plateau. En effet, lorsque le capteur est à la température des gaz (180°C), sans suies déposées à sa surface, la conductance observée est très faible. En revanche, lorsque la température augmente, la conductance augmente et devient mesurable à partir de 470°C ($4*10^{-4}$ µS) jusqu'à atteindre des valeurs de l'ordre de 0,04 µS à 620°C. A ce moment, lorsque la température est stabilisée à 620°C, la conductance mesurée a un comportement chaotique. Cela est causé par l'évolution de la résistance de la plaquette d'alumine (substrat) qui diminue et la tension appliquée sur la résistance de chauffage pour maintenir les hautes températures. Dans ces conditions, nous observons des interférences entre les deux faces de la plaquette et l'enregistrement de la conductance est parasité par la tension appliquée à la résistance de chauffage.

Des essais dans les projets précédents CICLAMEN 1 et 2 ont aussi évalué l'évolution de la conductivité de l'alumine en fonction de la température. Il a été mis en évidence que la conductivité de l'alumine augmente avec la température. Ces résultats sont donc en accord avec ceux obtenus par notre capteur de géométrie différente. De même, ce phénomène d'augmentation de la conductance de l'alumine avec la température a déjà été observé par Kita *et al* [77]. Cette augmentation de la conductance en fonction de la température serait causée par les impuretés présentes dans l'alumine induisant de la conductivité électronique.

Cependant, cela n'a pas une réelle incidence sur la mesure du capteur car pour les températures de chargement (de l'ordre de 180°C), la conductance de l'alumine reste négligeable. De plus, le capteur n'atteint ces températures qu'au moment de la régénération, correspondant à une période où le capteur est propre et ne mesure pas la conductance des suies.

IV.2.2.2 Effet de la température du capteur sur sa réponse

Dans un second temps, nous avons évalué l'impact de la température sur la mesure de conductance pendant le dépôt. La Figure IV-6 montre les mesures de conductance (échelle logarithmique) sous flux de particules (PF1) en fonction du temps pour trois températures différentes : température des gaz (180°C) sans chauffage, puis lorsque le capteur est maintenu à 200°C et 300°C.

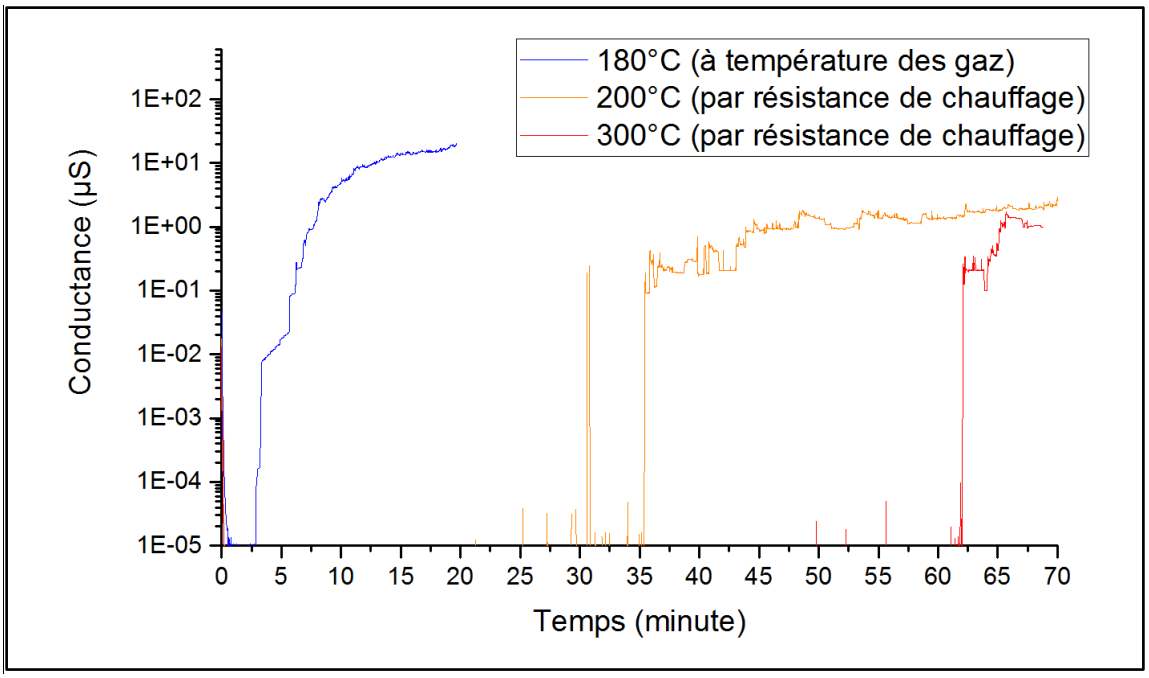


Figure IV-6 : Représentation logarithmique des résultats des mesures de conductance pour PF1 sur un capteur maintenu à la température des gaz (courbe bleue), à une température de 200°C (courbe orange) et 300°C (courbe rouge) sous une polarisation de 60 V avec une température des gaz de 180°C.

Nous remarquons que la température du capteur a un effet très marqué sur sa réponse lors d'une collecte de suies à la surface du capteur. Plus le capteur est chaud et plus le temps de percolation (zone avant une mesure notable de la conductance) est long. Lorsque le capteur est à la température des gaz, le temps de percolation est d'environ 3 minutes dans nos conditions, dès que le capteur est chauffé, le temps de percolation est beaucoup plus long, environ 35 minutes pour un capteur maintenu à 200°C et plus de 60 minutes pour un capteur à 300°C. Nous attribuons cela à un effet de thermophorèse modifiant les lignes de flux de particules autour du capteur. En effet, dans un milieu avec un gradient de température, les particules migrent du coté chaud vers les parties froides. Ainsi, quand le capteur est chaud, les particules ont plus tendance à s'éloigner du capteur et celui-ci met donc plus de temps à se charger. Des études exploitant ce principe ont été menées afin d'améliorer le dépôt des suies à la surface du capteur [78]–[80], où dans ce cas le capteur est maintenu à plus basse température que les gaz. De même, les travaux de Brugière *et al,* ont montré que pour des particules fractales, la vitesse des particules engendrée par la thermophorèse augmentait avec la taille des particules [80]. Une étude de ce phénomène pourrait permettre de sélectionner des tailles de particules se déposant à la surface du capteur.

IV.2.3 Conclusion sur les effets de température

Ces essais ont ainsi permis de montrer qu'une élévation de température au-delà de 180°C, les gaz et le capteur étant à la même température, est défavorable pour le chargement du capteur, même si cela semble diminuer légèrement la dispersion des mesures dans les tous premiers instants (percolation). Une sur-température du capteur par rapport à la température des gaz (capteur chauffé) est aussi tout à fait néfaste en raison du phénomène de thermophorèse qui tend alors à repousser les particules des parties les plus chaudes (capteur) vers les parties les plus froides (gaz).

Par ailleurs, des essais antérieurs à cette étude, réalisés au laboratoire, avaient montré que les suies ne sont pas conductrices si elles ne sont pas soumises à une température supérieure à 100°C, très probablement en raison de la présence de vapeur d'eau.

Aussi, pour toutes ces raisons, tous les essais suivants ont été conduits avec des gaz à 180°C, le capteur, non chauffé, étant alors à cette même température pendant les phases de chargement.

IV.3 Effet de la tension de polarisation et du point de fonctionnement sur la réponse du capteur : échantillonnage basse fréquence (1 Hz)

Comme indiqué précédemment, nous avons figé les conditions opératoires pour la suite de l'étude : capteur dos au flux de particules, maintenu à 180°C par les gaz chauds.

Un des paramètres ajustables est la tension que nous pouvons appliquer entre les électrodes de mesure (tension de polarisation). Celle-ci est nécessaire afin de pouvoir mesurer la conductance entre les électrodes. Les projets CICLAMEN 1 et 2 ont montré que pour des tensions comprises entre 5 V et 30 V, le temps de dépôt diminue quand la tension augmente. Nous avons donc fait varier ce paramètre pour de plus hautes tensions (jusqu'à 150 V) et avons observé son effet sur la réponse du capteur pour les différents points de fonctionnement (courbe de chargement : variation de conductance en fonction du temps) et sur la collecte des suies (observations microscopiques).

Dans cette partie, nous avons exploité le signal « basse » fréquence (acquisition à 1Hz) en utilisant l'ensemble de la courbe de chargement « conductance en fonction du temps ». L'exploitation « haute » fréquence d'acquisition (5 kHz) sera traitée dans la partie suivante IV.4.

IV.3.1 Etude des courbes de chargement du capteur

IV.3.1.1 Influence de la tension de polarisation et du point de fonctionnement (PF) sur la réponse du capteur

Les variations de la conductance entre les électrodes du capteur en fonction du temps sous un flux de particules pour les différents PF et sous différentes polarisations sont présentées sur la Figure IV-7. Les tests pour chaque PF et les cycles de régénération et de mesure ont été menés sur le même capteur sans que l'orientation de celui-ci soit modifiée entre les changements de PF. Les chargements du capteur sont réalisés à l'état stationnaire de génération de particules et de température (180°C).

Le capteur a été testé sous différentes plages de polarisation en fonction de PF : de 10 V à 60 V pour PF1 et PF1B, de 10 V à 80 V pour PF4 et de 10 V à 150 V pour PF5. Avant chaque changement de tension de polarisation, nous avons effectué une régénération du capteur à 650°C pendant 2 minutes.

Les valeurs initiales des mesures de conductance de la Figure IV-7 correspondent à la fin de régénération du capteur par l'élément chauffant, soit un capteur propre de toute suie entre les électrodes de mesure. La conductance a alors été enregistrée pendant 18 minutes. Comme évoqué dans le chapitre I, nous retrouvons dans un premier temps une zone où le capteur ne donne pas de réponse (du début à environ 4 minutes) pour chaque point de fonctionnement. Cette zone correspondant au temps de percolation lorsqu'il n'y pas de connexion mesurable entre les électrodes de mesure formée par les suies. Par la suite, une fois le temps de percolation passé (soit les premiers contacts formés), la conductance augmente avec le dépôt de suies suivant une tendance sigmoïdale correspondant à la formation continue des ponts de suies entres les électrodes de mesure comme nous l'avons décrit dans le chapitre I.

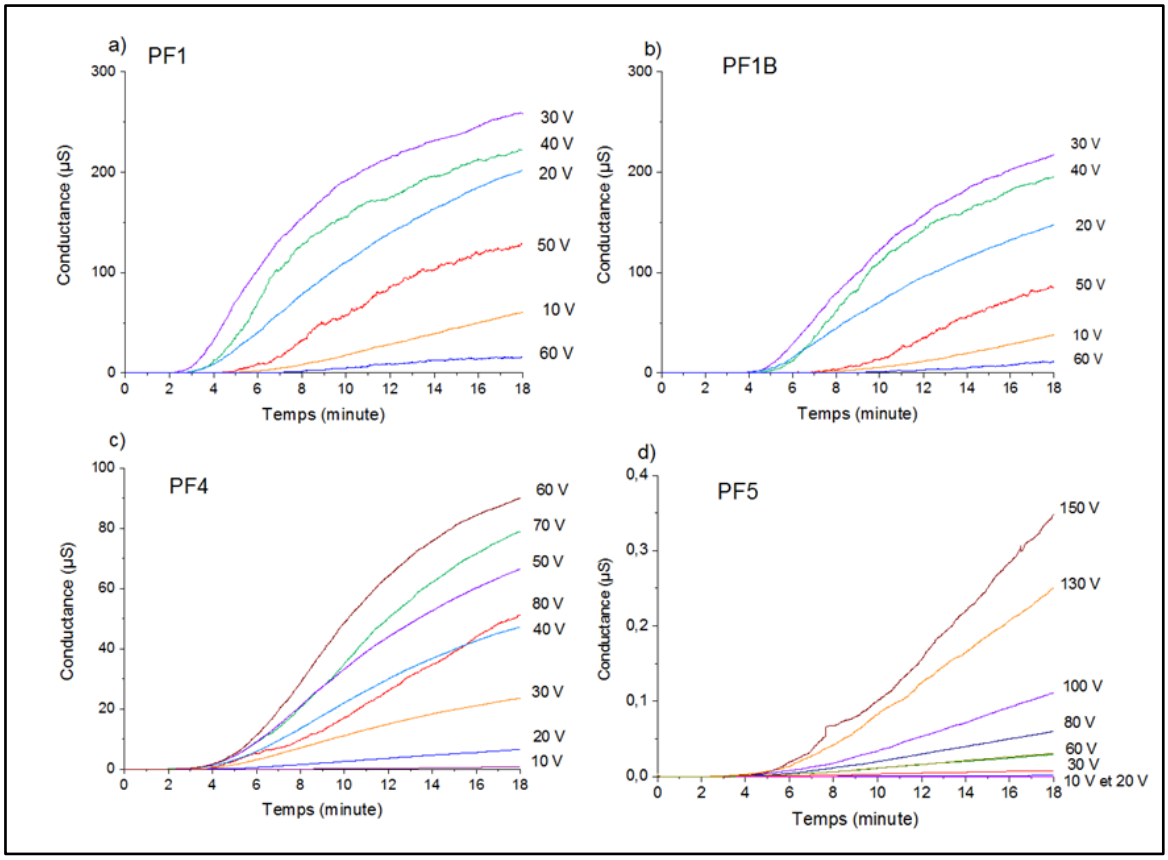


Figure IV-7 : Variation de la conductance en fonction du temps sous flux de particules pour différentes tensions de polarisation pour chaque PFdu mini-CAST : a) PF1, b) PF1B, c) PF4 et d) PF5.

La vitesse d'augmentation de la conductance correspondant à la vitesse de dépôt des suies sur l'élément sensible dépend fortement de la tension de polarisation du capteur (Figure IV-7). La vitesse de dépôt maximale passe par une tension de polarisation optimale pour PF1, PF1B et PF4. Cette dernière est de 30 V pour PF1 et PF1B et de 60 V pour PF4. Dans le cas de PF5, aucune tension optimale n'a été observée. La vitesse de dépôt augmente avec la tension jusqu'à une tension appliquée de 150 V. Ainsi, si une tension optimale existe aussi pour PF5, celle-ci se trouve au-delà de 150 V.

Les temps de percolation (moment d'apparition de conductance mesurable) en fonction de la tension pour chaque PF ont été extraits de la Figure IV-7. Dans notre cas, les temps de percolation correspondent à une valeur de conductance atteinte d'environ 10^{-10} S. La Figure IV-8 résume les résultats obtenus. Les temps de percolation sont compris entre 1,8 minutes et 3,8 minutes pour PF1, 3 et 4,9 minutes pour PF1B, 1,6 et 6,3 minutes pour PF4 et 2,4 et 13 minutes pour PF5.

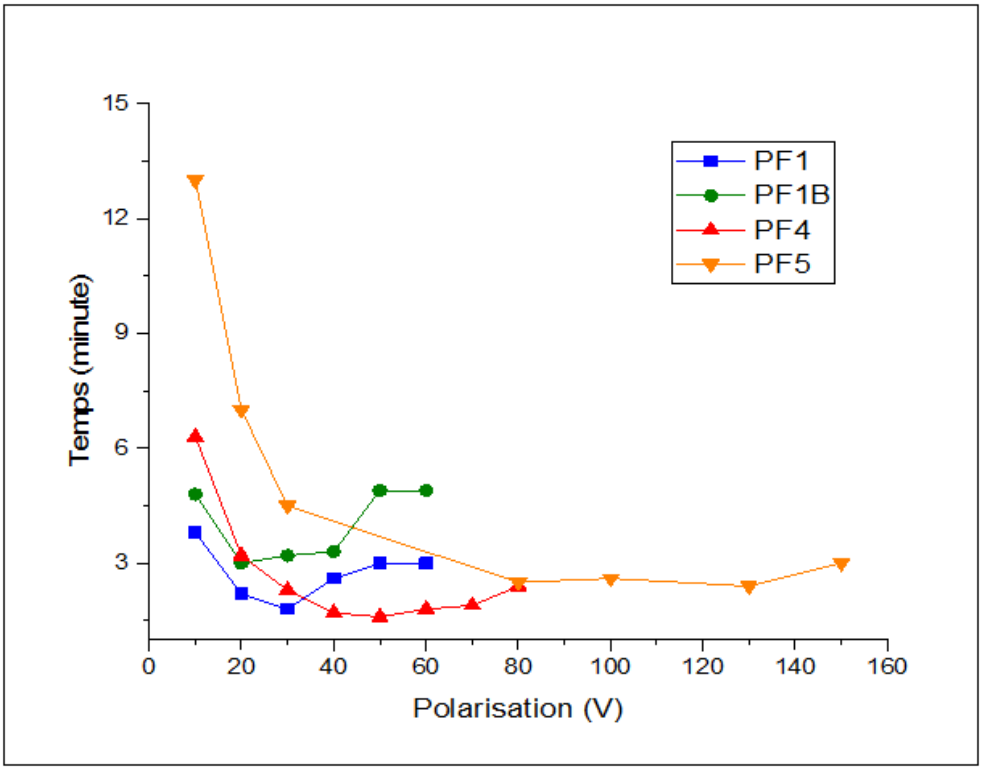


Figure IV-8 : Temps de percolation du capteur en fonction de la tension de polarisation. Le temps de percolation est obtenu quand la conductance est d'environ 10^{-10} S.

En comparant les temps de percolation d'un PF à l'autre, nous remarquons que ceux-ci ne sont pas très différents dans les cas de PF1, PF4, et PF5 et semblent donc indépendants de la taille des particules. Par ailleurs, ils ne semblent pas être liés à la concentration massique. En effet, une masse environ 5 fois plus petite (Mesures MAAP chapitre III) ne modifie pas significativement le temps de percolation lorsque nous comparons PF1 et PF5.

En addition aux observations précédentes, nous remarquons aussi que les temps de percolation pour un PF donné passent par une valeur minimale pour une tension de polarisation appliquée optimale (Figure IV-8). Cependant, le temps de percolation dépend du dépôt qui est un phénomène aléatoire. Ainsi, le temps auquel le premier contact électrique se forme peut fortement varier et ne peut pas être directement comparé à la tension de polarisation dans notre cas. Une étude statistique sur une plus grande gamme d'échantillons devrait être effectuée afin de relier le temps de percolation à la tension de polarisation de manière précise.

En revanche, les valeurs des temps pour atteindre une conductance de 10^{-7} S sont plus représentatives des effets de la tension de polarisation car le capteur est suffisamment chargé afin d'être moins dépendant des effets statistiques liés à la formation des premiers ponts et le chargement est suffisamment bas pour ne pas être influencé par des effets statistiques d'un dépôt important. Ainsi, pour mettre en évidence la tension de polarisation optimale pour chaque PF, nous avons tracé le temps que met la conductance pour atteindre 10^{-7} S en fonction de la tension de polarisation (Figure IV-9). La tension de polarisation optimale correspond à la tension pour laquelle le temps pour atteindre 10^{-7} S est minimal. La comparaison entre les points de fonctionnement nous montre que cette dernière augmente lorsque la distribution de taille diminue (PF1 à PF5). Plus la distribution de taille diminue, plus la tension de polarisation doit être élevée (Figure IV-9).

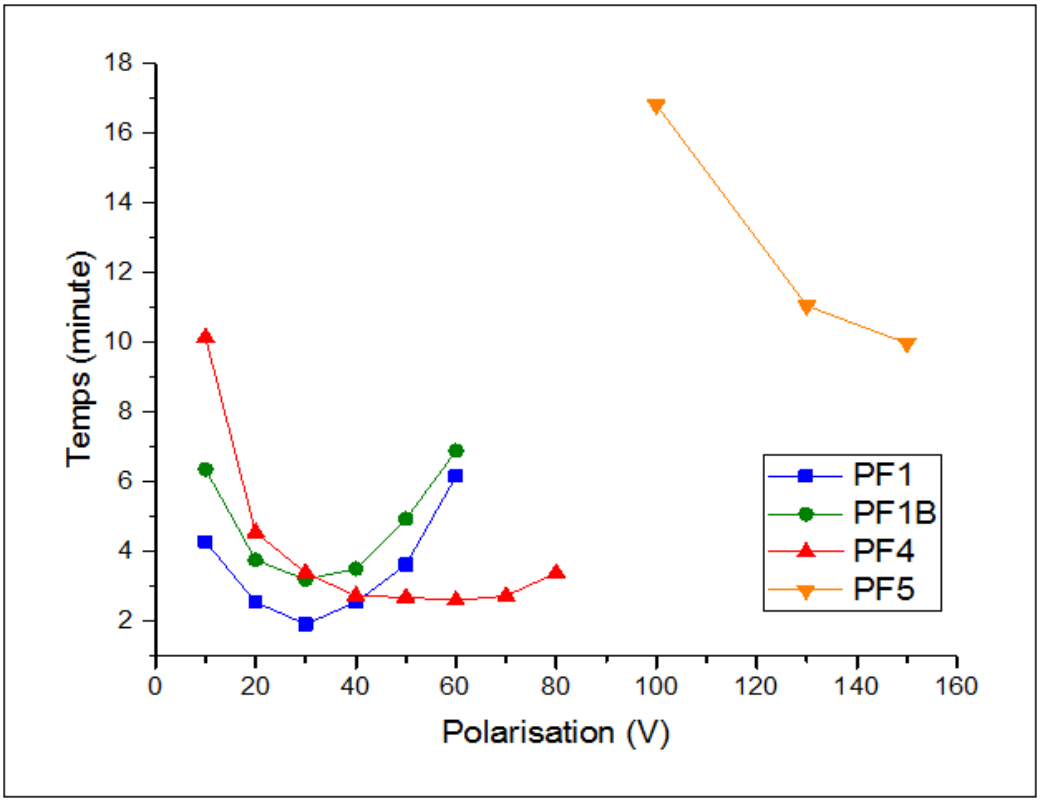


Figure IV-9 : Temps de chargement du capteur pour atteindre 10^{-7} S en fonction de la tension de polarisation pour les différents PF.

A tension identique ou à tension optimale, la réponse du capteur est différente pour chaque PF. Ainsi, dans le cas des tensions optimales, après 18 minutes les valeurs de conductance sont ordonnées de la manière suivante : PF1 300 µS > PF1B 225 µS >> PF4 90 µS >> PF5 0,4 µS (Figure IV-7). Cela est en accord avec les concentrations obtenues par le MAAP, vu au chapitre III. Par conséquent, la valeur de la conductance mesurée à un temps donné, une fois la période de percolation passée, semble liée à la teneur en carbone élémentaire présente dans les particules de suies. Ce résultat est aussi cohérent avec les valeurs de conductivité évoquées dans le chapitre III : la conductivité de PF5 est deux ordres de grandeur inférieure à celle de PF1.

IV.3.1.2 Paramétrages des courbes de chargement

Afin de quantifier plus précisément les courbes de mesures de conductance pour différentes tensions (Figure IV-7) en fonction du point de fonctionnement, nous les avons paramétrées. Ces courbes sont de forme sigmoïdale, présentant un point d'inflexion et une asymptote. Nous avons donc décidé d'utilisé une équation représentant la réponse à un échelon d'un système du deuxième ordre non oscillant [81]. De plus, afin de prendre en compte la partie de la courbe correspondant au temps de percolation, nous avons introduit un retard (ret). L'équation utilisée est donc la suivante :

$$G(t) = \frac{K}{\tau_1 - \tau_2}\left(\tau_1\left(1 - e^{-\frac{(t-ret)}{\tau_1}}\right) - \tau_2\left(1 - e^{-\frac{(t-ret)}{\tau_2}}\right)\right) \qquad \text{(IV.1)}$$

Elle présente l'avantage d'être simple (4 paramètres), de bien représenter nos expériences, et même s'il s'agit ici d'une approche comportementale, nous verrons dans le chapitre V qu'un tel comportement (ordre 2) peut s'expliquer.

Les 4 paramètres sont :

- K : valeurs asymptotique de conductance correspondant à la conductance maximale
- Ret : temps correspondant au début d'accroissement de la courbe (percolation)
- τ_1 et τ_2 : correspondant à 2 constantes de temps

Les constantes de temps τ_1 et τ_2 étant interchangeables, nous les classerons en fonction de leur valeur maximale et minimale à une tension donnée, et les désignerons par τ_{max} et τ_{min}. Le paramètre « K » correspondant au gain statique, est à la valeur de conductance lorsque le plateau est atteint (temps grand).

L'ajustement des courbes a été réalisé par la méthode des moindres carrés à l'aide du solveur d'Excel. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure IV-10 et les paramètres obtenus sont reportés sur la Figure IV-11.

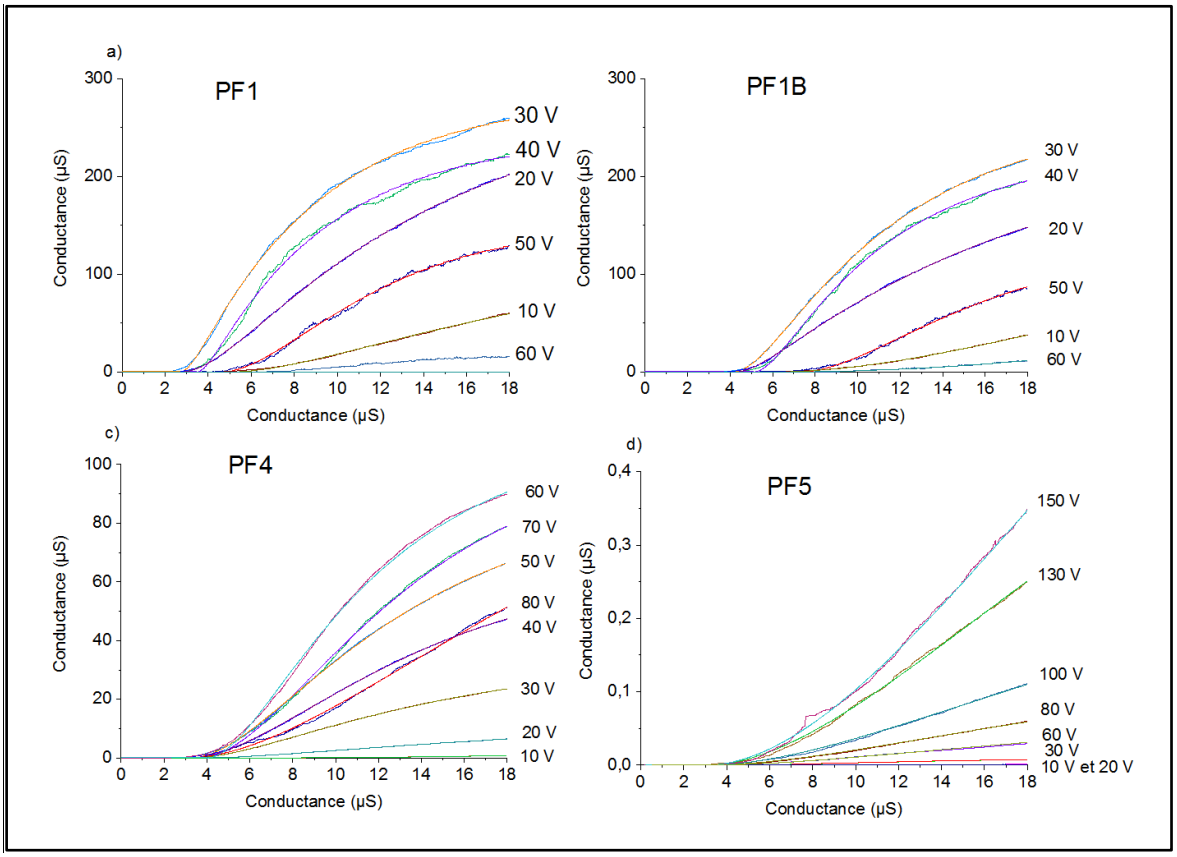


Figure IV-10 : Représentation des régressions dess courbes de mmesure de conductance pour chaque PF pour différentes tensions de polarisation.

Comme le montre la Figure IV-10, nous avons une bonne superposition entre les mesures expérimentales et les courbes paramétrées.

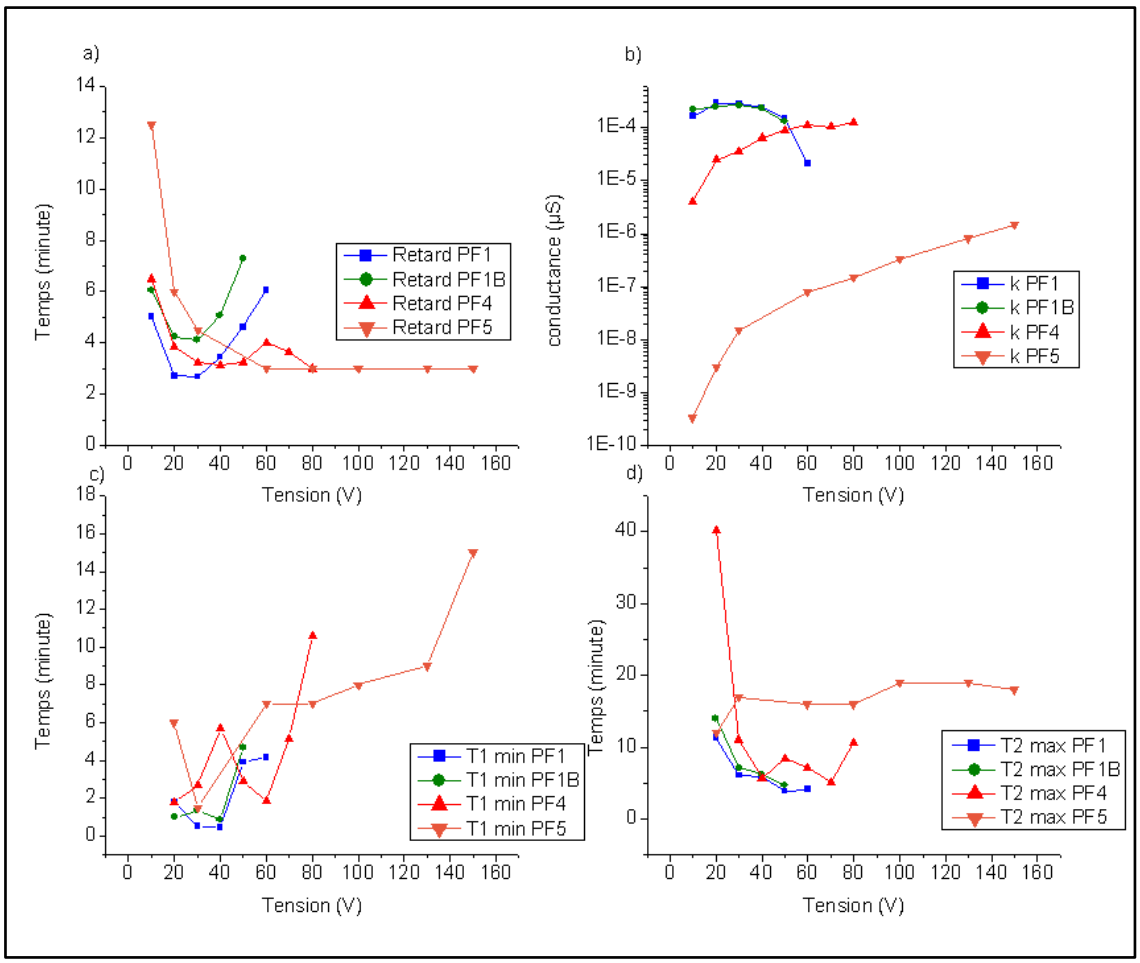


Figure IV-11 : Paramètres régression des courbes de mesures de conductance en fonction de la tension de polarisation. En a) est représenté le retard, en b) le paramétre K, une échelle logarithmique afin de visualiser toutes les PF, en c) les t minimums et en) les t maximums.

L'évolution du paramètre « retard », présenté sur la Figure IV-11 a), est bien sûr similaire aux résultats obtenus pour le temps de percolation (Figure IV-8). Nous retrouvons bien un optimum de tension pour un retard minimal pour chaque PF sauf PF5 qui semble atteindre un plateau. Des diminutions du retard sont cependant observées pour PF4 à 70 V et 80 V. Cela pourrait être expliqué par une augmentation du bruit avec la tension, comme nous le verrons après, et poserait des problèmes de convergence.

En raison de la grande variation de K en fonction de la tension et des PF, nous avons tracé son évolution en fonction de la tension en échelle logarithmique Figure IV-11 b). Ici aussi, nous retrouvons un optimum de tension pour PF1 et PF1B aux alentours de 30 V. Par contre, PF4 et PF5 ne présentent pas d'optimum. Les variations des valeurs de K sont cohérentes avec les valeurs de conductivité mesurées, avec PF1>PF4>PF5 (chapitre III), mais seulement pour des tensions inférieures à 50 V. Au-delà, les valeurs de K pour PF4 sont supérieures à celles de PF1. Ainsi, la conductivité seule n'explique pas ce comportement.

Les valeurs de τ_{min} (Figure IV-11 c) semblent augmenter avec la tension alors que celles de τ_{max} (Figure IV-11 c) ont tendance à décroitre pour les différents PF. Cependant, les valeurs des τ_{min} et τ_{max} sont similaires pour chaque PF à tension identique sauf pour PF5. Les τ_{max} obtenus pour PF5 semblent constants jusqu'à des tensions de 150 V. Cela pourrait s'expliquer par le fait que nous n'avons pas encore dépassé la tension de polarisation optimale. Une autre explication pourrait être liée au fait que les courbes de mesure de conductance pour PF5 n'ont pas atteint le point d'inflexion, et les valeurs de τ sont donc déterminées avec une grande imprécision pour PF5 et pour les tensions extrêmes des autres PF.

Afin de comparer PF1 à PF1B, nous avons tracé les rapports PF1/PF1B du retard, de K et des constantes de temps τ_{min} et τ_{max} sur la Figure IV-12. Nous rappelons que le rapport de concentration (particules/cm³) de PF1 et PFB est compris entre 1,2 et 1,6 selon les instruments (chapitre III).

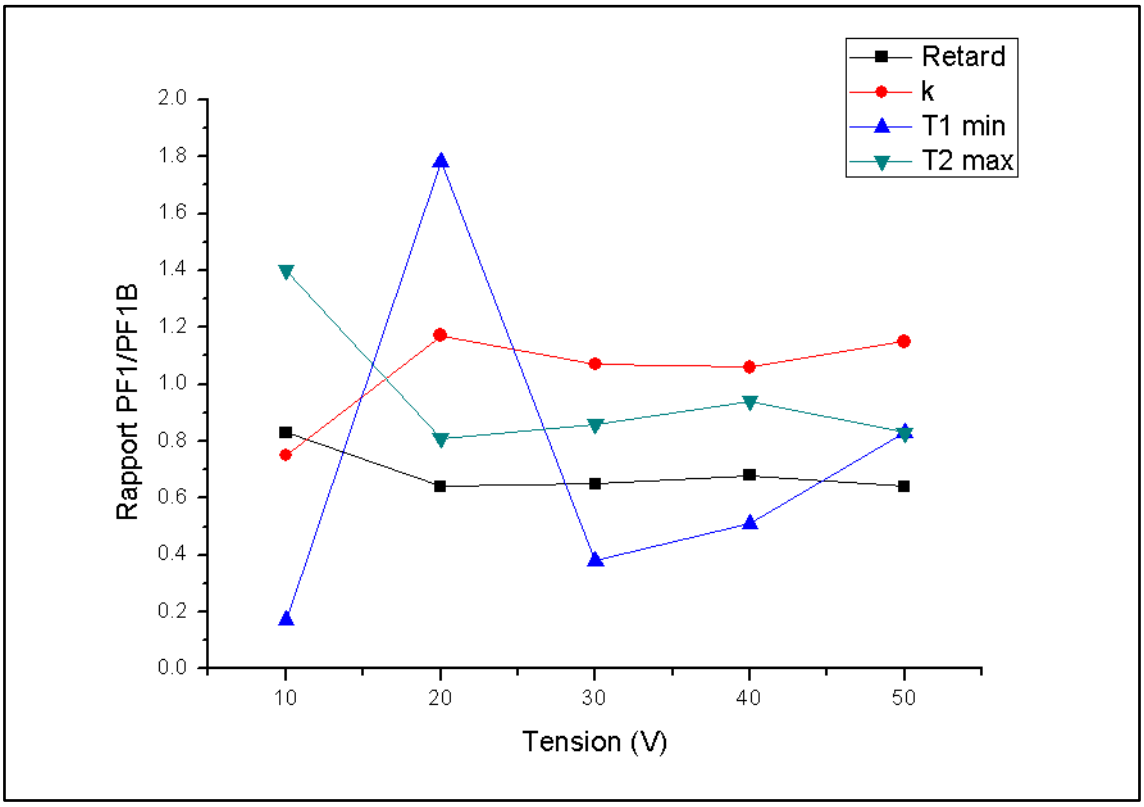


Figure IV-12 : Evolution du rapport PF1/PF1B des paramètres retard, k, τ_{min} et τ_{max} en fonction de la tension de polarisation.

Nous observons que les valeurs du rapport pour le retard, K et τ_{max} évoluent peu en fonction de la tension de polarisation, si l'on exclue la valeur 10 V. Les valeurs du rapport pour τ_{min} sont par contre fluctuantes. Ces variations sont en accord avec les évolutions de ces paramètres, montrées pour PF1 et PF1B sur la Figure IV-11. Pour les mesures à 10 V, le taux de chargement reste faible (Figure IV-7), et la modélisation avec l'équation (IV.1) (ordre 2) peut conduire à de fortes erreurs sur les paramètres déterminés. De même, le paramètre τ_{min}, est plus sujet à erreur de modélisation car il est moins précis aux basses tensions.

Le rapport PF1/PF1B pour le paramètre K est proche de 1.1-1.2, donc du rapport de concentration entre ces 2 points de fonctionnement, ce qui est cohérent avec la définition de K et les valeurs expérimentales. La valeur du rapport pour le retard est proche de 0,6-0,7, donc l'inverse est dans la gamme de 1,4-1,7, ce qui peut permettre de conclure que ce rapport semble être inversement proportionnel à la concentration. Ceci est cohérent avec le fonctionnement du capteur : en effet, lorsqu'il y a moins de particules les ponts mettent plus de temps à se former, induisant le retard. Cependant, les valeurs de τ_{max} ne semblent pas être dépendantes de la concentration (rapport proche de 1 pour τ_{max}).

IV.3.1.3 Effet de taille et nombre de suie

Les résultats précédents nous montrent aussi que, pour une distribution de taille identique (PF1 et PF1B), lorsque la concentration en nombre augmente, le temps de percolation et le temps à 10^{-7} S diminuent (Figure IV-8 et Figure IV-9). Cela indique que le temps de chargement peut être relié à la concentration en nombre pour des particules possédant la même distribution de taille. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons tracé la variation de la conductance non plus en fonction du temps, mais en fonction de la quantité en nombre cumulé de suie à laquelle est exposée le capteur (Figure IV-13) pour PF1 et PF1B, à différentes tensions de polarisation. Le nombre cumulé est calculé par le produit de la concentration mesurée par le EEPS (nombre/cm³) par le débit Q (cm³/h) et par le temps t (h) comme le montre l'équation suivante :

$$\#_{particule} = [EEPS] * Q * t \qquad \text{(IV.2)}$$

Les expériences ayant été réalisées pendant la même durée de chargement, le nombre de particules cumulé en fin des tests est plus important pour PF1 (environ 1.10^{14}) que pour PF1B (environ $6.8.10^{13}$) et égal au rapport de concentration PF1/PF1B. Nous voyons que la réponse du capteur pour PF1 et PF1B, avec des distributions de taille identiques, est semblable pour chaque tension de polarisation. Par conséquent, la corrélation entre le temps de percolation et la concentration en nombre est parfaitement validée pour un type de particules donné (même distribution de taille).

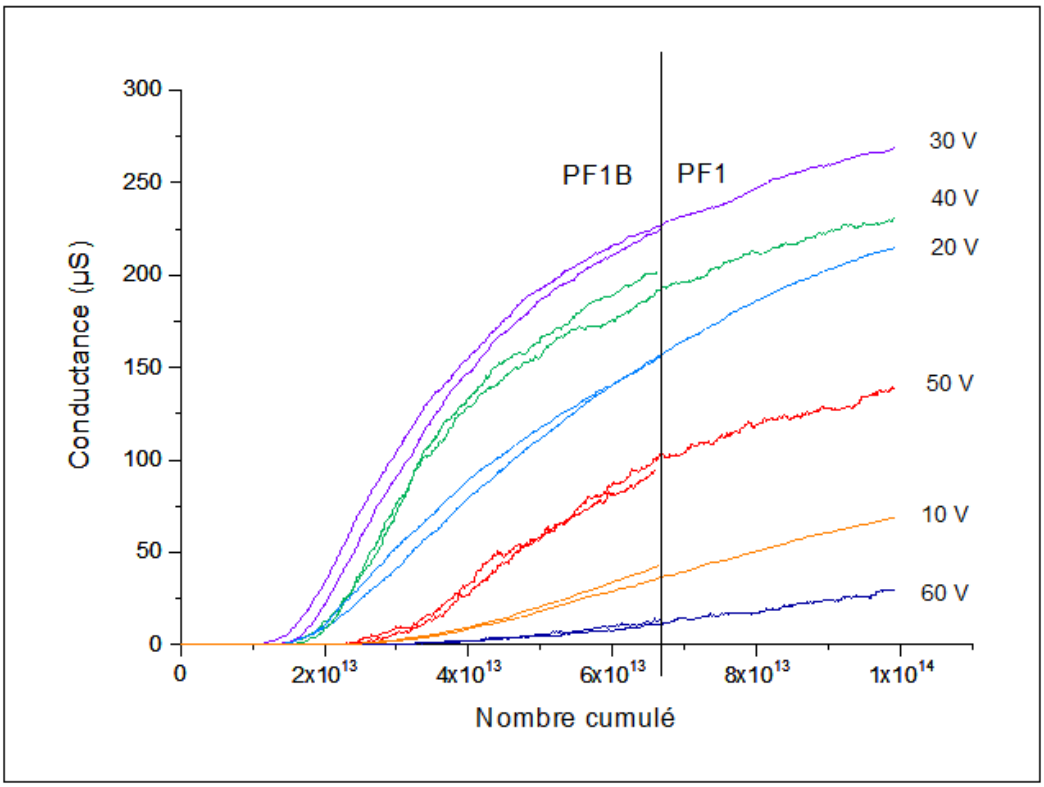


Figure IV-13 : Comparaison des résultats de mesures de conductance pour PF1 et PF1B en fonction du nombre de particules de suies cumulé auquel a été exposé le capteur pour différentes tensions de polarisation. La température des gaz est de 180°C.

De même, la Figure IV-14 rapporte les résultats obtenus pour chaque PF avec la polarisation du capteur fixé à 60 V (a) et à leur tension de polarisation optimale (b) (PF1 et PF1B 30 V, PF4 60V et PF5 150 V).

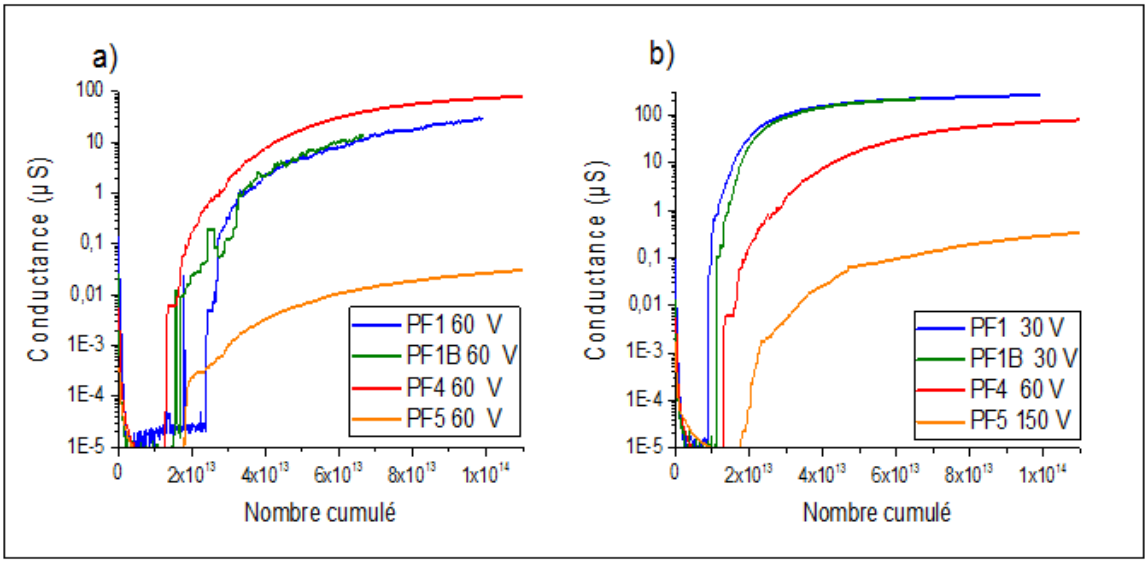


Figure IV-14 : Evolution en échelle logarithmique de la conductance en fonction du nombre de particules cumulées vu par le capteur pour a)une polarisation de 60 Vet b) à leur tension de polarisation optimale de chaque PF avec une température des gaz de 180°C.

Les conductances mesurées pour PF1 (=PF1B), PF4 et PF5 pour un même nombre cumulé sont différentes. A tension fixe de 60 V (Figure IV-14 a), PF4 présente le signal le plus élevé pour un nombre de particules identique alors que PF5 présente la conductance la plus basse. A tension optimale (Figure IV-14 b), c'est PF1 et PF1B qui montrent le signal le plus élevé et encore une fois PF5 présente le signal le plus bas. Cela met en lumière que la distribution de taille et la nature des suies sont des paramètres clefs dans l'expression du signal du capteur de même que la tension de polarisation.

IV.3.1.4 Evolution du bruit des mesures de conductance en fonction de la tension de polarisation

Sur les courbes de chargement précédemment présentées sur la Figure IV-13 par exemple, nous pouvons observer que les courbes enregistrées sous une tension de polarisation supérieure à la tension de polarisation optimale semblent plus « bruitées ».

Afin d'extraire ce bruit et donc de quantifier ce phénomène, nous avons appliqué à ces courbes un filtre numérique passe haut du second ordre avec une fréquence de coupure à 3 Hz. Nous avons effectué le traitement à partir de 5 minutes pour ne pas prendre en compte la période correspondant au le temps de percolation au cours de laquelle la conductance est très faible. Nous avons déterminé l'écart type, puis l'écart type relatif en divisant l'écart type obtenu par la valeur maximale de la conductance. La Figure IV-15 présente les résultats obtenus.

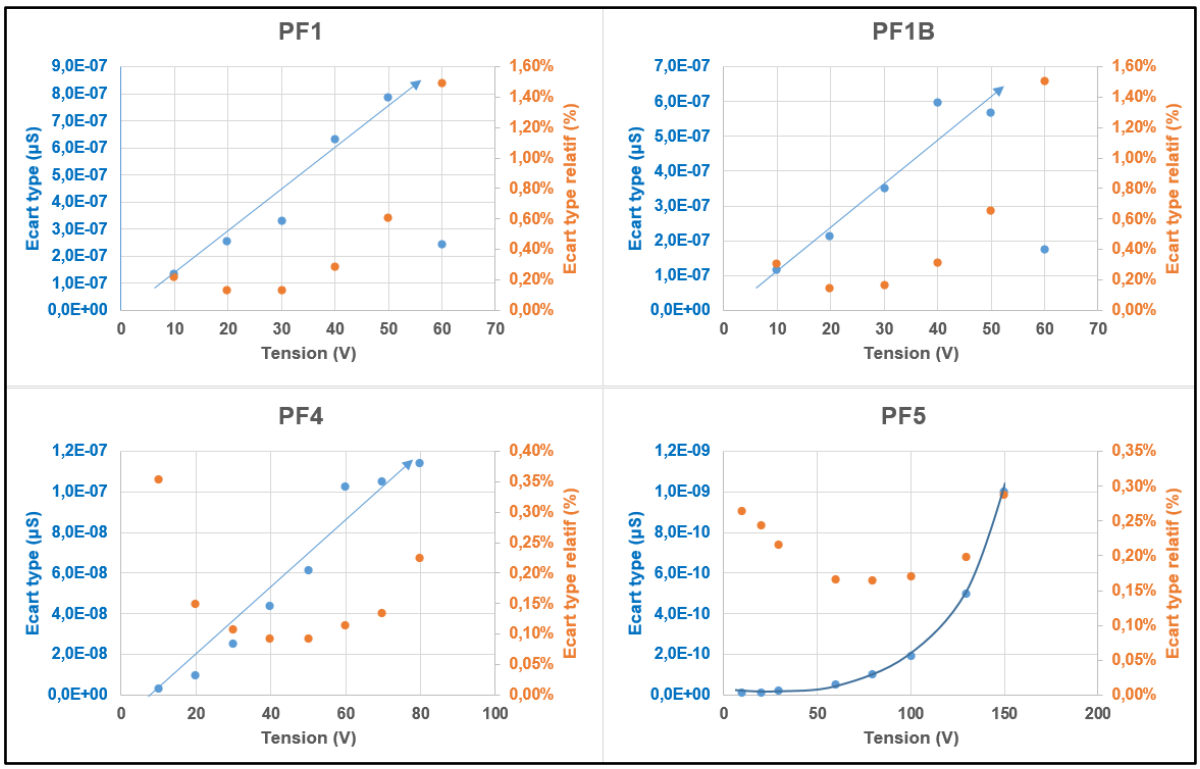


Figure IV-15 : Evolution de l'écart type (bleu) du bruit du signal en fonction de la tension de polarisation pour chaque PF et l'écart type relatif au maximum de conductance(orange). Les calculs sont effectués entre 5 et 18 minutes à partir des courbes de la Figure IV-7.

Nous remarquons que le bruit (écart type) augmente de façon monotone avec la tension de polarisation, sauf pour les points PF1 et PF1B à 60 V. Ceci peut s'expliquer par le fait que le signal (conductance) est très faible pour ces 2 points.

L'écart type relatif au maximum de la conductance montre au début une décroissance qui s'explique par une augmentation forte des conductances maximales en fonction des tensions de polarisation tant que celles-ci restent inférieures à la valeur optimale pour chaque PF. Puis l'écart–type relatif augmente à partir de la tension de polarisation optimale dans le cas de PF1, PF1B (30V) et PF4 (60V). Pour PF5 dont le signal est faible (et donc le rapport signal sur bruit toujours mauvais), le bruit varie peu d'une tension à l'autre dans nos conditions de mesures (0,20%-0,30%). Ces observations sur le bruit nous ont incité à observer notre signal à des échelles de temps beaucoup plus faibles (échantillonnage haute fréquence, 5 kHz), ce qui sera exposé dans la partie IV.4.

IV.3.2 Observations MEB du capteur chargé

Après avoir étudié les courbes de chargement en fonction des divers paramètres, nous avons observé comment se déposent les suies dans ces conditions par des observations en microscopie électronique à balayage. En effet, comme nous l'avons évoqué au chapitre I, lorsqu'il y a présence d'une tension de polarisation, les suies se déposent sous forme de ponts entre les électrodes de mesures. La Figure IV-16 montre une photographie MEB de ce phénomène. Ainsi, nous voyons que les suies sont déposées sous forme de dendrites plus ou moins ramifiées accrochées entre les électrodes de platine. Nous avons une vue directe des contacts électriques formés par les particules.

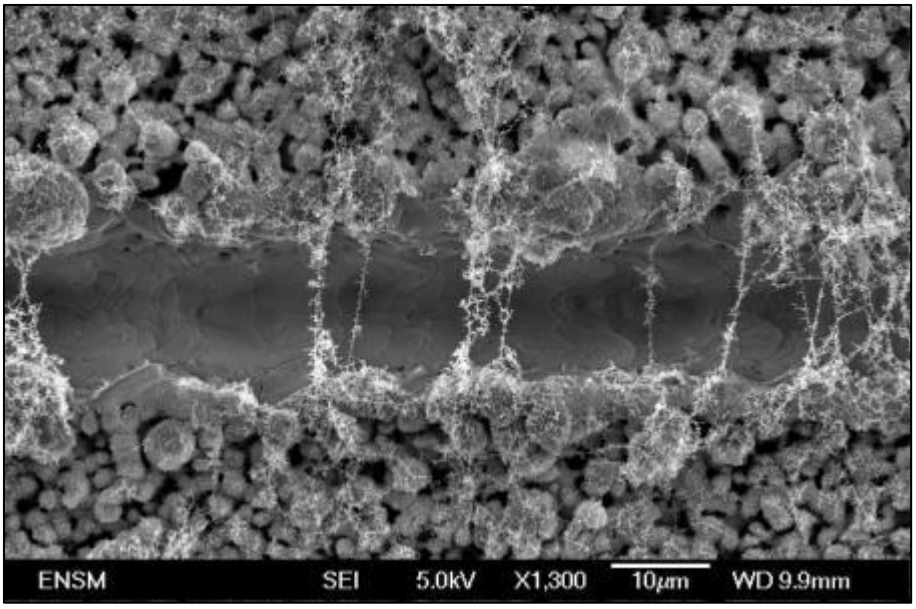


Figure IV-16 : Observation MEB d'un capteur pré-chargé sous PF1 sous une tension de polarisation de 30 V. Mise en évidence des ponts de suies entre les électrodes de platine.

Aussi, dans un second temps, nous avons voulu observer directement les effets de la tension de polarisation sur la collecte des suies. Pour cela, nous avons chargé des capteurs pendant 2h sous différents PF et polarisations.

Nous avons sélectionné trois polarisations pour chaque PF : sans polarisation (les électrodes branchées entre elles sont au même potentiel durant le dépôt), à polarisation optimale PF1 (30 V) et PF4 (60 V) et polarisation intermédiaire pour PF5 (100 V) et à polarisation maximale que nous pouvons atteindre (200 V). Le Tableau IV.2 résume les expériences menées.

Tableau IV.2 : Résumé des tensions de polarisation utilisées pour chaque PF en vue des observations MEB

Point de fonctionnement	Polarisation du capteur		
PF1	0 V	30 V	200 V
PF4	0 V	60 V	200 V
PF5	0 V	100 V	200 V

Les Figure IV-17, Figure IV-18 et Figure IV-19 regroupent les résultats obtenues pour PF1, PF4 et PF5 respectivement. Nous ne montrons pas de cliché pour PF1B car les suies produites sont identiques à PF1.

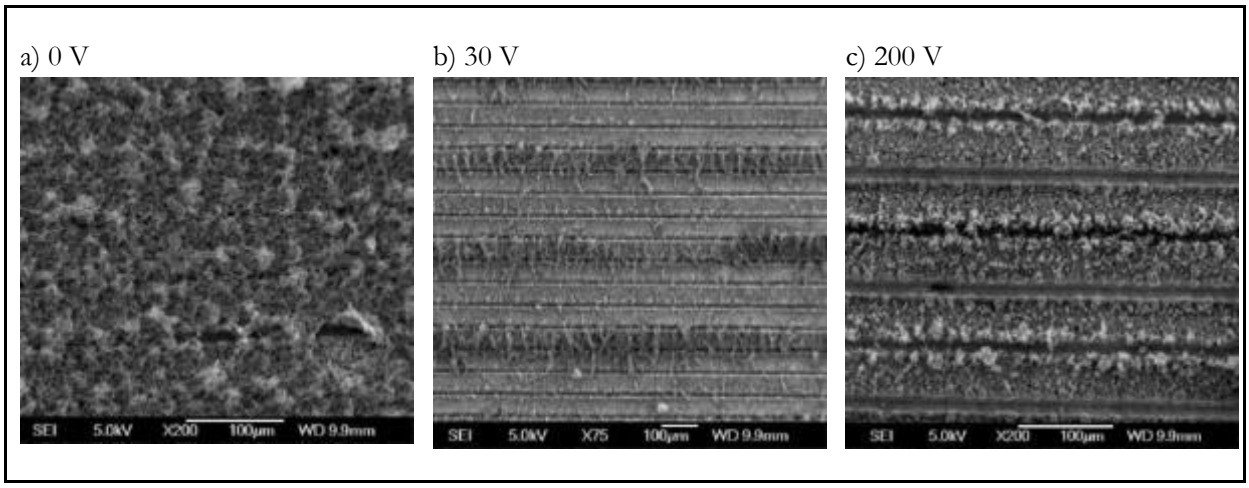


Figure IV-17 : Observations MEB d'un capteur pré-chargé sous PF1 sous une polarisation de a) 0 V, b) 30 V, c) 200 V pendant 2h à 180 °C avec le capteur dos au flux.

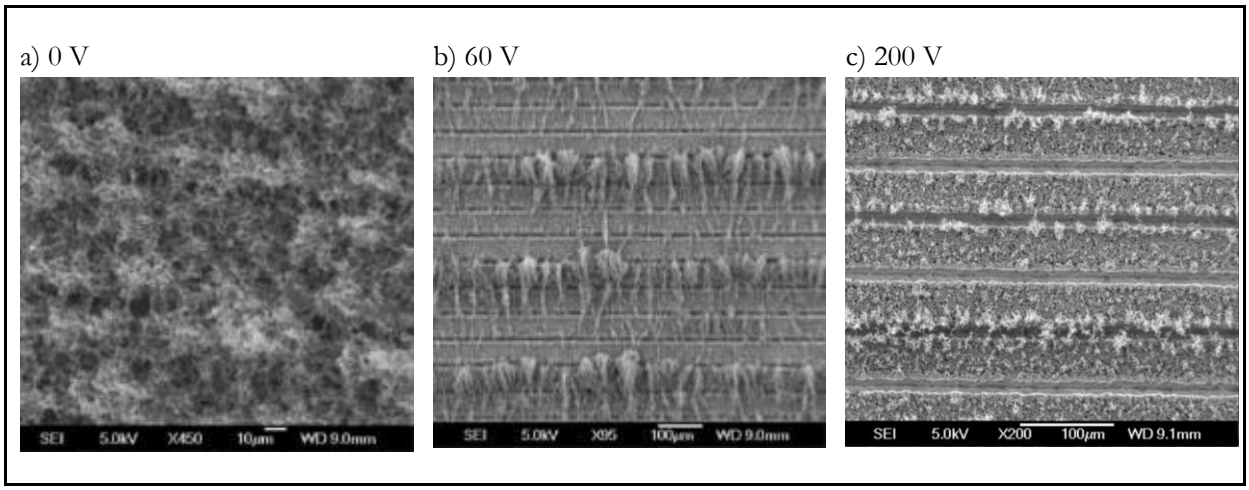


Figure IV-18 : Observations MEB d'un capteur pré-chargé sous PF4 sous une polarisation de a) 0 V, b) 60 V, c) 200 V pendant 2h à 180 °C avec le capteur dos au flux.

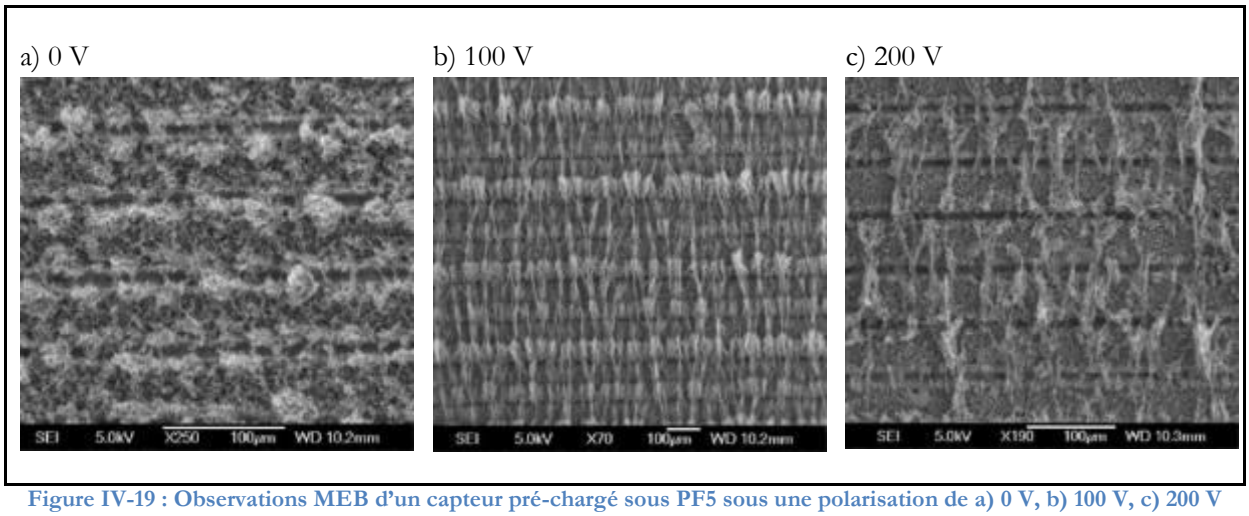


Figure IV-19 : Observations MEB d'un capteur pré-chargé sous PF5 sous une polarisation de a) 0 V, b) 100 V, c) 200 V pendant 2h à 180 °C avec le capteur dos au flux.

Les dépôts de particules ont été effectués sur des capteurs différents en raison de leur découpe afin de les introduire dans le microscope électronique à balayage. De plus, pour des raisons de sécurité, nous avons dû éteindre la flamme du générateur MiniCAST entre chaque changement de capteur. A chaque nouveau capteur, nous avons attendu que la génération des suies se stabilise pendant une demi-heure et avons effectué le dépôt après une période de régénération du capteur de 3 minutes à 650°C.

Des Figure IV-17a, Figure IV-18a et Figure IV-19a, nous observons que, lorsqu'il n'y pas de tension de polarisation, le capteur est recouvert d'une couche de suies uniforme. Il n'y a pas de différence notable d'un point de fonctionnement à l'autre.

A tension de polarisation optimale pour PF1 et PF4, et intermédiaire pour PF5 (Figure IV-17b, Figure IV-18b et Figure IV-19b), nous observons que les suies sont alignées à la surface du capteur dans le sens du champ électrique créé par la polarisation et forment des ponts entre les électrodes de mesures. Il semble y avoir moins de suies à la surface du capteur que lorsqu'il n'y a pas de polarisation. Lorsque nous comparons les points de fonctionnement entre eux, nous remarquons qu'il y a plus de suies sur le capteur pour PF5. Ceci n'est pas incompatible avec les mesures de conductances effectuées, dans la mesure où la conductivité des suies issues de PF5 est très faible (0,3 S/cm) comparée à celle de PF1 (209 S/cm) et PF4 (8 S/cm) (tableau III.5). Nous rappelons à ce niveau-là que la tension de polarisation de 100 V pour PF5 correspond à une valeur qui est inférieure à la valeur optimale (non déterminée, supérieure à 150V) alors que les observations comparatives pour PF1 et PF4 sont faites à valeur optimale.

De plus, sur les Figure IV-17b, Figure IV-18b et Figure IV-19b, nous distinguons une accumulation de suies plus importante toutes les quatre inter-électrodes. Cela pourrait être causé par la géométrie du capteur. En effet, comme nous l'avons décrit dans le chapitre I, le capteur est composé de deux électrodes parallèles sous forme de serpentin, et une zone inter-électrodes sur deux à un potentiel nul. La Figure IV-20 montre une vue schématisée des électrodes ainsi que la direction des champs électriques. Les zones où la conductance est mesurée (potentiel non-nul) sont les zones 1 et 3. Nous constatons que le sens du champ électrique dans les zones inter-électrodes sous potentiel alterne, ce qui, compte tenu des inter-électrodes sans potentiel, confère à notre système une périodicité de 4. Cette périodicité correspond à celle observée sur les clichés MEB. Autant une périodicité de 2 est évidente compte tenu des zones non polarisées, autant, l'interprétation physique de ce phénomène de dissymétrie, et donc de l'influence du signe de polarisation, reste encore à faire. Nous pouvons encore observer que le capteur soumis à PF5 apparait plus chargé en suie.

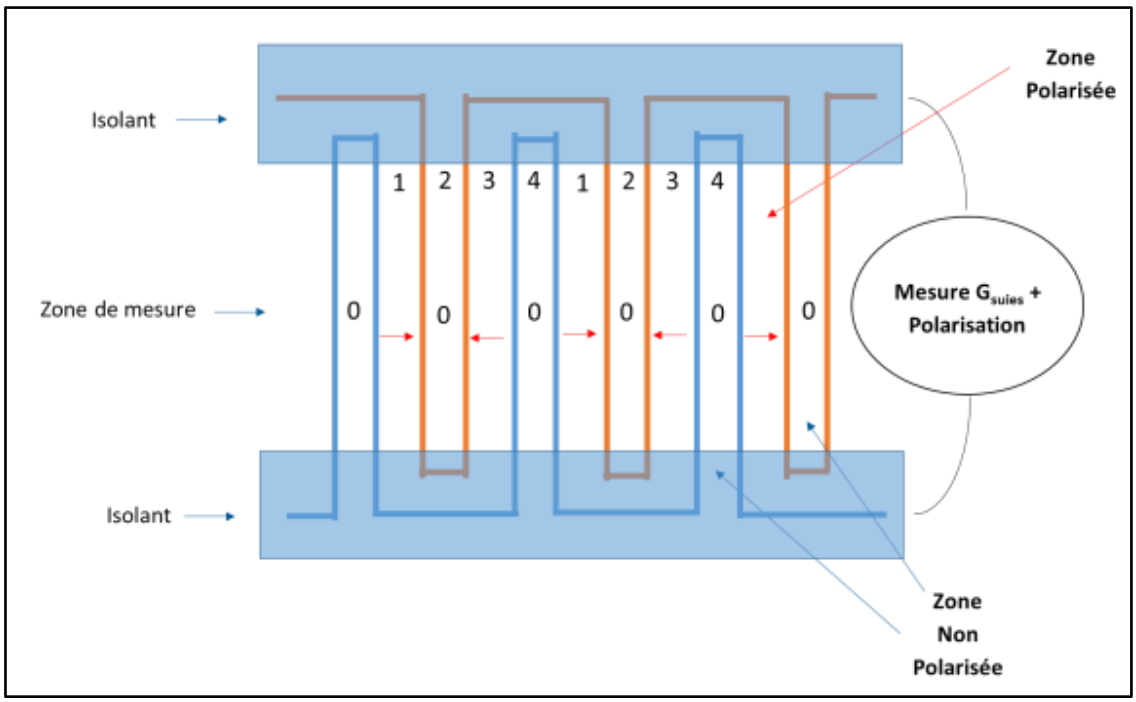


Figure IV-20 : Vue schématique des électrodes de mesures. L'électrode bleue correspond à l'électrode polarisée positivement et la orange à celle non polarisée. Les flèches rouges indiquent la direction du champ électrique et les « 0 » les espaces inter-électrodes sans champ. Les zones 1, 2, 3 et 4 représentent les espaces inter-electrodes.

Dans le cas d'un champ électrique plus fort (Figure IV-17c, Figure IV-18c et Figure IV-19c), les clichés MEB montrent un dépôt de suies identique tous les 2 inter-électrodes pour les fortes tensions. Donc, cela correspond aux zones de mesure inter-électrodes polarisées 1 et 3 du capteur. Nous retrouvons bien un dépôt lié au champ électrique sans relation avec sa direction.

A cette forte tension de polarisation (200 V), il y a moins de suies déposées qu'à plus faible polarisation pour un PF fixé, et nous retrouvons le fait que PF5 conduit à plus de dépôt de suies que PF1 et PF4 à polarisation fixée.

IV.3.3 Proposition d'une explication sur l'effet de la tension de polarisation

L'ensemble des résultats précédents nous a montré qu'il existe, pour chaque point de fonctionnement, une valeur spécifique de tension de polarisation optimale qui conduit à un chargement plus fort du capteur (valeur de conductance) avec un temps de percolation minimal. Ceci est corroboré par les observations microscopiques qui confirment nettement l'effet de la polarisation (formation des ponts inter-électrodes) et l'effet quantitatif avec un nombre de ponts moindre lorsque la tension de polarisation dépasse la valeur optimale. De plus, les courbes de chargement sont plus « bruitées » pour ces fortes valeurs de tension de polarisation.

Pour les tensions de polarisation inférieures à la valeur optimale, l'effet favorable de la tension (augmentation de la réponse du capteur avec la valeur de la tension) est explicable par l'effet d'électrophorèse. La réponse du capteur est évidemment dépendante de la collecte des suies sur l'élément sensible. Nous avons vu que la présence d'un champ électrique oriente les suies collectées dans la direction de celui-ci et améliore leur collecte sur le capteur. Ainsi, la collecte des suies pourrait être dépendante des charges de surface des suies. La littérature a montré que les suies diesel sont généralement chargées positivement et négativement pour des particules ayant un diamètre autour de 100 nm mais que la fraction des particules chargées diminue fortement pour des petites particules[82], [83]. Ainsi, cela pourrait expliquer la tension de polarisation optimale plus importante pour PF5 qui a besoin d'un champ plus intense pour attirer les particules. De plus, les organiques en surface des particules pourraient participer à diminuer les charges présentes et amoindrir d'autant plus les effets d'électrophorèse.

Lorsque la tension de polarisation atteint une valeur critique, la tension optimale, l'effet bénéfique du champ électrique disparait et la collecte des suies est moindre. Pour expliquer ce phénomène, nous émettons l'hypothèse, que la collecte des suies repose sur un équilibre continu de formation-destruction des ponts pendant le chargement du capteur jusqu'à atteindre un état stationnaire dont la valeur maximale de conductance dépend de la valeur de tension. La partie « destruction » des ponts pourrait s'expliquer par une combustion des suies par effet Joule, liées à l'énergie apportée par la tension de polarisation « V^2/R », où V est la tension et R la résistance d'un pont. Ainsi, pour les fortes valeurs de tensions, la partie « destruction » deviendrait prépondérante ce qui expliquerait la valeur optimale. De plus étant donné que les propriétés des suies varient fortement selon le point de fonctionnement, notamment la conductivité électrique, nous pouvons expliquer selon ce principe que la valeur optimale dépend du PF. Ainsi pour PF5, les suies étant très peu conductrices (résistance R d'un pont élevée), il faut une tension de polarisation beaucoup plus élevée en comparaison à PF1 ou PF4 pour apporter la même puissance « V^2/R » provoquant la destruction du pont, ceci expliquant alors nos résultats expérimentaux avec une valeur supérieure à 150V pour PF5.

Afin de valider cette hypothèse et le mécanisme correspondant, et donc d'observer les créations-destructions, nous avons, dans la dernière partie de ce chapitre IV.4, étudié les courbes de chargement à avec une plus grande fréquence d'échantillonnage (5 kHz au lieu de 1Hz).

IV.4 Effet de la tension de polarisation et du point de fonctionnement sur la réponse du capteur : échantillonnage haute fréquence (5 kHz)

En raison des résultats précédents, nous avons supposé une destruction partielle des ponts formés par combustion en raison de l'effet Joule pour les fortes tensions de polarisation ($P=V^2/R$). Dans le chapitre V, nous mettrons en place un modèle thermoélectrique pour quantifier le phénomène et simuler les destructions de ponts. Mais auparavant, pour vérifier que cette hypothèse est plausible, nous nous sommes intéressés à une observation directe de cette destruction à l'aide d'un microscope optique. L'apparition de phénomènes lumineux brefs nous a imposé une modification de la partie acquisition des données des mesures du capteur afin de réaliser des mesures à l'échelle de la centaine de microsecondes pour le signal de la conductance ainsi que celui d'une photodiode à avalanche.

IV.4.1 Visualisation par microscopie optique

Afin de confirmer nos hypothèses sur la destruction des ponts de suies, nous avons d'abord cherché à observer directement cette destruction. Pour cela, nous avons chargé un capteur sous PF1 polarisé à 30 V, puis nous l'avons retiré du banc et placé sous un microscope optique. Afin d'avoir des températures similaires à la température du banc, nous avons maintenu la température du capteur à 200°C à l'aide de la résistance de chauffage. Les photographies obtenues sans polarisation et à l'instant où nous appliquons une tension de 200 V sont reportées dans la Figure IV-21. La conductance a aussi été observée pendant cette expérience mais n'a pas pu être enregistrée pour des raisons matérielles.

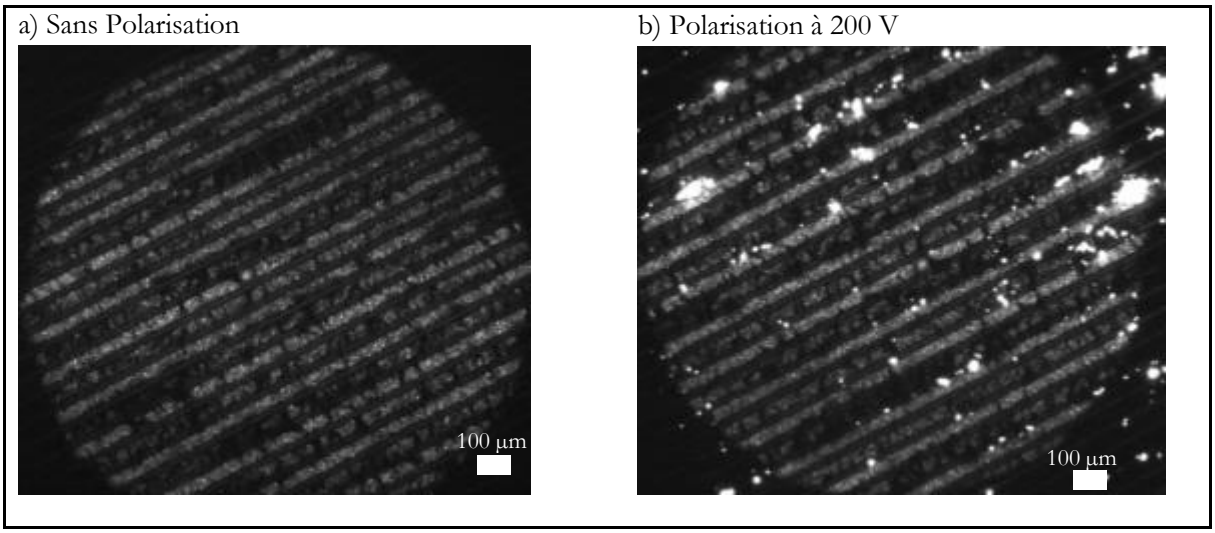


Figure IV-21 : Microscopie optique d'un capteur pré-chargé à 30V sous PF1 maintenu à 200°C à l'air ambiant en a) sans polarisation et en b) à 200 V.

Nous remarquons que lorsque le capteur est soumis à une tension de polarisation de 200 V, il y a l'émission brusque de flashs lumineux (zone blanche sur la Figure IV-21b) accompagnée d'une baisse de la conductance. Ce genre d'observations a déjà été obtenu dans la littérature lors du développement d'un électrofiltre à particules pour application automobile [84], [85]. Lors de leur test, Arai *et al* ont eux aussi observé des émissions de flashs mais avec l'utilisation d'une caméra rapide. Ce phénomène est attribué à une destruction des ponts présents par une élévation de leur température par effet Joule entrainant leur combustion et une émission de flashs lumineux.

IV.4.2 Evolution de la conductance sur un capteur pré-chargé sous une rampe de tension

Par la suite, nous avons voulu corréler les variations de conductance avec les émissions de flashs. Cependant, il nous est impossible d'enregistrer les flashs pendant le dépôt. Pour pallier ce problème, nous avons mesuré la conductance et les émissions lumineuses d'un capteur après son chargement en suies. Nous avons utilisé une photodiode à avalanche dont le signal est acquis de façon synchrone avec celui de la conductance.

Comme précédemment, nous avons chargé un capteur sous une polarisation de 30 V sous PF1 jusqu'à atteindre une conductance de quelques µS. Le capteur est alors retiré du banc de génération de particules et placé dans un caisson étanche à la lumière avec la photodiode en vis-à-vis de l'élément sensible. Les résultats obtenus lors d'une rampe de tension de polarisation sont présentés dans la Figure IV-22.

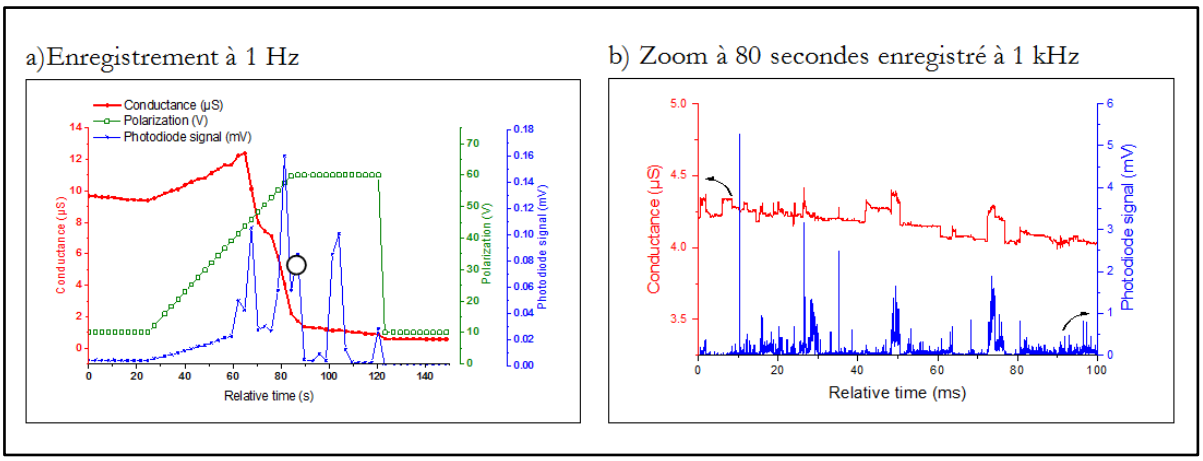


Figure IV-22 : Mesures de la conductance et du signal de la photodiode d'un capteur pré-chargé sous PF1 à 30 V à basse fréquence a) et à haute fréquence b) correspondant à la zone sous le rond noir en a). Le capteur est maintenu à 200°C et soumis à une rampe de tension de 10 V à 60 V.

La Figure IV-22 a) correspond aux résultats de conductance et de la photodiode obtenus lors d'une montée en tension de 10 V à 60 V. Dans un premier temps (entre 10 V et 40 V), nous observons que la conductance augmente sans émission de flash en raison du chauffage par effet Joule des particules de suies pré-déposées (coefficient de température de résistivité des suies négatif vu au chapitre III.3.5). Dans la seconde partie des mesures, à partir de 40 V, la conductance diminue brusquement avec des pics d'émission de lumière enregistrés par la photodiode. Ce résultat prouve que la destruction des ponts par combustion est induite par effet Joule et explique aussi l'optimum de tension de polarisation observé. A une certaine valeur critique de chaleur produite par effet Joule, une partie des ponts formés commence à brûler en émettant des flashs lumineux. En effet, à partir du coefficient de température déterminé dans le chapitre III, la différence de température peut être estimée à l'aide de la variation de conductance par la formule suivante :

$$\Delta T = \left(\frac{G_0}{G_{max}} - 1\right) * \frac{1}{\alpha} \qquad (3)$$

Dans notre cas, la conductance G_0 est la conductance à 200°C sous 10 V et G_{max} est la conductance mesurée au maximum de l'augmentation. Le calcul selon l'équation IV.3 conduit à une élévation de la température ΔT d'environ 200°C, ce qui ajouté aux 200°C apportés par le chauffage du capteur amène les suies présentes sur le capteur à une température d'environ 400°C. A cette température, les suies commencent à brûler (OTP chapitre III), ce qui est cohérent avec le début de décroissance de la conductance.

La Figure IV-22 b) correspond aux observations faites à haute fréquence d'échantillonnage pendant l'expérience précédente aux alentours de 80 s pour une tension d'environ 60 V. Tout d'abord, nous remarquons que, sur la globalité de la mesure, la conductance décroit. Ensuite, les variations de conductance observées coïncident avec les mesures de flash obtenues par la photodiode. Cependant, les variations de conductance présentent des sauts suivis d'un saut négatif. Les sauts négatifs de conductance sont évidemment liés à la destruction de ponts de suie. L'expérience étant réalisée sur un capteur pré-chargé, donc hors dépôt de suie, les sauts positifs ne peuvent pas être attribués à la formation de ponts par apport de particules. En revanche, ces sauts peuvent être expliqués par la combustion des suies provoquant un effet exothermique avant que le pont ne soit détruit, le pont devenant brièvement très conducteur à température élevée (supérieur à 800°C). Une autre hypothèse expliquant ces sauts positifs est la formation de ponts par réarrangement de fragments présents à la surface du capteur. Une fois formé, le

pont commencerait alors à chauffer par effet Joule et émettre de la lumière jusqu'à que le pont soit détruit par combustion.

Afin de vérifier l'hypothèse de combustion, nous avons repris le même type d'expériences, mais avons réalisé des rampes de tension soit sous air, soit sous azote. Pour ce faire, nous avons pré-chargé le capteur sous PF1 et polarisé à 30 V jusqu'à atteindre une conductance d'environ 22 µS. Nous avons alors coupé le flux de particules et réglé les débits de gaz à 450 l/h (air ou azote). Après stabilisation de la température, nous avons effectué une rampe de tension entre 30 V et 100 V à 24 V/min. Les résultats de la conductance en fonction de la tension sont présentés sur la Figure IV-23.

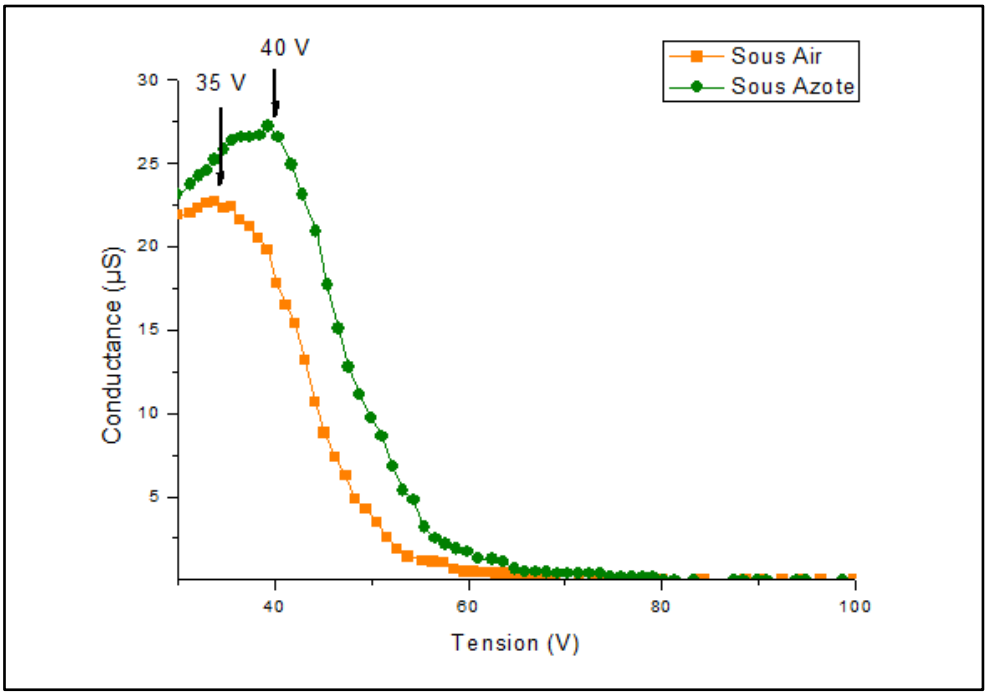


Figure IV-23 : Evolution de la conductance d'un capteur pré-chargé (sous PF1 avec une tension de polarisation de 30V) soumi à une rampe de tension de 30 V à 100 V à 24 V/min. La courbe orange correspond à des mesures effectuées sous un flux de 450 l/h d'air et la courbe verte à un flux de 450 l/h d'azote pour des gaz à 180°C. Les flèches représentent le début de décroissance de la conductance.

Comme précédemment, la courbe peut être décomposée en 2 parties : une première phase de montée de conductance causée par la chaleur résultant de l'effet Joule et une seconde phase où la conductance décroit en raison de la destruction des ponts de suies formés. Les suies brûlent aussi sous azote en raison de concentration en oxygène résiduel encore relativement élevée car une purge complète de notre système n'est pas possible. De plus, les destructions peuvent aussi être causées par une instabilité mécanique liée à la température. Nous observons donc qu'avec un taux plus faible d'oxygène la conductance commence à décroitre à plus haute tension (40 V au lieu de 35 V).

Ces résultats valident donc notre hypothèse. Le signal du capteur résulte donc d'un équilibre de construction de ponts par dépôt et de leur destruction par combustion amorcée par effet Joule. La tension favorise donc la construction des ponts qui améliore le dépôt par des forces électrostatiques (champ électrique), mais la tension favorise aussi la destruction des ponts causée par effet Joule et combustion.

IV.4.3 Evolution de la conductance sous flux de particules

Afin de conforter nos hypothèses sur le mécanisme de dépôt des suies sur le capteur, nous avons effectué un chargement long sur le capteur (plus de 2 heures). La Figure IV-24 montre les résultats obtenus pour un chargement sous PF1. Nous avons décidé de nous placer à 60 V afin d'être au-dessus de la tension de polarisation optimale pour PF1 (30 V) pour avoir plus de probabilités de détruire des ponts par combustion liée à l'effet Joule.

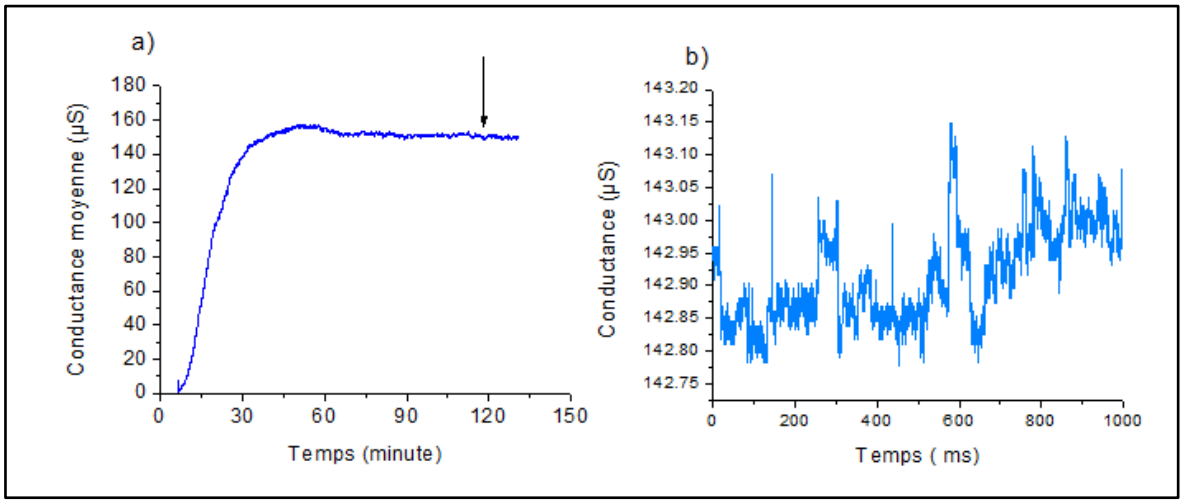


Figure IV-24 : Mesure de la conductance pour un chargement de 300 minutes sous PF1 avec le capteur polarisé à 60 V et la température des gaz à 180°C. a) représente la conductance moyenne échantillonée à 1 Hz et b) correspond à une fraction (fléche noir) du signal échantilloné à 5kHz.

Sur la Figure IV-24 a), nous pouvons voir que la conductance atteint un plateau au bout d'une heure, après un léger maximum (qui sera expliqué lors de la modélisation du chapitre V) et qu'ensuite la valeur de celui-ci reste à peu près stable. Lorsque nous observons la courbe en analyse haute fréquence 1h après l'obtention du plateau (Figure IV-24 b), nous voyons aussi des variations de conductance (brusques augmentations et décroissances). De plus, la conductance moyenne de cette mesure reste stable aux alentours de 143 µS. Ce résultat confirme notre hypothèse sur la présence d'un équilibre de construction et de destruction des ponts.

IV.5 Etude statistique des sauts de conductance

L'équilibre de construction/destruction des ponts de suies mis en évidence précédemment doit être étudié sur les différents points de fonctionnement afin de vérifier si la distribution de taille des particules a une influence sur ce phénomène. Dans cet optique, nous avons cherché à comptabiliser les sauts de conductance positifs et négatifs, toujours en échantillonnant le signal à haute fréquence. Pour des raisons pratiques, nous avons fixé l'échantillonnage à 5 kHz. Nous avons aussi mis au point un algorithme de conditionnement du signal puis de comptage des sauts de conductance.

IV.5.1 Conditionnement du signal

Afin de ne prendre en considération que les variations en lien avec les formations et destructions des ponts de suies entre les électrodes de mesures et d'écarter le bruit de mesure « intrinsèque », nous avons appliqué un filtrage à nos données avant la mise en pratique du comptage des sauts. En effet, sur le signal brut du capteur présenté dans la Figure IV-25 a), nous remarquons que le signal est très bruité. Néanmoins, seule une partie de ce bruit est causée par le dépôt et la destruction des suies à la surface du capteur. Pour éliminer au mieux le bruit lié aux instruments, deux filtres ont été testés : la Figure IV-25 b) montre un filtrage par transformée par ondelettes et la Figure IV-25 c) montre un classique filtrage

fréquentiel. La méthode de filtrage par ondelettes a l'avantage de ne pas faire d'hypothèse sur la nature du signal, permet de le caractériser en temps et en fréquence et est donc plus efficace lorsque les informations « utiles » sont de type impulsion ou saut. Pour ce traitement, la famille d'ondes Haar a été choisie en raison de son profil en « marche d'escalier » qui permet une restitution plus simple du signal [86].

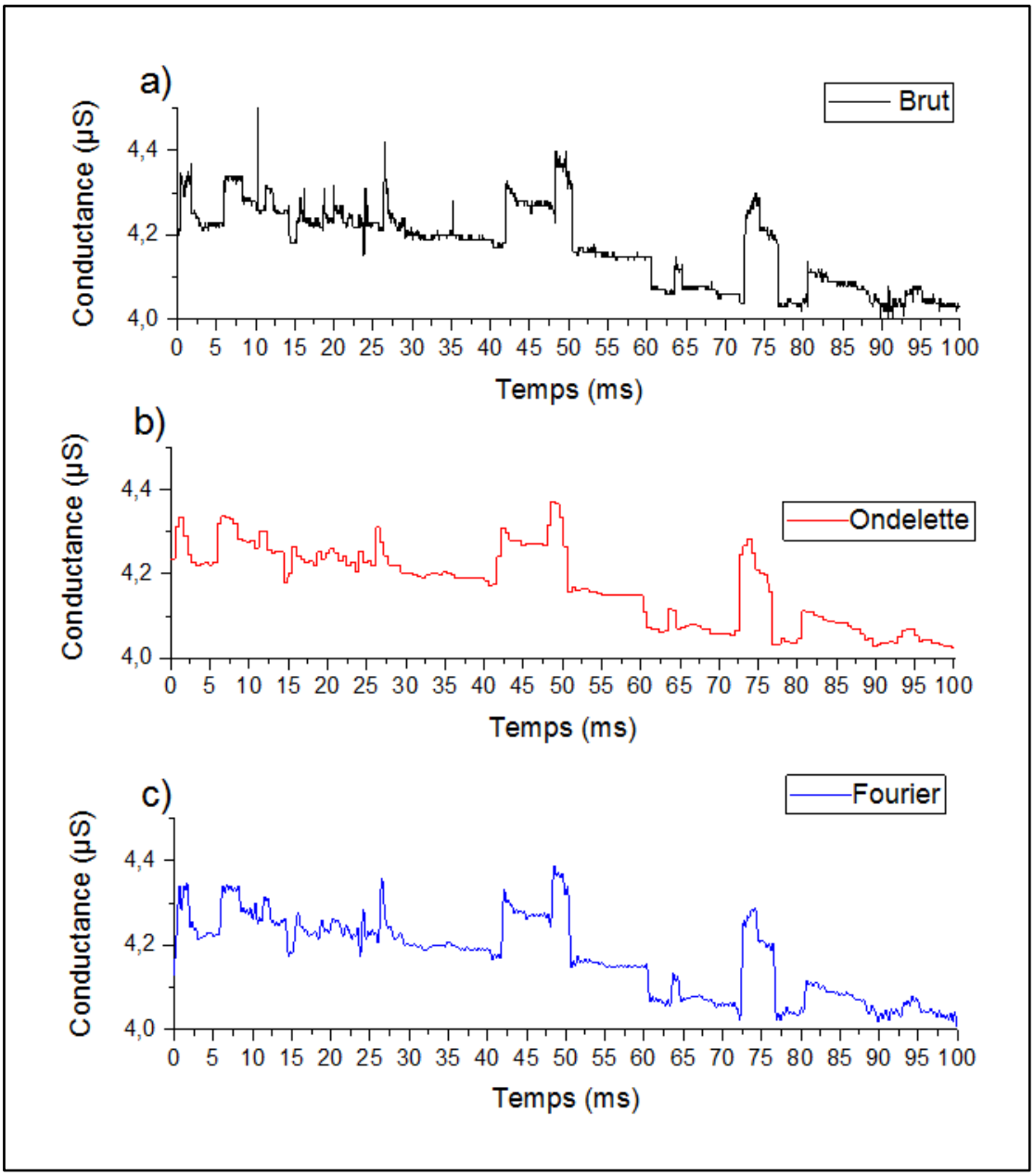


Figure IV-25 : Exemple de l'effet d'un filtre sur le signal. a) signal brut ; b) signal filtré par la méthode des ondelettes avec 5 niveaux de décomposition, un seuillage léger et en utilisant la famille d'ondelettes Haar ; c) signal filtré par un filtre par transformée de Fourier avec une fréquence de coupure à 2 Hz.

Le filtrage par ondelettes nécessite des paramètres en entrée que nous avons dû ajuster afin de ne pas trop modifier le signal lors de l'application du filtre. Les paramètres famille d'ondes, niveau de décomposition et seuillage sont demandés par la toolbox Matlab « wavelet denoising ». Le niveau de décomposition, correspondant à la finesse du filtre a été choisi à 5. Le seuillage des coefficients permettant de décomposer le signal a été réglé sur doux. Cela permet de pondérer la valeur obtenue lorsque le seuil est dépassé et non simplement de la ramener égale au seuil. Une description plus théorique et plus complète du fonctionnement du filtrage par ondelettes peut être trouvée dans la littérature [87], [88].

Nous remarquons, sur la Figure IV-25, que le filtrage par ondelettes enlève la majorité du bruit et restitue bien un « signal carré », alors que le filtrage fréquentiel retire une grande partie du bruit mais a tendance à rajouter des oscillations au niveau des variations rapides et à arrondir les sauts. Le filtrage par ondelettes sera donc utilisé par la suite pour filtrer le signal avant d'évaluer le nombre de sauts de conductance.

IV.5.2 Définition et critères de détection des sauts de conductance

Avant la présentation de l'algorithme, il est important de définir ce qu'est un saut de conductance. En effet, les variations peuvent être de deux types différents : nous pouvons rencontrer des variations brusques, correspondant à une variation en marche d'escalier, durant au plus une période d'échantillonnage, et des variations plus lentes qui sont caractérisées par une augmentation progressive de la conductance sur plusieurs points comme l'illustre la Figure IV-26. Un autre type de saut intermédiaire est défini, celui-ci correspond à un saut progressif réalisé par la combinaison de deux sauts brusques très proches (inférieure à 10 points). Ce type de saut n'est alors comptabilisé que pour un saut et non deux. De plus, une variation très lente de la conductance ne sera pas prise en compte. Ces variations peuvent être positives et négatives.

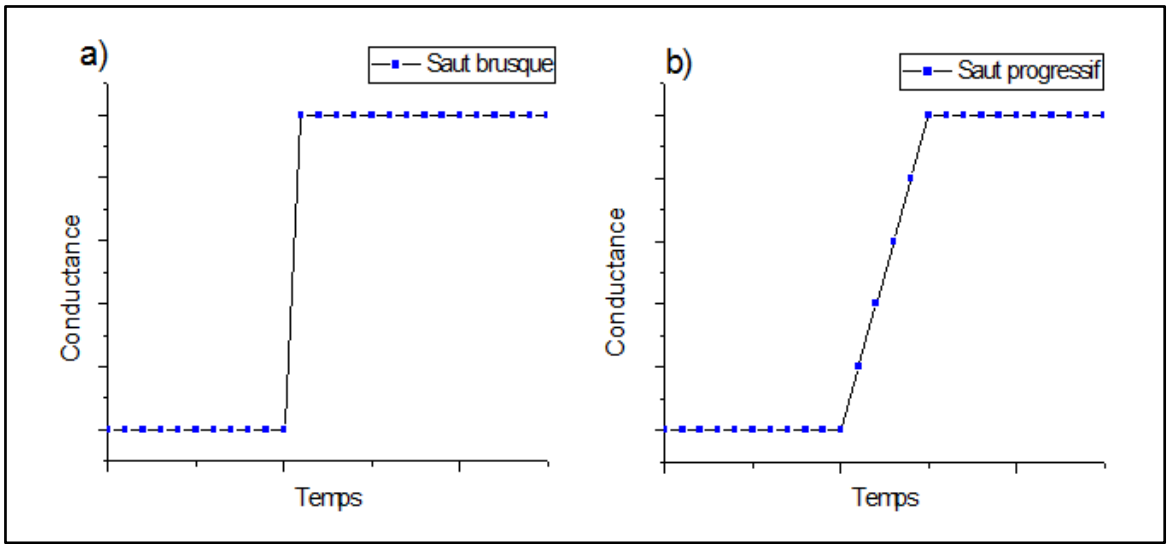


Figure IV-26 : Schéma des types de sauts pouvant etre rencontrés lors des mesures à haute fréquence d'échantillonage.

Ainsi, la détection des différents sauts sera réalisée par deux algorithmes distincts prenant en compte les différentes transitions (sur un ou plusieurs points). L'algorithme de détection des sauts a été programmé sous Matlab. Ce travail a été effectué dans le cadre d'un stage durant lequel un outil intégrant le filtrage du signal et le comptage des sauts a été développé.

L'algorithme de détection des sauts repose sur la comparaison de la dérivée du signal à un seuil fixé arbitrairement. La plus petite variation observable par nos moyens de mesure est d'environ 0,02 µS. Nous choisissons donc cette valeur comme seuil de détection de notre algorithme. Ainsi, si une variation est inférieure à cette valeur, elle ne sera pas comptabilisée dans les sauts. Le code du programme Matlab se trouve en annexe. Un exemple de détection de saut est présenté sur la Figure IV-27. Les points bleus correspondent à la position des sauts détectés par notre programme.

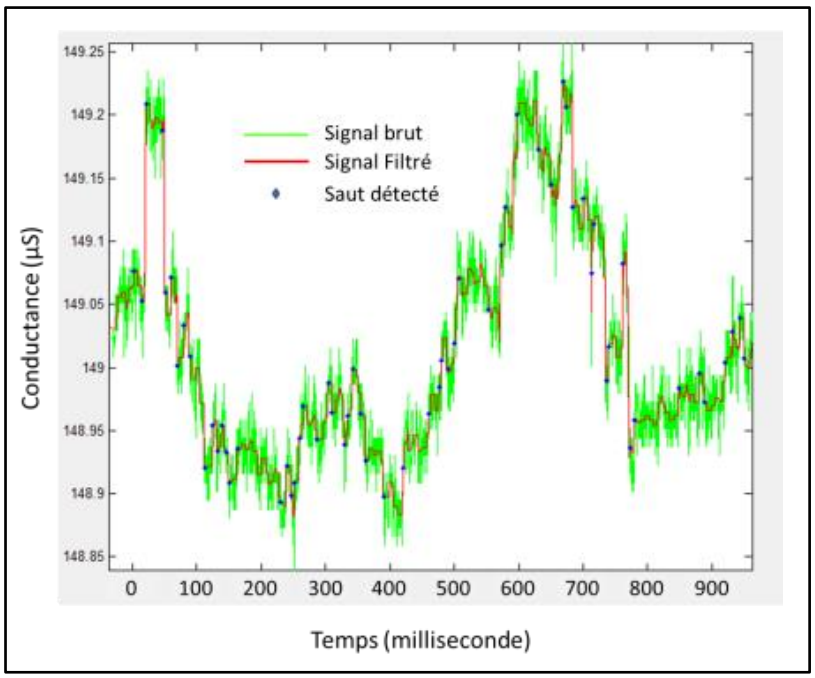


Figure IV-27 : Exemple de détection des sauts sur une portion du signal PF1 60 V.

Par cet outil nous avons une première approche pour la détection de sauts. Nous sommes conscients que des améliorations sont possibles et devront être effectuées pour une étude plus poussée des variations de conductance lorsque le signal est échantillonné à haute fréquence.

IV.5.3 Evaluation des variations à l'état stationnaire

Parce qu'il nous est impossible d'échantillonner à 5 kHz en continu pendant des temps de plusieurs heures, et afin de réduire la taille des données enregistrées, nous échantillonnons le signal pendant une seconde à 5 kHz toute les trois secondes (2h de test produisent environ 200 MOctets de données). Un exemple de mesure est présenté sur la Figure IV-28. Nous avons ainsi « des paquets de points » toutes les 3 secondes.

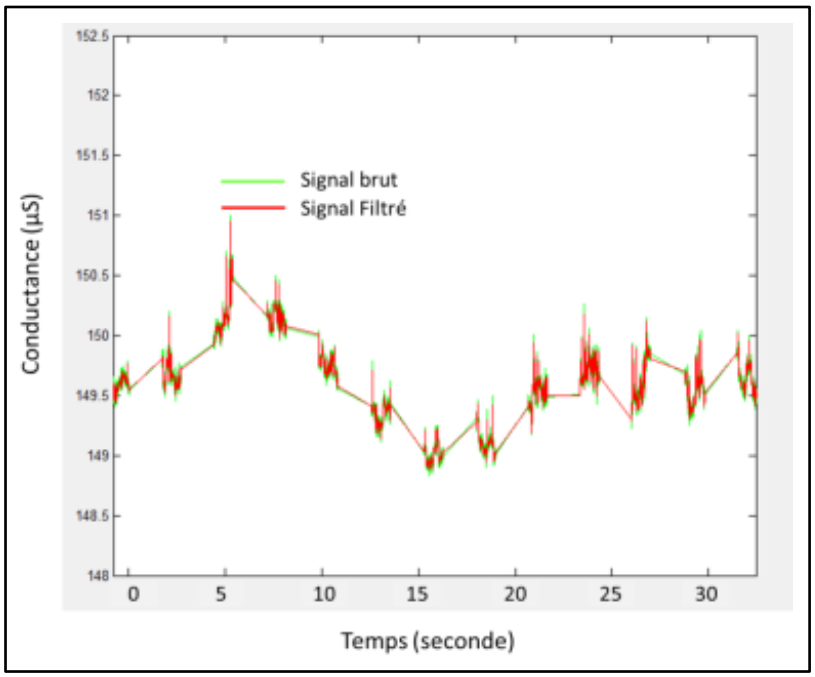


Figure IV-28 : Exemple montrant l'échantillonnage haute fréquence des mesures de conductance pour PF1.

Nous nous sommes intéressés à la partie stationnaire du signal, lorsque celui-ci a atteint un plateau. La Figure IV-29 présente les courbes de conductance utilisées pour le comptage des sauts. Nous avons sondé des plages de 200 secondes où le début est indiqué par les flèches noires sur la Figure IV-29. Cette partie représente une étude sur environ 1 millions de points.

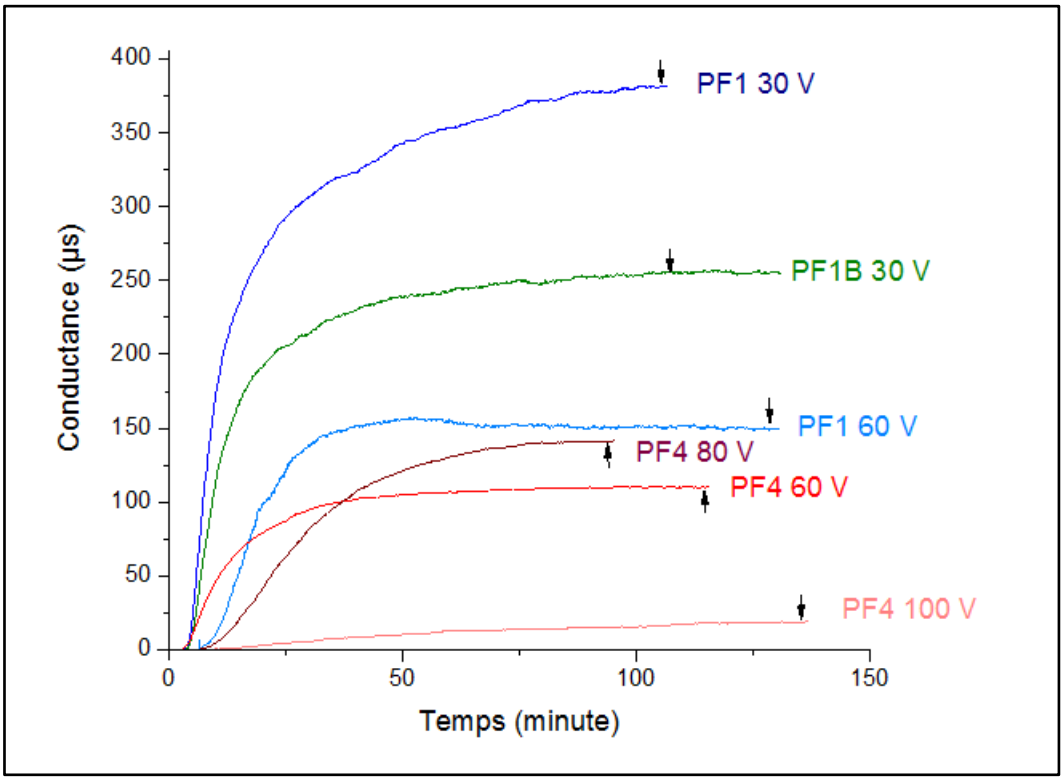


Figure IV-29 : Courbes de conductance en fonction du temps utilisées pour la détection des sauts. Les flèches noires correspondent au début des zones analysées pour le comptage sur une période de 200 secondes. Les mesures ont été réalisées avec des gaz à 180°C pour différentes tensions de polarisation du capteur pour PF1 et PF4.

Seuls les résultats pour PF1 (30 V, 60 V), PF1B (30 V) et PF4 (60 V, 80 V 100 V) sont présentés. Des tests sur PF5 à 100 V et 150 V ont aussi été menés. Cependant, en raison de sauts trop faibles (conductance faible) non mesurables à cause de la résolution des instruments de mesure, nous n'avons pas pu exploiter les données. Nous ne distinguons pas de variations dans ces conditions. Une modification du montage serait nécessaire afin d'améliorer la mesure.

IV.5.3.1 Etude statistique de la hauteur des sauts

Dans une première partie, nous nous sommes intéressés à la hauteur des sauts positifs (saut+) et négatifs (saut-). La Figure IV-30 présente les nombres de sauts totaux pour chaque PF (a) et la hauteur moyenne des sauts (b).

Ainsi, sur la Figure IV-30 a), nous observons aussi que le nombre de sauts cumulé est plus grand et similaire pour PF1 30V et 60V (9300-9500). Pour PF1B (7900-8000), il est légèrement inférieur à PF1, et PF4 (830 à 60 V et 2350 à 80 V) présente un nombre de sauts beaucoup plus faible. Cela traduit une destruction des suies plus importante dans le cas de PF1.

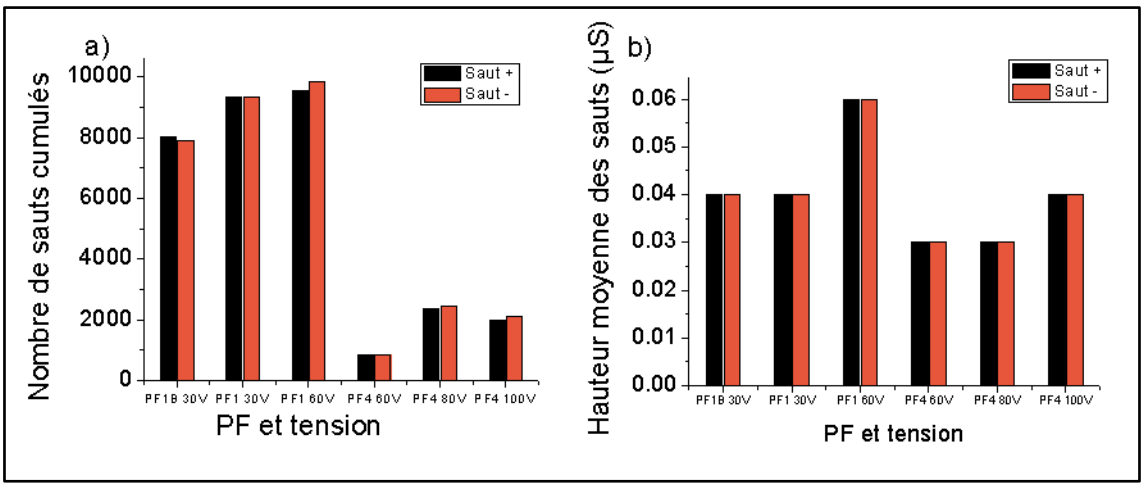


Figure IV-30 : a) Nombre de sauts cumulés ; b) hauteurs moyennes des sauts pour les différents PF.

Les hauteurs moyennes des sauts (Figure IV-30 b)) pourraient correspondre à l'ordre de grandeur de la conductance d'un pont. Nous remarquons que celles-ci sont identiques pour PF1 et PF1B à 30 V (0,04 µS). Les hauteurs de sauts mesurées pour PF4 (0,03 µS) sont plus basses que pour PF1. Cela est en accord avec les mesures de conductivité rencontrées au chapitre III, respectivement 8 et 209 S/m, même si la proportionnalité n'est pas respectée. Nous remarquons aussi que lorsque la tension augmente, la hauteur moyenne des sauts augmente aussi. Si la tension augmente, et si nous considérons que la combustion d'un pont s'initie pour une valeur de puissance donnée V^2/R, alors à plus forte tension, la combustion peut se produire pour des ponts de plus forte résistance, et nous devrions donc observer un saut de conductance plus faible. Or nous avons vu précédemment que la destruction du pont (saut négatif) est précédé par un saut positif expliqué par l'échauffement avant destruction et le coefficient de température négatif des suies (R diminue, soit G augmente lorsque T augmente). Donc à plus forte tension et donc puissance à R fixé, l'effet Joule est plus fort et la variation de conductance enregistrée est plus élevée pour un même pont.

IV.5.3.2 Remarques sur les mesures de conductivité des suies

Désormais, nous avons à notre disposition 3 moyens de détermination de la conductivité des suies produites :

1. Par mesure des poudres (chapitre III.3.1) (209 S/m);
2. Par détermination de la hauteur moyenne d'un saut (paragraphe précédent);
3. Par exploitation des observations MEB, objet de ce paragraphe.

La conductivité à l'aide des hauteurs moyennes de saut de conductance (de l'ordre de 0.04 µS pour PF1) est déterminée en considérant des ponts cylindriques de longueur 20 µm (distance inter électrodes) et de diamètre 20 nm. Nous obtenons alors une conductivité d'environ 2500 $\Omega^{-1}.m^{-1}$ (méthode 2).

Lors d'observations MEB pour PF1, à l'arrêt du flux de particules (gaz 180°C et polarisation 30 V), nous avons alors déterminé un nombre moyen de ponts d'environ 5000 à la surface du capteur, dont la conductance est de l'ordre de 200 µS. Cela conduit donc à une conductance moyenne d'un pont d'environ 0,04 µS. Cette valeur est similaire à celle déterminée précédemment. Là aussi, nous obtenons une conductivité d'environ 2500 $\Omega^{-1}.m^{-1}$ (méthode 3).

Les conductivités des suies sur capteur (méthodes 2 et 3) et sur poudre (méthode 1) diffèrent d'un ordre de grandeur. Cela peut suggérer que la conduction des suies sous forme de poudre est différente de celles déposées sous forme de filament sur le capteur. Aussi, compte tenu des incertitudes liées à ces mesures, seul l'ordre de grandeur est à comparer.

Le Tableau IV.3 résume les résultats obtenus pour PF1 par les différentes méthodes.

Tableau IV.3 : Résumé des conductivités déterminées pour PF1 à l'aide des poudres, par observation MEB et par utilisation des hauteurs de saut moyen de conductance.

Conductivité $\Omega^{-1}.m^{-1}$ mesure sur poudre	Conductivité $\Omega^{-1}.m^{-1}$ mesure MEB	Conductivité $\Omega^{-1}.m^{-1}$ mesure hauteur moyenne saut
209	2500	2500

IV.5.3.3 Effet de la concentration en particules sur le nombre de sauts de conductance

Par la suite, afin de déterminer l'effet de la concentration en particules, nous avons comparé PF1 et PF1B, à polarisation identique (30 V). Les distributions de sauts (nombre de sauts par seconde en fonction de la hauteur du saut) sont présentées sur la Figure IV-31 a). Nous remarquons que la distribution des sauts positifs est sensiblement égale à la distribution des sauts négatifs. Cela semble être en accord avec un équilibre de construction et de destruction des ponts formés entre les électrodes de mesure.

Les profils des distributions sont similaires pour PF1 et PF1B. Nous notons néanmoins un nombre de sauts par seconde inférieur pour PF1B, pour des hauteurs de sauts inférieures à 0,05 µS. Nous pouvons remarquer que pour la classe maximale, correspondant à une hauteur de saut d'environ 0,03 µS, le rapport du nombre de sauts par seconde entre PF1 et PF1B de l'ordre de 1,3 est cohérent avec le rapport des concentrations en nombre entre ces deux points (chapitre III 1.2-1.6).

Nous pouvons aussi diviser les distributions de sauts par la conductance moyenne du plateau : les profils de distribution deviennent presque superposables (Figure IV-31b).

En effet, si le nombre de sauts par seconde est proportionnel à la concentration en nombre, vu que la conductance lors de fort chargement l'est aussi comme montré précédemment, alors le rapport des deux doit être indépendant de la concentration en nombre.

Nous avons donc une mesure qui est donc indépendante de la concentration. Nous appelons cette mesure « la densité de sauts », son unité étant le nombre de sauts.$s^{-1}.\mu S^{-1}$.

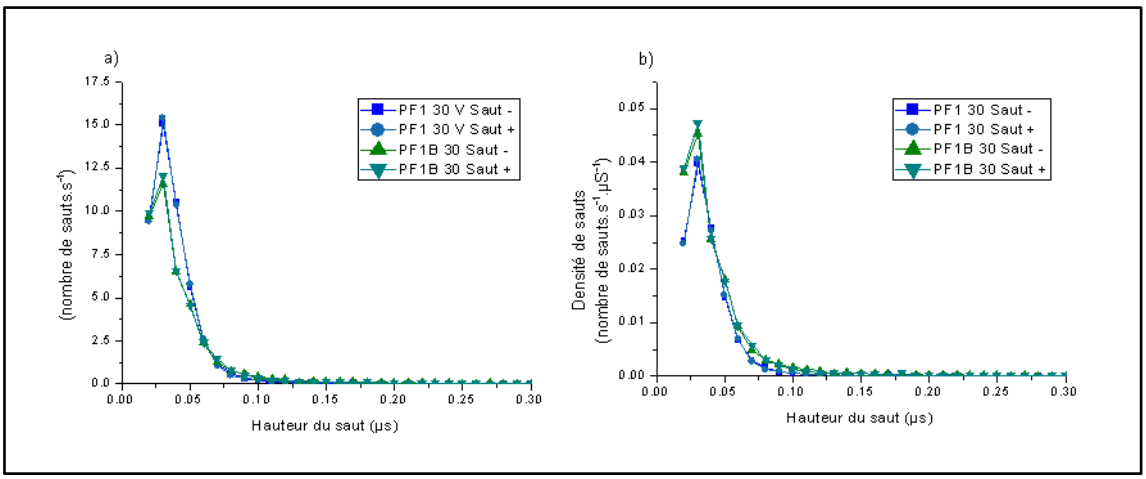


Figure IV-31 : a) Distribution des sauts de conductance pour PF1 et PF1B à 30 V ; b) distribution de la densité de sauts (nombre de sauts de conductance divisé par la conductance moyenne) pour des mesures effectuées pendant 200 secondes à l'état stationnaire de chargment.

Nous avons donc un paramètre indépendant de la concentration en particules, du moins autour de la plage de concentration étudiée, et à condition de dépôt (polarisation) identique. Nous allons maintenant déterminer l'influence de la tension et du point de fonctionnement sur celui-ci.

IV.5.3.4 Evaluation des effets de la tension sur le nombre et la densité de sauts de conductance

Pour compléter cette étude statistique, nous avons cherché à déterminer l'effet de la tension sur le nombre de sauts. La Figure IV-32 montre les résultats des distributions du nombre de sauts et de la densité de sauts de conductance obtenues pour PF1 sous des tensions de polarisation de 30 V et de 60 V. Ici aussi, nous retrouvons un nombre de sauts positif équivalent au nombre de sauts négatif.

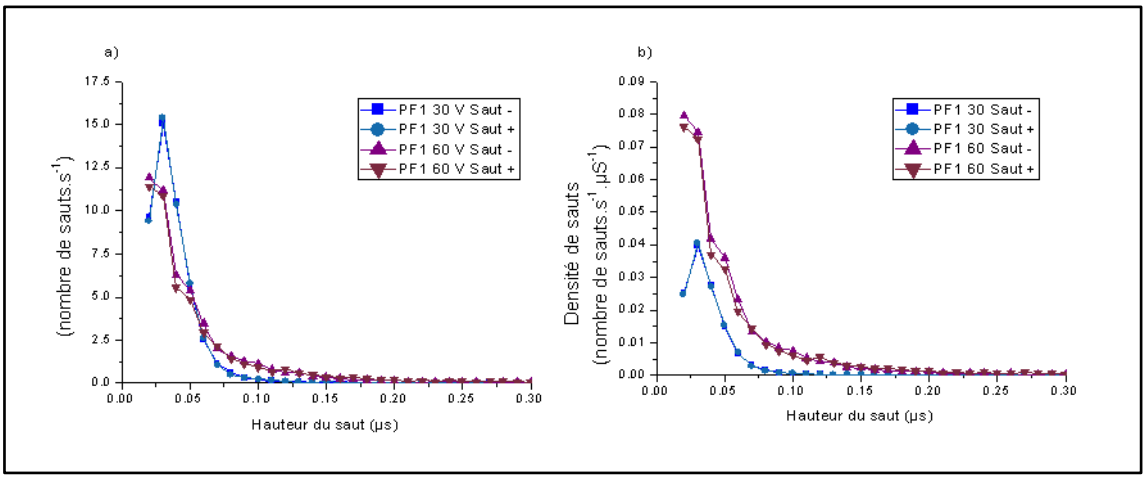


Figure IV-32 : a) Distribution des sauts de conductance pour PF1 à 30 V et 60 V ; b) distribution de la densité de sauts de conductance pour des mesures effectuées pendnat 200 secondes à l'état stationnaire de chargment.

En comparant les profils des distributions de sauts pour 30 V et 60 V de la Figure IV-32 a), nous voyons que ceux-ci sont différents. Nous pouvons aussi noter la présence d'un épaulement vers 0,05 µS et que la distribution pour 60 V est plus dispersée avec plus de sauts de grandes tailles (supérieur à 0,07 µS). Ainsi, à l'état stationnaire, nous retrouvons le fait qu'une tension de polarisation élevée entraine un nombre de sauts avec des conductances plus élevées.

Lorsque nous regardons les densités de sauts Figure IV-32 b), celles-ci ont des profils bien distincts. Nous voyons que la hausse de la tension entraine une augmentation de la densité de sauts. Ceci est aussi cohérent avec nos hypothèses précédentes de combustion des suies par effet Joule.

De même, la Figure IV-33 montre les résultats obtenus pour PF4 sous des tensions de polarisation de 60 V, 80 V et 100 V.

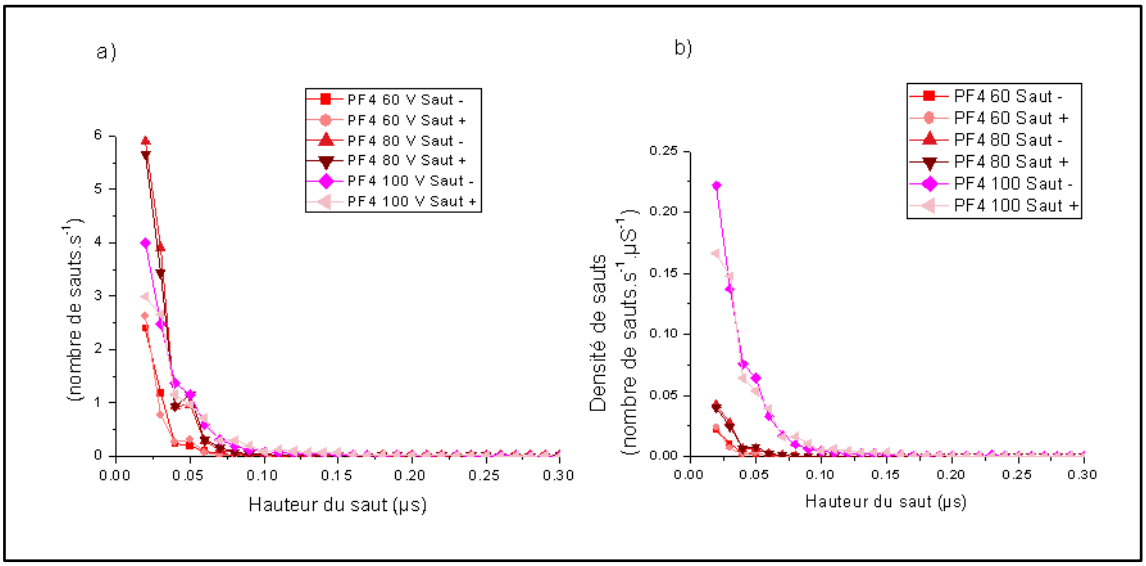


Figure IV-33 : a) Distribution des sauts de conductance pour PF4 à 60 V, 80 V et 100 V ; b) et distribution de la densité de sauts de conductance pour des mesures effectuées pendant 200 secondes à l'état stationnaire de chargment.

Comme précédemment, nous remarquons que les profils de chaque distribution sont différents. De plus, nous retrouvons le phénomène de dispersion avec la tension de polarisation, ainsi qu'un épaulement vers 0,05 µS. Nous voyons que pour des sauts supérieurs à 0,04 µS, leur nombre augmente avec la tension.

Dans le cas de la densité de sauts pour PF4 (Figure IV-33 b), nous retrouvons aussi ce phénomène d'augmentation de la densité de sauts et de déplacement de la distribution vers les sauts plus importants avec la tension.

IV.5.3.5 Influence du point de fonctionnement sur le nombre et la densité de sauts de conductance

Si nous comparons les points de fonctionnement PF1 et PF4, les Figure IV-32b et Figure IV-33b montrent que le nombre de sauts est moins important que pour PF1 à polarisation fixée. En effet, nous avons environ 12 sauts/seconde pour PF1 à 60 V et environ 2,5 pour PF4 à 60 V pour les sauts à 0,04 µS. La Figure IV-34 compare les distributions des densités de sauts pour PF1 60 V et PF4 60 V. Les mesures enregistrées pour PF1 sont beaucoup plus élevées que pour PF4. Cela est en accord avec nos observations précédentes, les différences entre ces deux PF étant essentiellement liées à la valeur de conductivité des suies produites.

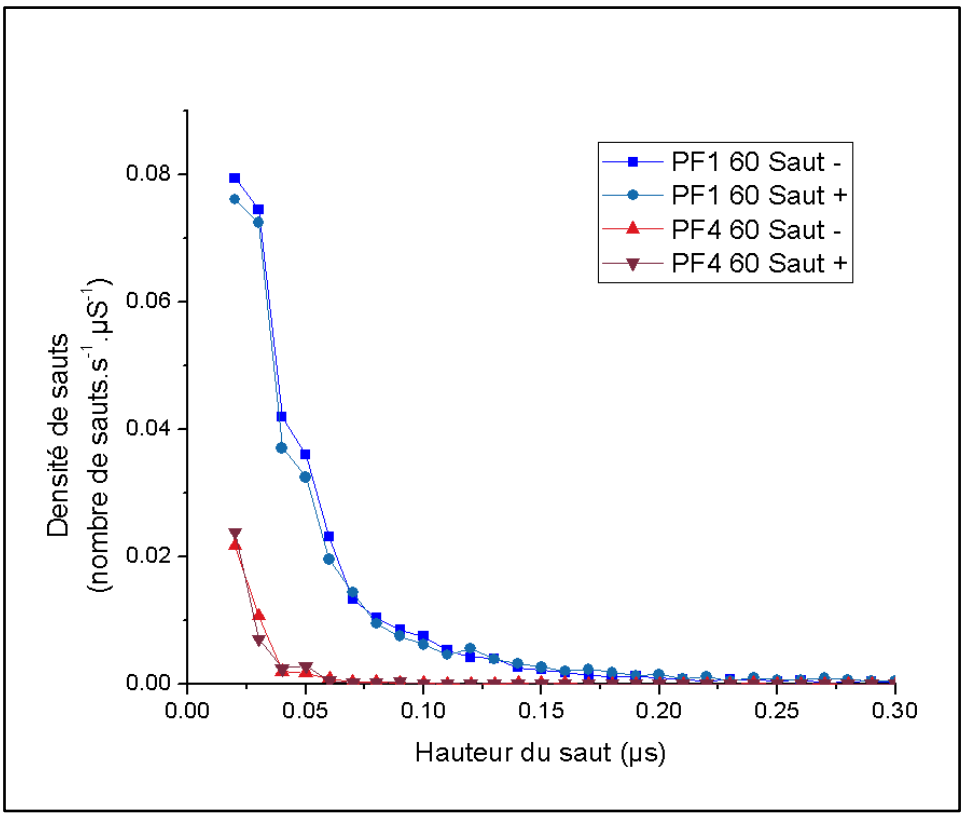


Figure IV-34 : Comparaison des distributions de densité de saut pour PF1 et PF4 à 60 V.

Puisque nous avons vérifié (avec PF1 et PF1B) que la densité de saut est, pour un PF donné, indépendant de la concentration, nous avons alors ici un moyen d'identifier le type de suie, et donc d'avoir une information sur leur taille, indépendamment de leur concentration. Il suffit pour ça de choisir judicieusement la tension de polarisation (ici 60 V) et de comparer la distribution du saut de densité.

IV.5.4 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons dans un premier temps identifié les paramètres expérimentaux pouvant affecter la réponse du capteur, et les avons fixés pour la suite de l'étude.

Dans une seconde partie, la tension de polarisation modifiant fortement le signal du capteur, nous avons cherché à déterminer son influence pour différentes tailles, nature, et concentration de suies. Nous avons mis en lumière que le signal maximal du capteur est obtenu pour une tension de polarisation optimale dépendant des points de fonctionnement (PF1 et PF1B 30V, PF4 60, PF5 >150 V).

Des mesures à l'échelle de la milliseconde nous ont permis de mettre en évidence et de comptabiliser les sauts de conductance. Une mesure indépendante de la concentration, la densité de sauts (#sauts.s^{-1}.μS^{-1}) a été établie. Par cette mesure, nous avons montré que nous sommes capables de distinguer deux PF différents. Il serait judicieux d'implémenter cet algorithme à la mesure de la conductance. Dès lors, nous pourrions avoir l'évolution de la densité de sauts en fonction du temps et suivre l'évolution de la formation des ponts à différents moments du chargement.

L'ensemble des résultats obtenus à basse et haute fréquence nous a permis de valider une hypothèse clé sur le fonctionnement du capteur : nous avons donc montré que le signal du capteur est gouverné par un équilibre de construction et de destruction de ponts de suies à sa surface entre les électrodes. La destruction est initiée par effet Joule. Cela explique alors les tensions de polarisions optimales observées. Une modélisation de ce phénomène est proposée dans le chapitre suivant.

De même, nous avons mis en évidence la possibilité du capteur de fonctionner en continu pour le suivi d'état stationnaire en utilisant la mesure de la densité de saut de conductivité. L'utilisation du capteur dans ces conditions permettrait de réduire le nombre de régénérations de celui-ci et ainsi de réduire les temps où celui-ci est « aveugle », c'est-à-dire pendant le temps de percolation.

La mesure de la densité de sauts (qui est finalement une sorte de rapport bruit/signal amélioré) permet de connaitre le point de fonctionnement, la valeur de la conductance permettant alors d'avoir la concentration. Ces calculs se faisant à un état stationnaire ne sont pas forcément compatibles « en l'état » avec la réalité (changement de type de suies en fonction du régime moteur), mais nous montrons la possibilité de développer un traitement du signal permettant d'avoir une information sur la concentration et le nombre.

Chapitre V : Modélisation du comportement thermique des suies et du comportement temporel du capteur

Chapitre V : Modélisation du comportement thermique des suies et du comportement temporel du capteur

Suite aux mesures effectuées sur le capteur, nous avons réalisé deux modèles : un modélisant le comportement thermique d'un pont de suies soumis à un potentiel électrique (tension de polarisation), le second modélisant le comportement temporel du signal du capteur lors d'un chargement de celui-ci.

V.1 Modélisation du comportement thermique d'un pont

L'objectif de cette modélisation est de tenter de justifier la destruction des ponts de suies lorsque la tension atteint une certaine valeur critique. Les observations MEB (chapitre IV) nous ont montré que lorsqu'un champ électrique est appliqué, les suies se déposent sous forme de ponts suspendus entre les électrodes de mesure. Nous pouvons ainsi considérer les suies comme des résistances en parallèle. Par ailleurs, la tension provoque un échauffement entrainant la destruction par combustion du pont dès que la température atteint une température critique de l'ordre de 700°C (OTP chapitre III).

Glossaire des notations utilisées pour le modèle thermique

L	Longueur du pont	P_{elec}	Puissance électrique
r	Rayon du pont	P_{cond}	Puissance dissipée par conduction
Δx	Elément du pont	P_{conv}	Puissance dissipée par convection
N	Nombre d'élément Δx	P_{rcn}	Puissance dissipée par rayonnement du corps noir
I	Courant	C_{Therm}	Coefficient de conduction thermique
$V_{polarisation}$	Tension entre les électrodes		
R_{tot}	Résistance totale	h_c	Coefficient de convection
R_i	Résistance de l'élément i	α	Coefficient de température
$\varrho(T)$	Résistivité électrique mesurée à la température T	σ	Constante de Stefan-Boltzmann
ϱ_{ref}	Résistivité électrique mesurée à la température Tref		
		c_p	Capacité calorifique de l'objet
T_{ref}	Température de référence de mesure de la résistivité ϱ_{ref}	ϱ_m	Densité de l'objet
$T_{electrode}$	Température des électrodes	τ	Constante de temps du système
$T_{ambiant}$	Température des gaz		
T_i	Température de l'élément Δx		

V.1.1 Description du modèle électrothermique d'un pont de suies résolu par différences finies

Le principe de la résolution par différences finies consiste en une discrétisation du domaine de définition des variables temps et espace. Le découpage du milieu est fonction de sa structure et des conditions limites. Dans le cas de la résolution de l'équation de la chaleur dans un milieu quelconque, chaque nœud résultant de la discrétisation est caractérisé par une valeur discrète de la température. L'équation de la chaleur est alors appliquée aux nœuds sous sa forme discrète [89].

Afin d'évaluer le comportement thermique d'une dendrite sur le capteur par un modèle simple, nous assimilons un pont de suies à un cylindre. Sa longueur est définie comme égale à la distance inter-électrodes soit 20 µm dans notre cas. Pour son diamètre, grâce aux observations TEM (chapitre III) et MEB (chapitre IV) nous voyons que les ponts ont une largeur équivalente au diamètre des particules primaires. Nous utilisons donc la valeur moyenne rencontrée, à savoir 20 nm comme valeur de référence. La Figure V-1 résume les paramètres utilisés comme référence pour décrire le pont de suies.

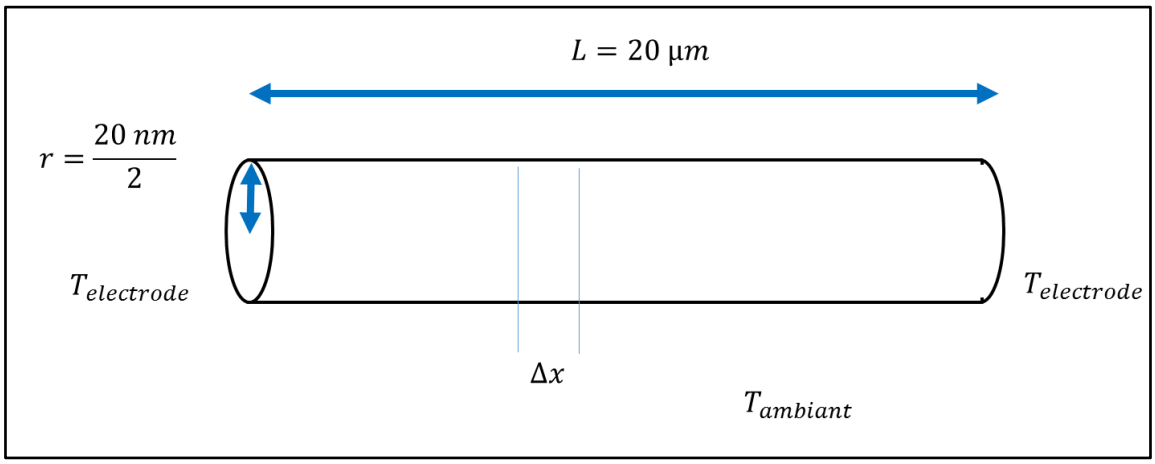


Figure V-1 : Schéma du pont de suies utilisé pour modéliser le comportement electrothermique ; $T_{électrode}$ correspond à la température des électrodes (180°C) et $T_{ambiant}$ à la température des gaz (180°C).

Le pont est donc décomposé en N éléments Δx avec $\Delta x = \frac{L}{N}$ où L est la longueur du pont. Le pont est suspendu entre les électrodes qui sont à la température $T_{electrode}$ (180°C), dans le gaz environnant qui est à la température $T_{ambiant}$ (180°C). Un courant I, dépendant de la tension de polarisation $V_{polarisation}$ et de la résistance traverse le pont et est identique pour chaque partie Δx du pont. Le courant I est défini par :

$$I = \frac{V_{polarisation}}{R_{tot}} \tag{V.1}$$

Avec R_{tot} la résistante totale du pont. Selon la loi d'Ohm, la résistance totale est égale à la somme des résistances R_i de chaque élément Δx.

$$R_{tot} = \Sigma\, R_i \tag{V.2}$$

Avec R_i défini par :

$$R_i = \rho(T)\frac{L}{S} = \frac{\rho_{ref}}{1 - \alpha(T - T_{ref})}\frac{\Delta x}{\pi r^2} \tag{V.3}$$

où πr^2 correspond à la section S du pont. Sur les images TEM du chapitre III, nous avons observé que les particules étaient rassemblées sous forme de grappes de particules primaires. Ainsi, le diamètre minimum

du cylindre correspond à la taille d'une particule primaire, soit un rayon égal à 10 nm. Le paramètre ϱ_{ref} correspond à la résistivité mesurée à la température T_{ref}. Nous avons vu au chapitre III que α le coefficient de température de conductivité variait entre -0,002°C^{-1} et -0,005°C^{-1} pour nos PF étudiés.

L'échauffement du pont se fait par effet Joule. La puissance P_{elec} apportée au i^{ème} élément est définie par relation suivante :

$$P_{elec} = R_i . I^2 \tag{V.4}$$

La chaleur produite dans cet élément est alors dissipée par conduction, convection et rayonnement du corps noir.

En effet, le pont étant relié à ces extrémités aux électrodes de mesure (180°C), le refroidissement du pont s'effectue aussi par conduction thermique et la puissance dissipée pour ce mode s'exprime pour chaque i^{ème} élément par :

$$P_{cond} = \pi r^2 \, \mathrm{C_{Therm}} \frac{(T_{i-1} + T_{i+1} - 2T_i)}{\Delta x} \tag{V.5}$$

Avec πr^2 la surface de la section du pont, C_{Therm} le coefficient de conduction thermique en W.m^{-1}.K^{-1} et T_i la température du i^{ème} élément. Ce terme est obtenu en faisant le bilan thermique d'un élément avec ses 2 voisins T_{i+1} et T_{i-1}.

Afin d'avoir un ordre de grandeur réaliste pour le coefficient de conductivité thermique (C_{Therm}) de nos ponts de suies, nous nous sommes intéressés à la conductivité thermique de nano-fibres de carbone. Mayhew et Prakash [90] rapportent des valeurs de conductivité thermique comprises entre 12 et 1950 W.m^{-1}.K^{-1} pour des diamètres de fibres compris entre 4 et 71 µm. Ces variations de conductivité résulteraient des différences de diamètre des fibres ou du processus de synthèse, influençant la nature des suies. De même, pour du graphite naturel, Mahanta *et al.* [91] indiquent des valeurs de conductivité thermique comprises entre 106 W.m^{-1}.K^{-1} et 1522 W.m^{-1}.K^{-1}. De plus, le traitement thermique des suies a une forte influence. Ainsi, pour des fibres non traitées thermiquement et traitées thermiquement (2800°C 20h), Mayhew et Prakash [90] obtiennent respectivement des valeurs moyennes de 4,6 et 163 W.m^{-1}.K^{-1}. Ces valeurs sont très élevées (comparables, voire supérieures à celle d'un métal) mais aussi très dispersées, aussi nous fixons arbitrairement notre valeur de référence à 300 W.m^{-1}.K^{-1}, qui correspond à une valeur moyenne basse des conductions thermiques observées, mais nous testons d'autres ordres de grandeur. Il est aussi à noter que pour des feuillets de graphène, la conduction thermique peut atteindre des valeurs jusqu'à 4500 W.m^{-1}.K^{-1} [92].

Le refroidissement par convection intervient par échange entre le pont et le flux de gaz. La puissance dissipée par convection P_{conv} est définie par :

$$P_{conv} = 2\pi r h_c \Delta x (T_i - T_{ambiant}) \tag{V.6}$$

Avec $2\pi r\Delta x$ la surface d'échange entre le pont et le milieu ambiant, h_c le coefficient de convection en $W.m^{-2}.K^{-1}$ et T_{amb} la température ambiante. Dans nos conditions cette température est égale à celle des gaz, soit 180°C.

Nous n'avons pas trouvé de valeur de h_c pour des suies diesel. Néanmoins, pour des géométries se rapprochant de nos ponts de suies, pour des nanotubes de carbone (diamètre de 36 μm), La littérature reporte un coefficient de transfert thermique d'environ 1040 $W.m^{-2}.K^{-1}$ à 444 K [93]. Aussi, pour d'autres matériaux (silicium), il a été rapporté une grande variation du coefficient en fonction de la taille ou la pression des gaz [94]–[96]. En effet, des valeurs comprises entre 100 et 7000 $W.m^{-2}.K^{-1}$ ont été calculées.

La puissance dissipée par rayonnement du corps noir P_{rcn} pour chaque élément Δx s'écrit :

$$P_{rcn} = S\varepsilon\sigma\left(T^4 - T_{ambiant}^4\right) = 2\pi r\sigma\varepsilon\Delta x\left(T^4 - T_{ambiant}^4\right) \quad \text{(V.7)}$$

Avec σ correspondant à la constante de Stefan-Boltzmann soit $5{,}67*10^{-8}$ $W.m^{-2}.K^{-4}$, ε l'émissivité du pont qui est assumée constante sur la longueur et égale à l'unité pour des raisons de simplicité. Il est à noter que le carbone à une émissivité proche de l'unité (entre 0,77 et 0,98 en fonction du type de carbone) [97] et que d'autres travaux font appel à la même hypothèse [98].

Ainsi la puissance totale P_{tot} que possède chaque élément Δx correspond au bilan des puissances :

$$P_{tot} = P_{elec} - P_{cond} - P_{conv} - P_{rcn} \quad \text{(V.8)}$$

Le bilan de chaleur correspond alors à :

$$\Delta Q_{tot} = \Delta t\, P_{tot} = mc_p\Delta T = \rho_m V c_p \Delta T \text{ avec } V = \pi r^2 \Delta x \quad \text{(V.9)}$$

Avec ΔQ_{tot} en Joule, variation de chaleur de l'élément Δx, m masse de l'élément Δx déduit de la densité massique ρ_m en $kg.m^{-3}$ et du volume V en m^{-3} de Δx, et c_p correspondant à la capacité calorifique en $J.kg^{-1}.K^{-1}$.

Nous en déduisons l'élévation de la température ΔT pendant un temps Δt par :

$$\Delta T = \frac{P_{tot}}{\rho_m \pi r^2 c_p \Delta x}\,\Delta t \quad \text{(V.10)}$$

Le choix des pas de temps Δt et d'espace Δx est très important : si ces pas sont trop grands, les équations ne convergent pas ; si ces pas sont trop faibles, la convergence sera trop lente. Le critère de convergence, en fonction de Δt et Δx, est connu pour des problèmes de conduction pure. Il a été établi par Courant–

Friedrich–Levy (CFL) [99] que l'algorithme de résolution par différences finies converge vers une solution lorsque :

$$D\,\frac{\Delta t}{\Delta x^2} < \frac{1}{2}\ soit\ \Delta t < \frac{1}{2}\frac{\Delta x^2}{D} \tag{V.11}$$

avec D la diffusivité thermique ($m^2.s^{-1}$) égale à C_{Therm} / ϱ_m c_p

Nous imposons donc dans nos calculs :

$$\Delta t < 0{,}45\,\frac{\Delta x^2}{D} \tag{V.12}$$

Nous avons pu vérifier que ce critère reste valable dans le cas de notre bilan thermique intégrant aussi la convection et le rayonnement du corps noir.

La constante de temps τ du système permet d'avoir un ordre de grandeur du temps nécessaire pour s'approcher de l'état stationnaire. Elle peut être approximée en ne considérant que la convection [100] et est exprimée sous la forme :

$$\tau = \frac{\pi r^2 \rho_m c_p}{2\pi r h_c} = \frac{r \rho_m c_p}{2 h_c} \tag{V.13}$$

Le calcul effectué avec les valeurs reportées précédemment montre que la constante de temps du système est de l'ordre de la microseconde. Cela indique d'une part que les changements de température liés à la tension sont quasi instantanés par rapport à nos échelles de temps expérimentales (fréquence d'acquisition 5 kHz). D'autre part, afin d'avoir des mesures à l'état stationnaire, le temps de la simulation devra être 2 à 3 fois supérieur à τ. Nous vérifions systématiquement que nos résultats correspondent à l'état stationnaire, et de plus ne dépendent pas des pas de temps et d'espace.

V.1.2 Etude paramétrique du modèle électrothermique

Afin de valider le modèle, nous explorons certains paramètres pour lesquels l'incertitude reste grande afin de voir le comportement et les limites de celui-ci. Notamment, nous ne connaissons pas ou mal la variation des paramètres thermiques et électriques avec la température. Le Tableau V.1 présente les paramètres par défaut utilisés pour la modélisation et les valeurs testées. Lors des tests, nous faisons varier seulement le paramètre testé et gardons les valeurs par défaut pour les autres.

Tableau V.1 : Tableau des paramètres utilisés dans le modèle thermique.

Paramètre		Valeur par défaut	Valeurs testées
Coefficient de convection	h_c	1000 [W.m-^{2}.K^{-1}]	200 à 8000
Capacité calorifique	c_p	140 [J.kg^{-1}.K^{-1}]	-
Densité massique	ρ_m	2000 [kg.m^{-3}]	-
Température Ambiante	$T_{ambiant}$	180 [°C]	-
Rayon dendrite	r	10 [nm]	2 à 50
Longueur dendrite	L	20 [µm]	-
Résistivité	ρ_{ref}	5.10^{-3} [Ωm] à 20°C	5.10^{-4} à 10^{-1}
Coefficient de conductivité thermique	C_{Therm}	300 [W.m-^{1}.K^{-1}]	0 à 500
Coefficient de température résistif	α	-0,003 [°C^{-1}]	-0,006 à 0

Pour la résolution du modèle, nous avons fixé un nombre d'élément Δx composant le pont égal à 300 soit Δx=20 µm/300=0,0066 µm, et explorons les paramètres pour des tensions comprises entre 15 et 100 V.

V.1.2.1 Influence de la conductivité thermique

La Figure V-2 montre les résultats obtenus de distribution de la température le long du pont pour différentes valeurs de coefficient de conduction thermique.

Nous voyons que les températures au début et à la fin du pont sont plus basses que les températures au milieu lorsque que le coefficient de conduction thermique n'est pas nul. Cela est causé par les effets de bord liés au refroidissement par conduction. En effet, à 0 µm et 20 µm, le pont est au contact des électrodes de platine que nous supposons être à la température des gaz (180°C). Cet effet est bien sûr d'autant plus marqué que la conductivité thermique est forte. Aussi, nous observons un aplatissement de la courbe de distribution de température lorsque que la conductivité diminue. Pour des valeurs de 1 à 10 $W.m^{-1}.k^{-1}$, le sommet des courbes et donc les températures maximales atteignent un plateau. Ce phénomène apparait car la puissance dissipée par conduction n'est plus assez élevée pour refroidir entièrement le pont et le milieu du pont est alors en régime de convection / rayonnement du corps noir. Cela est d'autant plus vrai pour le cas particulier où le coefficient thermique est nul. La température du pont est alors homogène sur toute sa longueur.

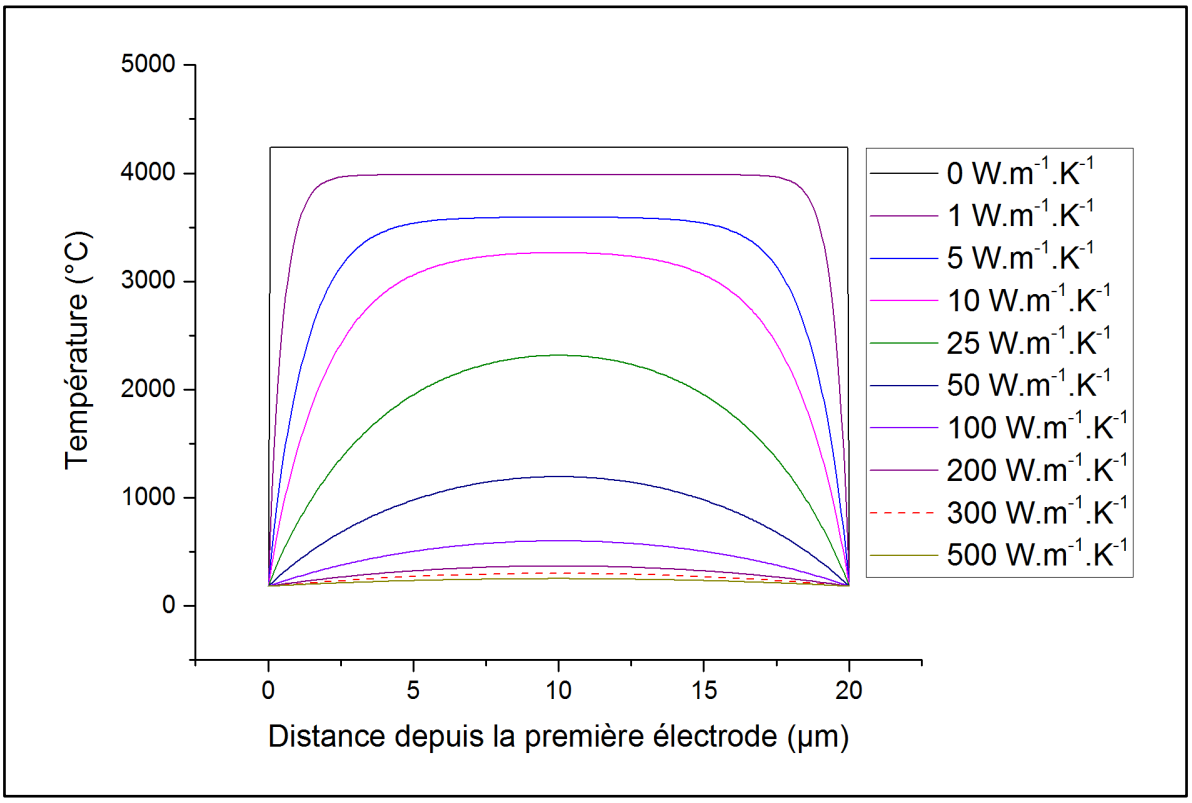


Figure V-2 : Evolution de la température le long du pont de suies suspendu entre deux electrodes positionnées à 0 µm et 20 µm pour différentes valeurs de conductivité thermique pour une tension de 30 V. La courbe en pointillés correspond aux paramètres par défaut.

Ainsi, afin de mieux représenter l'évolution du paramètre étudié en fonction de la tension, nous traçons par la suite la température maximale atteinte par le pont en fonction du paramètre testé, soit la température au centre de celui-ci. C'est en effet cette température maximale qui va déterminer la destruction ou non du pont.

La Figure V-3 montre l'évolution de la température maximum atteinte par le pont en fonction de la tension pour différentes conductivités thermiques.

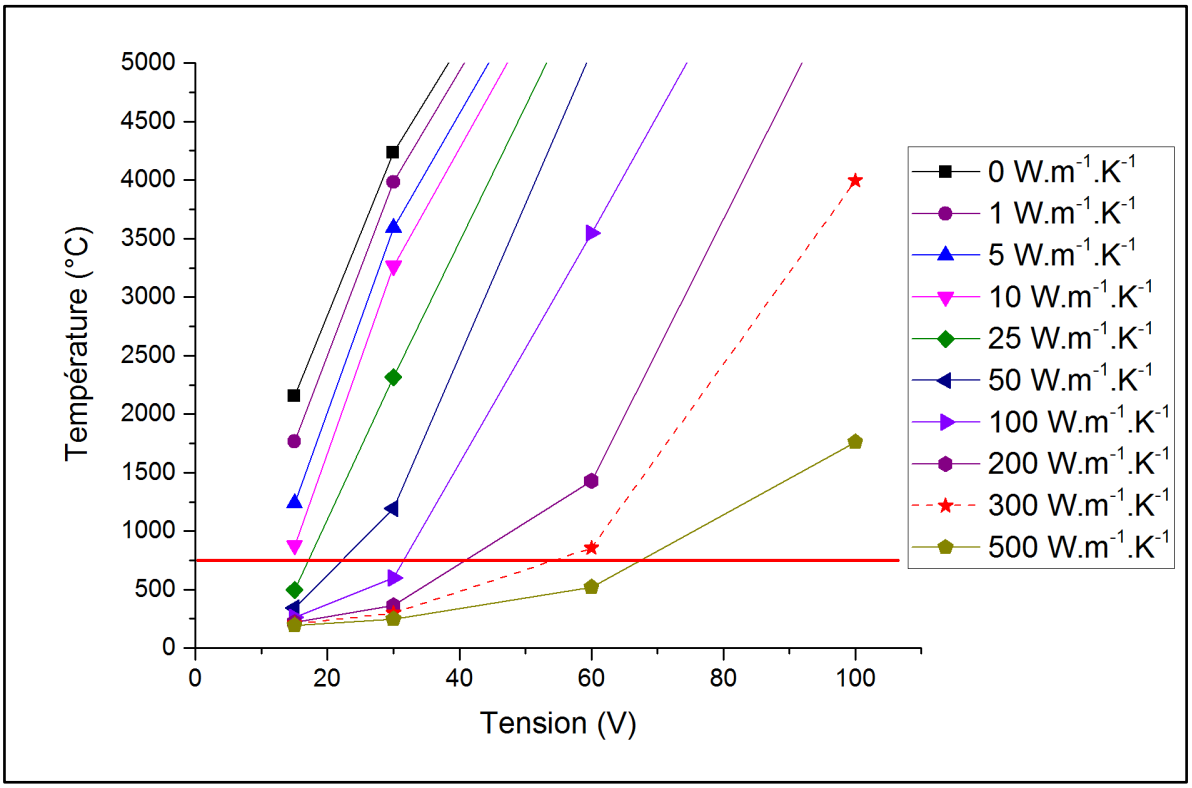


Figure V-3 : Evolution de la température maximale atteinte par le pont en fonction de la tension pour différents coefficients de conduction thermique. La courbe rouge en pointillés correspond aux paramètres par défaut. Le trait horizontal correspond à une température de 750°C.

Nous voyons que la température diminue avec la conductivité thermique pour une tension donnée. Plus la conductivité est forte et plus le pont se refroidit. Aussi, nous observons que pour les paramètres choisis, au-delà de 60 V, la température atteinte par le pont est supérieure à 750°C, température à laquelle la suie brûle.

Les courbes d'évolution de la température en fonction de la tension pour les différents coefficients de conduction sont très dispersées d'un coefficient à l'autre. Ce paramètre a une forte influence sur la détermination de la température. Il s'agit là d'un paramètre essentiel mais sur lequel nous avons peu d'informations.

V.1.2.2 Influence de la convection thermique

La Figure V-4 présente les températures maximales atteintes en fonction de la tension pour différents coefficients de convection h_c.

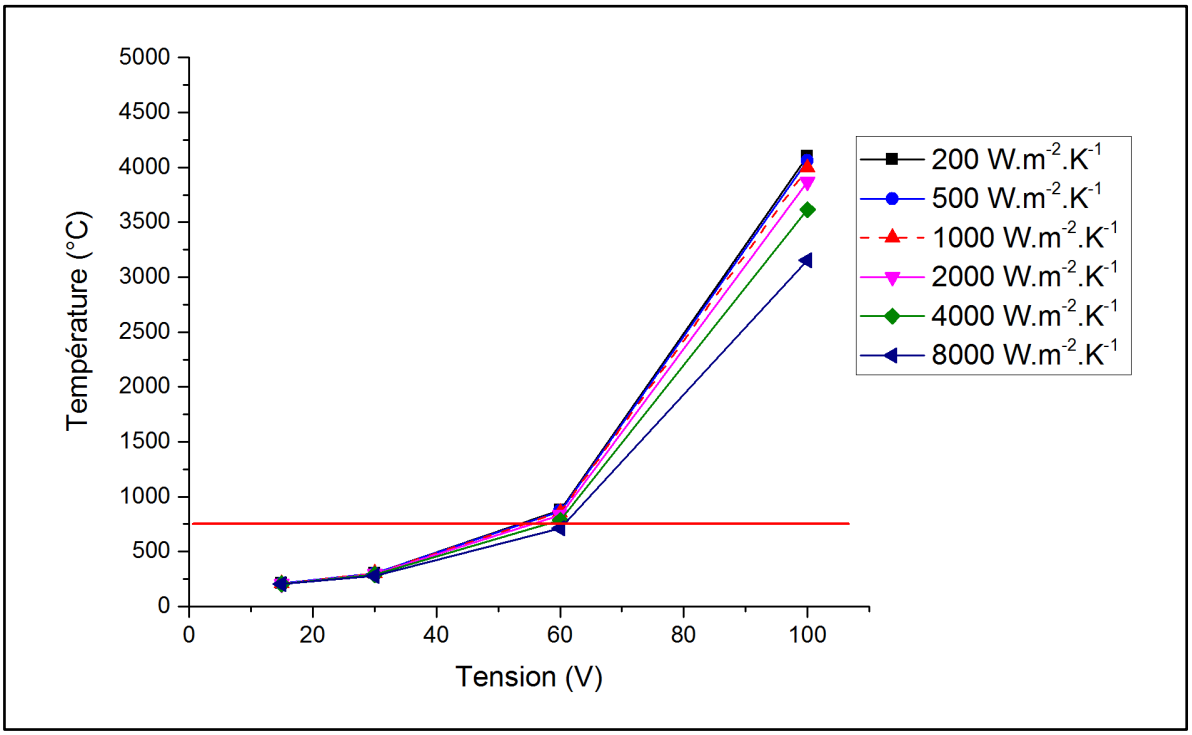


Figure V-4 : Evolution de la température en fonction de la tension pour différents coefficients de convection h_c. La courbe rouge en pointillés correspond aux paramètres par défaut. Le trait horizontal correspond à une température de 750°C

La température diminue avec l'augmentation de h_c pour une tension fixée suffisamment élevée (100 V). Les courbes de température en fonction de la tension pour les différents coefficients sont très proches dans le domaine de tension 10 V à 60 V. La valeur de h_c a donc une influence très faible, dès lors que la conductance est importante.

V.1.2.3 Influence du rayon du pont

La Figure V-5 montre l'évolution de la température en fonction de la tension pour différents rayons de pont.

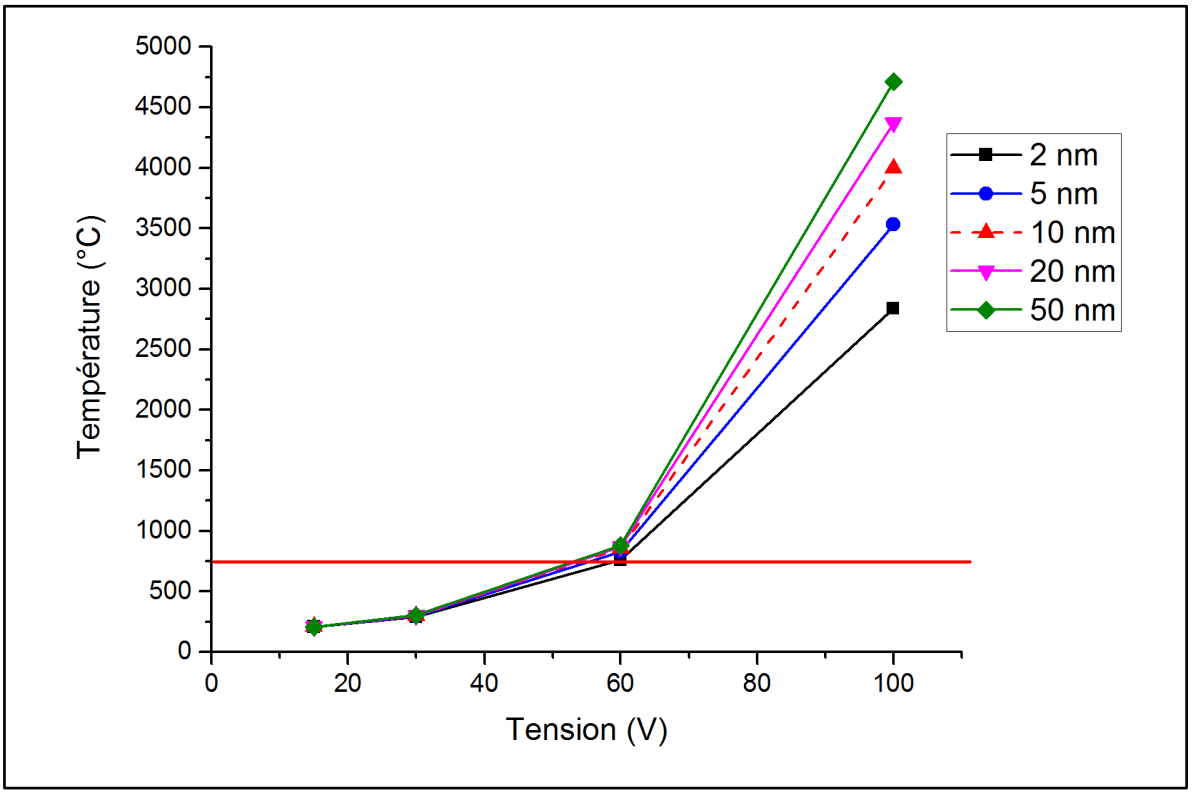


Figure V-5 : Evolution de la température en fonction de la tension pour différentes valeurs de rayon du pont de suies. La courbe rouge en pointillés correspond aux paramètres par défaut. Le trait horizontal correspond à une température de 750°C

La température augmente avec le rayon pour une tension fixée suffisamment élevée (100 V). Ce paramètre entraine peu de dispersion des courbes de température en fonction de la tension dans le domaine 0-60 V. Son influence est donc modérée dans la détermination de la température. Ce phénomène s'explique par le fait que la puissance apportée par effet Joule, pourtant fortement croissante avec le rayon, est compensée par la puissance dissipée par conduction en raison de la section grandissante.

V.1.2.4 Influence de la résistivité électrique du pont

La Figure V-6 montre les résultats d'évolution de la température en fonction de la tension pour différentes valeurs de résistivité électrique du pont.

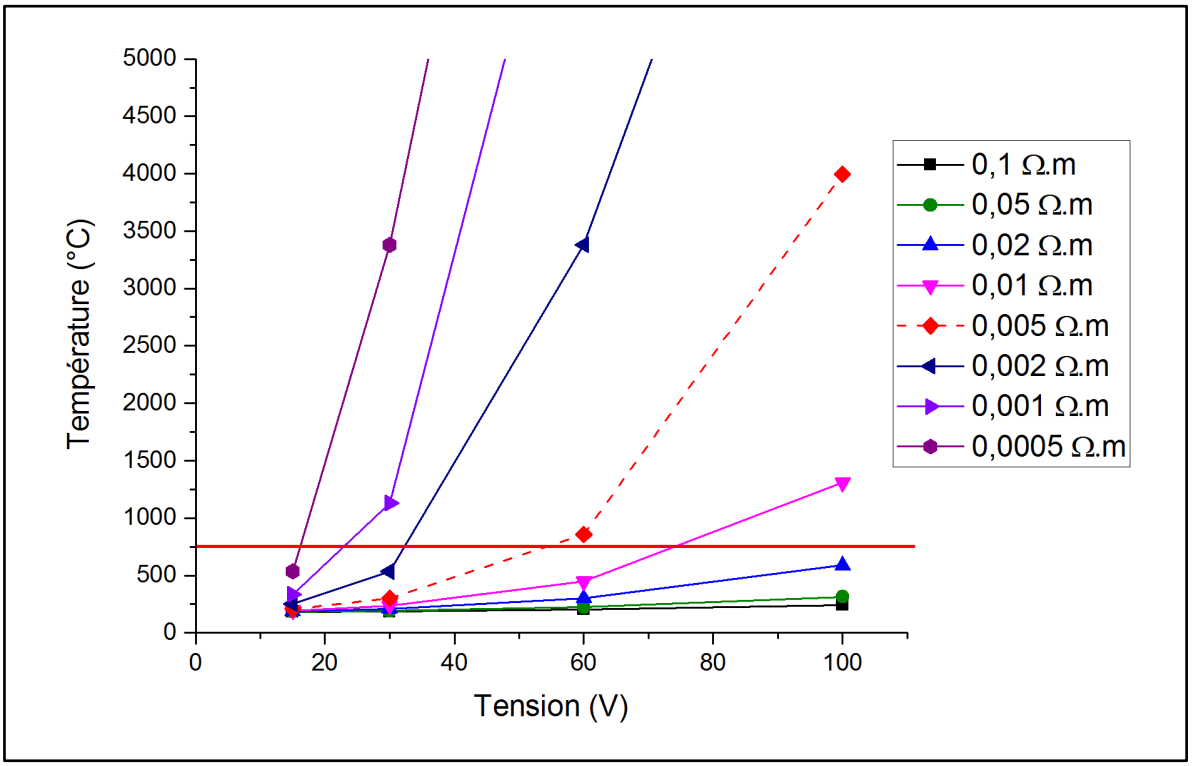


Figure V-6 : Evolution de la température en fonction de la tension pour différentes valeurs de résistivité des suies. La courbe rouge en pointillés correspond aux paramètres par défaut. Le trait horizontal correspond à une température de 750°C

Nous voyons que la température obtenue diminue lorsque la résistivité augmente pour une tension donnée. Pour des résistivités grandes (supérieures à 0,02 Ω.m soit inférieures à 50 $\Omega^{-1}.m^{-1}$), les températures restent en dessous de 750°C. Cela pourrait expliquer la tension de polarisation optimale plus basse pour PF1. En effet, contrairement aux mesures d'OTP où les suies PF1 brulaient à plus haute température, sur le capteur elles ont tendance à se détruire plus facilement (à plus basse tension). Le signal du capteur étant dû à un équilibre de construction et de destruction par effet Joule des ponts, comme les suies PF1 ont une résistivité plus faible (chapitre III), à tension identique, elles atteignent des températures plus hautes, et ainsi sont détruites avant les autres types de suies.

Aussi, les températures atteintes en fonction de la tension pour différentes résistivités sont très dispersées. Nous observons ici que la résistivité du pont à une forte influence sur la température atteinte. Ce paramètre est un paramètre essentiel dans la détermination de la température. Une connaissance précise de celui-ci est nécessaire afin d'évaluer la température plus précisément.

V.1.2.5 Effet du coefficient de température

La Figure V-7 montre l'évolution de la température en fonction de la tension pour différents coefficients de température.

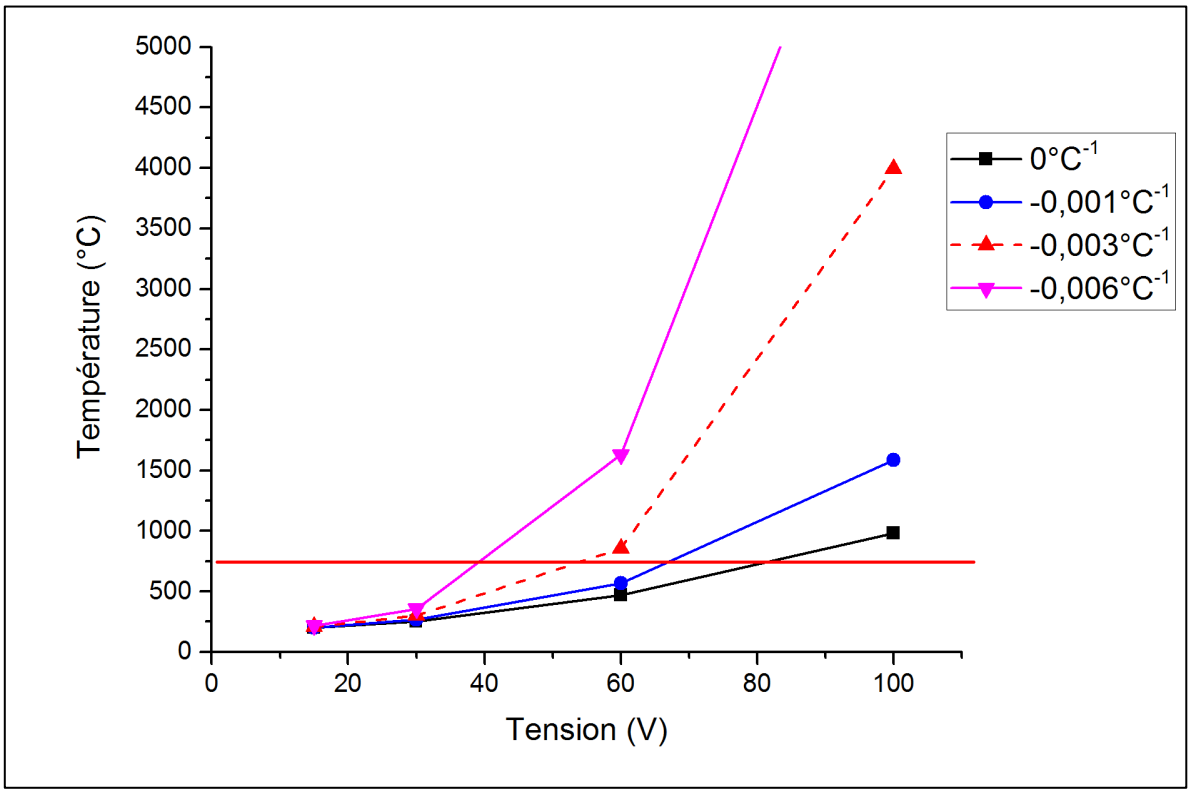


Figure V-7 : Evolution de la température en fonction de la tension pour différentes valeurs du coefficient de température des suies. La courbe rouge en pointillés correspond aux paramètres par défaut. Le trait horizontal correspond à une température de 750°C.

Nous voyons que la température diminue lorsque le coefficient thermique augmente pour une tension donnée. A faible tension, inférieure à 30 V, les températures atteintes sont similaires.

Le coefficient de température a une forte influence sur la température, mais son effet semble plus modéré que celui du coefficient de conduction et de la résistivité.

Toutefois, nous supposons pour simplifier que la variation de conductance avec la température est linéaire ce qui, au vu des courbes du chapitre III est loin d'être évident. Nous pourrions même envisager que la variation soit exponentielle, comme pour un semi-conducteur, son influence serait alors déterminante.

V.1.3 Remarques sur le modèle thermoélectrique

Dans le modèle, en raison de la conductivité thermique élevée des suies, nous négligeons les effets de col résultant de la juxtaposition de deux particules primaires. En effet, une étude que nous avons réalisée par éléments finis montre que, avec nos conditions « standard », la différence de température entre un col quatre fois plus petit que le rayon maximum d'une particule et le « ventre » du pont est très faible, inférieure au degrés, grâce à la très bonne conductivité thermique du matériau.

De plus, nous avons supposé, pour simplifier, une variation linéaire de la conductance avec la température (coefficient de température) pour une gamme comprise entre 200°C et 450°C (Figure III-12 du chapitre III). Mais, même sur ces courbes du chapitre III, la linéarité est loin d'être évidente. Nous pourrions même envisager que la variation soit exponentielle, comme pour un semi-conducteur, son influence serait alors déterminante. De même, la variation des autres paramètres (conductivité thermique notamment) avec la température a été négligée.

Un autre point faible du modèle est que, si tous les ponts sont identiques, ils seront tous instantanément détruits dès lors que la tension dépassera le seuil de destruction, ce qui ne correspond évidemment pas à la réalité.

Ainsi, comme nous avons pu le voir dans le chapitre IV (Figure IV.23), lorsque nous augmentons progressivement la tension de polarisation d'un capteur préalablement chargé, la conductance ne s'écroule pas brutalement et complétement au-delà d'une certaine tension.

Nous avons donc plutôt une distribution de ponts différents, notamment géométriquement (photos MEB), mais sans doute aussi de propriétés électriques et thermiques différentes. Tous les ponts ne sont donc pas détruits à la même température et donc à la même tension. De même, une partie des ponts reste imbrulée et ainsi, même à haute tension, le signal de conductance ne retombe pas complétement à zéro, jusqu'au prochain cycle de régénération.

Ce modèle nous a permis d'une part de montrer que l'hypothèse de destruction des suies par effet Joule et combustion vers 700°C est crédible, et d'autre part de mettre en évidence l'importance des différents paramètres. La convection, la résistivité notamment, mais aussi le coefficient de température jouent un rôle primordial dans le phénomène de destruction, ce qui peut expliquer les différences de comportement entre les suies issues des différents points de fonctionnement.

V.2 Modélisation du comportement temporel du capteur

Nous avons émis l'hypothèse que le signal du capteur est la résultante de deux phénomènes : la formation et la destruction de ponts à la surface de celui-ci. Lorsque nous chargeons un capteur, celui-ci finit par atteindre un état d'équilibre où la vitesse de création devient égale à la vitesse de destruction (Chapitre IV).

Mais cet état d'équilibre est long à atteindre (de l'ordre de l'heure) et suppose des conditions de dépôt constantes. Or, nous nous sommes surtout intéressés, expérimentalement, à des phases de chargement, et avons observé des courbes de conductance en fonction du temps d'allures diverses et caractéristiques. Nous avons donc tenté de modéliser cette phase transitoire en écrivant les équations différentielles correspondant aux phénomènes de chargement et de destruction.

La démarche suivie a été de partir d'un modèle très simple et de le complexifier progressivement en ajoutant différentes hypothèses.

Glossaire des notations utilisées pour le modèle du comportement temporel du capteur

G_{tot}	Conductance totale mesurée
G_{pont}	Conductance d'un pont
i	Longueur d'un pont en construction composé de i particules
i_{max}	nombre de particule maximum composant le pont
N_{max}	Nombre de pont maximum pouvant être formé sur le capteur
N_i	Nombre de pont de i formé
dN_i/dt	Vitesse de formation des ponts
k_c	constante de formation
k_d	Constante de destruction
k_{ci}	Constante de formation de la couche i
E	Champ électrique
$V_{polarisatio}$	Tension de polarisation
d_{elec}	Distance libre entre un pont en formation et l'électrode

Au vu des observations réalisées par MEB, montrées dans le chapitre IV, nous avons vu que les suies s'orientent à la manière de dendrites entre les électrodes de mesure lorsqu'un champ électrique est appliqué. Ces ponts de suies peuvent alors être assimilés à des résistances en parallèle. Ainsi, nous supposons que la conductance mesurée (G) croit linéairement avec le nombre de ponts (N) joignant les deux électrodes de mesure :

$$G_{tot} = G_{Alumine} + N.G_{pont\ de\ suies} \tag{V.14}$$

Où N correspond au nombre de pont finis, G_{tot} à la conductance mesurée, $G_{alumine}$ à la conductance de l'alumine et $G_{pont\ de\ suies}$ à la conductance d'un pont de suies formé entre les électrodes de mesures. Dès lors, nous pouvons limiter le problème à l'observation de la vitesse de formation des ponts entre les électrodes de mesure. La Figure V-8 montre une représentation schématisée de la formation des ponts de suies.

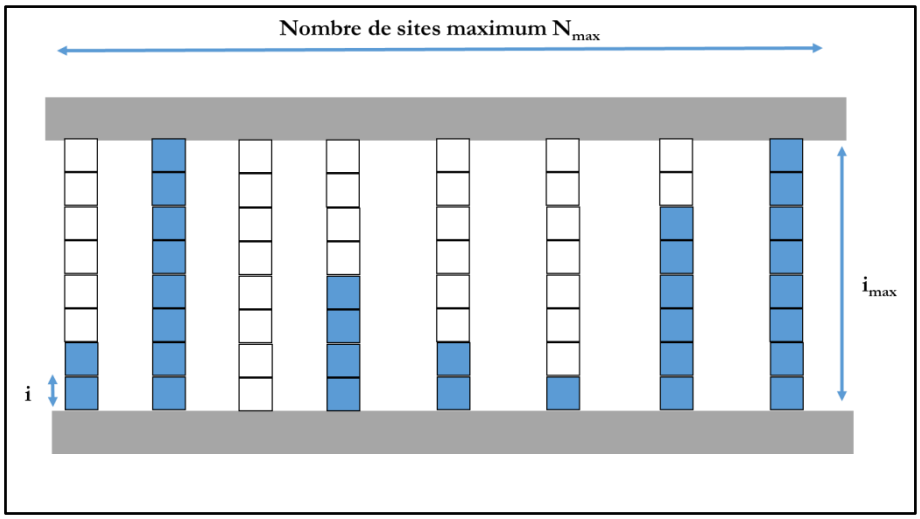


Figure V-8 : Vue schématique du dépôt des suies sur le capteur. i_{max} représente la longueur maximale d'un pont équivalent à la distance inter-électrodes et « i » correspond à la longueur d'un pont en construction composé de i particules.

V.2.1 Modélisation sans prise en compte de la force du champ électrique, ni de la destruction des ponts

Le modèle le plus simple consiste à ne pas considérer la force du champ électrique, ni la destruction des ponts. Dans ce cas, la conductance électrique est proportionnelle au nombre de ponts construits. Nous définissons N_i comme étant le nombre de ponts à i particules ***ou plus***. Nous faisons aussi l'hypothèse très simpliste que le nombre de ponts maximal, ou nombre d'emplacements N_{max} est constant. Cette dernière hypothèse possède des analogies à celles faites dans le cas de modèles d'isotherme d'adsorption de molécules de gaz sur un solide [101] (BET) ou de germination selon les théories de Bagdassarian [102].

V.2.1.1 Cas d'un pont à une seule particule

Dans un premier temps, nous considérons qu'il faut une particule pour réaliser un pont entre les électrodes de mesure (i_{max}=1). La vitesse d'apparition des ponts (dN_1/dt) est proportionnelle au nombre d'emplacements libres (N_{max} –N_1) et de la concentration en nombre de particules dans le flux (C). Avec N_{max} correspondant au nombre maximum de ponts qui peuvent être formés. Ainsi, nous arrivons à une première équation différentielle de la forme :

$$\frac{dN_1}{dt} = a * C * (N_{max} - N_1) = k_c * (N_{max} - N_1) \qquad \text{(V.15)}$$

k_c=a*C, correspond à la constante de vitesse de construction des ponts pour une concentration constante et est homogène à l'inverse d'un temps.

Nous avons une équation différentielle d'ordre 1 dont la solution est :

$$N_1 = N_{max} * (1 - e^{-k_c t}) \qquad \text{(V.16)}$$

La Figure V-9 montre la représentation cette équation (ordre 1). Nous voyons qu'en ajoutant un retard, assimilable à un « temps de percolation », cette équation pourrait décrire de manière très grossière nos courbes de mesure de conductance.

V.2.1.2 Cas d'un pont à deux particules

La vitesse de formation des ponts à 2 particules (dN_2/dt) est proportionnelle au nombre de sites formés sur la première couche (N_1), donc au nombre de ponts « à une particule », soit N_1-N_2. Ainsi la vitesse de formation des ponts N_2 s'exprime :

$$\frac{dN_2}{dt} = k_c(N_1 - N_2) \tag{V.17}$$

Afin de faciliter la résolution des équations différentielles, nous passons par le domaine de Laplace. Soit :

$$N_2(s) = \frac{N_1(s)}{1 + \frac{s}{k_c}} \tag{V.18}$$

Nous avons toujours :

$$\frac{dN_1}{dt} = k_c * (N_{max} - N_1) \tag{V.19}$$

Soit dans le domaine de Laplace :

$$N_1(s) = \frac{N_{max}}{1 + \frac{s}{k_c}} \tag{V.20}$$

Donc en remplaçant N_1 dans l'équation par l'équation (V.18), nous avons :

$$N_2(s) = \frac{N_{max}}{(1 + \frac{s}{k_c})^2} \tag{V.21}$$

Qui correspond à un processus d'ordre 2 non oscillant (pôles réels négatifs).

Pour avoir une réponse temporelle, nous avons soumis l'équation (V.21) à un échelon et avons réalisé la transformée inverse de Laplace. La solution temporelle s'écrit :

$$N_2(t) = N_{max} * e^{-k_c t}\left(-k_c t + e^{k_c t} - 1\right) \tag{V.22}$$

La Figure V-9 représente l'équation (V.22) pour des paramètres arbitraires.

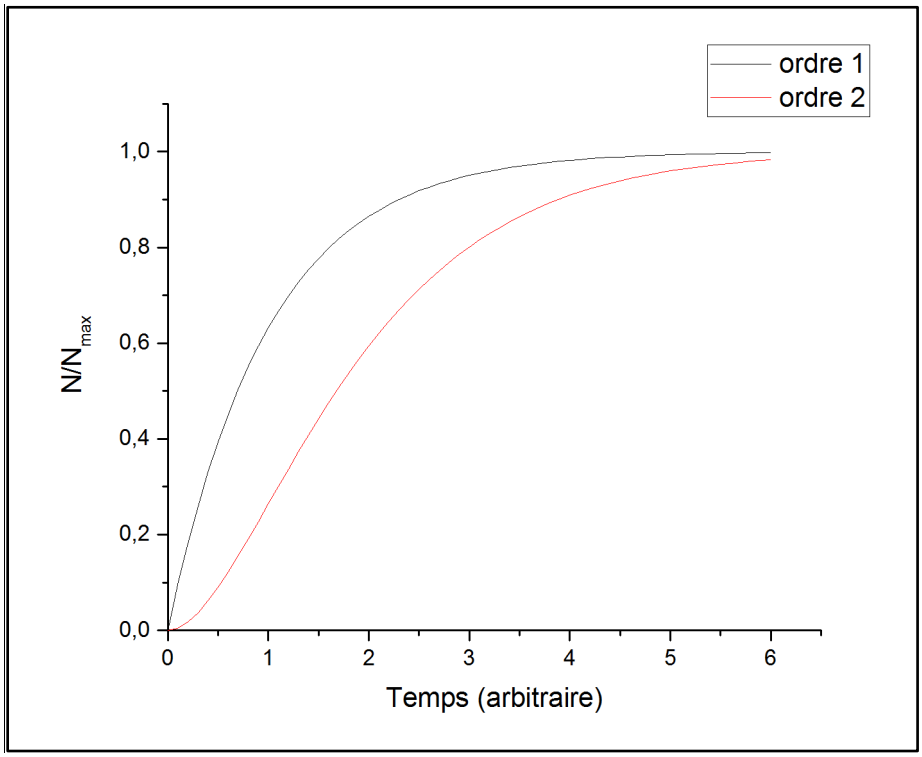


Figure V-9: Représentation de l'équation (V.16) ordre 1 et l'équation (V.22) ordre 2 avec N_{max} =1 et kc =1 et pour des valeurs de temps comprises entre 0 et 5 (unités arbitraire).

Nous remarquons que la courbe commence à s'aplatir et présente un point d'inflexion, plus souvent rencontré sur nos courbes de mesure de conductance. Un paramètre de retard est encore nécessaire afin de prendre en compte le « temps de percolation ». Nous voyons ici que les courbes de régression utilisées au chapitre IV ont une certaine validité physique.

V.2.1.3 Généralisation pour des ponts à « i » particules

En faisant le même raisonnement que précédemment, la transformée de Laplace des équations différentielles pour n particules donne :

$$N_i(s) = \frac{N_{max}}{(1+\frac{s}{k_c})^i} \tag{V.23}$$

La solution temporelle est de même obtenue par la transformée inverse :

$$N_i(t) = \mathcal{L}_s^{-1}\left[\frac{1}{s} * \frac{N_{max}}{\left(1+\frac{s}{k_c}\right)^i}\right](t) \tag{V.24}$$

Nous avons utilisé la plateforme Wolfram Alpha [103] afin d'obtenir la transformée inverse. La solution est:

$$N_i = N_{max}\left(1 - \frac{\Gamma(i, k_c t)}{\Gamma(i)}\right) \tag{V.25}$$

Où $\Gamma(i,k_ct)$ représente la fonction gamma incomplète et $\Gamma(i)$ la fonction gamma décrite par [104] :

$$\Gamma(a,z) = \int_z^{\infty} t^{a-1}e^{-t}dt \quad \text{et} \quad \Gamma(z) = \int_0^{\infty} t^{z-1}e^{-t}dt \tag{V.26}$$

La Figure V-10 montre des tracés de la fonction pour différentes valeurs de « i_{max} ».

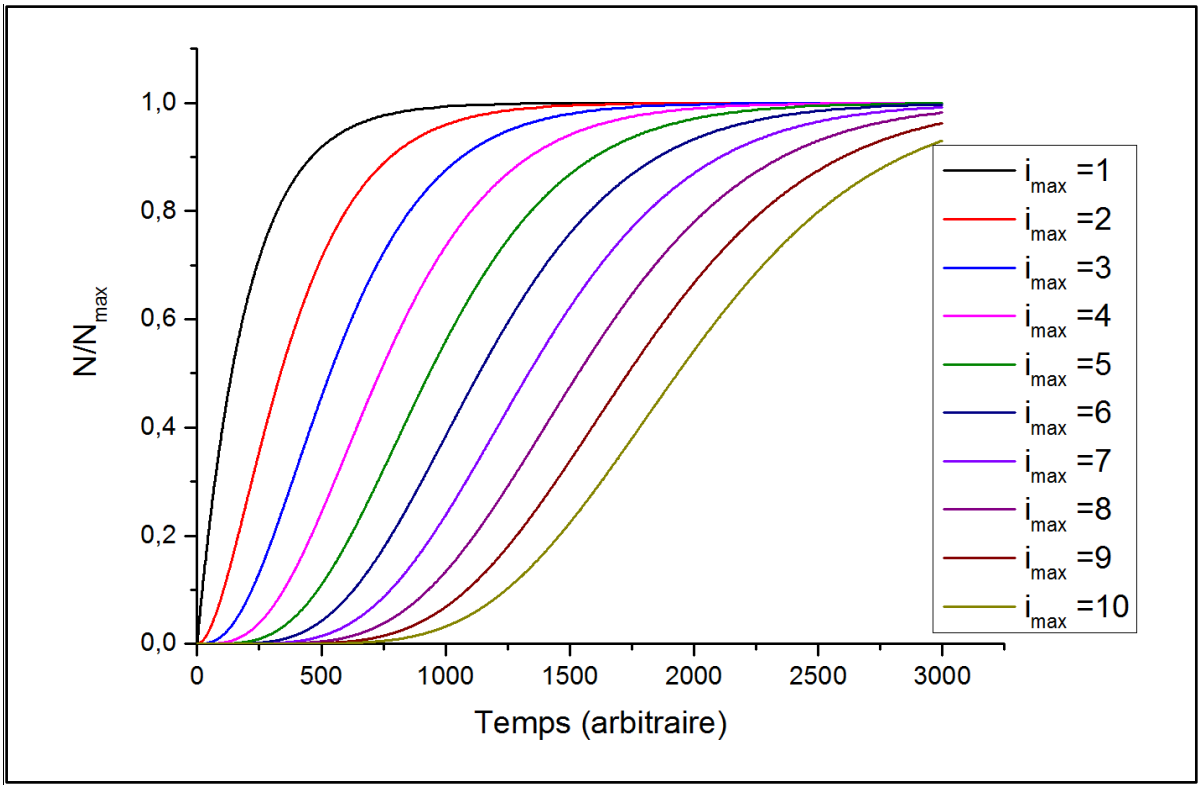


Figure V-10 : Evolution du nombre de ponts en fonction du temps pour l'équation (V.25) avec N_{max}= 1 et kc =1 pour différentes valeurs de i_{max}.

Nous retrouvons la forme sigmoïdale de nos courbes expérimentales. Aussi, nous remarquons que plus « i_{max} » est grand et plus la courbe met du temps avant de commencer significativement à croitre. Nous pouvons donc ainsi modéliser un « temps de percolation » fortement dépendant de « i », sans être obligé d'introduire un retard comme dans les cas précédents. Ce formalisme permet donc de modéliser nos courbes avec seulement trois paramètres y compris le phénomène de « percolation » qui sont :

- N_{max} : le nombre de ponts pouvant être formés, constituant la limite asymptotique,
- k_c : constante homogène à une fréquence,
- i : nombre de particules par pont fini, détermine la « percolation ».

Nous avons alors réalisé des ajustements des courbes expérimentales de mesure de conductance avec cette équation. La Figure V-11 présente les mesures de conductance en fonction du temps et les courbes de régression pour PF1, PF4 et PF5.

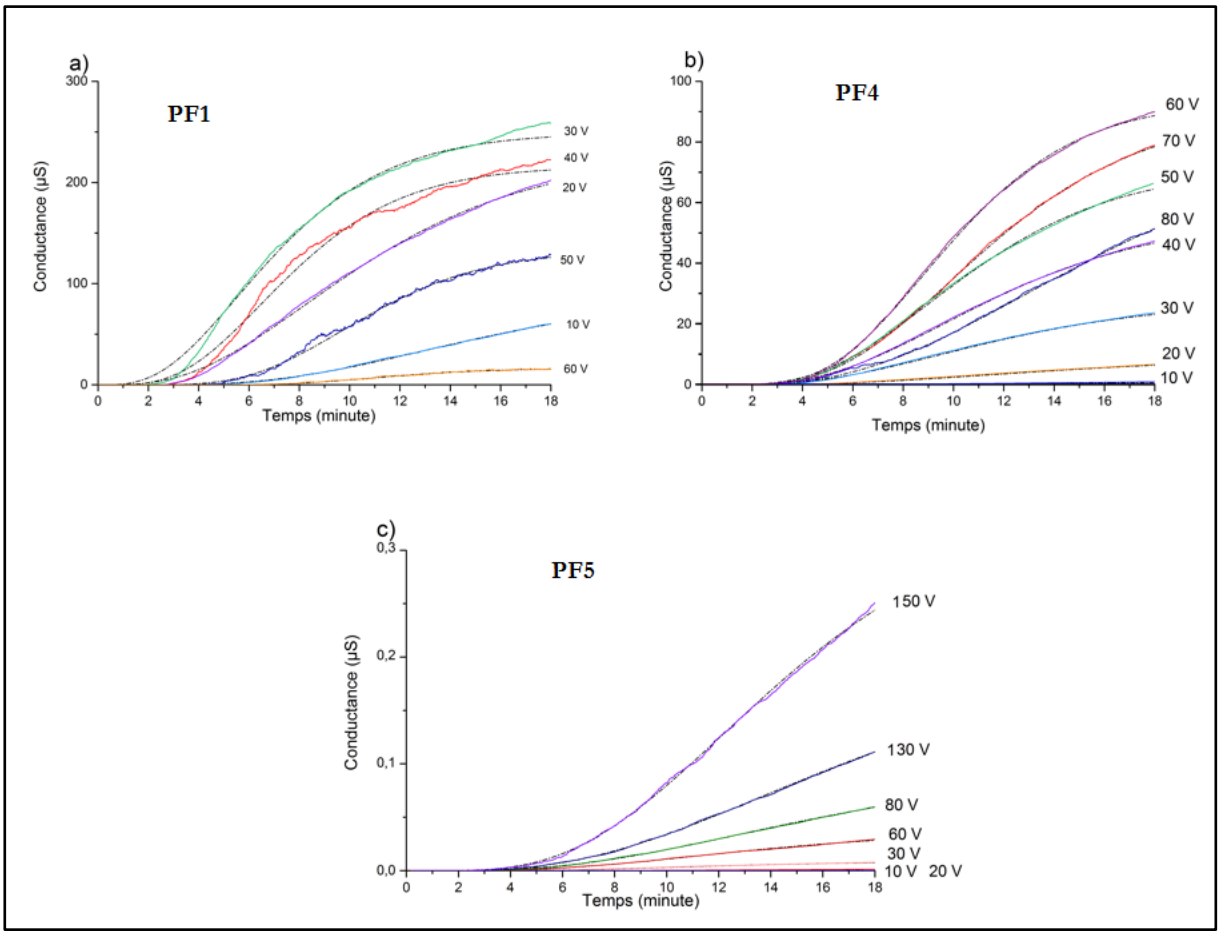


Figure V-11 : Evolution de la conductance en fonction du temps pour PF1, PF4 et PF5 et différentes valeurs de polarisation. Les traits de couleur représentent les mesures expérimentales et les traits pointillés représentent les ajustements par l'équation (V.25).

De manière générale, les courbes expérimentales et les courbes ajustées se superposent bien. Cependant, dans le cas de PF1, nous voyons que pour les mesures de conductance réalisées avec une tension proche ou légèrement supérieure à la tension optimale (30V et 40 V), la régression se fait moins bien et nous notons une différence au niveau de la montée.

Les Figure V-12, Figure V-13 et Figure V-14 montrent l'évolution des paramètres d'ajustement 1/kc, « i » et N_{max} en fonction de la tension de polarisation.

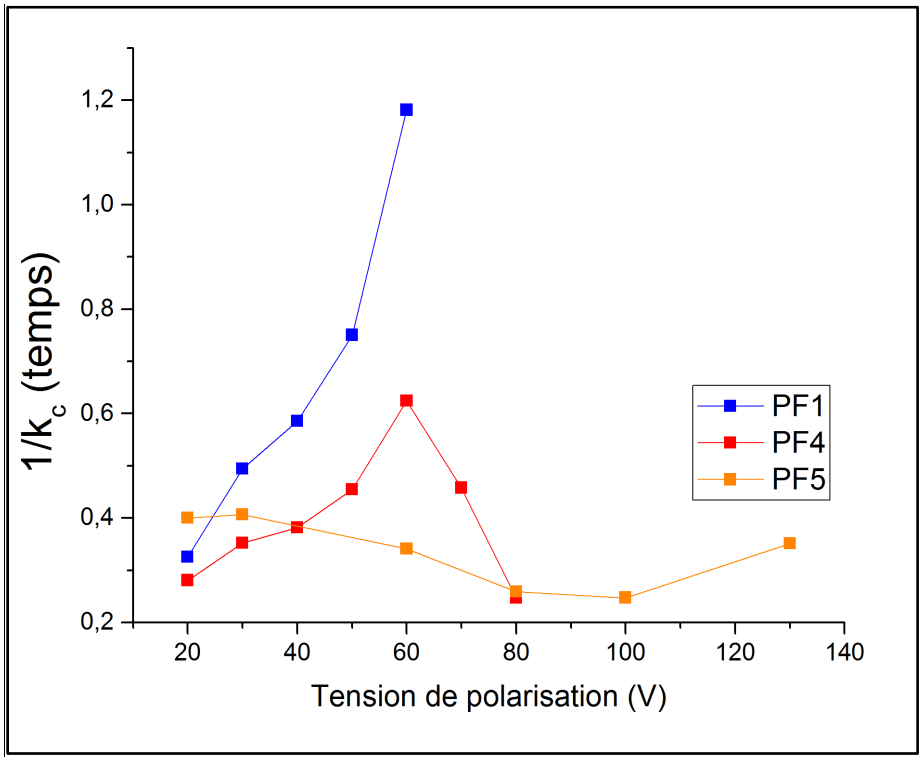


Figure V-12 : Evolution du paramètre « $1/k_c$ » en fonction de la tension de polarisation pour PF1, PF4 et PF5.

Nous voyons que sur la plage de tension étudiée, pour PF1, les valeurs de « $1/k_c$ » augmentent avec la tension. Pour PF4, les valeurs de « $1/k_c$ » passent par un maximum pour 60 V. Cela coïncide avec la tension de polarisation optimale trouvée au chapitre IV. Et PF5 passe par un minimum pour 100 V, mais semble être relativement stable. Cependant, étant donné que sur nos courbes expérimentales nous n'avions pas encore passé le point d'inflexion, ces valeurs sont à pondérer.

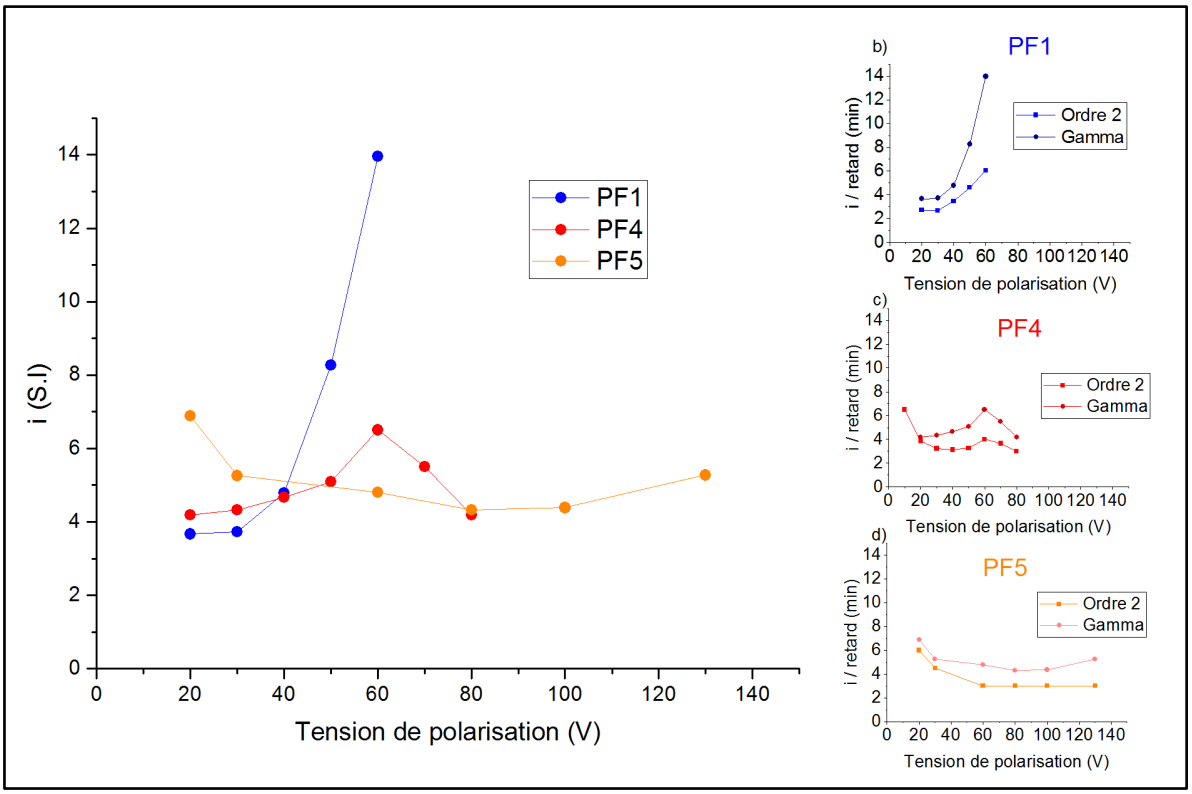


Figure V-13 : Evolution du paramètre « i » en fonction de la tension de polarisation pour PF1, PF4 et PF5. Les encadrés correspondent aux comparaisons du paramètre « i » de l'équation gamma (équation V.25) et au retard des équations de l'ordre 2 du chapitre IV (équation IV.1).

La Figure V-13 représente l'évolution de « i » en fonction de la tension de polarisation. Nous observons que celui-ci augmente avec la tension pour PF1 (de 4 à 14 sur la plage étudiée). Dans le cas de PF4, les valeurs de « i » passent par un optimum pour 60 V correspondant à la tension de polarisation optimale. Et pour PF5, les valeurs de « i » semblent tendre vers un palier. Ces résultats sont similaires à ceux observés pour le retard de l'ordre 2 (chapitre IV). Pour observer ceci, nous avons comparé dans les encadrés de la Figure V-13, les valeurs de « i » obtenue par la fonction gamma (équation (V.25)) avec les valeurs du retard obtenue par équation d'ordre 2 du chapitre IV (équation IV.1). Ainsi, « i » semble avoir le même effet qu'un retard.

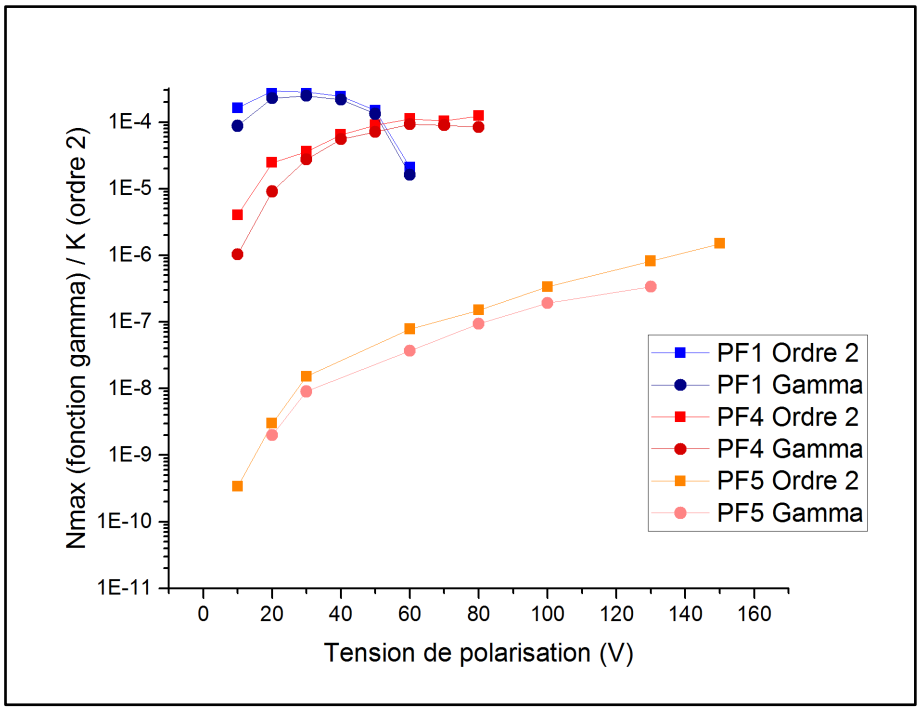


Figure V-14 :Evolution du paramètre N_{max} (rond) en fonction de la tension de polarisation. Les courbes de l'ordre 2 (carré) sont présentés pour comparaison.

La Figure V-14 montre l'évolution de N_{max} en fonction de la tension de polarisation. Nous voyons que pour PF1, celui-ci passe par un optimum pour entre 20 V et 30 V. Pour PF4, les valeurs semblent tendre vers un palier. Pour PF5 les valeurs de N_{max} augmentent avec la tension. Lorsque nous comparons ces valeurs à celles des K obtenus pour l'ordre 2, nous voyons que celles-ci ont les mêmes tendances. Ces similitudes indiquent que N_{max} semble être proportionnelle à la conductance à l'état stationnaire.

V.2.2 Modélisation avec destruction des ponts et sans prise en compte du champ électrique

Une seconde étape de modélisation consiste à intégrer la destruction des ponts. Nous avons rajouté au formalisme précédent un paramètre de consommation des ponts.

V.2.2.1 Destruction uniquement des ponts complets

Seuls les ponts finis sont détruits par effet Joule. En effet, la combustion résultant de l'effet Joule ne peut se faire que si le pont est fini et peut conduire. La constante de destruction (k_d) est donc proportionnelle au nombre de ponts finis, soit le nombre de pont de la couche i_{max}.

Pour des ponts à une particule, nous avons :

$$\frac{dN_1}{dt} = -k_d N_1 + k_c(N_{max} - N_1) = k_c N_{max} - N_1(k_c + k_d) \quad \text{(V.27)}$$

Soit dans le domaine de Laplace :

$$sN_1(s) = k_c N_{max} - (k_c + K_d)N_1 \tag{V.28}$$

$$N_1(s) = \frac{k_c N_{max}}{s + k_c + k_d} = \frac{\left(\frac{k_c}{k_c + k_d}\right) N_{max}}{1 + \frac{s}{k_c + k_d}} \tag{V.29}$$

qui est un « ordre 1 »

Pour des ponts à deux particules, nous avons pour la première couche une destruction proportionnelle au nombre de ponts finis donc les ponts à deux particules N_2.

Ainsi la vitesse d'apparition de la couche N_1 devient :

$$\frac{(dN_1)}{dt} = -k_d N_2 \ + k_c(N_{max} - N_1) \tag{V.30}$$

Et pour la couche 2 :

$$\frac{(dN_2)}{dt} = -k_d N_2 \ + k_c(N_1 - N_2) \tag{V.31}$$

En passant dans le domaine de Laplace, nous avons :

$$sN_1(s) = k_c N_{max} - (k_c + K_d)N_2 \tag{V.32}$$

Et

$$sN_2(s) = k_c N_1 - (k_c + K_d)N_2 \tag{V.33}$$

Donc

$$N_1(s) = \frac{\left(\frac{k_c}{k_c + k_d}\right) N_{max}}{1 + \frac{s}{k_c + k_d}} \tag{V.34}$$

Et

$$N_2(s) = \frac{\left(\frac{k_c}{k_c + k_d}\right) N_1(s)}{1 + \frac{s}{k_c + k_d}} \tag{V.35}$$

Soit en remplaçant $N_1(s)$ par l'équation (V.34) :

$$N_2(s) = \frac{{k_c}^2 N_{max}}{s^2 + (k_d + 2k_c)s + 2k_c k_d + {k_c}^2} \tag{V.36}$$

Afin d'évaluer le comportement de l'équation, nous la mettons sous forme canonique d'un système du second ordre :

$$N_2(s) = \frac{\frac{{k_c}^2}{2k_c k_d + k_c^2} N_{max}}{\frac{1}{2k_c k_d + {k_c}^2} s^2 + \frac{(k_d + 2k_c)}{2k_c k_d + {k_c}^2} s + 1} = \frac{k_c N_{max}}{\frac{1}{\omega_0^2} s^2 + \frac{2\vartheta}{\omega_0} s + 1} \tag{V.37}$$

La dernière expression est la forme canonique d'ordre 2, avec $\omega_0^2 = 2k_c k_d + {k_c}^2$, et $\frac{2\vartheta}{\omega_0} = \frac{k_d + 2k_c}{2k_c k_d + {k_c}^2} = \frac{k_d + 2k_c}{\omega_0^2}$ permettant d'évaluer le comportement. Cette expression permet de définir la condition pour avoir des oscillations amorties, à savoir : $0 < \vartheta < 1$.

$$\frac{2\vartheta}{\omega_0} = \frac{k_d + 2k_c}{\omega_0^2} \rightarrow \left(\frac{2\vartheta}{\omega_0}\right)^2 = \left(\frac{k_d + 2k_c}{\omega_0^2}\right)^2 \rightarrow \vartheta^2 = \frac{(k_d + 2k_c)^2}{4\omega_0^2} \tag{V.38}$$

Ainsi, ϑ^2 doit être inférieur à 1 pour avoir des oscillations amorties. Soit en remplaçant ω_0^2 :

$$\vartheta^2 = \frac{(k_d + 2k_c)^2}{4(2k_c k_d + {k_c}^2)} < 1 \tag{V.39}$$

Et donc :

$$(k_d + 2k_c)^2 < 4\left(2k_c k_d + {k_c}^2\right) \tag{V.40}$$

Soit au final :

$$k_d < 4k_c \tag{V.41}$$

Cela indique que, pour i_{max}=2, lorsque le taux de destruction est inférieur à 4 fois le taux de création, nous pouvons visualiser des oscillations amorties dans le signal du capteur.

Au-delà de 2 particules par pont, le calcul est plus complexe, et nous n'avons pas pu trouver de forme générale pour i_{max} quelconque.

Nous avons alors mené une résolution numérique jusqu'à i_{max}=6, en utilisant l'outil de calcul symbolique « Mupad » de Matlab pour le calcul des transformées de Laplace, puis la toolbox « Control system toolbox » de Matlab (fonction « step() ») pour évaluer les réponses à un échelon (cf Annexe C).

Nous avons tracé sur la Figure V-15 le nombre de ponts en fonction du temps pour différentes tailles « i » de pont.

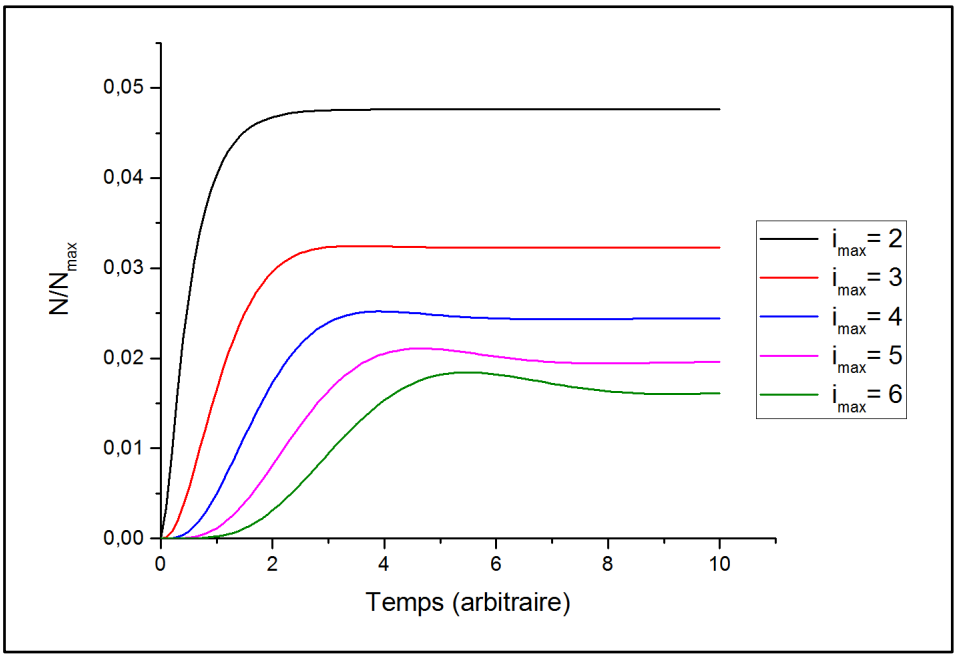


Figure V-15 : Evolution du nombre de ponts en fonction du temps pour différentes valeurs de longueur de pont « i_{max} » comprises en 2 et 6 dans l'hypothèse de modélisation avec destruction des ponts complets sans champ électrique, k_c=1, k_d=10 et N_{max}=1.

Nous voyons dans un premier temps que le « temps de percolation » augmente avec la taille que doit avoir le pont. Nous observons aussi, comme vu pour i_{max}=2, qu'il y a une légère oscillation amortie.

V.2.3 Modélisation avec prise en compte du champ électrique

L'étape suivant consiste à intégrer l'effet du champ électrique.

V.2.3.1 Sans destruction

Nous avons observé que l'augmentation de la tension de polarisation favorisait le dépôt (du moins avant la destruction). Nous faisons ici l'hypothèse que le dépôt d'une particule sur un pont est favorisé par un champ électrique élevé, et que k_c est proportionnelle à ce champ.

Or le champ électrique E est théoriquement inversement proportionnel à la distance non occupée entre le pont et l'électrode (d_{elec}, case blanches Figure V-1), et est proportionnel à la tension : $E=V_{polarisation}/d_{elec}$.

Le champ électrique augmente donc quand le pont grandi (d_{elec} diminue) et la constante k_c augmente elle aussi avec le degré d'achèvement du pont et devient k_{ci}.

Ainsi, dans le cas d'un pont à deux particules, nous avons pour les différentes couches :

$$k_{c1} = k_c \ (i = 1) \quad et \quad k_{c2} = 2\, k_c \ \ (i = 2) \tag{V.42}$$

En suivant le même résonnement que pour l'équation (V.21), nous avons dans le domaine de Laplace :

$$N_2\ (s) = \frac{N_{max}}{\left(1 + \frac{s}{k_c}\right)\left(1 + \frac{s}{2k_c}\right)} \tag{V.43}$$

De manière générale, la constance k_i de la couche i pour des ponts de taille i_{max} varie suivant :

$$k_i = k_c \left(\frac{i_{max}}{i_{max} - i + 1}\right) \tag{V.44}$$

Et donc, dans le domaine de Laplace, lorsqu'il n'y a pas de destruction le nombre de ponts évolue suivant :

$$N_i = \frac{N_{max}}{\prod_i^{i_{max}} \left(1 + \frac{s\ (i_{max} - i + 1)}{k_c i_{max}}\right)} \tag{V.45}$$

V.2.3.2 Avec destruction

Afin d'intégrer la prise en compte du champ électrique et des destructions des ponts finis, nous suivons la même démarche que dans la partie V.2.2.2 en remplaçant k_c par $k_i=k_c\ i_{max}/(\ i_{max}-i+1)$.

Ici encore, les calculs sont menés jusqu'à $i_{max}=6$ avec les outils « Mupad » et « Control system Toolbox » de Matlab (Annexe C).

La

Figure V-16 montre les courbes obtenues pour l'évolution du nombre de ponts en fonction du temps pour des valeurs de i_{max} comprises entre 2 et 6.

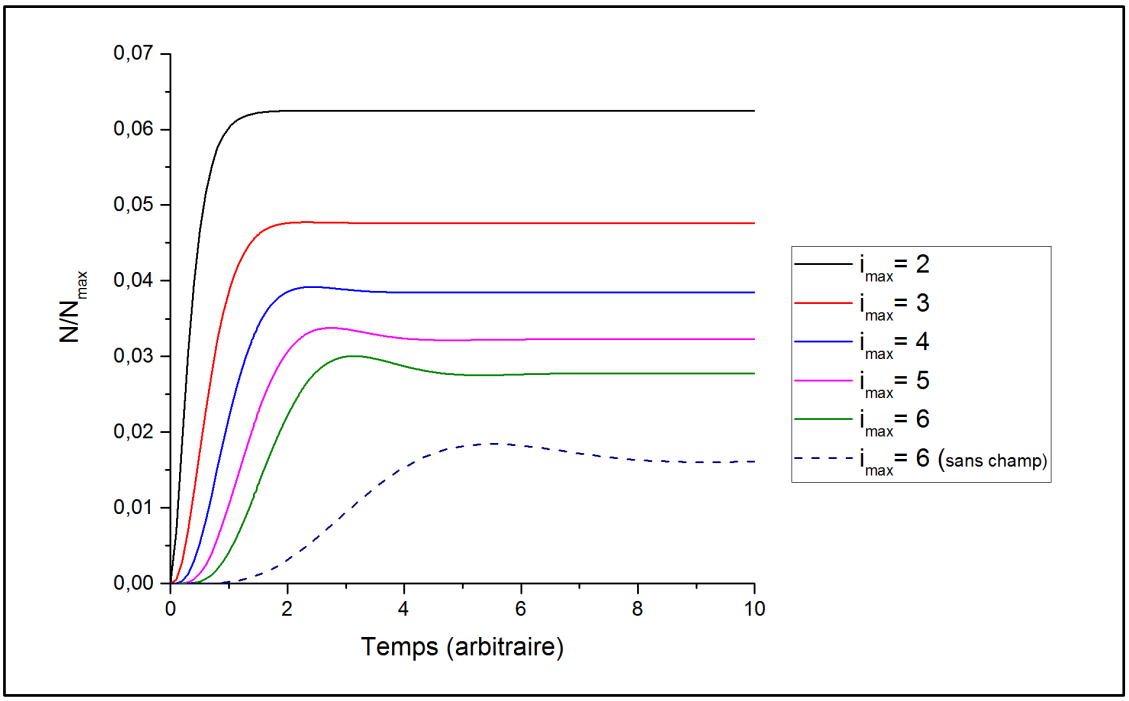


Figure V-16 : Evolution du nombre de ponts en fonction du temps pour différentes valeurs de longueur de pont « i » comprises entre 2 et 6 avec une prise en compte du champ électrique et des destructions de ponts finis, k_c=1, k_d=10 et N_{max}=1. La courbe en pointillé est un rappel de la figure précédente pour imax = 6 sans prise en compte du champ electrique.

Nous observons là encore des oscillations amorties est d'autant plus importantes que i_{max} est grand. De même, le « temps de percolation » augmente lui aussi avec i_{max}. Ce phénomène est accentué par rapport au modèle ne prenant pas en compte le champ électrique. En effet, avec la prise en compte du champ électrique, l'état stationnaire est plus rapidement atteint (Figure V-15 et Figure V-16) et plus élevé. Cela est observé expérimentalement avec l'augmentation de la tension tant qu'il n'y a pas de destruction par combustion lié à l'effet Joule trop important (tension inférieure à la tension de polarisation optimale) et donc un k_c relativement stable.

Le phénomène d'oscillations amorties peut être observé expérimentalement pour PF1 avec des tensions supérieures aux tensions de polarisation optimales et pour un long chargement comme le montre la Figure V-17 (chargement sous PF1 et PF4 durant 2 heures et polarisé à 60 V).

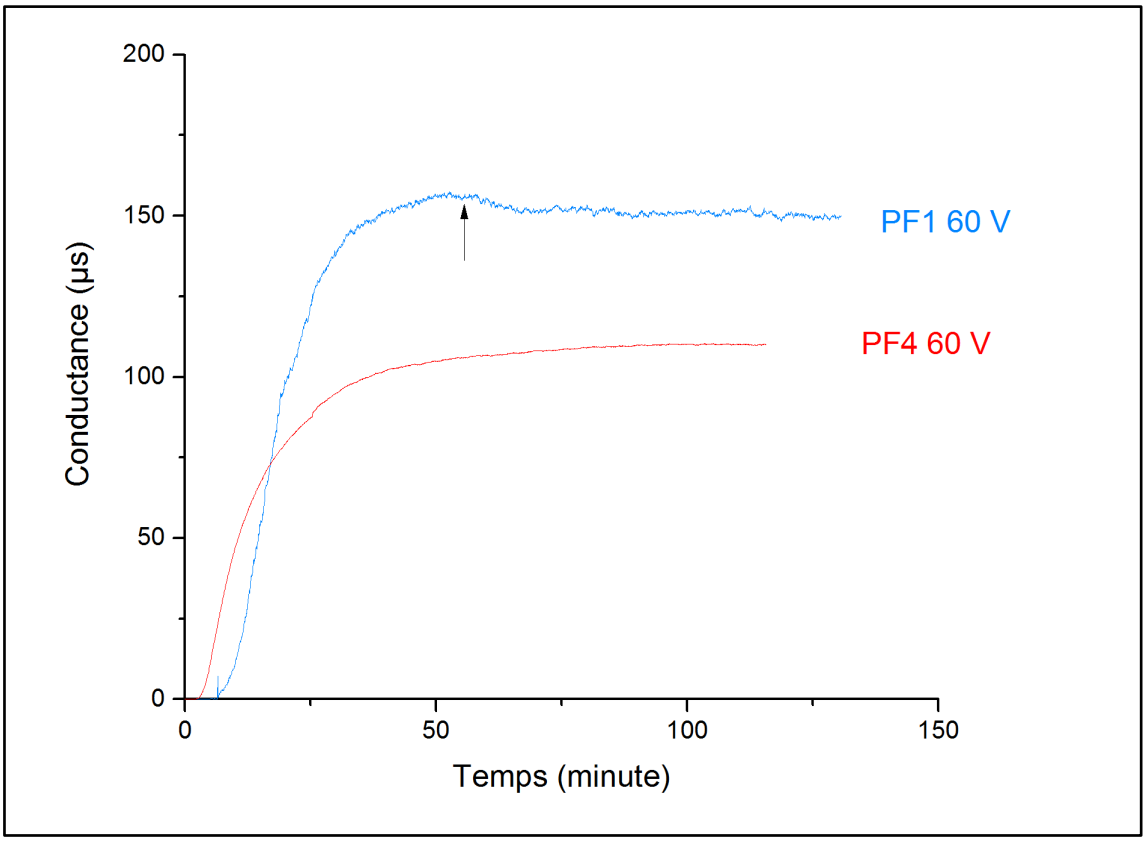


Figure V-17 : Evolution de la conductance en fonction du temps pour des suies PF1 et PF4 avec le capteur polarisé à 60 V et des gaz à 180°C. La flêche noire met en évidence l'oscilation amortie observée pour PF1.

Nous voyons que pour PF1, vers 50 minutes, la courbe passe par un maximum avant de se stabiliser (ici PF1 a une valeur asymptotique plus élevée car la conductivité des suies est plus élevée). Ce résultat permet de consolider la validité au modèle construit.

V.2.4 Remarques sur le modèle temporel du signal du capteur

Ce modèle permet de représenter schématiquement le comportement d'un capteur. Cependant, il ne prend pas en compte le lien entre la destruction des ponts par effet Joule et la tension de polarisation. En effet, nous imposons une constante de destruction mais celle-ci est arbitraire. De plus, la constante de destruction et la constante de création sont indépendantes, or le champ électrique est aussi lié à la tension. Plus le champ est élevé et plus la chaleur produite par effet Joule est élevée lors de la formation d'un pont. Les effets de thermophorèse engendrés par effet Joule ne sont pas non plus pris en considération dans le ralentissement de la formation des ponts.

Au niveau de la formation des ponts, les possibles ramifications ne sont pas prises en compte. Des paramètres de cinétique de combustion pourraient aussi être introduits afin de mieux évaluer les destructions. Aussi, les échappements diesel contiennent des composés hydrocarbonés semi-volatils, des cendres (métalliques) et de l'acide sulfurique qui peuvent impacter les températures de destruction des ponts de suies et avoir un impact sur le signal du capteur.

V.3 Conclusions

Dans ce chapitre un modèle électrothermique de température des ponts puis un modèle dynamique d'évolution du signal du capteur au cours d'un chargement ont été présentés et discutés. Grâce au modèle électrothermique nous avons évalué différents paramètres liés aux propriétés du pont de suies. Nous avons montré que dans nos conditions les ponts à la surface de capteur pouvaient, au-delà d'une certaine tension de polarisation, être portés à des températures supérieures à leur température de combustion. Cela a donc confirmé nos hypothèses de destruction des ponts par la chaleur générée par effet Joule. Aussi, nous avons mis en l'évidence l'importance de la conduction, de la résistivité des suies, et du coefficient de température dans l'évaluation de la température du pont et montré que ces paramètres pouvaient expliquer les comportements différents des suies issues de points de fonctionnement différents. Un affinage des valeurs de ces paramètres ainsi que leur variation avec la température reste cependant nécessaire afin d'avoir plus de précision.

Enfin, un modèle temporel du signal du capteur a été élaboré dans le but de reproduire et d'expliquer les courbes expérimentales de chargement du capteur. Nous n'avons pas pu obtenir de forme analytique générale prenant en compte les constructions et destructions des ponts de suies avec la présence d'un champ électrique. Cependant, pour des ponts de petites tailles (quelques particules), nous avons pu tracer les courbes de l'évolution du nombre de ponts présents sur le capteur en fonction du temps, qui sont proches des courbes expérimentales. Nous avons notamment mis en évidence un phénomène d'oscillations amorties du signal causé par la destruction des ponts, aussi observé expérimentalement lors des mesures de conductance.

Cependant, les hypothèses sur la dépendance de la vitesse de dépôt et du champ électrique reste floues, et un travail de modélisation amont, incluant les phénomènes de thermophorèse et d'électrophorèse reste à faire, ce que fait l'objet d'une autre thèse en cours.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail de thèse était de poursuivre l'étude du principe de fonctionnement d'un capteur de particules de type résistif, initiée lors de travaux précédents (projets CICLAMEN) afin d'améliorer ses performances et mettre en place une exploitation plus approfondie de son signal.

Ce projet de thèse, financé par la région Rhône-Alpes, a été réalisé grâce à la collaboration de deux laboratoires : l'Ecole des Mines de Saint-Etienne (EMSE) et l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON), ainsi que celle d'un industriel : Electricfil.

Une partie essentielle de ce travail de thèse a été la mise en œuvre des moyens techniques permettant l'étude des capteurs fournis par Electrifil. En effet, pour évaluer le comportement du capteur dans des conditions proches d'échappements de moteurs diesel, nous avons réalisé un banc de test à l'EMSE. Celui-ci nous a permis de travailler à haute température (180°C) avec différents types de flux de particules de combustion. Nous avons pu alors ajuster, dans une certaine gamme, la concentration massique et la distribution en tailles des particules de suie générées à partir d'un brûleur CAST. Nous avons alors sélectionné des points de fonctionnement (PF) d'intérêt du générateur de particules. Par la suite, un travail de caractérisation des particules générées a été effectué à l'aide du banc de gaz synthétique de l'IRCELYON, plus complet en analyseurs (mesure des concentrations massiques, en nombre et de la distribution en taille). Ces analyses ont été complétées par des caractérisations *ex-situ* permettant d'avoir des informations sur la morphologie, la structure, la réactivité et les propriétés électriques des suies.

Nous rappelons ici les principaux résultats.

Afin de tester les capteurs, trois PF (PF1, PF4 et PF5) du brûleur CAST ont été sélectionnés. Les concentrations massiques de ces flux de particules diminuent avec l'augmentation du rapport propane/air dans la flamme (vers des numéros de PF plus élevées) tandis que la distribution en taille est déplacée vers des valeurs plus faibles (PF1=90 nm, PF4=70 nm, et PF5=50 nm) avec une augmentation de la concentration en nombre. Un quatrième point de fonctionnement a été utilisé : PF1B. Celui-ci possède la même distribution en taille que PF1 mais avec une concentration massique et en nombre moins élevée.

Les particules présentent des réactivités différentes, celles-ci augmentant avec le numéro du PF. Nous avons vu que cela est causé par une fraction d'organiques plus importante adsorbée sur les particules dans le cas des suies PF5. Les particules présentent aussi des conductivités différentes et décroissantes en fonction du numéro de PF (PF1=209 S/m, PF4=8 S/m, et PF5=0,3 S/m).

Un des paramètres important dans l'étude du capteur est la tension appliquée entre les électrodes de mesure (tension de polarisation). Nous avons mis en évidence que la sensibilité du capteur passe par un maximum pour une tension de polarisation optimale différente pour chaque PF ((PF1=30 V, PF4=60 V, et PF5>150 V).

Ce phénomène de tension optimale nous a conduit à étudier ce comportement plus en détail. Une des explications avancée est que le signal du capteur résulterait d'un équilibre entre la formation de ponts de suie entre les électrodes de mesure et leur destruction de par combustion provoquée effet Joule. Cette hypothèse est validée expérimentalement par une observation directe de ces destructions qui sont accompagnées par des émissions de flashs lumineux ainsi que par l'augmentation du « bruit relatif » du signal en fonction de la tension pour un PF donné. Une modélisation des températures des ponts de suie à la surface du capteur soumis à une tension va dans le sens de nos hypothèses.

Une étude du signal du capteur a alors été entreprise afin d'en extraire des informations plus complètes. Nous avons enregistré la conductance à de plus hautes fréquences d'échantillonnage (5 kHz) afin de pouvoir visualiser les créations ou destruction des ponts. Grâce à cela, nous avons pu mettre en avant une mesure indépendante de la concentration et sensible au type de particules : « la densité de sauts ». Cette mesure, issue d'un algorithme relativement complexe, correspond schématiquement à un rapport « bruit sur signal ». Nous disposons alors de deux mesures : la conductance « moyenne », dépendant du niveau de chargement du capteur, et la « densité de sauts », sensible au type de suies et donc dans une certaine mesure à la taille ; ce qui pourrait fournir les informations nécessaires afin d'évaluer la quantité de particules pour différentes tailles. Aussi, cette mesure peut se faire quasiment en temps réel, alors que l'exploitation de la première génération de capteurs se faisait à partir de long cycles de chargement-régénération.

Enfin, pour compléter notre compréhension du fonctionnement du capteur, un modèle du comportement temporel du signal lors d'un chargement a été réalisé. Nous avons réussi à prendre en compte les phénomènes de destruction des suies et l'effet du champ électrique, et un modèle avec un nombre de paramètres très limité permet de décrire nos courbes expérimentales, y compris des phénomènes d'oscillations amorties observées expérimentalement.

Toutefois, des études complémentaires doivent encore être réalisées avant d'utiliser le capteur en conditions réelles. Une des priorités est de continuer l'étude du signal échantillonné à haute fréquence afin de tirer le maximum d'informations de cette mesure. Ainsi, une analyse multi-variable avec différentes zones de mesure à des tensions de polarisation différentes, en multipliant les informations disponibles, pourrait permettre d'améliorer l'évaluation des concentrations en nombre des suies présentes dans les échappements.

De même, alors que la destruction des ponts de suie a été bien modélisée dans ce travail, leur création, et donc l'accroche des suies restent mal connues. L'étude de l'influence de la thermophorèse et de l'électrophorèse sur la captation des particules semble essentielle.

Ainsi ce travail de recherche pourrait conduire à une version optimisée du capteur de suie, permettant de répondre aux futures exigences en terme de limitation d'émissions pour le diagnostique embarqué des émissions de suie en sortie de moteurs thermiques.

Références

[1] M. Pascal, M. Corso, O. Chanel, C. Declercq, C. Badaloni, G. Cesaroni, et S. Medina, « Assessing the public health impacts of urban air pollution in 25 European cities: Results of the Aphekom project », *Science of The Total Environment*, vol. 449, p. 390‑400, avr. 2013.

[2] « Particules de combustion automobile et leurs dispositifs d'élimination (Les) », *ADEME*. [En ligne]. Disponible sur: http://www.ademe.fr/en/node/13379. [Consulté le: 22-sept-2015].

[3] C. A. Pope *et al.*, « Lung Cancer and Cardiovascular Disease Mortality Associated with Ambient Air Pollution and Cigarette Smoke: Shape of the Exposure–Response Relationships », *Environ Health Perspect*, vol. 119, nº 11, p. 1616‑1621, nov. 2011.

[4] W. H. O. R. O. for Europe, « Air quality guidelines for Europe », 2000.

[5] J. Heyder, « Deposition of Inhaled Particles in the Human Respiratory Tract and Consequences for Regional Targeting in Respiratory Drug Delivery », *Proc Am Thorac Soc*, vol. 1, nº 4, p. 315‑320, déc. 2004.

[6] J. Hansen et L. Nazarenko, « Soot climate forcing via snow and ice albedos », *PNAS*, vol. 101, nº 2, p. 423‑428, janv. 2004.

[7] AIRPARIF, « Synthèse des connaissances sur les particules en suspension dans l'air et des travaux d'Airparif sur ces polluants », Paris, Bibliographie, 2008.

[8] *Décret n° 2010-1250 du 21 octobre 2010 relatif à la qualité de l'air*. 2010.

[9] « OMS | Qualité de l'air ambiant (extérieur) et santé », *WHO*. [En ligne]. Disponible sur: http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/fr/. [Consulté le: 04-mai-2016].

[10] L. Monnoyer-Smith, « Bilan de la qualité de l'air en France en 2014 ». Service de l'observation et des statistiques, 09-2015.

[11] Comité des constructeurs Francais d'Automobiles, « L'Industrie automobile française. Analyse et statistiques 2015 », Edition 2015, 2015.

[12] D. Lopez-Gonzalez *et al.*, « Mixed Ionic–Electronic Conducting Catalysts for Catalysed Gasoline Particulate Filters », *Top Catal*, vol. 58, nº 18‑20, p. 1242‑1255, sept. 2015.

[13] R. C. Flagan et J. H. Seinfeld, *Fundamentals of air pollution engineering*. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice-Hall, Inc., 1988.

[14] A. P. Walker, « Controlling Particulate Emissions from Diesel Vehicles », *Topics in Catalysis*, vol. 28, nº 1‑4, p. 165‑170, avr. 2004.

[15] H. Bockhorn, *Soot Formation in Combustion: Mechanisms and Models*. Springer Berlin Heidelberg, 2011.

[16] P. Karjalainen *et al.*, « Exhaust particles of modern gasoline vehicles: A laboratory and an on-road study », *Atmospheric Environment*, vol. 97, p. 262‑270, nov. 2014.

[17] D. Uy *et al.*, « Characterization of gasoline soot and comparison to diesel soot: Morphology, chemistry, and wear », *Tribology International*, vol. 80, p. 198‑209, déc. 2014.

[18] A. Mamakos, I. Khalek, R. Giannelli, et M. Spears, « Characterization of Combustion Aerosol Produced by a Mini-CAST and Treated in a Catalytic Stripper », *Aerosol. Sci. Tech.*, vol. 47, nº 8, p. 927‑936, août 2013.

[19] R. H. Moore *et al.*, « Mapping the Operation of the Miniature Combustion Aerosol Standard (Mini-CAST) Soot Generator », *Aerosol Science and Technology*, vol. 48, nº 5, p. 467‑479, févr. 2014.

[20] M. M. Maricq, « Examining the Relationship Between Black Carbon and Soot in Flames and Engine Exhaust », *Aerosol Science and Technology*, vol. 48, nº 6, p. 620‑629, juin 2014.

[21] B. Marinho, M. Ghislandi, E. Tkalya, C. E. Koning, et G. de With, « Electrical conductivity of compacts of graphene, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, and graphite powder », *Powder Technology*, vol. 221, p. 351‑358, mai 2012.

[22] J. Sánchez-González, A. Macías-García, M. F. Alexandre-Franco, et V. Gómez-Serrano, « Electrical conductivity of carbon blacks under compression », *Carbon*, vol. 43, nº 4, p. 741‑747, 2005.

[23] « auto-innovations : Le filtre à particules ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.auto-innovations.com/site/dossier5/fap.html. [Consulté le: 03-mai-2016].

[24] R. H. Dabhoiwala, J. H. Johnson, et J. Naber, « Experimental Study Comparing Particle Size and Mass Concentration Data for a Cracked and Un-Cracked Diesel Particulate Filter », 2009.

[25] « Diagnostics for Diesel Particulate Filters ». [En ligne]. Disponible sur: http://papers.sae.org/2004-01-1422/. [Consulté le: 04-mai-2016].

[26] M. Masoudi et A. G. Sappok, « Soot (PM) Sensors », *Soot (PM) Sensors*. [En ligne]. Disponible sur: https://www.dieselnet.com/tech/dpf_soot_sensors.php. [Consulté le: 04-mai-2016].

[27] H. Burtscher, « Physical characterization of particulate emissions from diesel engines: a review », *Journal of Aerosol Science*, vol. 36, nº 7, p. 896‑932, juill. 2005.

[28] V. S. Petrović, S. S. Janković, M. V. Tomić, Z. S. Jovanović, et D. Knežević, « The possibilities for measurement and characterization of diesel engine fine particles: A review », *Thermal Science*, vol. 15, nº 4, p. 915‑938, 2011.

[29] G. Fischerauer, M. Förster, et R. Moos, « Sensing the soot load in automotive diesel particulate filters by microwave methods », *Meas. Sci. Technol.*, vol. 21, nº 3, p. 035108, 2010.

[30] L. Bromberg, A. Sappok, R. Parker, P. Koert, et V. Wong, « Microwave sensing for determination of loading of filters », 7679374, 16-mars-2010.

[31] Victor Gheorghiu, « SOOT SENSOR FOR EMISSION ONBOARD CONTROL SYSTEMS », 2012.

[32] « EmiSense Technologies, LLC: Smart Sensors - Development | Emisense ». .

[33] D. Bilby, D. J. Kubinski, et M. M. Maricq, « Current amplification in an electrostatic trap by soot dendrite growth and fragmentation: Application to soot sensors », *Journal of Aerosol Science*, vol. 98, p. 41‑58, août 2016.

[34] H. A. Laboratories, « Demonstration of particulate matter (PM) sensor in post-DPF environment. Final report », 2010.

[35] « Soot Sensor », *Soot Sensor | | Stoneridge*. [En ligne]. Disponible sur: http://www.stoneridge.com/products/soot/. [Consulté le: 19-janv-2015].

[36] G. Hagen *et al.*, « Capacitive Soot Sensor », *Procedia Engineering*, vol. 120, p. 241‑244, 2015.

[37] « Dispositif destiné à détecter l'encrassement et à chauffer localement un milieu isolant », 23-févr-1998.

[38] M. Bouchez, O. Pajot, E. B. Dementhon, et G. Pruvost, « Dispositif Pour Controler Le Debit De Particules Conductrices Dans Un Flux De Gaz », FR2805347 (A1), 24-août-2001.

[39] « Projet CICLAMEN (Capteur Particules echappement moteur) | ANR - Agence Nationale de la Recherche ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.agence-nationale-recherche.fr/?Projet=ANR-06-PDIT-0001. [Consulté le: 04-mai-2016].

[40] F. DUAULT et S. RAQUIN, « Procede et dispositif de mesure de la concentration de suies dans un gaz d'echappement, notamment d'un moteur a combustion interne », WO2013014368 A1, 31-janv-2013.

[41] B. Youssef et Y. Creff, « Procédé de diagnostic d'un filtre à particules au moyen d'un capteur de suies », WO2014118452 A1, 07-août-2014.

[42] O. Brunel, F. Duault, J. Lavy, Y. Creff, et B. Youssef, « Smart Soot Sensor for Particulate Filter OBD », SAE International Journal of Passenger Cars - Electronic and Electrical Systems, vol. 6, no 1, p. 307‑327, avr. 2013.

[43] H. Husted, G. Roth, S. Nelson, L. Hocken, G. Fulks, et D. Racine, « Sensing of Particulate Matter for On-Board Diagnosis of Particulate Filters », *SAE Int. J. Engines*, vol. 5, nº 2, p. 235‑247, avr. 2012.

[44] « CAST Combustion Aerosol Standard ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.sootgenerator.com/CAST_principle.htm. [Consulté le: 05-juill-2016].

[45] A. D. H. Clague, J. B. Donnet, T. K. Wang, et J. C. M. Peng, « A comparison of diesel engine soot with carbon black1 », *Carbon*, vol. 37, nº 10, p. 1553‑1565, 1999.

[46] B. R. Stanmore, J. F. Brilhac, et P. Gilot, « The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models », *Carbon*, vol. 39, nº 15, p. 2247‑2268, déc. 2001.

[47] L. Lizarraga, S. Souentie, A. Boreave, C. George, B. D'Anna, et P. Vernoux, « Effect of Diesel Oxidation Catalysts on the Diesel Particulate Filter Regeneration Process », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 45, nº 24, p. 10591‑10597, déc. 2011.

[48] Cotronics, « RESBOND 907GF ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.cotronics.com/vo/cotr/pdf/38%20%20907gf.pdf. [Consulté le: 05-juill-2016].

[49] Palas, « VKL 10 - Product Lines », *Palas*. [En ligne]. Disponible sur: http://www.palas.de/en/product/vkl10. [Consulté le: 05-juill-2016].

[50] C. Helsper, W. Mölter, et P. Haller, « Representative dilution of aerosols by a factor of 10,000 », *Journal of Aerosol Science*, vol. 21, Supplement 1, p. S637‑S640, 1990.

[51] « 5012 Multi-angle Absorption Photometer (MAAP) », *Ecomesure*. [En ligne]. Disponible sur: http://ecomesure.com/en/product/5012-multi-angle-absorption-photometer-maap. [Consulté le: 05-juill-2016].

[52] « Pegasor M -sensor - Pegasor ». [En ligne]. Disponible sur: http://pegasor.fi/en/our-products/pegasor-m--sensor/. [Consulté le: 05-juill-2016].

[53] TSI, « Engine Exhaust Particle Sizer Spectrometer 3090;Particle Sizers ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.tsi.com/engine-exhaust-particle-sizer-spectrometer-3090/. [Consulté le: 05-juill-2016].

[54] « Services scientifiques - IRCELYON - Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.ircelyon.univ-lyon1.fr/services_scientifiques/(syrcel_identifier)/MICROSCOPIE/(syrcel_view)/equipment. [Consulté le: 13-juin-2016].

[55] « Services scientifiques - IRCELYON - Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.ircelyon.univ-lyon1.fr/services_scientifiques/(syrcel_identifier)/RAMAN/(syrcel_view)/equipment. [Consulté le: 13-juin-2016].

[56] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, et U. Pöschl, « Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information », *Carbon*, vol. 43, nº 8, p. 1731‑1742, juill. 2005.

[57] « Keithley 6430 Sub-femtoamp Remote SourceMeter | TEquipment.NET ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.tequipment.net/Keithley6430.html. [Consulté le: 05-juill-2016].

[58] N. Li, D. Tang, C. Y. Li, et L. Chen, « Research on Development and Application of New Particulate Matter Sensor », *Applied Mechanics and Materials*, vol. 336‑338, p. 196‑199, juill. 2013.

[59] L. Ntziachristos, S. Amanatidis, Z. Samaras, K. Janka, et J. Tikkanen, « Application of the Pegasor Particle Sensor for the Measurement of Mass and Particle Number Emissions », avr. 2013.

[60] D. B. Kittelson, « Engines and nanoparticles: a review », *Journal of Aerosol Science*, vol. 29, nº 5–6, p. 575‑588, juin 1998.

[61] A. Liati, P. Dimopoulos Eggenschwiler, D. Schreiber, V. Zelenay, et M. Ammann, « Variations in diesel soot reactivity along the exhaust after-treatment system, based on the morphology and nanostructure of primary soot particles », *Combustion and Flame*, vol. 160, nº 3, p. 671‑681, mars 2013.

[62] M. Knauer, M. E. Schuster, D. Su, R. Schlögl, R. Niessner, et N. P. Ivleva, « Soot Structure and Reactivity Analysis by Raman Microspectroscopy, Temperature-Programmed Oxidation, and High-Resolution Transmission Electron Microscopy », *J. Phys. Chem. A*, vol. 113, nº 50, p. 13871‑13880, déc. 2009.

[63] J.-O. Müller, D. S. Su, U. Wild, et R. Schlögl, « Bulk and surface structural investigations of diesel engine soot and carbon black », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 9, nº 30, p. 4018‑4025, 2007.

[64] J. Gong, H. Wu, et Q. Yang, « Structural and electrochemical properties of disordered carbon prepared by the pyrolysis of poly(p-phenylene) below 1000°C for the anode of a lithium-ion battery », *Carbon*, vol. 37, nº 9, p. 1409‑1416, 1999.

[65] C. Arnal, M. U. Alzueta, A. Millera, et R. Bilbao, « Experimental and Kinetic Study of the Interaction of a Commercial Soot with NO at High Temperature », *Combustion Science and Technology*, vol. 184, nº 7‑8, p. 1191‑1206, juill. 2012.

[66] A. N. Mohan et B. Manoj, « Synthesis and characterization of carbon nanospheres from hydrocarbon soot », *Int. J. Electrochem. Sci*, vol. 7, p. 9537–9549, 2012.

[67] B. Grob, J. Schmid, N. P. Ivleva, et R. Niessner, « Conductivity for Soot Sensing: Possibilities and Limitations », *Anal. Chem.*, vol. 84, nº 8, p. 3586‑3592, avr. 2012.

[68] J. Schmid, B. Grob, R. Niessner, et N. P. Ivleva, « Multiwavelength Raman microspectroscopy for rapid prediction of soot oxidation reactivity », *Anal. Chem.*, vol. 83, nº 4, p. 1173‑1179, févr. 2011.

[69] M. N. Ess, D. Ferry, E. D. Kireeva, R. Niessner, F.-X. Ouf, et N. P. Ivleva, « In situ Raman microspectroscopic analysis of soot samples with different organic carbon content: Structural changes during heating », *Carbon*, vol. 105, p. 572‑585, août 2016.

[70] « Propane ». [En ligne]. Disponible sur: http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C74986&Mask=200#Mass-Spec. [Consulté le: 22-sept-2016].

[71] D. Pantea, H. Darmstadt, S. Kaliaguine, et C. Roy, « Electrical conductivity of conductive carbon blacks: influence of surface chemistry and topology », *Applied Surface Science*, vol. 217, nº 1–4, p. 181‑193, juill. 2003.

[72] A. Subrenat, J. N. Baléo, P. Le Cloirec, et P. E. Blanc, « Electrical behaviour of activated carbon cloth heated by the joule effect: desorption application », *Carbon*, vol. 39, nº 5, p. 707‑716, avr. 2001.

[73] B. Noyes, « The Variation in the Resistance of Carbon and Graphite with Temperature », *Phys. Rev.*, vol. 24, nº 2, p. 190‑199, août 1924.

[74] N. P. Ivleva, A. Messerer, X. Yang, R. Niessner, et U. Pöschl, « Raman Microspectroscopic Analysis of Changes in the Chemical Structure and Reactivity of Soot in a Diesel Exhaust Aftertreatment Model System », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 41, nº 10, p. 3702‑3707, mai 2007.

[75] N. Hauptman, A. Vesel, V. Ivanovski, et M. K. Gunde, « Electrical conductivity of carbon black pigments », *Dyes and Pigments*, vol. 95, nº 1, p. 1‑7, oct. 2012.

[76] J. Zhang, Z. Wang, L. 'na He, et Y. Wang, « Analysis of graphene structure in particulate matter emitted from diesel engine », *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, vol. 31, nº 18, p. 79‑84, sept. 2015.

[77] J. Kita, F. Schubert, F. Rettig, A. Engelbrecht, A. Groß, et R. Moos, « Ceramic Alumina Substrates for High-temperature Gas Sensors – Implications for Applicability », *Procedia Engineering*, vol. 87, p. 1505‑1508, janv. 2014.

[78] A. Malik *et al.*, « A Potential Soot Mass Determination Method from Resistivity Measurement of Thermophoretically Deposited Soot », *Aerosol Science and Technology*, vol. 45, nº 2, p. 284‑294, 2011.

[79] R. White, M. Apte, et L. Gundel, « Development of a low-cost particulate matter monitor », Lawrence Berkeley National Laboratory, 2008.

[80] E. Brugière, F. Gensdarmes, F. X. Ouf, J. Yon, et A. Coppalle, « Increase in thermophoretic velocity of carbon aggregates as a function of particle size », *Journal of Aerosol Science*, vol. 76, p. 87‑97, oct. 2014.

[81] « Etude transitoire des systèmes continus d'ordre 2 ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.specialautom.net/trans-deuxieme-ordre.htm. [Consulté le: 18-nov-2016].

[82] H. Jung et D. B. Kittelson, « Measurement of Electrical Charge on Diesel Particles », *Aerosol Science and Technology*, vol. 39, nº 12, p. 1129‑1135, déc. 2005.

[83] M. M. Maricq, « On the electrical charge of motor vehicle exhaust particles », *Journal of Aerosol Science*, vol. 37, nº 7, p. 858‑874, juill. 2006.

[84] H. Hoshino, Y. Mitsuyama, M. Saito, T. Furuhata, et M. Arai, « Soot removal mechanism in an electric diesel particulate trap », in *Proceedings of FISITA 2008 World Automotive Congress, VDI-FVT and FISITA*, 2008, p. 14–19.

[85] M. Arai, M. Saito, et Y. Mitsuyama, « Continuous regeneration of an electrically heated diesel particulate trap », *International Journal of Engine Research*, vol. 8, p. 447–486, 2007.

[86] « Haar 1-D wavelet transform - MATLAB haart - MathWorks France ». [En ligne]. Disponible sur: https://fr.mathworks.com/help/wavelet/ref/haart.html?searchHighlight=haar. [Consulté le: 02-nov-2016].

[87] S. Mallat, *A Wavelet Tour of Signal Processing: The Sparse Way*. Academic Press, 2008.

[88] F. Truchetet, *Ondelettes pour le signal numérique*. 1998.

[89] W. Habra, « Développement de modèles thermiques compacts en vue de la modélisation électrothermique des composants de puissance », phdthesis, Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2007.

[90] E. Mayhew et V. Prakash, « Thermal conductivity of individual carbon nanofibers », *Carbon*, vol. 62, p. 493‑500, oct. 2013.

[91] N. K. Mahanta *et al.*, « Thermal conductivity of carbon nanofiber mats », *Carbon*, vol. 48, nº 15, p. 4457‑4465, déc. 2010.

[92] A. A. Balandin *et al.*, « Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene », *Nano Lett.*, vol. 8, nº 3, p. 902‑907, mars 2008.

[93] M. Li, C. Li, J. Wang, X. Xiao, et Y. Yue, « Parallel measurement of conductive and convective thermal transport of micro/nanowires based on Raman mapping », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, nº 25, p. 253108, juin 2015.

[94] P. Yang *et al.*, « Structure and properties of annealed amorphous hydrogenated carbon (a-C:H) films for biomedical applications », *Surface and Coatings Technology*, vol. 177–178, p. 747‑751, janv. 2004.

[95] C. Cheng *et al.*, « Heat Transfer across the Interface between Nanoscale Solids and Gas », *ACS Nano*, vol. 5, nº 12, p. 10102‑10107, déc. 2011.

[96] M. T. Alam, A. P. Raghu, M. A. Haque, C. Muratore, et A. A. Voevodin, « Structural size and temperature dependence of solid to air heat transfer », *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 73, p. 1‑7, nov. 2013.

[97] « Emissivity Coefficients of some common Materials ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.engineeringtoolbox.com/emissivity-coefficients-d_447.html. [Consulté le: 22-déc-2016].

[98] F. Gong, Y. Cheng, J. W. Tan, S. G. D. Yap, S. T. Nguyen, et H. M. Duong, « Computational study on anisotropic thermal characterization of multi-scale wires using transient electrothermal technique », *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 77, p. 165‑171, mars 2014.

[99] R. Courant, K. Friedrichs, et H. Lewy, « On the partial difference equations of mathematical physics », *IBM journal*, vol. 11, nº 2, p. 215‑234, 1967.

[100] E. Cohen et L. Glicksman, « Analysis of the Transient Hot-Wire Method to Measure Thermal Conductivity of Silica Aerogel: Influence of Wire Length, and Radiation Properties », *Journal of Heat Transfer*, vol. 136, nº 4, p. 041301, janv. 2014.

[101] S. Brunauer, P. H. Emmett, et E. Teller, « Adsorption of Gases in Multimolecular Layers », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, nº 2, p. 309‑319, févr. 1938.

[102] A. Khawam et D. R. Flanagan, « Solid-State Kinetic Models: Basics and Mathematical Fundamentals », *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, nº 35, p. 17315‑17328, sept. 2006.

[103] « inverse transform laplace - Wolfram|Alpha ». [En ligne]. Disponible sur: https://www.wolframalpha.com/input/?i=inverse+transform+laplace&rawformassumption=%7B%22F%22,+%22InverseLaplaceTransformCalculator%22,+%22transformfunction%22%7D+-%3E%221%2F(s*(1%2Bs%2Fk)%5En)%22&rawformassumption=%7B%22F%22,+%22InverseLaplaceTransformCalculator%22,+%22variable1%22%7D+-%3E%22s%22&rawformassumption=%7B%22F%22,+%22InverseLaplaceTransformCalculator%22,+%22variable2%22%7D+-%3E%22t%22. [Consulté le: 28-nov-2016].

[104] « Gamma function: Introduction to the gamma functions (subsection Gammas/02) ». [En ligne]. Disponible sur: http://functions.wolfram.com/GammaBetaErf/Gamma/introductions/Gammas/02/. [Consulté le: 05-janv-2017].

ANNEXE A : Programme de comptage des sauts de conductance défini sous Matlab

```
%données
deb = get(handles.debut,'string');
fi = get(handles.fin,'string');
debut=str2num(deb);
fin=str2num(fi);
teco=get(handles.TC,'string');
tc=str2num(teco);
[filename pathname]= uigetfile({'*.txt'},'File
Selector');
fullpathname=strcat(pathname,filename);
name=importdata(filename);

signal=[];
V=[];

if debut==0 | fin==0
  l=(size(name,1));%nombre de ligne du fichier signal
  debut=1;
  fin=l;
else
  l=fin-debut+1;
end

c=size(name,2); %nombre de colonne du fichier
signal
n=(c-6)*(l); %nb de points dans le vecteur signal
T=1/(c-6);% difference de temps entre deux points
j=1;

for i=debut:fin
    for k=1:(c-6)
        signal(1,j)= name(i,1)+T*k; % indice temps de
chaque point
         Ten(j)=name(i,2);% Tension de polarisation
        j=j+1;
    end
end

for i=debut:fin;
    V=[V name(i,7:end)];
end

%Calcul de la tension ou de la conductance selon la
variable tc
%enregistrement de la tension
if tc==0
    for i=1:n;
        signal(2,i)=V(i); % tension
    end
end

%enregistrement de la conductance
if tc==1
    for i=1:n;
        signal(2,i)=1000/(Ten(i)/V(i)-1); %
Conductance
    end
end

%paramètre de l'algorithme de filtrage
wname = get(handles.wn,'string'); %nom de la
fonction ondelette
lvl = get(handles.lev,'string');
level=str2num(lvl); % le nombre de décomposition
sorh  = get(handles.thresholding,'string'); % type of
thresholding


% Wavelet Analysis.
[coefs,longs] = wavedec(signal(2,:),level,wname);
siz = size(coefs);
thrParams = utthrset_cmd(coefs,longs);
first = cumsum(longs)+1;
first = first(end-2:-1:1);
tmp   = longs(end-1:-1:2);
last  = first+tmp-1;
for k = 1:level
    thr_par = thrParams{k};
    if ~isempty(thr_par)
        cfs = coefs(first(k):last(k));
        nbCFS = longs(end-k);
        NB_int = size(thr_par,1);
        x = [thr_par(:,1) ; thr_par(NB_int,2)];
        alf = (nbCFS-1)/(x(end)-x(1));
        bet = 1 - alf*x(1);
        x = round(alf*x+bet);
        x(x<1) = 1;
        x(x>nbCFS) = nbCFS;
        thr = thr_par(:,3);
        for j = 1:NB_int
            if j==1 ,
                d_beg = 0;
            else
                d_beg = 1;
            end
            j_beg = x(j)+d_beg;
            j_end = x(j+1);
            j_ind = (j_beg:j_end);
            cfs(j_ind) = wthresh(cfs(j_ind),sorh,thr(j));
        end
        coefs(first(k):last(k)) = cfs;
    end
end
sigden = waverec(coefs,longs,wname);

for i=1:n
    signal(3,i)=sigden(i);
end
```

```
setappdata(handles.figure1,'matricesignal',signal);
setappdata(handles.figure1,'nb',n);
setappdata(handles.figure1,'nom',filename);
setappdata(handles.figure1,'frequence',c);

%affichage des résultats
axes(handles.axes2);
signalbrut=plot(signal(1,:),signal(2,:),'g'); %signal
initial
hold on
signalfiltre=plot(signal(1,:),signal(3,:),'r'); % signal
après le filtrage wavelet

setappdata(handles.figure1,'signalb',signalbrut);
setappdata(handles.figure1,'signalf',signalfiltre);
set(signalbrut,'visible','on');
set(signalfiltre,'visible','on');

%détection des sauts

%initilaisation des variables
dsignal(1)=0; %dérivée du premier point nulle
dy(1)=0;
montee=[]; % tableau des sauts positifs
descente=[]; % tableau des sauts négatifs
monteeb=[]; % tableau des sauts positifs entre deux
lignes du fichier txt
descenteb=[]; % tableau des sauts négatifs entre deux
lignes du fichier txt
p=1;
z=1;
somme=0;
k=1;
i=1;
Seuill = get(handles.Seu,'string');
seuil=str2double(Seuill); %seuil pour la détection des
sauts
t=0;
d=1;
m=1;
e=0;
mont=0; % indice de la montée precedente
desc=0; % indice de la descente precedente
o(n)=zeros; % vecteur pour identifier les sauts
positifs des négatifs
h=0;
mtot=0;
dtot=0;

for i=2:n
   dsignal(i)=signal(3,i)-signal(3,i-1); %dérivée du
signal (le temps est considéré le meme entre 2 pts)
   dy(i)=dsignal(i); %dérivée du signal qui va etre
modifiée
end

%on neglige les tres petites variations
for i=2:n
   if dy(i)>0 & dy(i)<=0.0001
      dy(i)=0;
   end
   if dy(i)<0 & dy(i)>=-0.0001
      dy(i)=0;
   end
end


%sauts entre deux lignes du fichier txt
for i=1:(n-(c-6))
  if(mod(i,(c-6))==0) % si le point est entre deux
lignes du fichier txt
     if dy(i+1)>0
        monteeb(1,p)=i+1; %indice de la montée
        monteeb(2,p)=signal(3,i+1); % la tension du
signal corrigé
        monteeb(3,p)=signal(3,i+1)-signal(3,i);
        p=p+1;
     end

     if dy(i+1)<0
        descenteb(1,z)=i+1; %indice de la descente
        descenteb(2,z)=signal(3,i+1); % la tension du
signal corrigé
        descenteb(3,z)=signal(3,i+1)-signal(3,i);
        z=z+1;
     end

     dy(i+1)=0;% mettre la derivée à zero pour qu'elle
ne soit pas prise en compte lors de la détection des
autres sauts
  end
end

i=1;
while(i<(n-10))

   for j=i:i+9
      somme=somme+dy(j); % on additionne la
dérivée de chaque 50 pts pour détecter les sauts
brusques
      s(k)=somme; %mettre toutes les sommes
calculées dans un tableau
   end

   somme=0;
   i=i+10;
   k=k+1;

end

for i=1:k-1
 x=0;
      %sauts positifs
       if s(i)>(seuil)

          if i>2
             if s(i-1)==5 | (s(i-2)==5 & s(i-1)<seuil) |
(s(i-3)==5 & s(i-1)<seuil & s(i-2)<seuil)
                x=x+1;
             end
```

```
            end

            if x>=1 & m>1   % le dernier saut trouvé est
précédé par un saut de meme type
              m=m-1;
              s(i)=s(i)+seuil;
            end

           x=0;

           %enregistrement du saut positive
           montee(1,m)=i*10;
           montee(2,m)=signal(3,i*10);
           montee(3,m)=s(i);
           montee(4,m)=signal(1,i*10);
           m=m+1;
           o(i*10)=5; % pour indiquer que c'est un saut
brusque positive
           s(i)=5;% pour indiquer que c'est un saut
brusque positive

          if i>1
            for t=(i*10-10):(i*10)
                dy(t)=0; % eliminer ce saut pour qu'il ne
soit pas pris en compte après
            end
          end
        end
        %sauts négatifs
      if s(i)<-(seuil)
        if i>2
          if s(i-1)==7 | (s(i-2)==7 & s(i-1)<seuil) |
(s(i-3)==7 & s(i-1)<seuil & s(i-2)<seuil)
              x=x+1;
            end
        end

        if x>=1 & d>1 %% le dernier saut trouvé est
précédé par un saut de meme type
          d=d-1;
          s(i)=s(i)-seuil;
        end

        x=0;

          descente(1,d)=i*10;
          descente(2,d)=signal(3,i*10);
          descente(3,d)=s(i);
          descente(4,d)=signal(1,i*10);
          d=d+1;
          o(i*10)=7; %pour indiquer que c'est un saut
brusque négative
          s(i)=7;%pour indiquer que c'est un saut
brusque négative

          if i>1
            for t=(i*10-10):(i*10)
                dy(t)=0; % éliminer ce saut pour qu'il ne
soit pas pris en compte après
            end
            end
        end
end

%sauts obliques
for i=1:n
   if (mod(i,(c-6))>0) % pour eliminer les variations
entre deux lignes du fichier txt
          somme=somme+dy(i); %addiionner les
variations
          e=e+1; % compteur sur le nb de pts pris en
compte lors de la somme

          if o(i)==5 | o(i)==7 %si un saut positif ou
négatif a été détécté dan l'algorithme précédent
              somme=0;
              e=0;
          end

   if e>2000
       somme =0; % c'est une variation très lente qui
ne sera pas prise en compte
       e=0;
   end


   %saut positif

   if somme>(seuil)
      % élimination de deux montées consécutives
      if mont==(i-e) & m>1 & e<1000; %si le point
précédent est une montée
          h=0;
           for f=(mont+1):i
               if (mod(o(f),3)>0);
                   h=h+1; %pour savoir si le point est
précédé par une descente(o=2)
               end
           end

            if h==0 % le point n'est pas précédé par une
descente(o=2)
               m=m-1; % le nouveau saut va remplacer
celui précédent
               %enregistrement du saut
               montee(1,m)=i;
               montee(2,m)=signal(3,i);
               montee(3,m)=montee(3,m)+somme;
               montee(4,m)=signal(1,i);
               m=m+1;
               somme=0;
               e=0;
               mont=i;
               o(i)=3; % pour indiquer que c'est un saut
positif
           end

       else % si le saut n'est pas précédé par un autre
saut positif
           %enregistrelment du saut
```

```
        montee(1,m)=i;
        montee(2,m)=signal(3,i);
        montee(3,m)=somme;
        montee(4,m)=signal(1,i);
        m=m+1;
        somme=0;
        e=0;
        mont=i;
        o(i)=3;
      end
    end

    % saut négatif
    if somme<-seuil

      if desc==(i-e) & d>1 &e<1000;  % élimination
de deux descentes consécutives
          h=0;
        for f=(desc+1):i
            if (mod(o(f),2)>0); %pour savoir si le
point est précédé par une montée(o=3)
                h=h+1;
            end
        end

        if h==0 %Si le saut est précédé par un saut
négatif
            d=d-1;
            %enregistrement des données
            descente(1,d)=i;
            descente(2,d)=signal(3,i);
            descente(3,d)=descente(3,d)+somme;
            descente(4,d)=signal(1,i);
            d=d+1;
            somme=0;
            e=0;
            desc=i;
            o(i)=2;
        end

      else  % si le saut n'est pas précédé par un autre
saut négatif
        %enregistrement des données
        descente(1,d)=i;
        descente(2,d)=signal(3,i);
        descente(3,d)=somme;
        descente(4,d)=signal(1,i);
        d=d+1;
        somme=0;
        e=0;
        desc=i;
        o(i)=2;
    end
  end

    else % si c'est le dernier point de la ligne il faut
recommencer de nouveau
      somme=0;
      e=0;
      o(i)=0;
  end
end

%Classement des motées et descentes par ordre
croissant du temps
montee=transpose(montee);
montee=sortrows(montee);
montee=transpose(montee);

descente=transpose(descente);
descente=sortrows(descente);
descente=transpose(descente);


%calcul de la montée totale et la descente totale
for i=1:size(montee,2)
   mtot=mtot+montee(3,i);
end

for i=1:size(descente,2)
   dtot=dtot+descente(3,i);
end

%affichage des résultats
axes(handles.axes2);
positifs=plot(montee(4,:),montee(2,:),'.');
hold on
negatifs=plot(descente(4,:),descente(2,:),'.');

set(handles.pos,'string',size(montee,2));
set(handles.neg,'string',size(descente,2));
set(handles.spos,'string',mtot);
set(handles.sneg,'string',dtot);
setappdata(handles.figure1,'sautspos',montee);
setappdata(handles.figure1,'sautsneg',descente);
setappdata(handles.figure1,'p',positifs);
setappdata(handles.figure1,'ne',negatifs);


% --- Executes on button press in histogramme.
function histogramme_Callback(hObject, eventdata,
handles)
% hObject    handle to histogramme (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future
version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see
GUIDATA)

%données
montee=getappdata(handles.figure1,'sautspos');
descente=getappdata(handles.figure1,'sautsneg');
Seuill = get(handles.Seu,'string');
seuil=str2double(Seuill);

%Montée maximale et descente minimale
maxim=max(montee(3,:));
minid=-min(descente(3,:));
pas=0.01;
L=seuil;
```

```
% vecteurs d'entrées
X=montee(3,:);
Y=abs(descente(3,:));
% pas
binsm=L:pas:maxim;
binsd=L:pas:minid;

% histogramme de fréquence
[ym, xm] = hist(X, binsm);
[yd,xd]=hist(Y,binsd);


% affichage
figure
subplot(1,2,1);
hm=bar(xm, ym);
title sautsspositifs;
subplot(1,2,2);
hd=bar(xd, yd);
title sautsnégatifs;


%exporter les résultats sous excel
histm=table(xm',ym');
histd=table(xd',yd');
filename='histogramme.xls';
writetable(histm,filename,'Range','A15'); % sauts
positifs
writetable(histd,filename,'Range','D15'); %sauts
négatifs

% --- Executes on button press in ecartype.
function ecartype_Callback(hObject, eventdata,
handles)
% hObject    handle to ecartype (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future
version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see
GUIDATA)

%données
k=1;
signal=getappdata(handles.figure1,'matricesignal');
n=getappdata(handles.figure1,'nb');

%calcul de l'ecart type
for i=1:5000:n
    ecartype(k)= std(signal(3,i:i+4999));
    k=k+1;
end

%affichage des résultats
figure
stem(1:5000:n,ecartype);
title ecartype ;
```

ANNEXE B : Programme du modèle thermique résolu par différences finies sous Matlab

Fonction de calcul de température

```
function [T, TT]=CalcT(Vchauf,h,r,Rho,k,a, Cvol, dx,
N, T0)

C=k/Cvol;  % Cte de l'eq de la chaleur
dT/dt=C.d2T/dT2, en m2/s
dt=0.45*Cvol*dx*dx/k % pas de temps, afin qu'il
respecte CFL(Courant-Friedrichs-Lewy): C*dt/dx/dx
doit être <0.5 pour convergence
if k==0
   dt=0.45*Cvol*dx*dx/0.1;
end
S=3.1415*r^2; % section, m2
Cdx=Cvol*S*dx;  % capa calo volume, J/K
surf=2*3.1415*r*dx; % surf ext 1 élément, m2
Tau=Cdx/h/surf;  % Cte de temps, s

% Initialisation des tableaux
T=zeros(1,N); % températures
R=zeros(1,N); % résistances éléments
for x=1:N
   T(x)=T0;
   R(x)=Rho/(1-a*(T0-20))*dx/S;
end
Tn=T; % copie tableau des tempé
Rtot=sum(R); % résistance dendrite
I=Vchauf/Rtot; % courant, loi d'ohm
imax=200000; % nb itérations
tmax=imax*dt;   % durée, doit être > 3 ou 4x Cte de
temps
TT=zeros(1,imax); % init tableau des Tmax en
fonction du temps

% calculs constantes permettant de diminuer temps
calculs:
K_S_dx=k*S/dx;
h_surf=h*surf;
Stef_surf=5.7e-8*surf;  % 5.7e-8 = Cte de Stefan
dt_div_Cdx=dt/Cdx;
R_element=Rho*dx/S;
T_K_4=(T0+273)^4;
I2=I*I;

for i=1:imax % boucle temps
   for x=2:(N-1) % boucle distance
      Pcond=K_S_dx*(T(x-1)+T(x+1)-2*T(x)); %
puissance conduction (>0 si entrant)
      Pconv=-h_surf*(T(x)-T0); % puissance
convection (<0 car sortant )
      T4=T(x)+273;
      T4=T4*T4; % puissance 2
      T4=T4*T4; % puissance 4
      PCN=-Stef_surf*(T4-T_K_4);% puissance ray.
corps noir (<0 car sortant )
      Pj=R(x)*I2; % puissance effet joule
dTemp=(Pcond+Pconv++PCN+Pj)*dt_div_Cdx; %
variation température
      Tn(x)=T(x)+dTemp; % nouvelle température
      R(x)=R_element/(1-a*(Tn(x)-20)); % Nouvelle
résistance élément
   end
   T=Tn; % mise à jour tableau des T
   Rtot=sum(R); % résistance dendrite
   I=Vchauf/Rtot; % courant, loi d'ohm
   I2=I*I;
   TT(i)=max(T);
end
max(TT)
%subplot(2,1,1);
%plot(T);
%subplot(2,1,2);
%plot(TT);
```

Macro d'exploration des paramètres

Convection

```
ValDef;
h=[200 500 1000 2000 4000 8000];
Th=[0 X]';
Tmax=zeros(size(h,2), size(Vchauf,2));
for i=1:size(h')
  for j=1:size(Vchauf,2)
   [T,  TT]=CalcT(Vchauf(j),h(i),r,Rho,k,a,  Cvol,  dx,
N, T0);
   Tmax(i,j)=max(TT);
   subplot(2,1,1);
   plot(T);
   hold on
   subplot(2,1,2);
   plot(TT);
   hold on
   if j==2
      Th=[Th [h(i) T]'];
   end
  end
end
%subplot(3,1,3);
%plot(h,Tmax,'*');
Yh=[[0 Vchauf]' [h' Tmax]']
```

Coefficient thermique

```
ValDef;
a=[0 -0.001 -0.003 -0.006];
Ta=[0 X]';
Tmax=zeros(size(a,2), size(Vchauf,2));
for i=1:size(a')
  for j=1:size(Vchauf,2)
   [T,  TT]=CalcT(Vchauf(j),h,r,Rho,k,a(i),  Cvol,  dx,
N, T0);
```

```
    Tmax(i,j)=max(TT);
    subplot(3,1,1);
    plot(T);
    hold on
    subplot(3,1,2);
    plot(TT);
    hold on
    if j==2
        Ta=[Ta [a(i) T]'];
    end
  end
end
%subplot(3,1,3);
Ya=[[0 Vchauf]' [a' Tmax]']
figure;
plot(a,Tmax,'*');
```

Conduction

```
ValDef;
k=[0 1 5 10 25 50 100 200 300 500];
Tk=[0 X]';
Tmax=zeros(size(k,2), size(Vchauf,2));
for i=1:size(k')
  for j=1:size(Vchauf,2)
    [T,  TT]=CalcT(Vchauf(j),h,r,Rho,k(i),a,  Cvol,  dx,
N, T0);
    %Tmax=[Tmax T(N/2)];
    Tmax(i,j)=T(N/2);
    subplot(3,1,1);
    plot(T);
    hold on
    subplot(3,1,2);
    plot(TT);
    hold on
    if j==2
        Tk=[Tk [k(i) T]'];
    end
  end;
end
%subplot(3,1,3);
Yk=[[0 Vchauf]' [k' Tmax]']
figure;
plot(k,Tmax);
```

Rayon

```
ValDef;
r=[2e-9 5e-9 10e-9 20e-9 50e-9];
Tr=[0 X]';
clf;
Tmax=zeros(size(r,2), size(Vchauf,2));
for i=1:size(r')
  for j=1:size(Vchauf,2)
    [T,  TT]=CalcT(Vchauf(j),h,r(i),Rho,k,a,  Cvol,  dx,
N, T0);
    Tmax(i,j)=max(TT);
    subplot(2,1,1);
    plot(T);
    hold on
    subplot(2,1,2);
    plot(TT);
    hold on
    if j==2
      Tr=[Tr [r(i) T]'];
    end
  end
  %  subplot(3,1,3);
  %  plot(p,Tmax,'*');
end
Yr=[[0 Vchauf]' [r' Tmax]']
```

Résistivité

```
ValDef;
Rho=[0.1 5e-2 2e-2 1e-2 5e-3 2e-3 1e-3 5e-4];
TRho=[0 X]';
Tmax=zeros(size(Rho,2), size(Vchauf,2));
for i=1:size(Rho')
  for j=1:size(Vchauf,2)
    [T,  TT]=CalcT(Vchauf(j),h,r,Rho(i),k,a,  Cvol,  dx,
N, T0);
    Tmax(i,j)= max(TT);
    subplot(3,1,1);
    plot(T);
    hold on
    subplot(3,1,2);
    plot(TT);
    hold on
    if j==2
        TRho=[TRho [Rho(i) T]'];
    end
  end
end
subplot(3,1,3);
plot(Rho,Tmax,'*');
YRho=[[0 Vchauf]' [Rho' Tmax]']
```

ANNEXE C : Résultats des profils de température définis par le modèle thermique

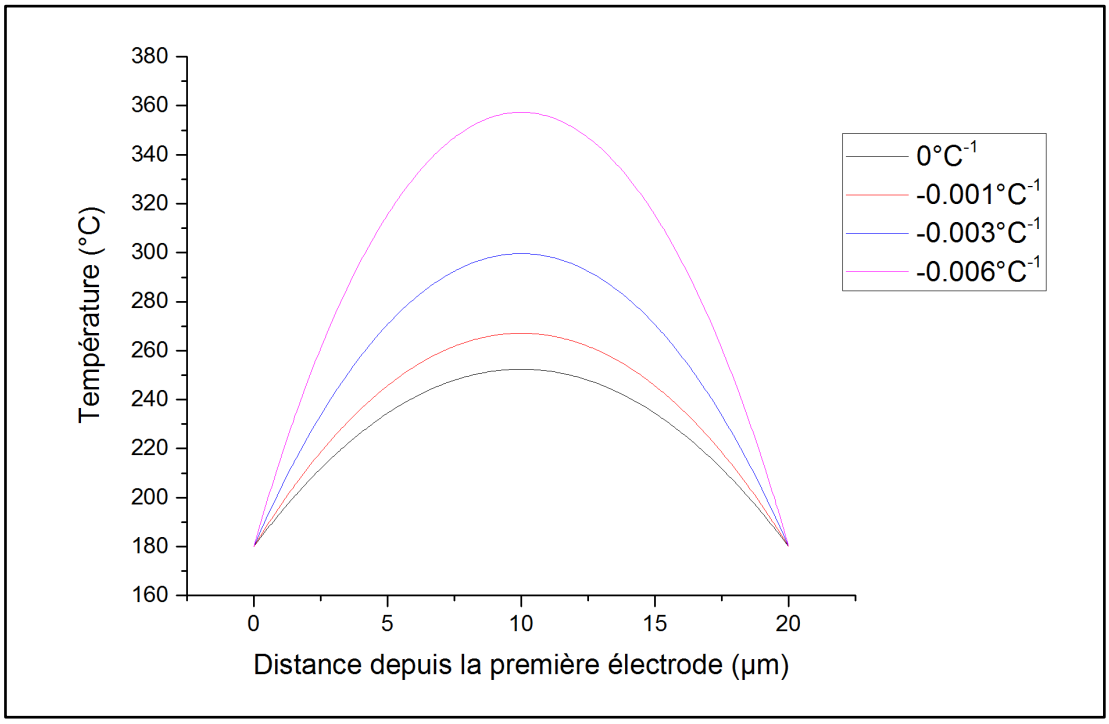


Figure C.0-1 : Evolution de la température le long du pont de suies suspendu entre deux electrodes positionnées à 0 µm et 20 µm pour différentes valeurs de coefficient de température α pour une tension de 30 V.

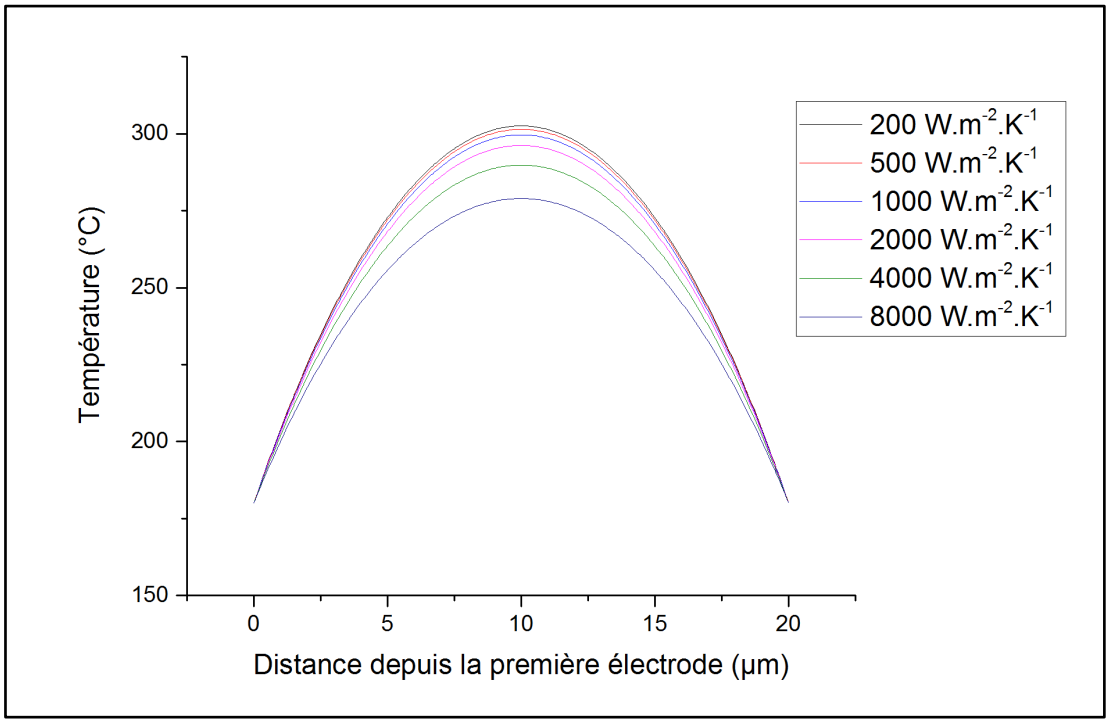


Figure C.0-2 : Evolution de la température le long du pont de suies suspendu entre deux electrodes positionnées à 0 µm et 20 µm pour différentes valeurs de coefficient de convection hc pour une tension de 30 V.

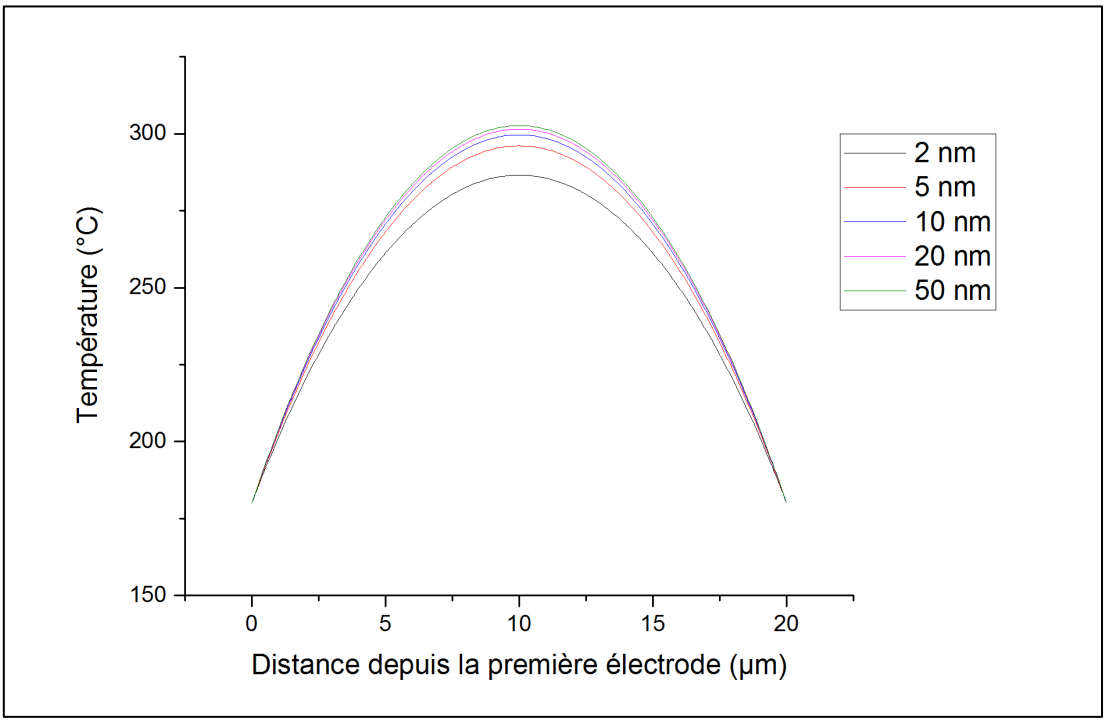


Figure C.0-3 : Evolution de la température le long du pont de suies suspendu entre deux electrodes positionnées à 0 µm et 20 µm pour différentes valeurs de rayon des ponts pour une tension de 30 V.

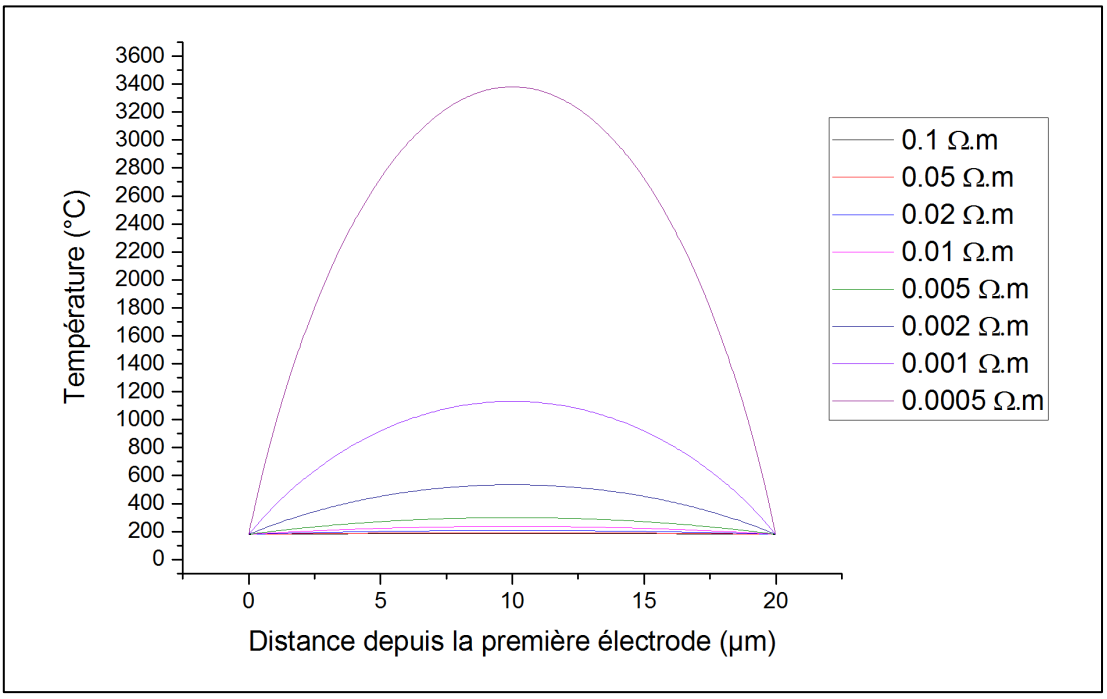


Figure C.0-4 : Evolution de la température le long du pont de suies suspendu entre deux electrodes positionnées à 0 µm et 20 µm pour différentes valeurs de résistivité pour une tension de 30 V.

ANNEXE D : Programme Matlab de la réponse temporelle à un échelon, avec prise en compte de la destruction des ponts sans champ électrique

```
cla; clf;  % efface
k=1;  % Cte de création
h=10; % Cte de destruction
t=0:0.1:10;
rep=t';
% Calculs FdT faits avec MuPad, voir fichier
% d=2
disp('d=2:');
nume=k*k/(2*k*h+k*k); % numérateur fonction de
transfert (FDT)
deno=[1/(2*k*h+k*k) (h+2*k)/(2*k*h+k*k) 1]; %
dénominateur
roots(deno) % racines du dénominateur = pôles de la
FDT (oscillant amorti si partie imaginaire non nulle)
sys=tf(nume,deno); % sys = FDT
[Wn,zeta] = damp(sys) % pulsations réduites et
"damp" (oscillant amorti si entre 0 et 1
dcgain(sys)
y=step(sys,t);  % réponse à un échelon
rep=[rep y];
plot(t,y);
hold on

% d=3
disp('d=3:');
nume=k*k*k/(k*k*k+3*h*k*k);
deno=[1/(k*k*k+3*h*k*k)
(h+3*k)/(k*k*k+3*h*k*k)
(3*h*k+3*k*k)/(k*k*k+3*h*k*k) 1];
roots(deno)
sys=tf(nume,deno);
[Wn,zeta] = damp(sys)
dcgain(sys)
y=step(sys,t);  % réponse à un échelon
rep=[rep y];
plot(t,y);
hold on

% d=4
disp('d=4:');
x=k^4+4*h*k^3;
nume=k^4/x;
deno=[1/x (h+4*k)/x (6*k^2+4*h*k)/x
(4*k^3+6*h*k^2)/x 1];
roots(deno)
sys=tf(nume,deno);
[Wn,zeta] = damp(sys)
dcgain(sys)
y=step(sys,t);  % réponse à un échelon
rep=[rep y];
plot(t,y);
hold on

% d=5
disp('d=5:');
x=k^5+5*h*k^4;
nume=k^5/x;
deno=[1/x (h+5*k)/x (10*k^2+5*h*k)/x
(10*k^3+10*h*k^2)/x (5*k^4+10*h*k^3)/x 1];
roots(deno)
sys=tf(nume,deno);
[Wn,zeta] = damp(sys)
dcgain(sys)
y=step(sys,t);  % réponse à un échelon
rep=[rep y];
plot(t,y);
hold on

% d=6
disp('d=6:');
x=k^6+6*h*k^5;
nume=k^6/x; % numérateur fonction de transfert
(FDT)
deno=[1/x (h+6*k)/x (15*k^2+6*h*k)/x
(20*k^3+15*h*k^2)/x (15*k^4+20*h*k^3)/x
(6*k^5+15*h*k^4)/x 1]; % dénominateur
roots(deno) % racines du dénominateur = pôles de la
FDT (oscillant amorti si partie imaginaire non nulle)
sys=tf(nume,deno); % sys = FDT
[Wn,zeta] = damp(sys) % pulsations réduites et
"damp" (oscillant amorti si entre 0 et 1
dcgain(sys)
y=step(sys,t);  % réponse à un échelon
rep=[rep y];
plot(t,y);

legend('d=2','d=3','d=4','d=5','d=6');
title('Réponses à un échelon');
```

ANNEXE E : Programme Matlab de la réponse temporelle à un échelon, avec prise en compte de la destruction des ponts avec champ électrique

```
cla; clf;  % efface
k=1;  % Cte de création
h=10; % Cte de destruction
t=0:0.1:10;
rep=t';
% Calculs FdT faits avec MuPad
% d=2
disp('d=2:');
nume=2*k*k/(3*k*h+2*k*k); % numérateur
fonction de transfert (FDT)
deno=[1/(3*k*h+2*k*k) (h+2*k)/(3*k*h+2*k*k) 1];
% dénominateur
roots(deno) % racines du dénominateur = pôles de la
FDT (oscillant amorti si partie imaginaire non nulle)
sys=tf(nume,deno); % sys = FDT
[Wn,zeta] = damp(sys) % pulsations réduites et
"damp" (oscillant amorti si entre 0 et 1
dcgain(sys)
y=step(sys,t);  % réponse à un échelon
rep=[rep y];
plot(t,y);
hold on

% d=3
disp('d=3:');
nume=9*k*k*k/(9*k*k*k+18*h*k*k);
deno=[2/(9*k*k*k+18*h*k*k)
(2*h+11*k)/(9*k*k*k+18*h*k*k)
(11*h*k+18*k*k)/(9*k*k*k+18*h*k*k) 1];
roots(deno)
sys=tf(nume,deno);
[Wn,zeta] = damp(sys)
dcgain(sys)
y=step(sys,t);
rep=[rep y];
plot(t,y);
hold on

% d=4
disp('d=4:');
x=32*k^4+80*h*k^3;
nume=32*k^4/x;
deno=[3/x (3*h+25*k)/x (70*k^2+25*h*k)/x
(80*k^3+70*h*k^2)/x 1];
roots(deno)
sys=tf(nume,deno);
[Wn,zeta] = damp(sys)
dcgain(sys)
y=step(sys,t);
rep=[rep y];
plot(t,y);
hold on

% d=5
disp('d=5:');
x=625*k^5+1875*h*k^4;
nume=625*k^5/x;
deno=[24/x (24*h+274*k)/x (1125*k^2+274*h*k)/x
(2125*k^3+1125*h*k^2)/x
(1875*k^4+2125*h*k^3)/x 1];
roots(deno)
sys=tf(nume,deno);
[Wn,zeta] = damp(sys)
dcgain(sys)
y=step(sys,t);
rep=[rep y];
plot(t,y);
hold on

% d=6
disp('d=6:');
x=648*k^6+2268*h*k^5;
nume=648*k^6/x; % numérateur fonction de
transfert (FDT)
deno=[10/x (10*h+147*k)/x (812*k^2+147*h*k)/x
(2205*k^3+812*h*k^2)/x
(3150*k^4+2205*h*k^3)/x
(2268*k^5+3150*h*k^4)/x 1]; % dénominateur
roots(deno) % racines du dénominateur = pôles de la
FDT (oscillant amorti si partie imaginaire non nulle)
sys=tf(nume,deno); % sys = FDT
[Wn,zeta] = damp(sys) % pulsations réduites et
"damp" (oscillant amorti si entre 0 et 1
dcgain(sys)
y=step(sys,t);
rep=[rep y];
plot(t,y);

legend('d=2','d=3','d=4','d=5','d=6');
title('Réponses à un échelon');
```

École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne

NNT : *Communiqué le jour de la soutenance*

Didier GRONDIN

Development of a soot sensor for automotive applications; Study of key parameters affecting his response

Speciality : Chemical and process Engineering

Keywords : Resistive soot sensor, Particulate matter (PM), On-Board diagnostic (OBD), engine exhaust, Diesel particulates filter (DPF)

Abstract :

Road transport contributes to a part of the particulate matter emissions, especially in big cities. Due to the negative effect of these pollutants on the human health and environment, more and more stringent emission standards for automotive are applied. These emissions are now limited in number of particles per kilometer and the vehicle need to indicate when there is some failure of the systems of depollution (OBD: On-Board diagnostic).

Resistive sensors have shown good results to measure soot particles mass concentration. They have advantage of being a simple and robust technology that can be easily manufactured at a cheap price. The sensor principle consists of conductance measurement between two platinum electrodes. Conductance increases with soot deposition.

This work aims to define the key parameters that affect the sensors response. Three particles flow with different particles size distributions (centered at 90, 70 and 50 nm) were used and characterized. A fourth flow was used to see the impact of a lower mass concentration. The sensor response exposed to these different flows was studied. It was shown that the sensor sensibility and response times are optimal for a given polarization voltage between the electrodes whose value depends on the size distribution. This phenomenon was explained by the different electrical properties of the soot particles and modeled by equilibrium of soot accumulation and their combustion by Joule heating that permitting to simulate the sensor temporal response.

École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne

NNT : *Communiqué le jour de la soutenance*

Didier GRONDIN

Développement d'un capteur de suies pour application automobile; Étude des paramètres clés affectant sa réponse

Spécialité: Génie des Procédés

Mots clefs : Capteur résistif de suies, Matière particulaire, Diagnostique embarqué (OBD), échappement automobile, suies, filtre à particules

Résumé :

Le transport routier est responsable d'une part des émissions de particules fines, notamment dans les grandes agglomérations. Celles-ci ayant des répercussions graves sur la santé humaine et l'environnement, des normes d'émissions des véhicules de plus en plus strictes sont mises en place. Des limites en nombre de particules sont imposées et une obligation de connaitre l'état de santé des organes de post-traitement des gaz d'échappement est également entrée en vigueur (On-Board Diagnostic : OBD).

Les capteurs résistifs ont montré de bons résultats pour la mesure de la concentration massique des particules et ont l'avantage d'être simples à mettre en œuvre, robustes et peu onéreux. Le principe de fonctionnement du capteur est basé sur la mesure de la conductance entre des électrodes de platine. Celle-ci augmente avec le dépôt de suies.

L'objectif de ce travail de thèse est de parvenir à déterminer les paramètres clés qui affectent la réponse du capteur. Trois flux de suies présentant des distributions en taille différentes (centrées vers 90, 70 et 50 nm) ont été sélectionnés et caractérisés. Un quatrième flux de suies a permis d'appréhender l'impact d'une concentration massique inférieure. La réponse du capteur à ces différents flux de suies a été étudiée. Nous avons montré que la sensibilité et le temps de réponse du capteur sont optimaux pour une tension de polarisation donnée entre les deux électrodes dont la valeur dépend de la distribution en taille des suies. Ce phénomène a été expliqué par les propriétés électriques différentes des suies et modélisé par un équilibre entre accumulation et combustion par effet Joule des suies déposées permettant de simuler la réponse temporelle du capteur.