

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Amar Telidji - Laghouat



Faculté de Technologie
Département d'électrotechnique

THÈSE DE DOCTORAT

Spécialité : Électrotechnique
Option : Ingénierie des matériaux Composants et systèmes

Présentée et soutenue publiquement
Le 15 Décembre 2020

CHENAF Tahar

THEME

**Contribution à la minimisation des produits corrosifs de
décomposition du SF₆ par l'initiation des décharges couronnes ou
claquages dans les appareils MT et HT**

JURY :

M. MAHI DJILALI,	Président du jury,	Professeur,	Université UAT Laghouat
M. ZEGNINI Boubakeur	Rapporteur,	Professeur,	Université UAT Laghouat
M. BOUKKEZI LARBI	Examineur,	Professeur,	Université Zaine Achour Djelfa
M. LEFKAIER IBENKHALDOUN	Examineur,	Professeur,	Université UAT Laghouat
M. SEGHER TAHAR	Examineur,	Professeur,	Université UAT Laghouat
M. HAMID AZZEDDINE	Examineur,	Professeur,	Université El Bayadh

Juin 2020

Dédicace

Ce modeste travail est dédié à tous ceux qui m'ont soutenu de près ou de loin le long de mes recherches et m'ont facilité le parcours, en particulier les membres de ma famille et la famille académique.

Je dédier en particulier à mon défunt père, à ma chère mère et ma chère femme qui m'a bien soutenue et encouragée le long de ce parcours, sans oublier mes collègues de travail et tous ceux qui me sont chers...

Remerciements

Mes plus sincères remerciements vont à mon directeur de recherche le professeur *Zegnini Boubakeur*, le professeur *Ibn Khaldoun Lefkaier* directeur du laboratoire de physique des matériaux de Laghouat qui m'a permis en un de travailler dans son laboratoire avec un logiciel et leurs calculateurs, pour réaliser une grande partie de la simulation de mon travail avec la collaboration du docteur *Benghia Ali* avec son expérience et sa grande compétence dans le domaine du calcul ab initio qui mon permis l'accomplissement de ce travail.

Ce travail de thèse n 'aurait pas été possible sans le soutien constant des membres du laboratoire de physique des matériaux de Laghouat et de notre laboratoire d'Études et Développement des matériaux Semi- Conducteurs et Diélectriques, dirigé par monsieur le professeur *Tahar Seghir* que je remercié pour son soutien et encouragement.

Je suis reconnaissant aux Messieurs les Professeurs membres du jury *Boukhezi Larbi* de l'université Zaine Achour Djelfa et *Hamid Azzeddine* de l'université d'El Bayadth d'avoir accepté de juger ce travail de thèse et d'en être les rapporteurs et examinateurs. Leurs commentaires critiques et leurs questions me permettront de clarifier ma rédaction et me donneront de nouvelles pistes de réflexion.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur Mahi Djillali d'avoir accepté de présider cette commission d'examen.

Je remercie également tous mes collègues et amis de longue date qui se reconnaîtront ici. Je leur exprime ma profonde sympathie et leurs souhaite beaucoup de bien.

J'adresse enfin un grand merci à toute ma famille et en particulier ma chère mère, et à ma chère femme de m'avoir supporté et aidé tout au long de ces années.

ملخص اللغة العربية :

ان الكشف عن التفريغات الجزئية من خلال تحليل مكونات غاز SF_6 في اجهزة التبديل المعزولة بالغاز امر مهم لتشخيص و تقييم حالة تشغيل المعدات الكهربائية

استخدام المواد النانوية كمستشعر غاز كيميائي للكشف عن منتجات التحليل SF_6 له العديد من المزايا مثل الدقة العالية و الاستجابة السريعة و القدرة الداخلية لتسجيل البيانات عبر الخط و في الوقت الحقيقي لتحسين وقت الصيانة. و حتى الان طبقت مواد نانوية قائمة على الكربون (الجرافيت , SWCNT) للكشف عن هذه المنتجات و تم تحقيق بعض النتائج الواعدة في هذا العمل. تم تطبيق حسابات نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) للمبدأ الاول لدراسة اداء الاهتزاز SW_{BNNT} لتحليل

$\text{H}_2, \text{F}_2, \text{SO}_2, \text{SF}_4, \text{SOF}_4, \text{SO}_2\text{F}_2, \text{SOF}_2, \text{SiF}_4, \text{CF}_4, \text{S}_2\text{F}_4\text{O}$

تم استخدام مستشعر غاز يستند الى SW_{BNNT} لاداء وظيفة تقليل منتجات التحليل من غاز SF_6 و بالاضافة الى ذلك نقترح SW_{BNNT} لتحسين حساسية الغاز و الانتقائية من خلال جمع بين المواد النانوية الثلاثة في مكون واحد من خلال توفير وظيفة الثلاثية للكشف و التشخيص و الغربلة و بالتالي تمكن تقييم اداء حالة العزل لاجهزة و المعدات الكهربائية متوسطة و ذات الجهد العالي و تحسين جودة و استمرارية خدمة الطاقة الكهربائية .

كلمات مفتاحية :

تحليل الغاز SF_6 , التفريغ الجزئي, الانابيب النانوية, الجرافين, SW_{BNNT} , SW_{CNT} , مستشعر الغاز, الامتزاز, نظرية الكثافة الوظيفية (DFT), المعدات و الاجهزة ذات الجهد العالي و المتوسط.

Abstract:

The detection of partial discharges through the analysis of SF₆ gas components in gas-insulated switchgear is important for the diagnosis and evaluation of the operating condition of electrical equipment. The use of nanomaterials as a chemical gas sensor to detect SF₆ decomposition products has many advantages, such as high accuracy, fast response and internal capability for online, real-time data acquisition system to optimize maintenance time. So far, carbon-based nanomaterials (graphene and SW_CNT) have been applied for the detection of these products, and some promising results have been obtained. In this work, density functional theory (DFT) calculations of the first principle were applied to study the adsorption performance of SW_{BN}NT to HF, F₂, SF₄, SOF₄, SO₂F₂, SOF₂, SO₂, CF₄, SiF₄ and S₂F₁₀ decomposition gas. A gas sensor based on SW_{BN}NT was used to perform the molecular sieving function to perform the minimization function of the decomposition products of SF₆ gas. In addition, we propose the use of SW_{BN}NT to improve gas sensitivity and selectivity by combining the three nanomaterials in a single component by providing the triple function of detection, diagnosis and sieving, thus allowing the evaluation of the performance of the insulation state of MV and HV equipment and the quality and continuity of service electrical energy

Keywords: decomposition products of SF₆ gas Partial, Discharges, Nanotubes, graphene , SW_CNT , SW_{BN}NT, A gaz sensor, adsorption, density functional theory (DFT)MV and HV equipment.

Résumé :

La détection des décharges partielles par l'analyse des composants du gaz SF_6 dans les appareillages de commutation à isolation gazeuse est importante pour le diagnostic et l'évaluation de l'état de fonctionnement des équipements électriques. L'utilisation des nanomatériaux en tant que capteur de gaz chimique pour détecter les produits de décomposition du SF_6 présente de nombreux avantages, tels qu'une haute précision, une réponse rapide et une capacité interne d'enregistrement de données en ligne et en temps réel afin d'optimiser le temps de maintenance. Jusqu'à présent, les nanomatériaux à base de carbone (le graphène et le $\text{SW}_\text{C}\text{NT}$) ont été appliqués pour la détection ces produits, et quelques résultats prometteurs ont été obtenus. Dans ce travail, des calculs de théorie fonctionnelle de la densité (DFT) du premier principe ont été appliqués pour étudier la performance d'adsorption du $\text{SW}_\text{BN}\text{NT}$ vers le gaz de décomposition HF , F_2 , SF_4 , SOF_4 , SO_2F_2 , SOF_2 , SO_2 , CF_4 , SiF_4 et S_2F_{10} . Un capteur à gaz basé sur $\text{SW}_\text{BN}\text{NT}$ a été utilisé pour assurer la fonction de tamisage moléculaire afin remplir la fonction de minimisation des produits de décomposition du gaz SF_6 . De plus nous proposons l'utilisation du $\text{SW}_\text{BN}\text{NT}$ pour améliorer la sensibilité et la sélectivité des gaz par une combinaison des trois nanomatériaux dans un même composant en assurant la fonction triple de détection, de diagnostic et de tamisage permettant ainsi l'évaluation des performances de l'état d'isolation des équipements MT et HT et l'amélioration de la qualité et la continuité de service de l'énergie électrique.

Mots clés : *Décomposition gaz SF_6 , Décharges partielles, Nanotubes, le graphène, $\text{SW}_\text{C}\text{NT}$, $\text{SW}_\text{BN}\text{NT}$, Capteur à gaz, Adsorption, Théorie fonctionnelle de la densité (DFT) Équipement MT et HT*

Liste des Symboles

T	Température absolue	Kelven
P	Pression	Pa
C _p	Chaleur spécifique	kg.Cal ⁻¹
S°	Entropies	J.k ⁻¹
ΔH°f	Enthalpies de formation	kJ.mol ⁻¹
K	Conductivité thermique à P=101,3 kPa	cal.cm ⁻¹ .s ⁻¹ .K ⁻¹
R	Rayon	m
Q	Flux de chaleur	W/m ²
∇T	Le gradient de la température	T
D	distance inter-électrode	mm
U	tension	V
F	force	N
E	champ électrique	V/m
A	le coefficient d'ionisation	-
Γ	le coefficient d'émissions secondaires	-
H	le coefficient d'attachement	-
U _c	tension de claquage	H
β	facteur multiplicatif du champ	-
H	hauteur de la rugosité	m
ω	la largeur de la rugosité	m
R _{max}	rugosité maximale	m
T _{d/f}	point de rosée/givre	°C
p _w	pression partielle de la vapeur d'eau	Pa
p _{ws}	pression de vapeur saturante	Pa
N	nombre d'Avogadro	-
a1 et a2	vecteurs unitaires de la maille élémentaire du feuillet	-
C _h	vecteur chiral	-
N,m	paramètre de chiralité	-
Θ	angle d'élécité	Degré
q	charge	Q

E_{abs}	Énergie d'adsorption	eV, Hartree, kJ/mol
E_{Gap}	Énergie Gap	eV, Hartree, kJ/mol
R	distance intermoléculaire	Å
μ_1 et μ_2	Les moments polaires des deux molécules	Debye
ϵ	la permittivité relative	-
ϵ_0	permittivité du vide	$\text{m}^{-3} \text{kg}^{-1} \text{s}^4 \text{A}^2$
k_B	la constante de Boltzmann	$\text{m}^2 \cdot \text{kg} \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$
α_1 et α_2	les polarisabilités de chacune des deux molécules	
r_m	la distance interatomique pour laquelle le minimum d'énergie est atteint	
	entre les deux molécules	Å
Θ	angle solide	sr (stéradian)
B	la constante de Langmuir du système adsorbant d'adsorbat	

Liste des Abréviations

EDF	Electricité D e F rance
PSEM	P oste S ous E nveloppe M étallique
GIS	G as I nsuleted S witchgear
AIS	A ir I nsuleted S witchgear
HTA	H aute T ension gamme A
HTB	H aute T ension gamme B
THT	T res H aute T ension
V.M.E	V aleur M oyenne d' E xposition
ppm _v	P artie P ar M illion en V olume
PDO	P otentiel de D égradation d' O zone
PEG	P otentiel d' E chauffement G lobal
CEI	C ommission E lectrotechnique I nternationale
VEI	V ocabulaire E lectrotechnique I nternational
ISO	I nternational O rganization for S tandardization
GWP100	G lobal W arming P otential sur 100 ans
Cigré	Conseil international des grands réseaux électrique
CVD	D épôt C himique en phase V apeur
AFM	Le M icroscope A Force A tomique (Atomic Force Microscopy)
HOPG	H ighly O riented P yrrolic G raphite
NASA	N ational A eronautics and S pace A ministration
LASER	L ight A mplification by S timulated E mission of R adiation
Hun	Réseaux hexagonale aux atomes de BN
SW _C NT	S ingle W all C arbone N ano- T ube
SW _{BN} NT	S ingle W all BN N ano- T ube
C120	G raphene a 120 atomes de carbone
HOMO	H ighest O ccupied M olecular O rbital
LUMO	L owest U noccupied M olecular O rbital
MS	M atériel S tudios
Dmol	M odule D ynamique M oléculaire
DAFT	D ensity F unctional T heory
DOS	D ensity of S tat

Liste des figures

Fig. 1.1 L'intérieur du poste blindé 220/60 kV de TILGHIMT (HASSI R'MEL).....	7
Fig 1.2 Vue du ciel poste Laghouat 220/60/30 kV.....	8
Fig 1.3 Vue du ciel du poste TILGHIMT HASSI R'MEL 220/60 /30 kV.....	9
Fig 1.4 Tenue diélectrique des principaux diélectriques.....	12
Fig 1.5 Molécule SF ₆ en D.....	14
Fig 1.6 Dimensions des liaisons du F ₆	14
Fig 1.7 Armatures d'accélération d'électrons sous champ électrique.....	26
Fig 1.8 Courbe représentant la loi de Paschen de différents gaz .d(Pa.m).....	28
Fig 1.9 Différents types de décharges partielles selon Kreuger : interne (a), surface (b), couronne (c) et en arborescence d).....	35
Fig 2.1 Division en trois zones d'une décharge couronne de polarité négative en géométrie pointe-plan.....	42
Fig 2.2 Réactions de formation des principaux sous-produits stables de décomposition du SF ₆ sous décharge couronne de polarité négative.....	46
Fig 2.3 Schéma réactionnel de reformation du SF ₆ soumis à des claquages	47
Fig 2.4 Schéma réactionnel de formation des principaux sous-produits de décomposition gazeux du SF ₆ soumis à des claquages.....	48
Fig 2.5 Diagramme des mécanismes de décomposition sous l'effet de la présence des impuretés H ₂ O, O ₂ , C, H et un atome métallique M agissent sur le nombre de fragments SF _x disponibles dans la décharge sur la nature des produits de dégradation du SF ₆	49
Fig 3.1 Présentation des atomes graphite et raphène.....	57
Fig 3.2 Principales applications du Graphène.....	58
Fig 3.3 Réseau direct et réciproque du graphène. Les vecteurs $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$ et les atomes A et B définissent le réseau de Bravais. Les vecteur $\vec{b}_1$ et $\vec{b}_2$ définissent la première zone de Brillouin.	59

Fig 3.4 Les trois sortes de feuillets de nanotubes former par l'enroulement d'une feuille de graphène définies par angle Θ^0	63
Fig 3.5 Ascenseur du future vers la lune géostationnaire.....	67
Fig 3.6 Empilement des feuillets et arrangement des atomes de carbones et BN dans le graphite et le hBN.....	71
Fig 3.7 Allure des potentiels et distances inter-atomiques.....	75
Fig 4.1 molécules issues de la décomposition du gaz F_6	87
Fig 4.2 Systèmes C120-Molécules	88
Fig 4.3 Densités électronique des systèmes C120-molécules.....	91
Fig 4.4 Pic d'absorption optique des systèmes C120-olécules.....	94
Figure 4.5 Systèmes SW _C NT-olécules.....	95
Fig 4.6 Densités électronique des systèmes SW _C NT-olécules.....	98
Fig 4.7 Pic d'absorption optique des systèmes SW _C NT-molécules.....	100
Fig 4.8 Systèmes SW _{BN} NT-molécules	101
Fig 4.9 Densités électroniques des systèmes SW _{BN} NT-olécules.....	103
Fig 4.10 Pic d'absorption optique des systèmes SW _{BN} NT-molécules.....	105

Liste des tableaux

Tableau 1.1 Principales molécules avec les concentration tolérées	10
Tableau 1.2 Sous-produits autorisé par Cigré	10
Tableau 1.3 Quelques propriétés du SF ₆	13
Tableau 1.4 Toxicité du SF ₆ et de ces sous-produits	15
Tableau 1.5 Performances comparées des différentes techniques de oupure.....	18
Tableau 3.1 Récapitulatif des méthodes de synthèse du graphène.....	60
Tableau 3.2 Propriétés du graphène.....	61
Tableau 4.1 Énergies, charges des molécules libres, distances et énergies d'adsorption des systèmes (molécules-C120)	89
Tableau 4.2 Les orbitales atomique, l'énergie de gap et les pics d'absorption fondamentale de systèmes (molécules-C120) en utilisant DFT-D	90
Tableau 4.3 Énergies et charges des molécules libres et les distances et énergies d'adsorption des systèmes (molécules- SW _C NT) en utilisant DFT-D.....	96
Tableau 4.4 Les orbitales atomique, l'énergie de gap et les pics d'absorption fondamentale de systèmes (molécules-SW _C NT) en utilisant DFT-D.....	97
Tableau 4.5 Énergies et les charges des molécules libres et les distances et énergies d'adsorption des systèmes (molécules-SW _{BN} NT) en utilisant la DFT-D.....	102
Tableau 4.6 Les orbitales atomiques, l'énergie de gap et les pics d'absorption fondamentale de systèmes (molécules-SW _{BN} NT) en utilisant la DFT-D.....	104
Tableau 4.7 Récapitulatif des énergies d'adsorption et énergies de gap des molécules pour tous les systèmes.....	107
Tableau 4.8 Dénominations des intervalles des différentes longueurs d'onde des spectres...	107

TABLE DES MATIÈRES

Dédicace	
Remerciements	
ملخص	
Abstract	
Résumé	
Liste des Symboles	
Liste des Abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction Générale.....	1
Références bibliographiques.....	4
CHAPITRE I ETUDES BIBLIOGRAPHIQUES.....	5
ÉTUDES BIBLIOGRAPHIQUES.....	6
OBJECTIF DE LA THESE.....	11
INTRODUCTION.....	12
GÉNÉRALITÉS SUR LE GAZ SF ₆	12
1 PROPRIÉTÉS DU SF ₆	13
1-1-1 Propriétés physico-chimiques.....	13
1-1-2 Propriétés biologiques et environnementales.....	14
1-1-3 Propriétés thermiques.....	15
1-1- 4 Propriétés électriques du SF ₆	16
1-1-5 Rigidité diélectrique.....	17
1-1-6 Comparaison des différentes techniques de coupure avec celles du gaz SF ₆	17
1-1-7 Facteurs susceptibles de modifier la rigidité diélectrique d'un gaz.....	18
*Facteurs intrinsèques.....	18
* Facteurs non intrinsèques.....	18

*Réactions et sous-produits de décompositions.....	18
1-1-8 La norme CEI 60376, Spécifications de la qualité technique de l'hexafluorure de soufre (SF ₆)	19
a) Domaine d'application.....	19
b) Références normatives.....	19
1-2 LES DÉCHARGES COURONNE ET CLAQUAGES.....	20
1-2-1 Introduction.....	20
1-2-2 Phénomènes de décharges couronnes dans les gaz.....	20
1-2-3 Les décharges couronnes sous tension continue ou alternative	20
1-2-4 Sources des électrons germes.....	21
1-2-5 Rayonnements cosmiques ou radioactivité naturelle.....	21
1-2-6 Contribution de la cathode	21
1-2-7 Détachement collisionnel à partir des ions négatifs	21
1-2-8 Processus de formation des porteurs de charge dans le gaz SF ₆	21
1-2-9-1 Ionisation directe	22
1-2-10 Attachement électronique	22
1-2-11 Détachement collisionnel	23
1-2-12 collisions élastiques.....	23
1-2-13 Collisions inélastiques	23
1-2-14 Principaux processus de collision et conversion ionique ou transfert de charge	23
a) Ionisation photonique.....	23
b) Ionisation thermique.....	24
c) Ionisation par collisions.....	24
1-2-15 Claquage diélectrique dans un gaz.....	24
1-2-16 Mécanismes de claquage	24
1-2-17 Théorie du streamer.....	25
1-2-18 Critère de claquage.....	25
1-3 CARACTÉRISTIQUES DE CLAQUAGE DIÉLECTRIQUE DANS UN GAZ	25

1-3-1 L'avalanche électronique	25
1-3-2 Théorie de Townsend	26
1-3-3 Critère de claquage de type Townsend	26
1-3-4 Loi de Paschen.....	27
1-3-5 Limites du mécanisme de Townsend	28
1-4 INFLUENCE DE L'ÉTAT ET ENVIRONNEMENT DES ÉLECTRODE.....	28
1-4-1 Le matériau des électrodes	28
1-4-2 L'état de surface des électrodes.....	29
1-4-3 Particules métalliques	29
1-4-4 Influence de la pression du gaz	29
1-4-5 Influence des impuretés du gaz	30
1-5 PRESSION ET POINT DE ROSEE DE LA VAPEUR D'EAU.....	30
1-6 POINT DE ROSE.....	30
1-6-1 Diffusion de la vapeur.....	31
1-6-2 Transferts d'humidité.....	31
1-7 UTILISATION DU SF ₆ DANS L'INDUSTRIE ÉLECTRIQUE	32
1-8 EFFET DE SERRE DU GAZ SF ₆	33
1-9 MOYENS DE RÉDUCTION DE L'ÉMISSION DE SF ₆	33
1-9-1 Réduction des fuites de SF ₆	33
1-9-2 Récupération et recyclage du SF ₆	33
1-9-3 Optimisation de la conception des appareillages.....	34
1-9-4 Mélange de gaz à base de SF ₆	34
1-10 DÉFINITION DE DÉCHARGES PARTIELLES.....	34
1-10-1 Classification des décharges partielles	34
1-11 DÉCHARGES SURFACIQUES AUX INTERFACES SOLIDE/GAZ.....	35
1-11-1 Physique des décharges surfaciques.....	35
La distorsion du champ électrique.....	36
Modification des coefficients d'ionisation et d'attachement.....	36
L'accumulation de charges surfaciques	36

1-12 Conclusion.....	37
Références bibliographiques.....	38
CHAPITRE II Mécanisme de décomposition du SF ₆ : contexte et enjeux.....	41
INTRODUCTION.....	42
2 MÉCANISMES DE DÉCOMPOSITIONS DU SF ₆ SOUS L'EFFET DE DÉCHARGES COURONNE ET DE CLAQUAGES	42
2-1 PRODUITS DE DÉCOMPOSITION GAZEUX DU SF ₆ PUR.....	42
*Recombinaison des fragments de dissociation du SF ₆	43
*Réactions d'oxydation	44
*Perte par diffusion des espèces issues de la zone lumineuse	44
2-1-1 Réactions d'hydrolyse et d'oxydation	45
2-1-2 Diffusion et réactions de surface	45
2-2 BILAN DES PRODUITS DE DÉCOMPOSITIONS PAR EFFETS DES IMPURETÉS.....	48
2-3 DIFFÉRENTS TYPES ET PROCESSUS DE LA CORROSION.....	50
2-3-1 Corrosion chimique (sèche).....	50
2-3-2 Corrosion électrochimique (humide).....	50
2-3-3 Corrosion biochimique.....	51
2-3-4 Corrosion accompagnée d'érosion (mécanique).....	51
2-4 LES GAZ CORROSIFS ISSU DE LA DE COMPOSITION DU GAZ SF ₆	51
2-5 CONCLUSION	52
Références bibliographiques.....	53
CHAPITRE III Application des nanomatériaux pour la surveillance et la protection des équipements isolés au gaz SF ₆	55
3 INTRODUCTION.....	56
3-2 Le graphene	56
3-3 STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE.....	58
3-4 MÉTHODES DE SYNTHÈSE, PROPRIÉTÉS ET APPLICATIONS DU GRAPHENE.....	59
3-4-1 Méthodes de synthèses	59
3-4-2 La méthode du ruban adhésif	60

3-4-3 Propriété du graphene comparé à celles d'autres matériaux.....	60
3-5 LES NANOTUBES (NT _C) DE CARBONNE.....	61
3-5-1 Définition d'un nanotube.....	62
3-5-2 Principales applications des nanotubes de carbones.....	64
3-5-2-1 propriétés des nanotubes de carbone.....	67
3-5-2-2 Propriétés électriques.....	67
3-5-2-3 Propriétés mécaniques.....	68
3-5-2-4 Propriétés chimiques	64
3-5-2-5 Propriétés optiques.....	69
3-6 LES NANOTUBES (NT _{BN}) DE NITRURE DE BORE.....	69
3-6-1 Définition d'un nanotube de BN.....	69
3-6-2 Principales applications des nanotubes de nitrure de bore.....	69
3-6-3 Propriétés des nanotubes de nitrure de bore.....	69
3-6-3-1 Propriétés électriques.....	68
3-6-3-2 Propriétés mécaniques.....	69
3-6-3-3 Propriétés chimiques	72
3-6-3-4 Propriétés optiques	72
PHÉNOMÈNE D'ADSORPTION.....	72
3-7 PROCESSUS D'ADSORPTION A L'INTERFACE SOLIDE – GAZ.....	72
3-7-1 Définition d'adsorption.....	73
3-7-2 Différents types d'adsorption.....	73
3-7-3 Interactions moléculaires et transfert d'énergie.....	74
3-8 CONCLUSION.....	77
Références bibliographiques.....	78
CHAPITRE IV Simulation et Discussions des résultats.....	82
INTRODUCTION	83
4 CADRE THÉORIQUE DU CALCUL 'AB INITIO' ET LA FONCTIONNEL DE LA	
DENSITÉ (DFT).....	83
4-1-1 Équation de Schrödinger.....	83

4-2-2 L'approximation de Born-Oppenheimer	85
4-1-3 Choix des nono-matériaux utilisées pour les systèmes étudiés	85
4- 2 DETAILLE DE LA SIMULATION ET DU CALCULE.....	86
4-2-1 Description du logiciel et de la simulation utilisé :.....	85
4-2-2 Description de la simulation.....	85
4-3 DÉMARCHE DE CRÉATION DES MOLÉCULES ET SYSTÈMES AVEC MOLÉCULES PAR LE LOGICIEL.....	87
4-4-1 Système C120-Molécules.....	89
4-4-2 Énergies d'adsorption	89
4-4-3 Transferts de charges.....	90
4-4-4 Énergies Gappe (E_{Gap}).....	90
4-4-5 Courbes DOS pour les divers systèmes d'adsorption	91
4-4-6 Propriétés optiques.....	94
4-5 DISCUSSIONS DES RÉSULTATS.....	92
4-5-1 Système SW _{CNT} –Molécules.....	94
4-5-2 Énergies d'adsorption	94
4-5-3 Transferts de charges.....	97
4-5-4 Énergies Gappe (E_{Gap}).....	97
4-5-5 Courbes DOS pour les divers systèmes d'adsorption	99
4-5-6 Propriétés optiques	100
4-5-7 Système SW _{BNNT} -Molécules	101
4-5-8 Énergies d'adsorption.....	102
4-5-9 Transferts de charges	102
4-5-11 Courbes DOS pour les divers systèmes d'adsorption	104
4-5-12 Énergies Gappe (E_{Gap})	104
4-5-13 Propriétés optiques	106
4-6 CONCLUSION	103
Références bibliographiques.....	109
Conclusion générale.....	110

Introduction Générale

Le gaz SF₆ malgré sa bonne rigidité diélectrique et résistance aux décharges électriques et autres contraintes, il présente des inconvénients nocifs pouvant affecter en premier lieu la nature par sa contribution à l'effet de serre et en second lieu aux équipements en moyenne et haute tension, et cela suite à sa décomposition en différents produits. Cette décomposition sous l'effet des contraintes électriques peut engendrer des produits qui peuvent favoriser les décharges couronnes et le claquage dans des équipements à moyenne et haute tension ce qui influe sur la continuité et la qualité de l'énergie distribué. L'objectif est de déceler ces produits de décompositions leurs natures, taux, influence sur les diélectrique solide et gazeux, et électrodes ou autre organes métalliques, leurs contributions au claquage et au décharges couronnes, et essayer de minimiser ses produits ou mieux encore trouver un mélange ou autre gaz pouvant remplacer celui-ci. Parmi ses produits de décompositions les produits corrosifs qui sont présents à l'intérieur des équipements blindés à SF₆, sur les organes métalliques et sur les fissures des pièces ou sur les rugosités ou des corps étrangers pouvant exister par accident lors de la construction des équipements. Concernant la maintenance, nous cherchons à envisager des fonctions de diagnostics capables de suivre, en temps réel, l'état des appareils et de communiquer ces informations à l'utilisateur lorsque des interventions de maintenance sont nécessaires.

La détection et l'analyse des produits de décomposition du SF₆ sont d'une grande importance pour l'évaluation de l'état en ligne et le diagnostic des défauts des postes GIS [1]. Compte tenu des lacunes des méthodes de détection générales, un capteur de gaz à nanomatériaux a été étudié pour détecter les produits de décomposition du SF₆ en raison de ses avantages en termes de grande surface d'activité et de structure poreuse abondante. La grande surface a une forte capacité d'adsorption et de désorption. Il est bien connu que le HF, F₂, SF₄, SOF₄, SO₂F₂, SOF₂, SO₂, CF₄, SiF₄ et S₂F₁₀ sont les principaux produits de décomposition du SF₆ induits par les décharges couronnes ainsi que les réactions successives avec des traces de vapeur d'eau et d'oxygène. La détection de ces produits de décomposition est une manière pratique d'évaluer l'état de fonctionnement des dispositifs d'isolation au SF₆, garantissant le fonctionnement sûr du système électrique. Bien que des techniques telles que la spectroscopie photo acoustique (PAS) [2] et la chromatographie en phase gazeuse - spectromètre de masse possèdent une grande sensibilité pour détecter ces espèces, ils sont coûteux et mieux adaptés à l'analyse en laboratoire plutôt qu'un contrôle continu en ligne en temps réel. De plus, une nouvelle méthode

de détection des espèces de décomposées du gaz SF_6 apparaît, dans laquelle les nanomatériaux de détection sont employés et préparés comme transducteurs sensibles pour réaliser la détection d'au moins un des gaz cibles, reflétant ainsi l'activité des décharges couronnes et claquage du SF_6 . Cette méthode est basée sur calcul *ab initio*, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [3] contenue dans le module Dmol3 du logiciel MATERIALS STUDIO en utilisant la formulation de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) de la fonction d'approximation de gradient généralisé (GGA) [4] a été choisie pour traiter l'interaction de corrélation d'échange d'électrons. La double polarisation dynamique nucléaire (DNP) pour augmenter de plusieurs ordres de grandeur la sensibilité de détection des spins nucléaires a été appliquée comme ensemble de base, tandis que la méthode de pseudo-potentiel semi-cœur fonctionnel de densité (DSSP) a été choisie pour traiter l'effet relativiste de l'atome. La méthode Grimme a été choisie pour mieux comprendre l'interaction de van der Waals qui est symbolisée dans notre protocole de calcul par DFT-D [5]. Elle est beaucoup plus avantageuse que d'autres pour diagnostiquer l'état de fonctionnement des équipements MT et HT. Plus précisément, elle serait moins influencée par les bruits de fond électromagnétiques ou acoustiques ; et il pourrait être mis en œuvre pour une surveillance en ligne à long terme afin d'inspecter l'accumulation de gaz décomposés causés par la détérioration de l'état d'isolation.

La thèse s'articule en quatre chapitres.

Le premier chapitre introduit le contexte du sujet et vise à présenter les problématiques sur lesquelles se sont focalisées les études. Des rappels sur les propriétés et utilisations du gaz SF_6 dans les équipements et appareillages des postes blindés tant pour l'isolation que pour la coupure, dans le but d'améliorer leurs performances et leur fiabilité tout en réduisant leur encombrement, leur poids et leur coût global, afin de remédier aux préoccupations de l'opérateur concernant les effets éventuels du gaz SF_6 et de ses produits de décomposition sur la sécurité des personnes et l'intégrité de l'environnement.

Le second chapitre précise les bases relatives à la décomposition du gaz SF_6 lors de l'initiation des décharges couronnes et claquages dans les appareils MT et HT et rappelle les références bibliographiques en lien avec les études qui ont été réalisées dans le cadre de ce travail.

Le troisième chapitre décrit brièvement l'utilisation des nanomatériaux pour détecter les produits de décomposition du SF_6 et à refléter l'ensemble de l'activité de décharges couronnes

et claquage électrique, pour diagnostiquer l'état de fonctionnement des équipements MT et HT. Ensuite, les méthodes de détection des défauts d'isolation utilisées pour éviter les incidents d'isolation sont présentées. En comparant toutes les méthodes de détection, le diagnostic du défaut d'isolation par l'analyse des gaz décomposés du SF₆ par ces capteurs de gaz chimiques utilisés dans les équipements isolés au SF₆.

Le quatrième chapitre porte sur la présentation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électronique du solide, de l'analyse des propriétés de détection des nanomatériaux à base de carbone, le SW_CNT composé de 68 atomes de carbone avec une configuration de forme chirale [6] et le graphène [7] qui est composé de 120 atomes de carbone qu'on a symbolisé C120 dans notre étude, ils sont les plus populaires pour l'exploration de la détection des espèces décomposées par le SF₆. En raison de leur surface spécifique élevée, en ligne avec une forte activité chimique, ils présentent d'excellentes performances de détection, à savoir une réponse rapide et une grande sensibilité, vis-à-vis de divers gaz. Nous nous sommes en particulier attachés aux processus d'adsorption entre le SW_{BN}NT composé de 34 atomes de B (Bore) et 34 atomes de N (Nitrure) [8] avec aussi une configuration chirale, et les molécules de gaz, le calcul des charges atomiques et des éventuels transferts de charge est une donnée très utile dans notre calcul. Ces dernières n'étant pas observables dans les molécules et les solides, elles ne sont pas données de façon explicite comme résultat d'un calcul de chimie quantique. Le calcul des charges se fait généralement par une analyse de la population électronique dite de Mulliken.

Aussi, la détermination de la charge atomique peut être effectuée à partir de l'intégration de la densité électronique. Or si cette dernière est le plus souvent accessible par le calcul, elle n'est pas non plus associée à des atomes en particulier : elle est obtenue sous forme d'une grille de valeurs discrètes dans l'espace, ce chapitre a examiné le mécanisme de transfert de charge sur la surface d'adsorption en interprétant les résultats obtenus sur la performance d'adsorption du SW_{BN}NT vers les produits de décomposition HF, F₂, SF₄, SOF₄, SO₂F₂, SOF₂, SO₂, CF₄, SiF₄ et S₂F₁₀, afin d'explorer son potentiel en tant que capteur de gaz chimique, en raison de ses propriétés mécaniques, de sa stabilité chimique et de sa stabilité thermique unique.

Pour terminer ce manuscrit, une conclusion générale sur l'ensemble des travaux réalisés et des perspectives de recherche associées seront présentées.

OBJECTIF DE LA THÈSE

L'objectif de cette thèse est de trouver un moyen efficace qui va nous permettre de minimiser les gaz corrosifs et toxique qui peuvent être engendrés par la manifestation des contraintes électriques à l'intérieur des équipements à moyenne et haute tension, ces gaz sont des dérivées de la décomposition du gaz SF_6 lorsqu'il est soumis à ces contraintes, pour se faire il faut trouver un moyen efficace et rapide pour détecter ces produits et les minimiser par un tamisage moléculaire.

Dans ce travail on va choisir les C120 (feuille de graphène) SW_{CNT} et le SW_{BNNT} comme matériaux de recherche pour présenter la simulation théorique d'adsorption des produits de décomposition gazeuse du SF_6 , puis explore ses caractéristiques d'adsorption et prédire les produits gazeux détectables et chimiquement adsorbables.

Références bibliographiques

- [1] N. M. Nguyen, "Caractérisation de matériaux écologiques en vue du remplacement du SF₆ dans les systèmes d'isolation moyenne tension," 2011.
- [2] A. Bard and B. AJ, "Spectroscopie photoacoustique et photothermique," *Analisis*, vol. 6, 1978.
- [3] N. P. Bansal, J. B. Hurst, and S. R. Choi, "Boron nitride nanotubes-reinforced glass composites," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, pp. 388-390, 2006.
- [4] T. Chenaf, B. Zegnini, and A. Benghia, "Diagnostic of the Decomposition of Sulphur Hexafluoride (SF₆) in Gas-Insulated Equipment, Due to Partial Discharges, Using Hollow Carbon Nanotubes," *Acta Physica Polonica, A.*, vol. 132, 2017.
- [5] K. S. Thanthiriwatte, E. G. Hohenstein, L. A. Burns, and C. D. Sherrill, "Assessment of the performance of DFT and DFT-D methods for describing distance dependence of hydrogen-bonded interactions," *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 7, pp. 88-96, 2011.
- [6] S. Roche, "Carbon nanotubes: exceptional mechanical and electronic properties," in *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 2000, pp. 529-532.
- [7] F. Lapointe, "Propriétés optiques dans l'infrarouge des nanotubes de carbone et du graphène," 2014.
- [8] P. Jaffrennou, "Etude des propriétés optiques du nitrure de bore hexagonal et des nanotubes de nitrure de bore," École normale supérieure de Cachan-ENS Cachan, 2008.

Chapitre I

ÉTUDES BIBLIOGRAPHIQUES

INTRODUCTION

Depuis les découvertes dans le domaine de l'électricité (Lampe à incandescence) à courant continu en 1879 par **THOMAS EDISON** à **WESTINGHOUSE** et **NICOLAS TESLA 1884**, le premier souci était de parvenir à transporter l'électricité sur de grandes distances sans se soucier de la grandeur des équipements et infrastructures, mais depuis le vingtième siècle les recherches se sont penchées sur la réduction de leurs encombrements et l'optimisation des supports diélectriques utilisés.

La découverte du gaz SF_6 en 1900 par les chercheurs **MOISSAN** et **LEBEAU** dans les laboratoires de la faculté de pharmacie à Paris, qui réalisèrent pour la première fois la synthèse de l'hexafluorure de soufre, a permis de progresser à d'autres chercheurs dans le domaine de l'électrotechnique.

Les premières recherches d'applications industrielles furent menées par General Electric Company qui, en 1937, proposa l'utilisation du gaz comme isolant dans les équipements électriques.

En **1939**, **THOMSON-HOUSTON** fit breveter le principe de l'utilisation du SF_6 pour l'isolement des câbles et des condensateurs.

Après la guerre mondiale, les publications et les applications se succédèrent :

En **1964** : Le premier poste isolé au SF_6 commandé par EDF est mis en service dans la région parisienne en 1966.[1]

Les progrès de la science, le développement et la croissance démographique sont tous des facteurs qui contribuent à l'augmentation de la puissance demandée à l'échelle de la planète. Ce qui pousse les nations à trouver des lieux et méthodes de distribution d'énergie mieux adaptées aux zones urbaines très encombrées, et cela nécessite des technologies d'optimisations. Parmi ces technologies celle de PSEM (Poste Sous Enveloppe Métallique) qui ne nécessite pas de grandes surfaces pour leurs constructions. Fig 1.1



Fig 1.1 L'intérieur du poste blindé 220/60 kV de Tilghimt (Hassi R'mel)

En comparant ces postes PSEM ou GIS (Gas Insulated Switchgear) aux postes classiques à AIS (Air Insulated Switchgear), on remarque qu'ils ont la particularité d'être moins encombrant (05 fois moins ou plus), leur maintenance est quasi nulle, ils sont résistants aux conditions extrêmes. En revanche ils sont potentiellement coûteux à développer, Ils nécessitent l'intervention du premier constructeur et ils ont un impact environnemental négatif vu la quantité du gaz SF₆ qu'ils contiennent et qui crée un effet de serre important.

La Fig 1.1 montre le poste blindé 220/60/30 kV de Hassi R'Mel construit depuis 1988 par l'entreprise **ASEA**, acronyme Allemand d'une société d'ingénierie suédoise créée en 1883 jusqu'en 1977 et fusionna en 1988 avec l'entreprise suisse **Brown, Boveri & Cie** pour fonder le groupe **ABB**.

Les deux photos des Fig 1.2 et Fig 1.3 donnent une comparaison en superficie des deux technologies AIS et GIS du poste de Tilghimt à Hassi R'Mel et du poste 220/60/30 kV de Laghouat.

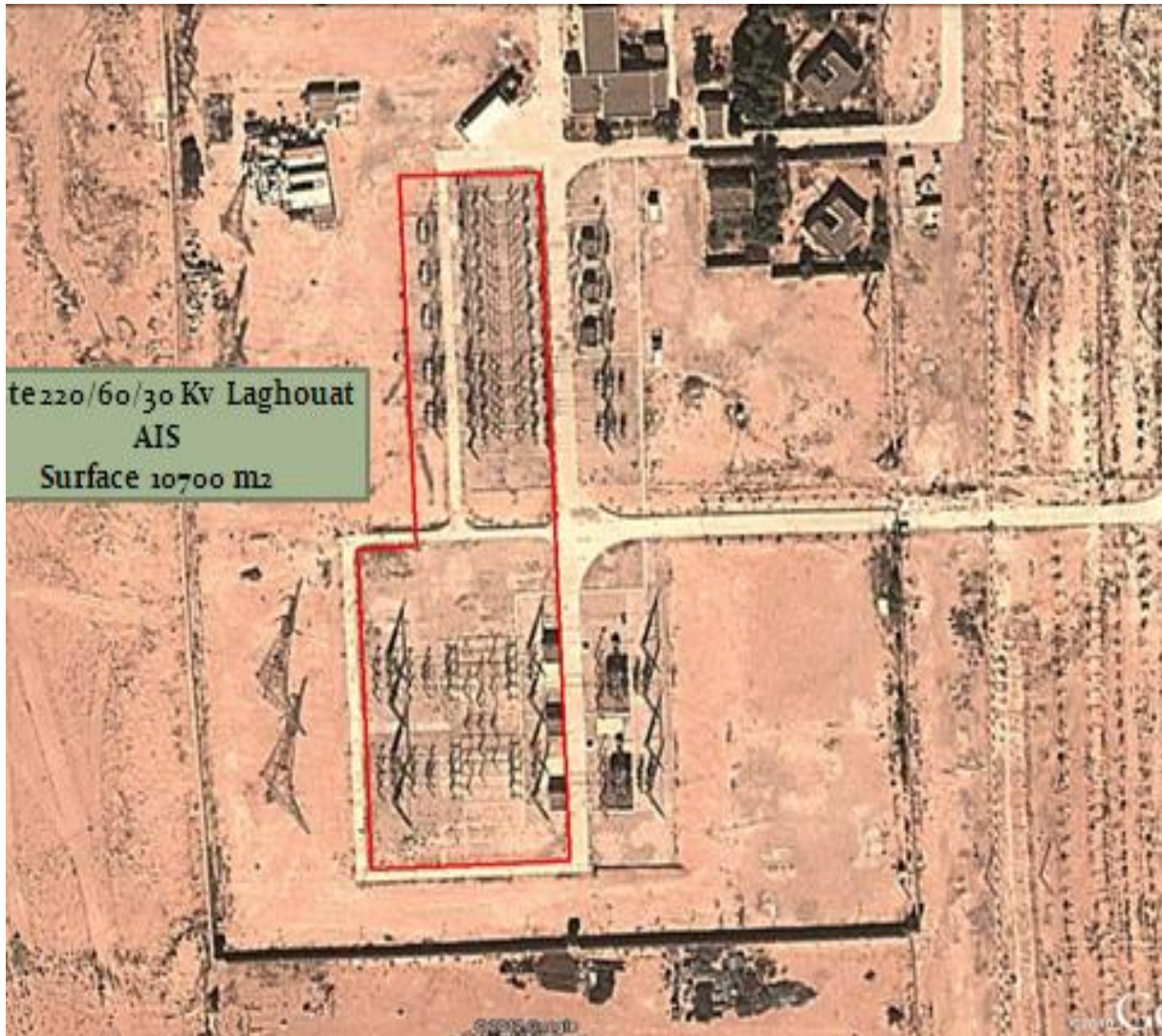


Fig 1.2 Vue du ciel poste Laghouat 220/60/30 kV

Le gaz SF₆ utilisé dans les équipements GIS lorsqu'il est soumis à des contraintes électriques telles que les décharges couronnes, amorçages ou claquage et en présence d'impuretés H₂O, (humidité) contenues accidentellement lors de la construction des équipements ou qui compose les organes contenus dans ces équipements comme le C, Si (Carbone, Silicium), lors des manœuvres qui sont des actions d'ouverture ou fermeture volontaires ou automatiques suite incidents, ces appareils de coupure qui peuvent engendrer des produits de décomposition, qui

sont générés par des combinaisons entre la molécule SF_6 la molécule H_2O et les atomes Si et C qui sont libérés par des organes isolants ou conducteurs.

On peut citer une multitude de produits de décomposition qui peuvent être sortis de cette combinaison mais les plus fréquents feront l'intérêt de notre travail et qui sont cités dans plusieurs travaux expérimentaux.[2]



Fig 1.3 Vue du ciel du poste Tilghimt Hassi R'mel 220/60 /30 kV

Tableau 1.1 Principaux molécules avec les concentration tolérées [3]

Molécule	Dénomination	Concentration ppm _v
SO ₂	Dioxyde de soufre	10
HF	Acide fluorhydrique	0.5
SF ₄	Tétrafluorure de soufre	3
SOF ₂	Fluorure de thionyle	10
SOF ₄	Tétrafluorure de thionyle	5
SO ₂ F ₂	Fluorure de sulfuryle	3
S ₂ F ₁₀	Décafluorure de disoufre	2
SiF ₄	Tétrafluorure de silicium	5
CO	Monoxyde de carbone	5
COS	Oxysulfure de carbone	5
CF ₄	Tétrafluorure de carbone	3
C ₂ F ₆	Hexafluoroéthane	2
C ₃ F ₈	Octafluoropropane	2

Tableau 1.2 Sous-produits autorisé par le Cigré [4]

Contaminant		Seuil autorisé
Gaz non réactifs	Air, N ₂ , CF ₄	< 2% du volume pour appareillages de coupure
		< 5% du volume pour isolation
Gaz réactifs	SF ₄ , SOF ₂ , SO ₂ , HF, SO ₂ F ₂	Concentration total < 50 ppm _v
		SO ₂ + SOF ₂ < 12 ppm _v
Humidité	H ₂ O	< 120 ppm _v pour SF ₆ liquéfié
		< 320 ppm _v à 0,5 bar
		< 1600 ppm _v à 1 bar

La présence de ces produits de décomposition avec des proportions supérieures aux valeurs tolérées citées dans le tableau 1.1 dans des équipements à haute tension peuvent souvent provoquer des défaillances dans ceux-ci, ce qui nuit à la qualité et la continuité de service de l'énergie distribuée à travers le monde et qui aussi peut être toxique pour le personnel exploitant de ces équipements qui sont exposés directement au gaz. Plusieurs méthodes et procédés classiques et modernes sont utilisés pour éviter ces défaillances, parmi les méthodes classiques ont distingue le filtrage par tamis moléculaire des gaz contaminés ou le remplacement complet de ce gaz, les méthodes modernes consistent à la surveillance en ligne et à temps réel de la pression, la température et le point de rosée pour minimiser la formation des produits corrosifs résultants de la décomposition du SF₆, il est indispensable de maintenir une quantité minimum de vapeur d'eau dans l'équipement à haute tension isolé au SF₆ [1]. Dans notre étude nous allons nous baser sur les produits corrosifs et leurs détection et filtrage en utilisant la méthode d'adsorption par nanomatériaux tel que Graphène, nanotube de carbone ou de nitrure bore.

1 GÉNÉRALITÉS SUR LE GAZ SF₆

Parmi les quatre types d'isolants génériques (vide, gaz, liquide et solide), les gaz sous pression par exemple le SF₆, les mélanges (SF₆/N) ou les hydrocarbures perfluorés offrent divers privilèges, le premier étant leur tenue diélectrique **Fig 1.4 [5]**. Rappelons que les propriétés diélectriques des gaz dépendent de la pression, de la température et de la teneur en impuretés (humidité par exemple). [6]

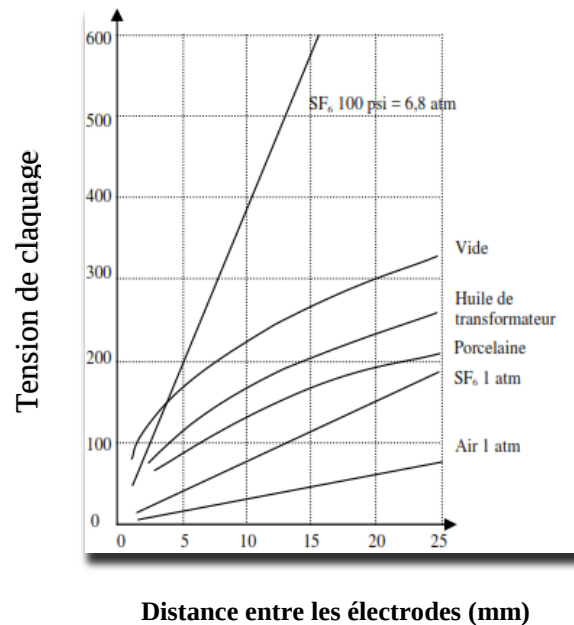


Fig 1.4 Tenue diélectrique des principaux diélectriques Tension de claquage

Le gaz hexafluorure de soufre SF₆ utilisé comme un isolant, sous une pression de 6,5 bars et sous enveloppe métallique possède une rigidité diélectrique 2,5 fois meilleure que celle de l'air, une constante de temps 100 fois plus faible (Retour rapide à la rigidité diélectrique) et une bonne aptitude à éteindre l'arc (Gaz électronégatif).

L'SF₆ est considérablement utilisé dans la technologie HTA, HTB et THT dans des équipements de coupure de transitions ou des sous stations transformation (Disjoncteurs, interrupteurs, sectionneurs, câbles de transport, et transformateurs) depuis 1960.

C'est un gaz incolore, inodore, non toxique et non inflammable. Avec une densité de 4,75 par rapport à l'air, il est l'un des gaz les plus lourds qui existent. Il est commercialisé sous forme liquéfiée, sous une pression d'environ 2,2 MPa. Il possède des performances diélectriques associées à sa capacité d'extinction de l'arc électrique et son inertie chimique. En technologie électrotechnique, l'intérêt du SF₆ est qu'il supporte des champs électriques uniformes 2,5 fois supérieurs à ceux que l'on peut appliquer dans l'air, à pression atmosphérique (0,1 MPa). Et dans les champs non uniformes, ce rapport atteint 5 fois à 0,2 MPa. Les distances d'isolement,

ainsi que la taille des équipements isolés au SF₆, se trouvent considérablement réduites, par rapport à leurs homologues isolés à l'air.

1.1 PROPRIÉTÉS DU SF₆

Tableau 1.3 Quelques propriétés du SF₆ [7]

Masse molaire moléculaire	146,050418 g.mol ⁻¹
Masse volumique	6,602 kg.m ⁻³ à T=273,15 K et P=101,3 kPa
Point de sublimation	- 63,8°C à P=101,3 kPa
Point de fusion	- 50,5°C à P=101,3 kPa
Chaleur spécifique	C _p =0,159 kcal.kg ⁻¹ .K ⁻¹ à T=298,15K et P=101,3 kPa
Entropie	S°=291,535 J.K ⁻¹ .mole ⁻¹ à T=298,15 K
Enthalpie de formation	ΔH°f = - 1220,473 kJ.mol ⁻¹ à T=298,15 K ΔH°f = - 1206,501 kJ.mol ⁻¹ à T=0 K
Conductivité thermique à P=101,3 kPa	κ=2,88.10 ⁻⁵ cal.cm ⁻¹ .s ⁻¹ .K ⁻¹ à T=273,15 K κ=3,14.10 ⁻⁵ cal.cm ⁻¹ .s ⁻¹ .K ⁻¹ à T=288,15 K κ=3,80.10 ⁻⁵ cal.cm ⁻¹ .s ⁻¹ .K ⁻¹ à T=323,15 K κ=4,72.10 ⁻⁵ cal.cm ⁻¹ .s ⁻¹ .K ⁻¹ à T=373,15 K
Permittivité relative à P=94,4 kPa	ε _r =1,00191 à T=298,15 K

1-1-1 Propriétés physico-chimiques

L'hexafluorure de soufre a été élaboré en 1900 par Moissan et Lebeau d'après la réaction suivante :

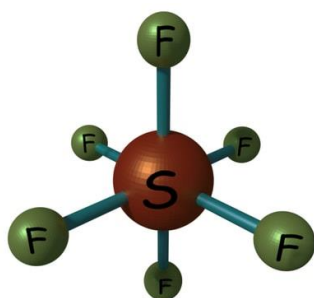


Fig 1.5 Molécule SF₆ en 3D

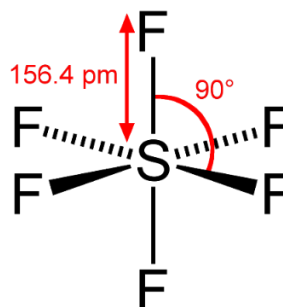


Fig 1.6 Dimensions des liaisons du SF₆

Et ce sont les travaux du français Berthelot qui sont à l'origine de l'utilisation du SF₆ dans le domaine de l'appareillage électrique comme gaz de coupure et d'isolation. Ces travaux ont permis de mettre en évidence la très bonne stabilité chimique de ce gaz en présence d'un arc électrique[8].

La molécule du SF_6 est de forme octaédrique et les six atomes de fluor sont symétriquement repartis sur les sommets autour de l'atome de soufre Fig 1.5. Les dimensions des angles et longueurs de liaisons sont montrées dans la Fig 1.6.

Le SF_6 est l'un des gaz les plus lourds connus. Sa masse spécifique à 20 °C, sous une pression de 0,1 Mpa (c'est-à-dire une atmosphère), est égale à 6,139 kg/m³, soit cinq fois plus que celle de l'air. Sa masse moléculaire. C'est un gaz incolore et inodore. Le SF_6 n'existe à l'état liquide que sous pression.

1-1-2 Propriétés biologiques et environnementales[7]

Afin de bien déterminer la toxicologie du gaz SF_6 et surtout de ces produits de décomposition un paramètre a été élaboré qui est la Valeur Moyenne d'Exposition (V.M.E.) définit par la quantité de gaz qui permet des expositions de 8 heures par jour, 5 jours par semaine, sans effet chez l'individu qui a pour unité ''ppm_v''.

Tableau 1.4 Toxicité du SF_6 et de ces sous-produits

Molécules	NOM	TOXICOLOGIE	V.M.E (ppm _v)
SF_6	Hexafluorure de soufre	Asphyxiant à concentration élevée par déplacement de l'oxygène. Inodore, peu toxique et non agressif	1000
SO_2F_2	Fluorure de sulfuryle	Convulsifiant: blocage irréversible des muscles respiratoires (diaphragme). Inodore mais se forme avec d'autres gaz à odeur caractéristique	5
SOF_2	Fluorure de thionyle	Agressif pulmonaire : œdème aigu du poumon Irritation des yeux Odeur âcre et nauséuse	0,63
S_2F_{10}	Décafluorure de disoufre	Agressif pulmonaire (plus toxique que le phosgène)	0,01
SF_4	Tétrafluorure de soufre	Agressif pulmonaire : difficultés respiratoires et irritation des muqueuses Odeur piquante décelable à faible concentration	0,1
SOF_4	Tétrafluorure de thionyle	Agressif pulmonaire	0,63
SO_2	Anhydride sulfureux	Irritant violent Odeur suffocante : irrespirable	2
HF	Acide fluorhydrique		

1-1-3 Propriétés thermiques

Une agitation thermique des particules conduit à travers les collisions binaires à un transfert d'énergie de la population chaude à celle froide et ce phénomène s'arrête lorsque la température est uniforme, donc on dit qu'il y a eu transfert de chaleur.

Le coefficient de conductivité thermique k est ainsi défini par la relation établie par Joseph Fourier en 1822 entre le flux de chaleur et le gradient de température cette :

$$Q = -k \nabla T \text{ en W/m}^2 \quad (1.2)$$

∇T : Le gradient de la température

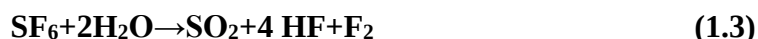
Q : Flux de chaleur

Le signe '-' intervenant dans cette loi traduit le fait que le flux de chaleur circule des zones chaudes vers les zones froides (dans le sens opposé au gradient de température).[5]

Le transfert thermique d'un bon isolant gazeux doit être tel que la chaleur créée après passage du courant dans un dispositif soit facilement évacuée : c'est le cas pour le SF₆.

En outre, sa chaleur spécifique est 3,7 fois supérieure à celle de l'air, ce qui limite significativement l'échauffement des équipements.

***Stabilité thermique** : À la température $T=773,15$ K et une pression $P=101,3$ k Pa l'SF₆ est stable vue sa configuration moléculaire symétrique, avec des liaisons chimiques saturées. La décomposition thermique du SF₆ peut cependant survenir à partir de 200 °C au contact de certains matériaux (alliages au silicium ou au carbone par exemple) ; elle sera facilitée par la présence d'humidité et conduira à la formation principalement de SO₂ et HF suivant la réaction.



***Absorption dans l'infrarouge** : Le gaz SF₆ absorbe bien les radiations IR particulièrement à des longueurs d'onde de l'ordre de 10,5 μm et sa durée de vie dans l'atmosphère est au moins égale à 650 ans, sa contribution à l'effet de serre est considérable.

Cette longue durée de vie et sa forte capacité d'absorption dans l'infrarouge font du SF₆ un des principaux gaz à effet de serre même si sa participation relative reste pour l'instant faible. Le SF₆ peut donc présenter à terme un problème de pollution important que l'on cherche à réduire notamment en le mélangeant à d'autres gaz (N₂, CF₄, CO₂).

1-1- 4 Propriétés électriques du SF₆

Vu sa haute électronégativité il a la capacité a absorbé les électrons libres produits lors de la formation de l'arc électrique qui se produit entre les contacts contenus dans un appareil de coupure à haute tension il a un effet d'éponge d'électrons sous pression.

La combinaison d'électrons libres avec des molécules produit des ions lourds et gros, qui ont une très faible mobilité. En raison de l'absorption des électrons libres et de la faible mobilité des ions ce gaz possède une excellente rigidité électrique environ 2,5 fois supérieure à celle de l'air [9].

1-1-5 Rigidité diélectrique C'est la capacité d'un gaz à résister à une grande tension, donc il existe une valeur de tension propre et une pression donnée appelée tension disruptive au-dessous de laquelle il reste isolant. Mais à partir de cette valeur c'est-à-dire au-dessus, ce gaz devient conducteur. Pour tester la rigidité diélectrique d'un gaz, on le place entre deux conducteurs séparés d'une petite distance entre deux sphères conductrices identiques peu écartées formant un spintermètre. On fixe la pression et on augmente progressivement la tension dans le dispositif. On constate que, pour une tension donnée, le gaz passe de l'état isolant à celui de conducteur et un courant circule entre les deux éléments conducteurs formant le système, alors on dit qu'il y a eu claquage du gaz. Le gaz a un bon diélectrique lorsque sa tension de claquage est élevée. La rigidité diélectrique du SF₆ est 2 à 3 fois supérieure à celle de l'air à pression identique, ceci étant dû à sa forte aptitude à capter des électrons (Très électronégative), de plus sa section efficace élevée (de l'ordre de la dimension de la molécule), ce qui permet de ralentir par collision les quelques électrons libres subsistant dans le gaz, ce qui va les empêcher d'être trop rapidement accélérés sous l'action du champ électrique, et va ainsi retarder la formation des électrons germes de la décharge. La bonne rigidité diélectrique du SF₆ gazeux peut donc s'expliquer par ses multiples possibilités d'arrêt des électrons énergétiques ainsi que par sa faculté de les fixer à basse énergie en formant des ions lourds retardant l'apparition du claquage.

1-1-6 Comparaison des différentes techniques de coupure avec celles du gaz SF₆

Le tableau 1.5 nous donne un état récapitulatif et comparatif des différentes techniques d'isolation par utilisation des diélectriques les plus connus et utilisés.

1-1-7 Facteurs susceptibles de modifier la rigidité diélectrique d'un gaz

***Facteurs intrinsèques**

Ce sont des facteurs directement liés à la nature du diélectrique qui est le gaz SF₆ dans notre cas ou aussi à la géométrie des organes conducteurs contenus dans un système de coupure donné.

* Facteurs non intrinsèques

Qui sont liés à la présence d'impuretés ou de particules en suspension dans ce gaz, qui peuvent être introduits lors de la fabrication du gaz ou de l'équipement lui-même.[11]

*Réactions et sous-produits de décomposition

L'Idéal pour qu'un gaz diélectrique soit utilisé à l'intérieur d'un équipement ou appareillage à haute tension c'est qu'il ne faut :

- Subir aucune décomposition extensive.
- Mener à aucune polymérisation.
- Former aucun dépôt conducteur (couches de carbone ou autres dépôts).
- Être non-corrosif et non-réactif aux métaux, isolants, et joints.
- Donner aucun sous-produit toxique et réactif.

Tableau 1.5 Performances comparées des différentes techniques de coupure[10]

	Huile	Air	SF ₆ / Vide
Sécurité	Risque d'explosion et d'incendie si l'augmentation de pression (manœuvres multiples) produit une défaillance.	Manifestations extérieures importantes (émissions de gaz chauds et ionisés lors des coupures).	Pas de risque d'explosion, ni de manifestations extérieures.
Encombrement	Volume de l'appareil relativement important.	Installation nécessitant de grandes distances. (coupure non confinée).	Faible.
Entretien	Remplacement périodique de l'huile (décomposition irréversible de l'huile à chaque coupure).	Remplacement des contacts d'arc si possible. Entretien périodique de la commande.	Nul sur les éléments de coupure. Lubrification minimale des mécanismes de commande. Non sensibles : ampoule de type scellée à vie.
Sensibilité à l'environnement	Le milieu de coupure peut être altéré par l'environnement (humidité, poussières...).		Le SF ₆ et le vide recouvrent très rapidement leurs propriétés diélectriques : pas de déclassement.
Coupure en cycle rapide	Le temps de diminution de pression, long, nécessite de déclasser le PdC s'il y a risque de coupures successives.	L'évacuation de l'air chaud très lente nécessite un déclassement du PdC.	
Endurance	Médiocre.	Moyenne.	Excellente.

- Avoir un taux de recombinaison élevée particulièrement pour l'interruption d'arc.
- Le gaz ne doit pas contribuer au réchauffement climatique, ni à l'agression de la couche d'ozone pour cela il doit obéir à des paramètres critiques qui sont le PDO (**P**otentiel de **D**égradation d'**O**zone) et le PEG (**P**otentiel d'**É**chauffement **G**lobal).

Enfin, le gaz doit être respectueux de l'environnement. Par exemple, il ne doit pas contribuer au réchauffement climatique, ni appauvrir la couche d'ozone stratosphérique ou persister dans

l'environnement pendant de longues périodes. Les paramètres critiques qui ont le plus d'impact sur l'environnement sont le potentiel de dégradation de l'ozone (PDO) et le potentiel d'échauffement global (PEG). Ce dernier caractérise l'accumulation à long terme d'un gaz dans l'atmosphère. Le PEG du gaz doit, de préférence, être inférieur de 100 fois celui du SF₆. Tous les gaz contenant du chlore ou du brome sont à proscrire car susceptibles de détériorer la couche d'ozone[12].

1-1-8 La norme CEI 60376, Spécifications de la qualité technique de l'hexafluorure de soufre (SF₆)[13]

a) Domaine d'application

La présente Norme internationale définit les exigences relatives à la qualité et aux propriétés pour la réception de l'hexafluorure de soufre de qualité technique (SF₆) pour utilisation dans l'appareillage électrique. Elle couvre les propriétés et les méthodes d'essai applicables au SF₆ lorsque ce gaz est fourni pour l'utilisation en liaison avec tout matériel électrique.

b) Références normatives

Les documents référencés ci-après sont indispensables pour son application.

Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, c'est l'édition la plus récente du document référencé (y compris tous ses amendements) qui s'applique.

CEI 60050(212), Vocabulaire Électrotechnique International (VEI) – Chapitre 212: Isolants solides, liquides et gazeux.

CEI 60480, Lignes directrices relatives au contrôle et au traitement de l'hexafluorure de soufre. (SF₆) prélevé sur le matériel électrique et spécification en vue de sa réutilisation.

CEI 61634, Appareillage à haute tension – Utilisation et manipulation de gaz hexafluorure de soufre (SF₆) dans l'appareillage à haute tension.

ISO 14040, Management environnemental – Analyse du cycle de vie – Principes et cadre.

1-2 LES DÉCHARGES COURONNE ET CLAQUAGES

1-2-1 Introduction

Les deux composants essentiels qui constituent les systèmes d'isolations hybrides sont les diélectriques soit solide (Céramique, résine époxy...) ou les isolants liquides et gazeux. La rigidité diélectrique de ces structures dépend des propriétés du solide isolant et du type de gaz (mélanges) ainsi que de la pression et de la température de ce dernier.

Le choix des dimensions de ces composants dépend du comportement de ces structures insolentes devant les différentes contraintes auxquelles elles sont exposées, en particulier les décharges qui peuvent se développer dans les volumes à l'interface solide gaz, donc pour

comprendre les mécanismes responsables de l'initiation des décharges et peuvent conduire au claquage on doit comprendre les phénomènes qui peuvent subsister dans ces composantes des systèmes isolants.

1-2-2 Phénomènes de décharges couronnes dans les gaz

On qualifie de décharges couronnes toutes décharges qui apparaissent sous forme de diverses lueurs et qui sont pré-disruptives, qui apparaissent près d'une électrode de rayon de courbure faible, et dans un champ électrique non uniforme.

Cette décharge couronne est liée à l'apparition de l'avalanche électronique qui se développe dans un intervalle gazeux séparant deux électrodes asymétriques soumises à un champ électrique hétérogène à des pressions de quelques torrs à quelques atmosphères.

La décharge couronne se manifeste dans les conditions naturelles, elle apparaît lorsque la valeur maximale du champ électrique atteint celle du champ d'ionisation du gaz et se manifeste sur toute la gamme de fréquences de la tension.[14]

La décharge couronne se caractérise par des phénomènes de nature optique, acoustique et électrique, elle a le pouvoir de fonctionner avec tous les types d'alimentation électrique mais le passage à l'arc est un inconvénient qui pose des difficultés.[6]

1-2-3 Les décharges couronnes sous tension continue ou alternative

Les décharges couronne pourront être de deux types : continues (négatives ou positives) ou alternatives selon le type de tension appliquée à la pointe.

Pour un courant alternatif de fréquence est de 60 Hz, la durée de chaque alternance est de 8.33 ms. Par ailleurs la disruption se complète normalement en un temps de 10^{-6} à 10^{-8} s. On voit donc que lorsque la disruption a lieu, le changement de polarité d'un champ électrique alternatif ne peut plus interrompre le phénomène. En ce qui concerne la différence des influences des champs de deux types (alternatifs et continus) sur l'ionisation, cela dépend de la distance de décharge. La distance maximale $d_{\max}$ entre les électrodes pour laquelle les charges produites pendant la première alternance sont encore évacuées avant que la polarité du champ soit inversée, est égale :

1-2-4 Sources des électrons germes

Une décharge électrique nécessite la présence de charges libres dans un milieu gazeux soumis à un potentiel, ces charges libres sont appelées "charges germes" elles gagneront de l'énergie sous l'effet d'un champ électrique mais elles vont la perdre sous l'effet des collisions élastiques et inélastiques avec les particules présentes dans le gaz, parmi les sources qui peuvent générer des électrons germes nécessaires à l'amorçage de notre décharge on distingue :

1-2-5 Rayonnements cosmiques ou radioactivité naturelle

Sous l'effet de l'irradiation par rayonnements cosmiques ou par les processus de radioactivité naturelle, 7 à 20 électrons par cm^3/sec sont produits dans l'air à la pression atmosphérique.

1-2-6 Contribution de la cathode

Pour des géométries tel qu'une configuration pointe positive-plan négatif, la cathode est dans le cas général, une source d'électrons germes peu efficace, parce qu'elle est d'une part soumise à un champ électrique faible et d'autre part située à une distance importante de la zone de décharge.

1-2-7 Détachement collisionnel à partir des ions négatifs

Les principaux commanditaires en électrons germes seront les ions négatifs O^{2-} liés aux présences des impuretés c'est le processus principal de production d'électrons à partir d'ions négatifs. Ces derniers peuvent devancer dans l'espace inter-électrodes, c'est le cas de la présence des impuretés telles que O^2 [15].

1-2-8 Processus de formation des porteurs de charge dans le gaz SF_6 .

Si on suit les avalanches électroniques initiées par les électrons germes on constate que leurs formations et évolution relèvent d'un ensemble de processus collisionnels complexes qui permettent la multiplication du nombre de porteurs de charge (ions positifs, ions négatifs, électrons...). Donc dans notre cas nous nous limiterons ici à une description serrée de ces différents mécanismes et cela en nous référant toujours au cas d'un plasma de SF_6 [16].

1-2-9-1 Ionisation directe

L'ionisation directe de type dissociatif conduit majoritairement à la formation d'ions SF_5^+ d'après la réaction suivante



L'énergie électronique nécessaire et suffisante pour que cette réaction ait lieu se situe à 15,8 eV [17]. Dès que l'énergie de l'électron incident est supérieure, il est possible, toujours par ionisation dissociative, de voir apparaître les ions SF_4^+ (18,8 eV) et SF_3^+ (19,3eV) mais leurs probabilités de formation sont bien inférieures à celle de l'ion SF_5^+

1-2-10 Attachement électronique

Il permet la formation des ions négatifs SF_6^- , F^- , etc...On distingue en fait deux types d'attachement électronique : l'attachement simple et l'attachement dissociatif. L'attachement

simple correspond à la capture résonnante ou directe d'un électron par une molécule de SF_6 suivant la réaction (1.5).



Ce phénomène qui aboutit à la formation d'ions SF_6^- est prépondérant pour les faibles énergies électroniques (près de 0) où la section efficace d'attachement relative à l'ion SF_6^- présente un pic [18].

L'attachement dissociatif d'un électron à une molécule de SF_6 se traduit par des résultats différents suivant la valeur de l'énergie de l'électron incident, si ce dernier reste inférieur à 2 eV, des ions SF_5^- sont alors produits en abondance suivant la réaction :



La probabilité de cette réaction augmente dès que la température du SF_6 croît et que l'énergie électronique incidente tend vers 0 [19]. Si l'énergie de l'électron incident est supérieure à 2 eV, ce sont des ions négatifs du type F^- , F_2^- , ... qui sont créés. Les ions F^- sont, par exemple, produits de la manière suivante :



L'attachement électronique se produit particulièrement pour des valeurs faibles de l'énergie de l'électron incident (autour de 0 à 2 eV), pourtant il a été aussi observé pour des énergies électroniques incidentes beaucoup plus élevées : supérieures à 16 eV (16 eV correspond au seuil d'apparition de l'ion SF_5^+) mais ce de façon très ponctuelle et négligeable.

Si des impuretés de type électronégatif sont présentes dans le plasma de SF_6 , (O_2 , H_2O , ...), une partie des électrons du milieu est sollicitée par ces dernières afin de former des ions négatifs (O_2^- , ...) qui peuvent contribuer à l'initiation des décharges [20].

1-2-11 Détachement collisionnel [13]

L'ionisation des gaz s'opère en présence d'un champ électrique suffisamment intense par transfert des électrons aux molécules neutres donc il en résulte des collisions entre ces corps.

1-2-12 collisions élastiques

Il y a conservation de la quantité de mouvement et l'énergie cinétique de translation dans cette collision, ce qui est le cas pris dans des conditions normales de température de pression du gaz, aussi il faut noter que les corps lourds échangent facilement leurs énergies par collision élastique, à partir de cette collision d'un corps lourd et un électron la fraction de cette énergie est très faible donc un électron doit subir une multitude de collisions pour perdre son énergie.

Ces collisions sont responsables des phénomènes thermiques comme la conduction et diffusion de chaleur au sein du gaz mais ne modifient pas l'énergie interne des corps.

1-2-13 Collisions inélastiques

Ce sont des collisions où une partie de l'énergie cinétique est transformée en énergie interne. Elles sont responsables du fractionnement des molécules impactées ou de la modification de la distribution de l'énergie (modification de l'état vibrationnel, translationnel ou électronique). Si son énergie cinétique est suffisante, un électron peut, lors d'une collision inélastique, ioniser ou exciter la molécule neutre rencontrée. La vitesse des molécules varie en fonction de la distribution et l'intensité du champ ainsi que d'autres paramètres tels que la pression, la température et l'humidité du gaz, qui sont en mouvement dans la direction de celui-ci.

1-2-14 Principaux processus de collision et conversion ionique ou transfert de charge**a) Ionisation photonique**

Un photon ayant une énergie suffisante avec une fréquence ν peut exciter ou ioniser un corps X neutre suivant la relation (1.10).

**b) Ionisation thermique**

Un gaz très chaud peut donc s'auto-ioniser. Si Y est un état excité métastable, ce processus est facilité suivant la réaction (1.11).

**c) Ionisation par collisions**

On a d'abord l'ionisation directe par impact électronique sur un atome ou une molécule à l'état fondamental ou excité (réactions 1.12 et 1.13). Un électron peut ioniser une particule neutre à condition qu'il ait une énergie supérieure à l'énergie d'ionisation (seuil d'ionisation) de la particule neutre. Le seuil sera naturellement plus faible pour une ionisation par étape [15].

Ionisation directe sur un atome

Ionisation directe ou par étape si AB est dans un état excité**Ionisation dissociative**

Avec un niveau d'énergie de l'ordre de 100 à 200 eV des particules incidentes, l'ionisation peut se produire par les ions positifs [13].

1-2-15 Claquage diélectrique dans un gaz

Un gaz ne contenant que des molécules ou des atomes neutres est dit isolant parfait dans ce gaz, le mécanisme d'ionisation conditionnée peut s'initier par la présence des électrons ou particules germes, ces derniers peuvent être approvisionnés par :

-Rayonnements cosmiques ou radioactivité naturelle : la densité des électrons est relativement faible ; dans l'air à la pression atmosphérique soit 7 à 20 électrons par cm³/sec sont produits d'après Schokland.

-Contribution de la cathode : l'émission d'électrons par effet de champ à partir d'une cathode froide présentant une surface propre apparaît pour des champs électriques locaux très élevés.

1-2-16 Mécanismes de claquage

Les ions qui ont une énergie suffisante et qui sont produits entre les électrodes lors d'une avalanche électronique dans cet espace, peuvent arracher des électrons qui vont renforcer cet arrachement par bombardement de cette cathode, un paramètre γ appelé coefficient d'émission secondaire qui représente le rapport entre le nombre d'électrons libérés à partir de la cathode et le nombre d'ions positifs qui arrive sur la cathode appelé aussi coefficient de TOWDSEND, il dépend aussi de la nature du matériau constituant la cathode et du gaz utilisé comme diélectrique, lorsque la valeur du champ électrique arrive à une valeur suffisante, l'avalanche s'auto entretient, alors en ce moment le claquage se produit même en absence de tension.[12]

1-2-17 Théorie du streamer

Elle a été développée par les travaux de Loeb, Meek et Raether en 1940. Une multitude d'expériences menées par les groupes de Raether sur des décharges planes et de Loeb sur les décharges couronnes ont mis en évidence en l'occurrence, avant formation d'une étincelle ou la phase de claquage de (pulses de courant) ayant des durées largement inférieures au temps caractéristique de dérive des électrons et des ions. Ces pulses de courant durent en général moins d'une centaine de nanosecondes, ont des intensités de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de milliampères et sont accompagnés d'une émission lumineuse moins intense que celle caractérisant les étincelles. Cette émission dessine un canal ayant un rayon de l'ordre d'une centaine de microns qu'on appellera micro-décharge.

1-2-18 Critère de claquage

Selon le mécanisme du Streamer les chercheurs Meek Raether et Pedersen ont proposé des critères pour caractériser le claquage.

1-3 CARACTÉRISTIQUES DE CLAQUAGE DIÉLECTRIQUE DANS UN GAZ

Les claquages électriques, visibles à l'œil nu par l'étincelle ou la décharge produite correspond au moment où le champ électrique dépasse la valeur seuil nécessaire à l'amorçage de la décharge. Les mécanismes de claquage dans les gaz sont principalement : Le mécanisme de l'avalanche et celui du Streamer.

1-3-1 L'avalanche électronique

Deux électrodes planes en forme d'armatures séparées par une distance d soumise à une différence de potentiel U Fig 1.7 ou passe un électron, il sera soumis à un champ électrique et accéléré sous l'effet de ce champ par l'action d'une force électrostatique $F=qE$. Cet électron va gagner une énergie suffisante pour ioniser des particules neutres et qui vont à leur tour donner naissance à des nouveaux électrons. Ce phénomène est caractérisé par un coefficient α appelé premier coefficient de Townsend ou coefficient d'ionisation qui représente le nombre de paires électron-ions produites par centimètre de parcours d'un électron dans la direction du champ électrique. Chaque électron nouvellement créé contribue à son tour, par ionisation par collisions au cours de son déplacement vers l'anode, à la création d'une avalanche électronique qui peut conduire, sous certaines conditions au claquage du gaz.

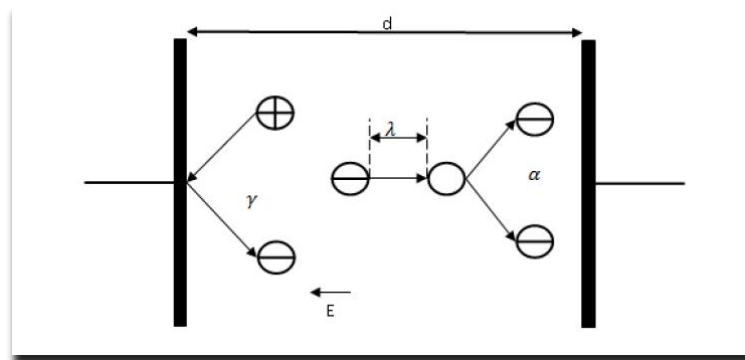


Fig 1.7 Armatures d'accélération d'électrons sous champ électrique

1-3-2 Théorie de Townsend

L'avalanche électronique crée des ions positifs qui vont vers la cathode ou électrode négative et ils vont arracher des électrons à leur tour s'ils ont une énergie suffisante par bombardement de la cathode ce qui va renforcer cette avalanche, elle s'auto entretient lorsque le champ électrique est assez important et le claquage se produit même en absence de tension, c'est la

théorie de TOWNSEND. On définit le coefficient γ appelé coefficient d'émission secondaire ou second coefficient de Townsend qui représente le nombre d'électrons arrachés à la cathode par un ion positif. Ce coefficient dépend de la nature du matériau constituant la cathode et du gaz[21].

1-3-3 Critère de claquage de type Townsend

Le rapport courant I et I_0 obtenu pour une configuration de champ uniforme pour la distance d les électrodes est donné par

$$\frac{I}{I_0} = \frac{\frac{\alpha}{\alpha - \eta} \exp(\alpha - \eta)d - \frac{\eta}{\alpha - \eta}}{1 - \frac{\alpha\gamma}{\alpha - \eta} [\exp(\alpha - \eta)d - 1]} \quad (1.15)$$

d Étant la distance entre électrodes, I_0 le courant initial émis par la cathode sous l'effet d'excitations extérieures, α le coefficient d'ionisation, γ le coefficient d'émissions secondaires

et η le coefficient d'attachement. Ce dernier caractérise la propriété qu'ont certains gaz à capturer des électrons (gaz dits électronégatifs). Le critère de claquage selon le mécanisme de Townsend est donné par :

$$\frac{\alpha\gamma}{\alpha - \eta} [\exp(\alpha - \eta)d - 1] = 1 \quad (1.16)$$

Pour un champ uniforme et pour un gaz non électronégatif ($\eta = 0$), le critère de claquage se Réduit à :

$$\gamma [\exp \alpha d - 1] = 1 \quad (1.17)$$

En champ non uniforme la relation (1.17) doit être modifiée pour tenir compte du fait que le coefficient d'ionisation dépend de la position ; on aura :

$$\gamma \int_0^d \exp \left[\int_a^x (\alpha - \eta) dx \right] \alpha dx = 1 \quad (1.18)$$

1-3-4 Loi de Paschen

La tension de claquage est la tension d'alimentation minimale pour déclencher la décharge. La relation qui lie les valeurs de tension de claquage à la pression du gaz dans un espace inter-électrodes est appelée la loi de Paschen. Cette loi est habituellement représentée par la courbe caractéristique $U_c = f(p.d)$, Fig 1.8 où p est la pression et d la distance inter-électrode, et dépend de la nature du gaz introduit. Nous pouvons constater que pour un gaz à pression atmosphérique les courbes passent par un minimum pour une distance inter-électrode d'environ 10 μm ($p.d=0,5$ à 5 environ). Cela signifie que, pour la production de décharge à pression atmosphérique dans des conditions d'utilisation usuelle ($d \geq 1 \text{ mm}$), la tension de claquage est une fonction croissante de la distance inter-électrode.[22]

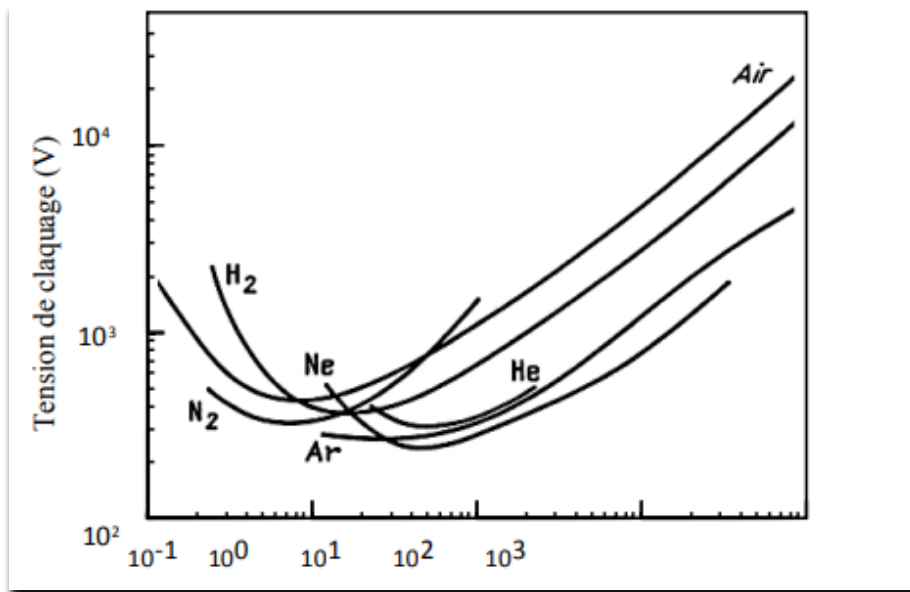


Fig 1.8 Courbe représentant la loi de Paschen de différents gaz P.d (Pa.m)

1-3-5 Limites du mécanisme de Townsend

Le modèle de Townsend présente des limites lorsqu'on cherche à appliquer des valeurs de produit ($P \times d$) élevées ($> 200 \text{ Torr.cm}$).

Pour des distances inter-électrodes ($> 1 \text{ cm}$) et à des pressions proches de la pression atmosphérique, le modèle de Townsend ne peut pas expliquer les temps de développement de la décharge mesurés (10^{-9} à 10^{-7} s) [23]. Ces temps étant beaucoup plus courts que ceux nécessaires à l'apparition d'effets secondaires à la cathode conditionnant le passage des décharges non autonomes en autonomes (10^{-5} à 10^{-4} s). Cette théorie ne peut également pas expliquer le fait que la tension disruptive ne dépende pas du type de matériau composant la cathode. Par conséquent, l'émission d'électrons par bombardement des ions positifs, qui est

conditionnée par la valeur du second coefficient de Townsend, n'est pas un mécanisme essentiel dans ce type de décharge [24].

1-4 INFLUENCE DE L'ÉTAT ET ENVIRONNEMENT DES ÉLECTRODES.

1-4-1 Le matériau des électrodes

En particulier celui de la cathode influe sur la décharge à travers l'émission électronique par les ions positifs et par les photons, surtout dans les configurations où la pression et le champ sont élevés. Aussi la rugosité de la surface des électrodes due au défaut de constructions, en particulier les irrégularités, génère des champs locaux nettement supérieurs au champ appliqué. La diminution de la tension d'amorçage dépend de la hauteur de la rugosité (h) et de la pression (P). En effet, Pederson [25] a fait mention d'une diminution de la tension d'amorçage à partir de $Ph > 0.04$ bar.cm.

1-4-2 L'état de surface des électrodes

Le champ électrique devient intense dans les endroits des défauts de surfaces comme les rugosités par rapport aux champs locaux est nettement supérieur au champ appliqué sans défaut. Hawley [26] définit la valeur du facteur multiplicatif du champ β .

$$\beta = 2h / \omega \quad (1.19)$$

h et ω sont respectivement la hauteur et la largeur de la rugosité (Défaut).

La forme des rugosités et la nature des gaz influe sur l'intensité du champ ce qui peut modifier la tension de claquage par rapport au cas d'une surface d'électrode parfaitement lisse, il faut que le champ local soit supérieur au champ critique sur une distance telle que le critère de streamer soit atteint., avec des électrodes de rugosité maximale R_{max} en champ uniforme dans le SF₆, la tension de claquage suivra la courbe de Paschen tant que le produit $p.R_{max}$ sera inférieur à 40 bar.µm [25, 27]. Dans le cas de l'air, un gaz faiblement électronégatif, l'effet des rugosités se fera sentir pour des valeurs de $p.R_{max}$ plus élevées.

1-4-3 Particules métalliques

Des particules métalliques peuvent se trouver accidentellement lors de la fabrication par usinage des organes équipements à haute tension ou lors du fonctionnement de ces équipements soit suite au frottement ou décollement par chaleur intense, ces particules peuvent se déplacer grâce à des forces Coulombiennes, la force du gradient électrique, la force de viscosité, la force Gravitationnelle[28].

1- Sur la surface de l'isolant porteur, les particules étant dirigées par deux forces, la force de Coulomb et la force du gradient électrique [29].

2- Dans les zones de contact entre les isolants et les électrodes c'est la zone qui correspond à la jonction gaz/solide isolant/électrode à cause du renforcement du champ présent dans la région.

1-4-4 Influence de la pression du gaz

L'augmentation de la pression d'un gaz est suivi par une augmentation de la tension qui fait apparaître l'effet couronne et la tension de claquage en champ électrique non uniforme. À l'exception des gaz électronégatifs cette tension de claquage passe par un maximum, puis décroît jusqu'à une certaine valeur critique de la pression pour laquelle elle devient égale à la tension d'apparition de l'effet couronne. Au-dessus de cette pression critique, la tension croît à nouveau et le claquage se produit directement sans l'apparition préalable de l'effet couronne.

1-4-5 Influence des impuretés du gaz

L'humidité et la vapeur d'eau sont des impuretés qui influent, principalement sur la tension de claquage des gaz ainsi que de la géométrie des électrodes et aussi la nature et la pression des gaz, donc sur la distribution du champ électrique.

L'influence de la présence d'humidité sur la rigidité électrique est faible par rapport à sa présence dans le gaz SF₆ qui favorise le mécanisme de leader et joue un rôle primordial dans la création et la nature des sous-produits de décompositions du gaz SF₆.

1-5 PRESSION ET POINT DE ROSÉE DE LA VAPEUR D'EAU

Le point de rosée est la température à laquelle un gaz doit être refroidi pour que la vapeur d'eau se condense sous forme de rosée ou de givre, donc la vapeur d'eau est omniprésente et contribue toujours à la pression totale d'un gaz par exemple, à la pression atmosphérique (barométrique) ou à la pression interne dans un équipement isolé au gaz. (GIS). Le point de rosée/givre (T_{df}) se définit comme la température à laquelle la pression partielle de la vapeur d'eau (p_w) d'un gaz est égale à la pression de vapeur saturante (p_{ws}).

$$p_w = p_{ws} (T_{df}) \quad (1.20)$$

Le point de rosée dépend davantage de la pression que de la température ; on peut ainsi le mesurer par prélèvement d'un échantillon de gaz à une température différente de celle du système. Il est donc capital de s'assurer que la mesure se fait à la même pression que le volume de gaz principal, ou de connaître les valeurs exactes de la pression, pour pouvoir effectuer une conversion correcte.

Pour s'assurer des propriétés isolantes du SF₆ et minimiser la formation de produits corrosifs résultant de la décomposition du SF₆, il est indispensable de maintenir une quantité minimum de vapeur d'eau dans l'équipement à haute tension isolé au SF₆. Bien que l'équipement soit initialement rempli avec un gaz sec, dans un espace totalement clos sous forte pression sans

aucun apport de gaz externe, la haute capacité de pénétration des molécules d'eau est susceptible d'augmenter le niveau d'humidité, en particulier avec le vieillissement de l'équipement.

Une surveillance rigoureuse est nécessaire du niveau d'humidité dans les équipements GIS, qui nécessite des systèmes de surveillance incorporant une instrumentation en ligne.

1-6 POINT DE ROSÉE

Le point de rosée ou givre se définit comme la température à laquelle la pression partielle de la vapeur d'eau (p_w) d'un gaz est égale à la pression de vapeur saturante (p_{ws}). Autrement dit, le point de rosée est la température à laquelle un gaz doit être refroidi pour que la vapeur d'eau se condense sous forme de rosée ou de givre. La surveillance du point de rosée en ligne du SF₆ devient de plus en plus fréquente ces dernières années.

1-6-1 Diffusion de la vapeur

En phase vapeur (gaz), les molécules d'eau ne sont pas liées et, en raison de leur faible taille moléculaire, peuvent se déplacer aisément. La vapeur d'eau tend à l'équilibre entre les différentes phases, les molécules d'eau tendant à migrer d'une pression élevée à une pression plus basse, même à travers des matériaux polymères tels que les joints ou le long des surfaces métalliques aux jointures. Ce comportement se produit également à partir d'une pression de gaz totale basse vers une pression de système plus élevée, par exemple dans le cas de l'opposition de l'air ambiant et du SF₆ dans les équipements hautes tensions. L'étanchéité à la pression ne suffit pas pour avoir une bonne étanchéité à la vapeur d'eau. L'effet de diffusion est très lent et n'est décelable qu'à travers la mesure en ligne de petits volumes de gaz statique.

1-6-2 Transferts d'humidité

La pression de vapeur d'eau à l'intérieur d'un système gazeux hermétique ne reste pas exactement constante même s'il ne se produit aucune diffusion. Les variations de température du système induisent des transferts d'humidité sous forme de vapeur entre les deux phases gaz et matériaux solides en contact avec celui-ci.

Le dégagement de vapeur d'eau à l'intérieur d'un système est dû à une augmentation de température que subissent les matériaux solides constituant ce système dans le gaz parce que les deux phases différentes tendent à un équilibre d'humidité, c'est-à-dire à l'humidité relative à l'équilibre ; et inversement quand la température diminue.

Les sources d'humidité à l'intérieur des systèmes peuvent être les pores des surfaces métalliques et des matériaux organiques tels que les entretoises et les joints d'étanchéité. Plus la zone de surface des matériaux solides est grande par rapport au volume de gaz, plus grand est l'effet des transferts de vapeur sur le point de rosée.

Diffusion de la vapeur dans un gaz statique, les valeurs du point de rosée mesurées peuvent ne pas être représentatives du volume de gaz principal. Ceci est tout particulièrement probable en cas de variations thermiques récurrentes produisant des transferts d'humidité dynamiques continus et empêchant ainsi l'équilibre.

1-7 UTILISATION DU SF₆ DANS L'INDUSTRIE ÉLECTRIQUE

Outre l'air atmosphérique, l'hexafluorure de soufre (SF₆) est l'un des gaz les plus utilisés dans l'industrie électrique (80% environ). Sa grande qualité d'isolation (bonne tenue diélectrique), son aptitude à ne pas entretenir l'arc électrique et son excellente stabilité chimique et thermique font de lui (SF₆) un gaz préféré de l'industrie d'énergie électrique pour les équipements d'isolation et d'extinction d'arc électrique utilisés dans la transmission et la distribution de l'énergie électrique. Généralement, il y a quatre types principaux d'appareillage électrique qui utilisent le SF₆ pour des buts d'isolation et/ou d'interruption :

Disjoncteurs et équipements d'interruption de courant : la bonne conductivité thermique et la tenue diélectrique élevée de SF₆ sont les principales raisons de sa grande capacité d'interruption.

Transformateurs : la capacité de refroidissement du SF₆, la compatibilité avec les matériaux solides et les caractéristiques des décharges partielles qui apparaissent dans ce gaz ; ajouter à ça, ses bonnes caractéristiques diélectriques font de ce gaz un bon candidat dans ce type d'appareillage électrique. L'utilisation d'une isolation à base du SF₆ a des avantages par rapport à l'isolation à l'huile à savoir : réduire les risques d'incendie et les problèmes écologiques liés à l'utilisation de l'huile, avoir une fiabilité meilleure, peu d'entretien, une longue durée de vie, moins de bruit, une meilleure manipulation et avoir un équipement plus léger.

Les lignes de transmission (les câbles à isolation gazeuse) : la rigidité diélectrique du milieu gazeux dans des conditions industrielles est d'une importance primordiale, particulièrement avec la présence des particules métalliques sous des tensions de choc de foudre et de manœuvre. Le gaz doit également être un bon conducteur thermique pour permettre le transfert de la chaleur et être stable pendant de longues périodes (environ 40 ans). Les lignes de transmission isolées en SF₆ présentent plusieurs avantages : la rentabilité, les pertes sont faibles, la disponibilité à une grande gamme de tension, aucun ne risque d'incendie, la fiabilité, et elles sont une alternative concrète à la transmission aérienne de la haute tension.

Sous-stations de distribution : Les différents éléments constituant la sous-station (disjoncteurs, sectionneurs, commutateurs de mise à la terre, jeux de barre, transformateurs, etc.) sont reliés ensemble et isolés avec le milieu diélectrique gazeux. Ainsi, toutes les propriétés mentionnées ci-dessus du gaz SF₆ sont significatives ; elles permettent de réduire considérablement la taille de la station.

1-8 EFFET DE SERRE DU GAZ SF₆

L'apparition et l'utilisation du gaz SF₆ a créé un problème environnemental, ce gaz et suite à des incidents électriques provoquant des fuites conduit au rejet de ce gaz dans l'atmosphère et conduit à un effet de serre très important, son effet est mesuré par un paramètre appelé GWP100 (Global Warming Potential sur 100 ans) ce qui veut dire qu'un kilogramme de SF₆ a le même impact sur le réchauffement climatique que celui de 24000 kg de CO₂, le GWP100 du gaz SF₆ est de 24000.

La durée de vie de ce gaz est estimée entre 800 et 3200 ans [30], cette durée de vie importante lui donne la possibilité de contribution au réchauffement climatique, des études montrent que son émission dans l'atmosphère est croissante depuis 1960, elle était d'environ 2 kilotonne (kt) en 1978 et a atteint un pic de 6,4 kt en 1995, et une croissance de 7,2 kt en 2008 [31]. Ce gaz a été reconnu par le protocole de Kyoto en 1997 comme un gaz à effet de serre remarquable dont l'émission doit être réduite.

1-9 MOYENS DE RÉDUCTION DE L'ÉMISSION DE SF₆

Beaucoup d'études et recherches sont en train de se faire pour la minimisation du gaz SF₆ à travers la planète vu sa grande contribution au réchauffement climatique et aussi par la possibilité de son remplacement définitive en long terme.

Les principaux procédés à suivre pour minimiser les émissions et la perte du gaz SF₆ pour protéger la planète et éviter des incidents électriques pouvant affectés la qualité et continuité de service sont cités ci-dessous.

1-9-1 Réduction des fuites de SF₆

Les réductions des fuites doit se faire par le contrôle de la pression et température dans chaque compartiment des équipements par des appareils de mesures reliés à des systèmes d'alarmes et la mesure du taux d'humidité ou point de rosée, toutes ces mesures doivent se faire en ligne et en temps réel.

1-9-2 Récupération et recyclage du SF₆

La récupération et le recyclage sont régis par des procédures qui obéissent aux normes EI61634[32] ou le guide la Cigré[33].

Il s'agit de guides pratiques qui partagent les savoir-faire concernant la récupération et recyclage du SF₆ utilisé. Ils normalisent aussi la pureté du gaz SF₆ qui doit être utilisé après recyclage. En effet après la durée de vie de l'appareillage, le SF₆ peut contenir des impuretés comme l'air, l'humidité et les sous-produits générés lors des décharges électriques. Après le

cycle de vie, le SF₆ sera traité pour éliminer les sous-produits. Il est réutilisable si la quantité de sous-produits après traitement reste inférieure à un seuil autorisé. Le seuil de sous-produits autorisé par le Cigré est présenté dans le **Tableau 1.2**.

1-9-3 Optimisation de la conception des appareillages

Cette optimisation est nécessaire pour la réduction de la quantité du gaz utilisé dans l'équipement à haute tension et qui consiste en l'utilisation des nouvelles technologies comme l'insertion des trois phases dans un seul tube et l'addition d'autre gaz comme N₂. Utilisation de l'isolation hybride solide/gaz : en associant des gaz simples tels que le N₂, le CO₂ ou l'air qui ont des propriétés diélectriques nettement inférieures au SF₆ avec des diélectriques solides (sous forme d'une couche de revêtement ou d'une barrière) permet d'améliorer les performances de l'isolation ou autre gaz.

1-9-4 Mélange de gaz à base de SF₆

La possibilité de réduire l'émission de ce gaz consiste aussi à l'addition d'autres gaz ayant un GWP plus faible et qui ont fait l'objet d'études préalable tel que le diazote N₂ et le dioxyde de carbone CO₂ et qui présentent un bon effet de synergie pour des faibles concentrations en SF₆.

1-10 DÉFINITION DE DÉCHARGES PARTIELLES

Selon la norme CEI, une décharge partielle est une décharge cernée dans une isolation. Elle est dite partielle car elle ne court-circuite pas l'ensemble de l'isolation. Le renforcement de cette décharge est limité parce que le champ électrique local n'est pas suffisant pour provoquer sa propagation totale (décharge couronne dans un gaz ou un liquide, par exemple), soit parce que la propagation est bloquée par un isolant dont le champ de claquage est plus élevé (en général un solide) [56].

1-10-1 Classification des décharges partielles

Il existe plusieurs catégories de décharges partielles qui ont été proposées ; Kreuger [57] classe les décharges en fonction de leur localisation et définit quatre catégories :

Les décharges internes : elles prennent naissance en des endroits du diélectrique où la rigidité diélectrique est faible. Une cavité dans un solide ou une bulle dans un liquide par exemple.

Les décharges de surface : elles se manifestent lorsqu'un champ tangentiel important existe à la surface d'un diélectrique.

Les décharges couronnes : elles prennent naissance dans le matériau aux endroits où le champ électrique est très renforcé (par exemple par un effet de pointe). La décharge est restreinte à une zone réduite entourant la pointe.

Les arborescences : un “arbre électrique” prend naissance sur un défaut de l’isolation. Il y a croissance d’une structure ramifiée composée de plusieurs branches.

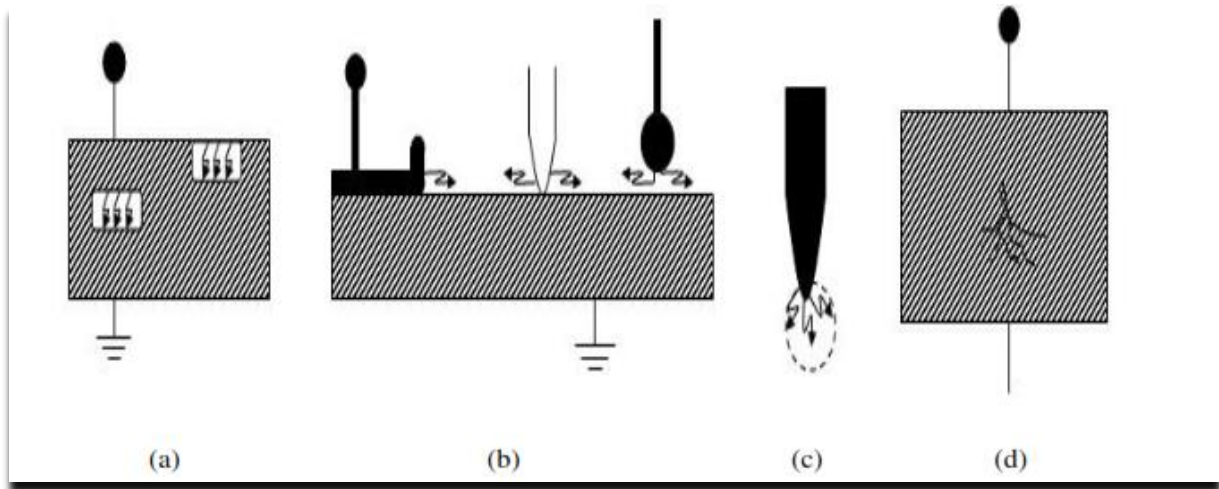


Fig 1.9 Différents types de décharges partielles selon Kreuger : interne (a), surface (b), couronne (c) et en arborescence (d).

La constante diélectrique et l’intensité du champ électrique local sont des facteurs qui contribuent dans l’apparition des décharges partielles dans les isolants, ces deux constants, allant dans le même sens, font que des décharges partielles apparaissent dans les vacuoles des isolants solides pour des tensions 20 à 60 fois plus faibles que celles qui entraîneraient la perforation du diélectrique solide. À long terme, ces décharges internes peuvent provoquer le claquage du diélectrique qui est la conséquence directe d’un mécanisme d’érosion [34].

1-11 DÉCHARGES SURFACIQUES AUX INTERFACES SOLIDE/GAZ

1-11-1 Physique des décharges surfaciques

La rupture électrique dans les isolations hybrides se fait soit par claquage de l’isolant ou par son contournement, qui est précédé par la génération de la propagation des décharges surfaciques glissantes sur l’isolateur solide.

Le développement des avalanches dans les gaz diélectriques sont régis par des processus fondamentaux moins complexes que ceux des isolants solides. Plusieurs paramètres peuvent influencer la formation et le développement de ces décharges, parmi eux les propriétés du gaz et du diélectrique solide, la forme et la polarité de la tension ainsi que la géométrie des électrodes. Les Streamer dans le gaz et le solide sont très complexes et leurs compréhension jusqu’à présent est très difficile, et beaucoup d’études ont été consacrées à la description des mécanismes physiques de la décharge sur l’interface solide/gaz, parmi elles on trouve :

La distorsion du champ électrique : L'importante différence de permittivité qui se trouve entre les diélectriques des isolants solide et gaz provoquent une distorsion du champ électrique, l'effet de la permittivité du solide est plus important que celle du gaz [35].

Modification des coefficients d'ionisation et d'attachement : La présence de diélectrique comme isolant affecte la propagation des streamers et qui est liée aux taux d'ionisation et d'attachement [36]. Gallimberti et al [36] ont interprétés ce phénomène par des théories ; selon ces auteurs, la surface diélectrique modifie les coefficients d'ionisation et d'attachement de deux façons suivantes :

* Les avalanches sont générées par la fourniture d'électrons germes qui sont émis par le bombardement des photons, ces avalanches secondaires favorisent davantage l'ionisation par collisions devant la tête du streamer.

* L'attraction électrostatique attache les électrons dans des pièges surfaciques et les ions positifs et ainsi l'attachement électronique déjà induit par le gaz formant l'interface.

L'accumulation de charges surfaciques : Les charges accumulées sur la surface diélectrique affectent de façon significative les paramètres d'initiation, de propagation et l'aspect physique de la décharge se propageant sur une interface solide/gaz [37, 38]. Il existe différents mécanismes qui peuvent intervenir dans la génération de décharges électrique mais l'émission par effet de champ à partir des électrodes représente la source la plus significative. L'effet primordial de la présence de charges est la modification de la distribution interne du champ électrique. En plus les phénomènes physiques décrits précédemment, l'interaction dynamique entre la surface et la décharge elle-même joue un rôle sur les décharges surfaciques [39].

1-12 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons rappelé, de façon synthétique, les points essentiels relatifs aux phénomènes de décharges dans les gaz et aux interfaces solide/gaz ; nous avons également présenté les modèles, méthodes et techniques de mesure des décharges partielles. Il ressort de cette analyse bibliographique que :

- Les surfaces diélectriques formant une interface avec un gaz, constituent généralement la partie la plus vulnérable.
- Les mécanismes de décharges surfaciques sont très complexes et la littérature sur le sujet reste pauvre.
- La génération et la propagation des décharges surfaciques dépendent de plusieurs paramètres tels que la géométrie du diélectrique solide et sa permittivité diélectrique, la nature du gaz et sa pression, l'amplitude, la forme, la polarité et le temps d'application de la tension, ainsi que la géométrie des électrodes.

Références bibliographiques

- [1] D. Koch, "Cahier technique no. 188," *SF Properties, and use in MV*.
- [2] R. Kurte, H. Heise, and D. Klockow, "Quantitative infrared spectroscopic analysis of SF₆ decomposition products obtained by electrical partial discharges and sparks using PLS-calibrations," *Journal of Molecular Structure*, vol. 565, pp. 505-513, 2001.
- [3] A. Zirar, "Etude de la projection thermique par plasma d'arc."
- [4] N. M. Nguyen, "Caractérisation de matériaux écologiques en vue du remplacement du SF₆ dans les systèmes d'isolation moyenne tension," 2011.
- [5] L. Christophorou and L. Pinnaduwa, "Basic physics of gaseous dielectrics," *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, vol. 25, pp. 55-74, 1990.
- [6] L. Caliap, "Etude de l'optimisation des isolants d'un point de vue diélectrique pour les contraintes du GIS," Université de Grenoble, 2010.
- [7] F. Beloucif, "Analyse et prédiction des seuils d'apparition des décharges couronnes dans les gaz isolants en haute tension," 2017.
- [8] M. Coulibaly, "Caractérisation des décharges électriques se propageant aux interfaces gaz/solide—Relation entre propriétés des matériaux et dimension fractale," Ecole Centrale de Lyon, 2009.
- [9] "<https://riverglennapts.com/fr/circuit-breaker/174-sf6-gas-or-sulfur-hexafluoride-gas-properties.html>".
- [10] S. Théoleyre, "Cahier technique no. 193."
- [11] P. Segur, "Gaz isolants," *Techniques de l'ingénieur. Génie électrique*, vol. 3, pp. 2530.1-2531.23, 1990.
- [12] F. Sadaoui, "Comparaison des caractéristiques électriques et optiques des décharges glissantes sur différents types d'isolateurs dans le CO₂, le SF₆, le N₂ et leurs mélanges à différentes pressions," Ecole Centrale de Lyon, 2013.
- [13] H. Sadoud and B. Yahiaoui, "Dépôt de charges électriques sur la surface d'un diélectrique fibreux," Université Abderrahmane Mira-Bejaia, 2015.
- [14] M. Abdel-Salam and E. K. Stanek, "On the calculation of breakdown voltages for uniform electric fields in compressed air and SF₆," *IEEE transactions on industry applications*, vol. 24, pp. 1025-1030, 1988.

- [15] S. S. A. Sekkal, "simulation de l'évolution de diverses especes creees par impact electronique dans l'air."
- [16] D. Rapp and P. Englander-Golden, "Total cross sections for ionization and attachment in gases by electron impact. I. Positive ionization," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 43, pp. 1464-1479, 1965.
- [17] M. Yousfi and K. Kanzari, "Etude de la cinétique chimique due à des décharges dans un câble à isolation gazeuse, Première partie: modélisation des décharges partielles dans le SF6 et le mélange SF6/N2," *Université Toulouse III/Electricité de France, Rapport Technique d'avancement des travaux*, 1997.
- [18] L. G. Christophorou, *Electron—Molecule Interactions and Their Applications* vol. 2: Academic Press, 2013.
- [19] F. Chu, "SF6 decomposition in gas-insulated equipment," *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, pp. 693-725, 1986.
- [20] B. Senouci, "Influence des impuretes sur la formation et le mode de la decharge dans le sf::(6) comprime en polarite positive," Paris 6, 1987.
- [21] M. Hairour, "Etude diélectrique d'une isolation hybride gaz-solide pour appareillage haute tension," 2007.
- [22] C. Hamina Bilal, "Etude de la dégradation du polyéthylène soumis à une décharge couronne," universite de mohamed boudiaf m'sila faculte de technologie, 2016.
- [23] J. Meek, "A theory of spark discharge," *Physical review*, vol. 57, p. 722, 1940.
- [24] A. Beroual, "Note de cours Master 2Recherche Génie électrique : Matériaux du Génie Electrique-Rigidité diélectrique des gaz," 2005.
- [25] A. Pedersen, "The effect of surface roughness on breakdown in SF 6," *IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems*, vol. 94, pp. 1749-1754, 1975.
- [26] R. Hawley, "Solid insulators in vacuum : a review," *Vacuum*, vol. 18, pp. 383-390, 1968.
- [27] N. Malik and A. Qureshi, "Calculation of discharge inception voltages in SF6-N2 mixtures," *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, pp. 70-76, 1979.
- [28] Y. Khan, K.-i. Sakai, S. Okabe, J. Suehiro, and M. Hara, "Importance of the consideration of electrical gradient force in the deactivation of free conducting particle under dc voltage," in *IEEE/PES Transmission and Distribution Conference and Exhibition*, 2002, pp. 904-908.
- [29] J. Jia, Q. Zhang, J. Zhu, and L. Yang, "Metal inserted spacer influence on particle motion in nonuniform electrical field under DC voltage," in *Proceedings of 2005*

- International Symposium on Electrical Insulating Materials, 2005.(ISEIM 2005).* 2005, pp. 372-375.
- [30] L. G. Christophorou, J. K. Olthoff, and R. J. Van Brunt, "Sulfur hexafluoride and the electric power industry," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 13, pp. 20-24, 1997.
- [31] R. L. Langenfelds, T. Naegler, R. Heinz, D. Osusko, E. Cuevas Agulló, A. Engel, J. Ilmberger, R. Langenfelds, B. Neininger, and C. v. Rohden, "The global SF6 source inferred from long-term high precision atmospheric measurements and its comparison with emission inventories," 2010.
- [32] I. E. Commission, "High-Voltage Switchgear and Controlgear—Use and Handling of Sulphur Hexafluoride (SF6 in High-Voltage Switchgear and Controlgear," *IEC*, vol. 61634, pp. 1995-05.
- [33] W. CIGRE, "23-10, SF6 Recycling Guide," *Electra*, vol. 173, pp. 43-69, 1997.
- [34] M. Aguet and M. Ianoz, *Haute tension* vol. 22: PPUR presses polytechniques, 2001.
- [35] M. Akyuz, L. Gao, V. Cooray, T. Gustavsson, S. Gubanski, and A. Larsson, "Positive streamer discharges along insulating surfaces," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 8, pp. 902-910, 2001.
- [36] I. Gallimberti, G. Marchesi, and L. Niemeyer, "Streamer corona at an insulator surface," in *7th international symposium on High voltage engineering*, 1991, pp. 26-30.
- [37] X. Jun and I. Chalmers, "The influence of surface charge upon flash-over of particle-contaminated insulators in under impulse-voltage conditions," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 30, p. 1055, 1997.
- [38] L. Robert, "Techniques de l'ingénieur «Génie des procédés»," *Adsorption*, 1999.
- [39] T. S. Sudarshan and R. A. Dougal, "Mechanisms of surface flashover along solid dielectrics in compressed gases: a review," *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, pp. 727-746, 1986.

CHAPITRE II

Mécanisme de décomposition du SF₆ : contexte et enjeux

INTRODUCTION

Les principaux phénomènes électriques qui conduisent à la création de nouveaux produits de décompositions du gaz SF₆ sont les contraintes, décharges couronnes et claquages et qui par des mécanismes de décompositions dans des endroits différents donnent naissance à des produits plus ou moins toxiques et corrosifs.

2 MÉCANISMES DE DÉCOMPOSITIONS DU SF₆ SOUS L'EFFET DE DÉCHARGES COURONNE ET DE CLAQUAGES

2-1 PRODUITS DE DÉCOMPOSITION GAZEUX DU SF₆ PUR.

Van Brunt et Herron élaborent un modèle qui va être complété en 1994 par eux même et qui décrit sous l'action de décharge couronne de polarité négative, le gaz SF₆ va subir des décompositions en fragments (SF₄, SF₅ ...) à son état pur dans un milieu sain, mais en présence d'impuretés comme l'eau, l'oxygène ou le carbone dégagé par des organes constituant le système contenant ce gaz, la production de plusieurs autres produits plus stables qui sont SO₂F₂, SOF₂, SOF₄, SF₄, HF, S₂OF₁₀, S₂O₂F₁₀, SO₂, S₂O₃F₆, SiF₄ et qui dépendent du gaz initial SF₆, et de la contrainte électrique qu'apparaît toute une chaîne de processus chimiques produisant un nombre important d'espèces réactives.

Trois régions se distinguent du point de vue chimique d'après le modèle proposé par les auteurs, appelées des zones 1, 2 et 3 comme le montre la **Fig 2.1** .[1]

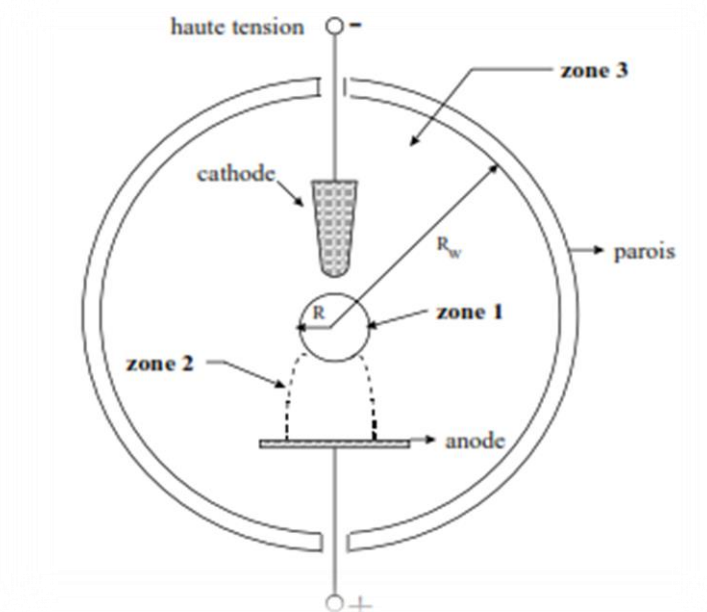


Fig 2.1 Division en trois zones d'une décharge couronne de polarité négative en géométrie pointe-plan[1, 2]

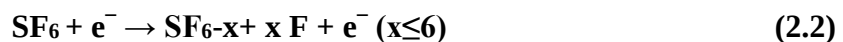
Zone 1 : zone lumineuse (glow)

Généralement cette zone est un point de l'électrode active, en ce point le champ électrique est intense, et crée un rayon de dimension R très réduit de quelques fractions de mm à une pression atmosphérique. À l'intérieur de cette zone, caractérisée par un plasma hors équilibre, la valeur de E/N (E représente la valeur du champ électrique et N la densité des molécules de gaz) est égale ou légèrement supérieure à la valeur critique (E/N)_c, pour laquelle le taux d'ionisation par impact électronique est quasiment égal au taux d'attachement électronique. L'ionisation, l'excitation moléculaire par collision électronique et la dissociation moléculaire y sont prépondérantes et constituent le point de départ de la dégradation du gaz. Dans cette zone différents phénomènes peuvent exister et peuvent conduire à la décomposition de la molécule SF₆ et qui sont :

- 1- Dissociation par impact électronique.
- 2- Recombinaison des fragments de dissociation du SF₆.
- 3- Réactions d'oxydation.
- 4- Perte par diffusion des espèces issues de la zone lumineuse.

1- *Dissociation par impact électronique.*

Une molécule du gaz SF₆ lorsqu'elle est soumise à un impact électronique subie une décomposition qui obéit à la relation (2.2).



Si on suppose que x=1 La réaction devient SF₆ → SF₅ + F ce qui représente plus de 90% de la dissociation du SF₆. Les autres voies de dissociation possibles sont les suivantes :



2- *Recombinaison des fragments de dissociation du SF₆.*

Les fragments issus de la dissociation du SF₆ peuvent se recombiner et donner d'autres produits d'autres fluorures de soufre stables tels le SF₄ et le S₂F₁₀ par les réactions suivantes :



2- Réactions d'oxydation

L'oxygène provenant de H₂O ou d'O₂ intervient dans la formation des différents oxyfluorures (SO₂F₂, SOF₄ et SOF₂). Pour des taux d'oxygène supérieurs à 1%, les réactions avec O, O₂ et O₃ prédominent et la quantité de produits secondaires tels le SO₂, le S₂O₂F₁₀ et le S₂OF₁₀ augmentent de façon significative.

3- Perte par diffusion des espèces issues de la zone lumineuse.

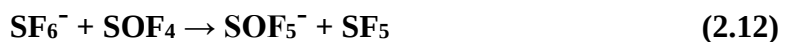
Dans la zone active se crée des espèces comme SOF₄, HF, H₂, F₂, FOH, SO₂, S₂O₂F₁₀, S₂OF₁₀ et S₂F₂, peu réactives ou SF₂, SF₄, S₂F₁₀ moyennement réactives, qui peuvent intervenir dans d'autres réactions et qui se diffusent dans le volume gazeux. Le modèle de Van Brunt et Herron [1, 3] tient compte des taux de diffusion associés à ces trois espèces.

Donc on peut considérer que plus de 97% des produits de décomposition initiaux du SF₆ se recombinaient dans la région active en restituant du SF₆ ou en formant du S₂F₁₀ ou du F₂.

Zone 2 : Zone de diffusion des ions (ion-drift région)

Cette région appelée aussi zone de dérive ionique c'est la région comprise entre la zone lumineuse et l'électrode plane est contrôlée par une charge d'espace du même signe que l'électrode active, les ions se déplacent le long des lignes de champ et sont collectés par l'électrode à plus fort rayon de courbure (électrode passive) faisant apparaître la composante continue du courant de décharge.

Le processus de multiplication dans cette zone ne peut pas avoir lieu, car le champ électrique est en croissance rapide et devient trop faible pour une éventuelle création d'autres porteurs de charges. La formation des ions tels que SF₆⁻ qui constituent les porteurs de charge influents est due aux collisions inélastiques des électrons dans le cas de décharges couronne de polarité négative. L'étude des processus d'interaction entre ions négatifs et molécules montre qu'il y a peu d'influence sur la chimie des décharges couronne dans le SF₆. Les réactions principales sont les suivantes :



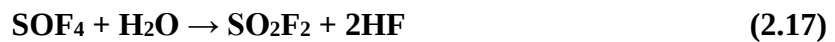
Ces équations expriment bien le transfert de F⁻ de l'ion SF₆⁻, qui est un ion vu comme étant la principale charge transportée de la zone 1 vers la zone 2 et qui ne paraît pas réagir avec les oxyfluorures SOF₂ et SO₂F₂. On notera, par contre, la réaction entre le SF₆⁻ et le

SOF₄ qui affecte la concentration dans le volume gazeux d'un des principaux sous-produits du SF₆ sous décharges couronne : le SOF₄.

Zone 3 : Volume gazeux et parois (Main gaz volume)

2-1-1 Réactions d'hydrolyse et d'oxydation :

La formation des oxyfluorures se produit sur les parois en phase gazeuse et qui sont régies par les réactions suivantes.



La totalité du SF₄ est transformée en SOF₂ mais seulement une partie du SOF₂ devient du SO₂, et cela d'après le modèle de Van Brunt et Herron [2], il indique que la combinaison des réactions d'hydrolyse, voir la réaction (2.17), et des réactions ions-molécules, voir la réaction(2.12), fait baisser le taux de SOF₄ de moins de 30%.

2-1-2 Diffusion et réactions de surface

Dans la zone lumineuse qui passe ainsi de cette zone vers le volume gazeux le phénomène de diffusion concerne les espèces actives (SF₂, SF₄, S₂F₁₀) qui peuvent subir un certain nombre de réactions. En ce qui concerne le S₂F₁₀, Van Brunt et al [4] ont montré que l'électrode pointe chauffée par le bombardement ionique auquel elle est soumise devient un catalyseur de plus en plus efficace vis à vis de la destruction du S₂F₁₀ réaction (2.18).



Le taux de catalysations du S₂F₁₀ est estimé à 25% par ce processus, L'électrode plane passive est, elle aussi, le siège de nombreux processus physico-chimiques différents suivant la nature de l'électrode. Ainsi Goldman et son équipe [5-7] ont mis en évidence une forte fixation de soufre 15% avec des effets affirmés de corrosion par piqûres sur une anode en acier dans du SF₆ à haute pression (100-200kPa) et une fixation simultanée de fluor et soufre sur une anode en aluminium dans du SF₆ à la même pression. De même, des travaux effectués [8] ont montré l'influence de la nature et de l'état de conditionnement de l'électrode plane sur la décomposition de SF₆ soumis à des décharges couronne de polarité négative. Dans la zone 3, les réactions chimiques lentes priment et des produits de décomposition stables s'accumulent. Ceci peut venir entreprendre la chimie des ions présents dans la zone 2 voir les réactions (2.4) (2.5). Des expériences menées par Van Brunt et Siddagangappa [9] avec une géométrie (pointe-plan) dans l'SF₆ et en présence des molécules d'eau ou d'oxygène

leurs qui ont permis d'établir la liste des principales réactions se produisant dans chacune des trois zones et conduisant aux produits stables observés sous ce type de contrainte : SOF₄, SO₂F₂, SOF₂, S₂F₁₀, SO₂.... Les Fig 2.2 Fig 2.3 et Fig 2.3 en constituent l'illustration.[2]

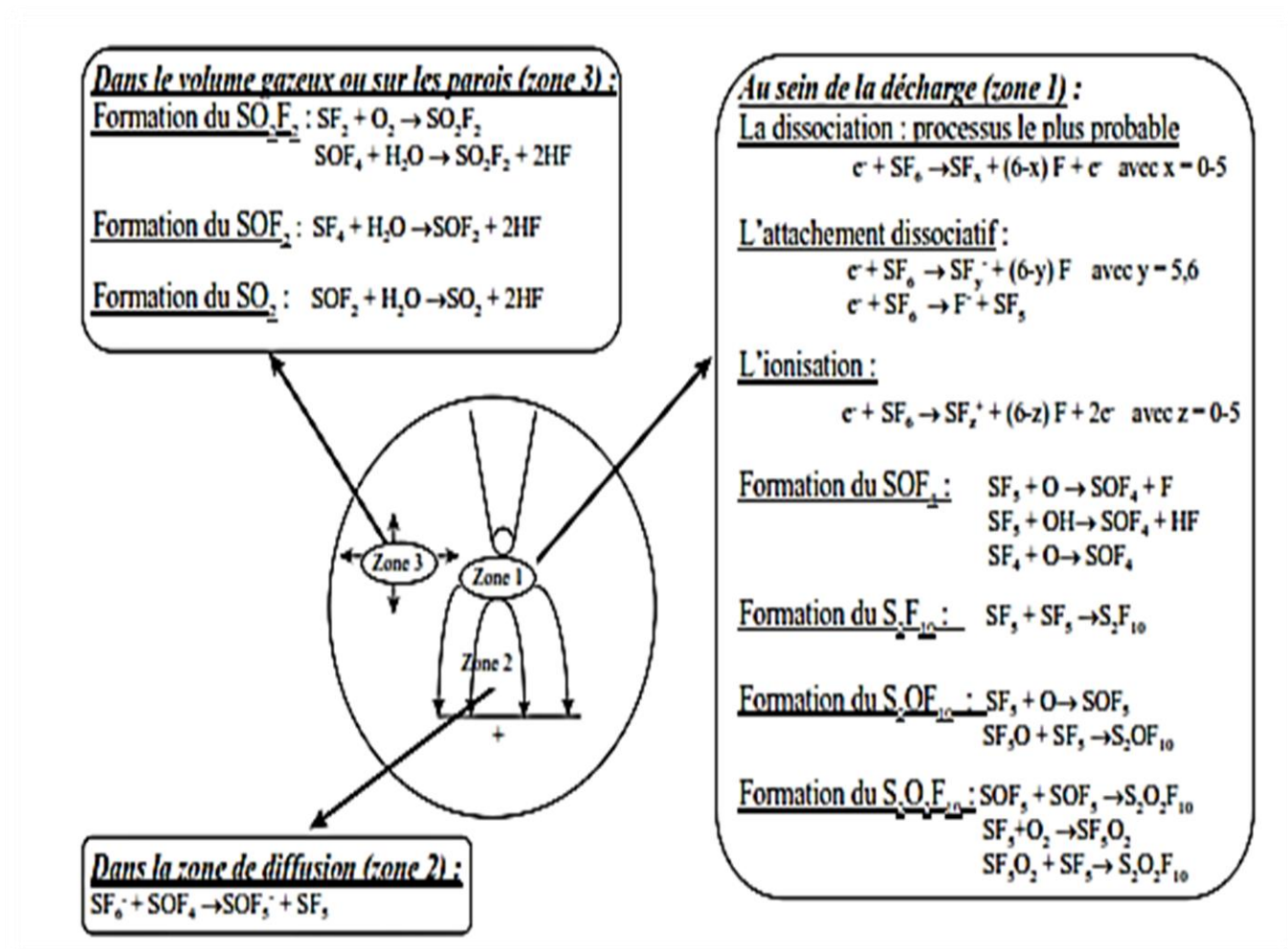
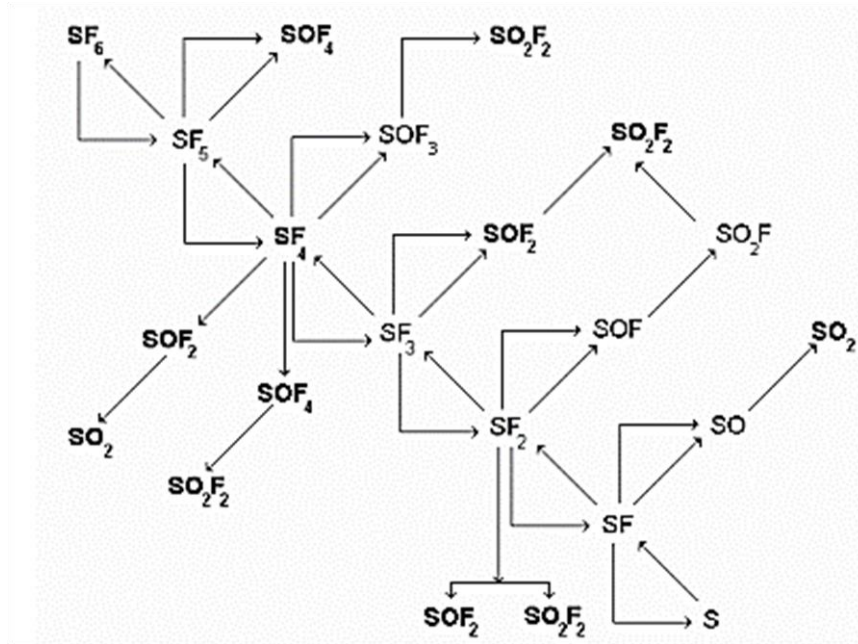
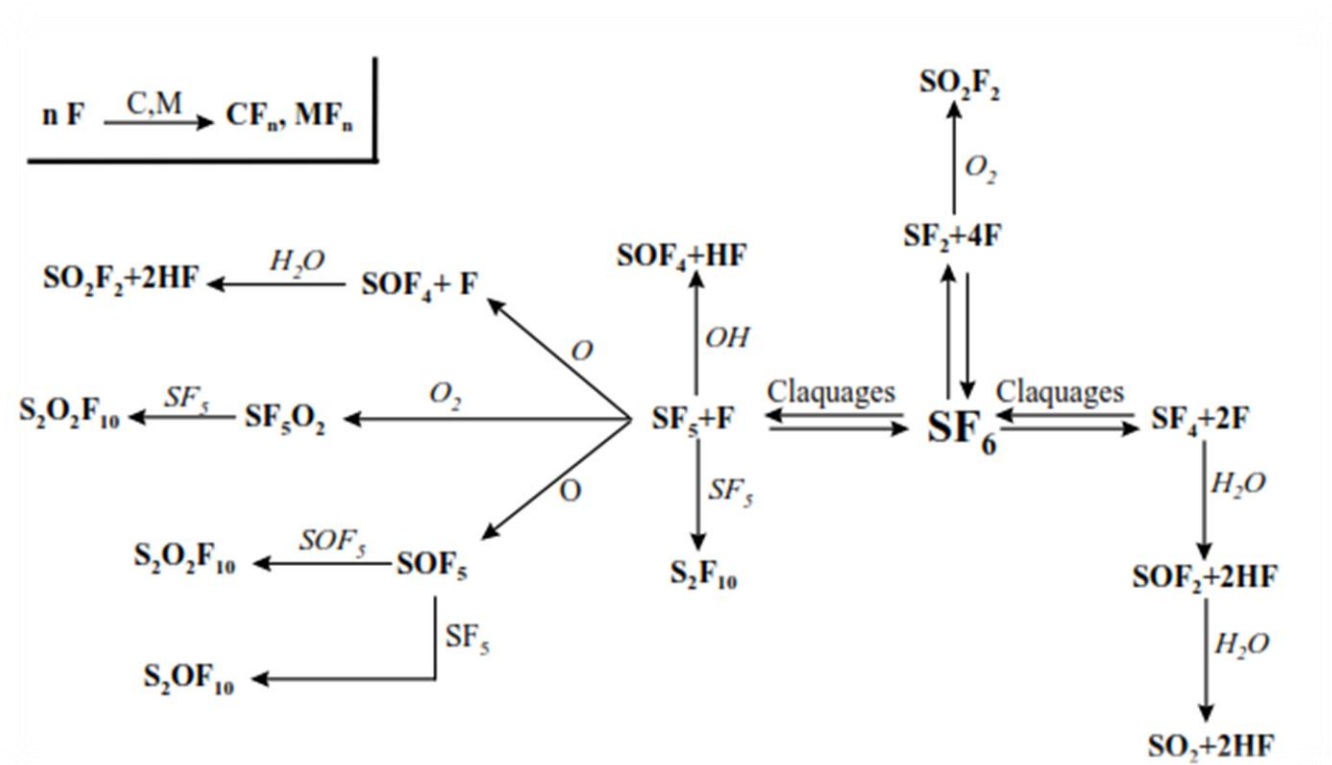


Fig 2.2 Réactions de formation des principaux sous-produits stables de décomposition du SF₆ sous décharge couronne de polarité négative.

Fig 2.3 Schéma réactionnel de reformation du SF₆ soumis à des claquages [10, 11]

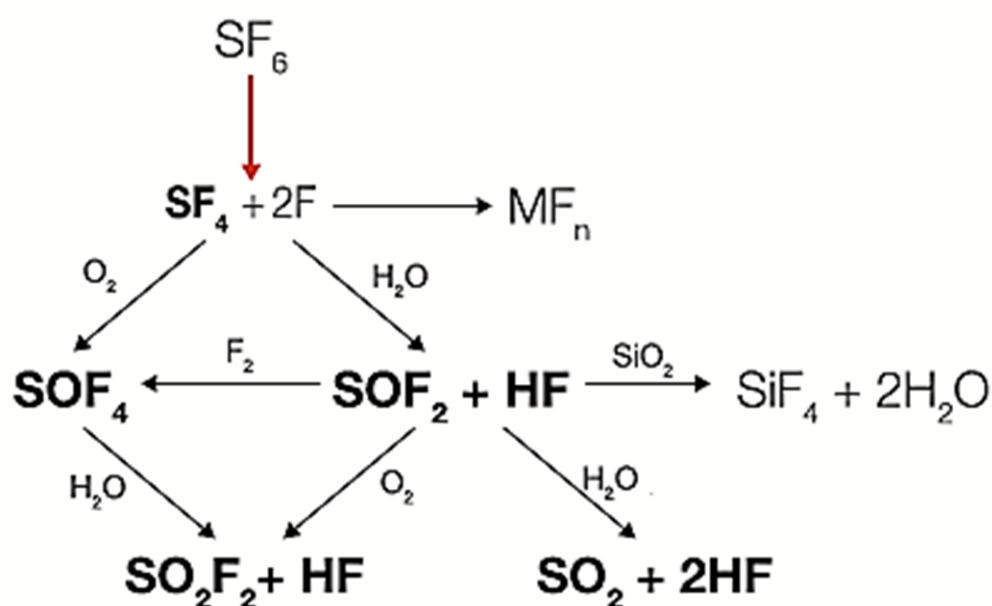


Fig 2.4 Schéma réactionnel de formation des principaux sous-produits de décomposition gazeux du SF₆ soumis à des claquages[12, 13].

2-2 BILAN DES PRODUITS DE DÉCOMPOSITIONS PAR EFFETS DES IMPURETÉS.

La quantité des produits de décompositions issu du gaz SF₆ dépend essentiellement de la présence des impuretés comme l'eau et l'oxygène qui sont toujours présents dans les équipements, et aussi lorsque ce gaz est soumis aux décharges couronnes ou claquages.

D'après les travaux cités dans[14, 15] les sous-produits issu de cette décomposition sont favorisés par la présence de l'oxygène O₂ à savoir SO₂F₂, SOF₄, S₂OF₁₀ et S₂O₂F₁₀ au détriment du SOF₂ et du SF₄, l'H₂O favorise la formation des molécules SO₂F₂, SOF₄, SOF₂+SF₄, S₂O₂F₁₀, S₂O₃F₆ mais défavorise celle du S₂F₁₀ et n'a pas d'effet sur celle du S₂OF₁₀.

Une synthèse proposée dans [16] voir **Fig 2.5** montre la présence des impuretés H₂O et O₂, rajoutées volontairement ou cédées par l'électrode, qui constituent l'effet de ces impuretés et sous l'effet des contraintes électriques, les organes qui constituent les équipements à haute tension peuvent libérer eux aussi des impuretés solides ou gazeuses qui contribuent à la composition d'autres sortes de produits de décompositions sous l'effet par exemple de claquages ainsi que des processus par lesquels ces effets peuvent interférer sur la formation des principaux sous-produits de décomposition gazeux du SF₆. Cette figure a été établie à

partir des schémas réactionnels proposés dans la littérature et des résultats obtenus dans notre groupe sur les effets d'O₂ et de H₂O.

L'élément introduit dans ce diagramme de synthèse appelé Z peut représenter un atome de carbone, d'hydrogène, d'azote ou de métal (noté M). Représente principalement les réactions dans lesquelles sont impliquées H₂O, O₂, H, OH et Z, qui jouent un rôle au niveau du nombre de fragments SF_x issus de SF₆ ($0 \leq x < 6$) disponibles ainsi que des taux des fluorures et des oxyfluorures de soufre formés. On notera la voie commune à H₂O et Z qui, par l'intermédiaire d'une diminution des phénomènes de recombinaison des SF_x en SF₆ tend à augmenter la formation des produits de décomposition du SF₆. On remarquera enfin que la présence simultanée d'O₂ ou H₂O et de Z favorise la formation d'oxydes ZO_n (n=1,2) et d'entités du type ZOH, ZH au détriment de celles des fluorures ZF_n responsables de l'accroissement du nombre de Sf_x disponibles ; ce sont ces mécanismes qui permettent d'expliquer les effets multiples des isolants selon les concentrations des impuretés H₂O ou O₂ du gaz [17-19].

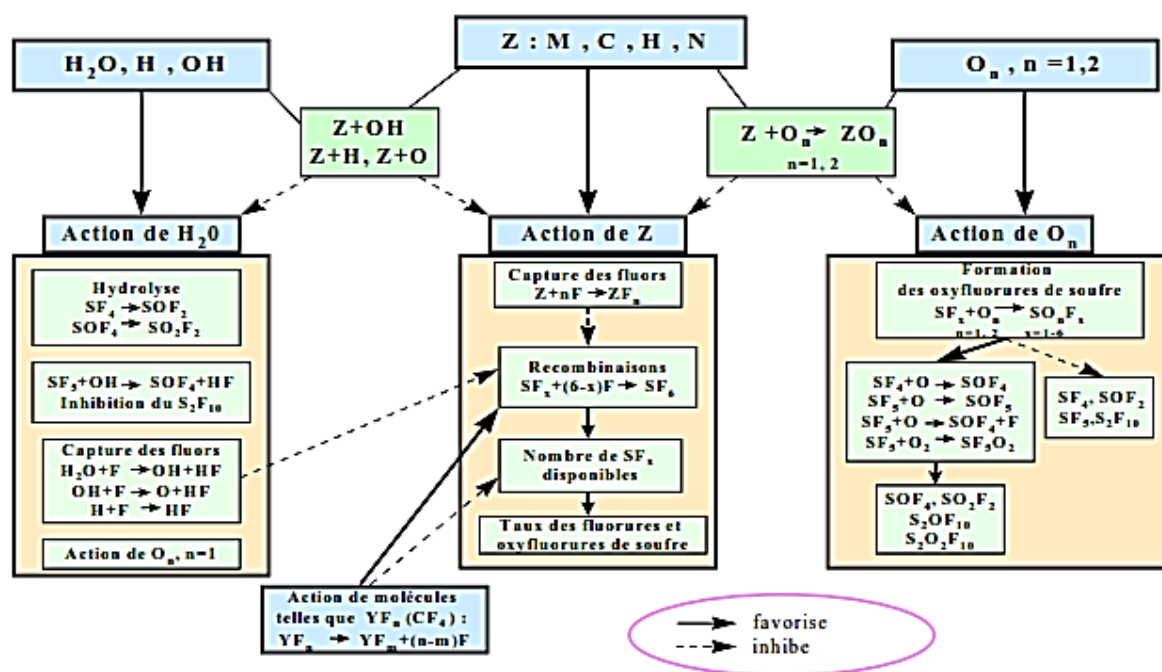


Fig 2.5 14 Diagramme des mécanismes de décomposition sous l'effet de la présence des impuretés H₂O, O₂, C, H et un atome métallique M agissant sur le nombre de fragments SF_x disponibles dans la décharge sur la nature des produits de dégradation du SF₆[16].

2-3 DIFFÉRENTS TYPES ET PROCESSUS DE LA CORROSION

Le phénomène de corrosion est dû aux interactions chimiques et ou physiques entre les matériaux et leurs environnements. Et en raison de la complexité du phénomène et le manque d'éclaircissement jusqu'à ce jour, il est difficile de prévoir avec certitude le comportement d'un métal ou d'un alliage donné lorsqu'il est soumis à ce phénomène c'est-à-dire à la corrosion.

D'une manière générale un métal résiste à la corrosion dans des conditions bien déterminées.

En général on peut résumer les différents processus de la corrosion comme ci-dessous :

2-3-1 Corrosion chimique (sèche)

C'est une réaction hétérogène qui se produit entre un métal et un gaz, et le processus d'oxydoréduction de cette corrosion se produit dans le domaine atomique avec le milieu ambiant sans présence d'électrolyte, c'est pour cela que cette corrosion est appelée chimique ce qui signifie qu'il n'y a pas d'intervention de passage de courant électrique, un flux électronique cesse, car l'échange d'électrons entre les différents partenaires de réactions s'effectue directement. L'air renferme l'oxygène, de la vapeur d'eau et des vapeurs acides (anhydride carbonique CO₂ et sulfureux SO₂, hydrogène sulfureux H₂S, etc.) ce sont les agents corrosifs mais le plus souvent c'est le CO₂. On admet que la formation de la rouille est alors la résultante de l'action de tous ces corps, mais il faut qu'un acide soit présent, même en protection faible pour que l'attaque puisse se produire. L'attaque du métal par une réaction chimique avec le milieu ambiant sans intervention du courant électrique nécessite généralement des températures élevées, la réaction qui se produit est de la forme :



Il est très difficile de donner des exemples de corrosion purement chimique, puisque le plus souvent elle est accompagnée de corrosion électrochimique.

2-3-2 Corrosion électrochimique (humide).

La corrosion électrochimique, appelée encore corrosion humide, est le mode de corrosion le plus important et le plus fréquent. Elle réside essentiellement dans l'oxydation du métal sous forme d'ions ou d'oxydes. Elle fait appel à la fois à une réaction chimique et un transfert de charges électriques (circulation d'un courant). Cette corrosion nécessite la présence d'un agent réducteur (H₂O, O₂, H₂, etc.), sans celui-ci la corrosion du métal ne peut se produire. La corrosion électrochimique d'un matériau correspond à une réaction d'oxydo-réduction, dont : la réaction d'oxydation d'un métal est appelée réaction « anodique », la réaction de

réduction d'un agent oxydant est appelée réaction « cathodique ». Dans la corrosion électrochimique, la réaction cathodique et la réaction anodique sont indissociables.

2-3-3 Corrosion biochimique.

Appelée aussi bio-corrosion, qui est due à la présence des bactéries agissent directement ou par l'intermédiaire de leur métabolisme en jouant un rôle important soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement (ex : production de H₂SO₄ par certains types de bactéries)

2-3-4 Corrosion accompagnée d'érosion (mécanique).

Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a lieu, souvent, sur des métaux exposés à un écoulement rapide d'un fluide (air, eau, etc.). La plupart des métaux et alliages y sont sensibles, en particulier les métaux mous (cuivre, plomb, etc.) ou ceux dont la résistance à la corrosion dépend de l'existence d'un film superficiel (aluminium, aciers inoxydables).

2-4 LES GAZ CORROSIFS ISSUS DE LA DÉCOMPOSITION DU GAZ SF₆

Nous savons que l'existence de l'humidité avec un taux supérieur au seuil de tolérance admis pour un appareil utilisant le SF₆ affecte fortement sa tenue diélectrique et diminue sa durée de vie. Par exemple, le seuil de tolérance admis pour la teneur en eau dans un appareil de coupure comme un disjoncteur varie sur un intervalle de 40 ppm à 800 ppm (parties par million). En effet, les contaminants proviennent de la présence de l'humidité et de l'état de décomposition du SF₆ qui se décompose lentement à haute température en relâchant du fluor qui réagissant, entre autres avec l'eau, peut former des composés particulièrement toxiques et corrosifs. Par conséquent, il devient nécessaire de superviser le taux d'humidité dans ce gaz pour maintenir sa rigidité diélectrique, prolonger la durée de vie des systèmes d'isolation et minimiser la présence de substances réactives.

Parmi les gaz suivants issus de la décomposition du gaz SF₆ qui sont HF, F₂, SF₄, SOF₄, SO₂F₂, SOF₂, SO₂, CF₄, SiF₄ et S₂F₁₀ on distingue :

- Le HF fluorure d'hydrogène qui est un gaz incolore (un atome d'hydrogène (H) et un atome de fluor (F)). Il a une odeur piquante, il est très corrosif et très facilement liquéfiable.
- Le tétra fluorure de soufre qui est un composé chimique de formule SF₄. C'est un gaz corrosif qui produit de l'acide fluorhydrique HF en présence d'eau ou d'humidité.

- Le tétrafluorure de thionyle est un composé chimique de formule SOF₄. C'est un gaz incolore à l'odeur très désagréable. Le tétrafluorure de thionyle réagit avec l'eau H₂O pour produire de l'acide fluorhydrique HF.
- Le fluorure de sulfuryle (SO₂F₂) est un composé inorganique de la famille des oxyfluorures. C'est un gaz de fumigation employé contre les termites en remplacement du bromométhane (destructeur de la couche d'ozone).
- Le fluorure de thionyle est un composé chimique de formule SOF₂. C'est un gaz incolore présentant un intérêt essentiellement théorique. Il résulte notamment de la dégradation de l'hexafluorure de soufre SF₆ mais en présence du H₂O libère de l'HF.
- C'est le perfluorocarbure CF₄ (PFC) le plus abondant dans l'atmosphère terrestre où il contribue à l'effet de serre : son potentiel de réchauffement de la planète (PRP) est 6 500 fois plus élevé que celui du dioxyde de carbone.
- La toxicité du S₂F₁₀ est gaz très, son absorption pouvant notamment entraîner un œdème aigu du poumon, de sorte qu'il a été envisagé comme arme chimique au cours de la Seconde Guerre mondiale car son exposition ne donne lieu à aucune manifestation d'irritation susceptible d'avertir de sa présence, en présence d'humidité il crée aussi des produits corrosifs.

2-5 CONCLUSION

- La nature des produits de décompositions dépend de l'endroit et de la contrainte électrique où elle a été produite c'est-à-dire l'une des trois zones montrées dans la Fig 2.1.
- Ces produits dépendent aussi de la nature des impuretés existant dans les équipements et de la nature des matériaux de construction de ces équipements.
- La plupart des molécules issues de la décomposition du gaz SF₆, même si elles ne sont pas à l'origine corrosives, mais elles peuvent l'être en présence de la molécule H₂O et libérer d'autres produits corrosifs et principalement l'HF.

Références bibliographiques

- [1] R. J. Van Brunt and J. Herron, "Fundamental processes of SF₆/decomposition and oxidation in glow and corona discharges," *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, vol. 25, pp. 75-94, 1990.
- [2] R. J. Van Brunt and J. Herron, "Plasma chemical model for decomposition of SF₆ in a negative glow corona discharge," *Physica Scripta*, vol. 1994, p. 9, 1994.
- [3] V. Mouton-Chazel, "Analyse des processus d'adsorption à l'interface solide-gaz par l'étude du phénomène de polarisation," Montpellier 2, 1994.
- [4] R. J. Van Brunt, J. K. Olthoff, and M. Shah, "Rate of S₂/F₁₀/production from negative corona in compressed SF₆," in *Conference Record of the 1992 IEEE International Symposium on Electrical Insulation*, 1992, pp. 328-331.
- [5] A. Goldman, M. Goldman, J. Amouroux, and F. Arefi, "Corona induced surface modifications in fluorinated atmospheres," in *Gaseous Dielectrics IV, Proceedings of the Fourth International Symposium*, 1984, pp. 306-310.
- [6] A. Goldman, M. Goldman, R. Sigmond, and I. Chalmers, "Chemical modifications of aluminium surfaces in SF₆ insulated equipment," in *Eighth International Conference on Gas Discharges and their Applications*, 1985, pp. 469-471.
- [7] M. Goldman and A. Goldman, "Nature des espèces réactives formées par des décharges électriques dans les gaz à haute pression," *High Temp. Chem. Processes*, vol. 2, pp. 215-220, 1993.
- [8] C. Pradayrol, A. Casanovas, A. Belarbi, and J. Casanovas, "Influence de la nature et de l'état de conditionnement de l'électrode plane sur la décomposition de SF₆ soumis à des décharges couronne de polarité négative," *Journal de Physique III*, vol. 5, pp. 389-407, 1995.
- [9] R. Van Brunt and M. Siddagangappa, "Identification of corona discharge-induced SF₆ oxidation mechanisms using SF₆/18 O₂/H₂ 16 O and SF₆/16 O₂/H₂ 18 O gas mixtures," *Plasma chemistry and plasma processing*, vol. 8, pp. 207-223, 1988.
- [10] I. Sauers, "By-product formation in spark breakdown of SF₆/O₂ mixtures," *Plasma chemistry and plasma processing*, vol. 8, pp. 247-262, 1988.
- [11] R. Van Brunt and M. Misakian, "Mechanisms for Inception of DC and 60-Hz AC Corona in SF₆," *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, pp. 106-120, 1982.

- [12] B. Belmadani, J. Casanovas, A. Casanovas, R. Grob, and J. Mathieu, "SF₆/decomposition under power arcs. I. Physical aspects," *IEEE transactions on electrical insulation*, vol. 26, pp. 1163-1176, 1991.
- [13] B. Belmadani, "Etude de la décomposition de l'hexafluorure de soufre (SF₆) dans un arc de puissance," Toulouse 3, 1989.
- [14] C. Pradayrol, "Comparaison de la décomposition de l'hexafluorure de soufre (SF₆) pur et de mélanges de 50% d'hexafluorure de soufre et de 50% de tétrafluorométhane (CF₄) sous l'effet de décharges couronne et de claquages. Influence de O₂ et de H₂O," Toulouse 3, 1996.
- [15] C. Pradayrol, A. Casanovas, and J. Casanovas, "Influence of O₂ and H₂O on the spark decomposition of SF₆ and SF₆+ 50% CF₄ mixtures," in *Conference Record of the 1996 IEEE International Symposium on Electrical Insulation*, 1996, pp. 823-827.
- [16] J. Casanovas, F. Lagarde, A. Belarbi, and A. Casanovas, "Produits de décomposition du SF₆: influence des conditions de stockage sur leur stabilité," *Revue générale de l'électricité*, pp. 1-7, 1993.
- [17] I. Coll, "Modélisation numérique et validation expérimentale de la cinétique chimique de plasmas de SF₆, SF₆+ CF₄ et SF₆+ N₂ en extinction, en présence d'un isolant solide organique, de cuivre, d'oxygène et d'eau," Toulouse 3, 1999.
- [18] I. Coll, A. Casanovas, L. Vial, A. Gleizes, and J. Casanovas, "Spark-induced decomposition of 10% SF₆-90% N₂ mixtures: effect of a solid organic insulator, oxygen and water," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 33, p. 1348, 2000.
- [19] I. Coll, A. Casanovas, L. Vial, A. Gleizes, and J. Casanovas, "Chemical kinetics modelling of a decaying SF₆ arc plasma in the presence of a solid organic insulator, copper, oxygen and water," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 33, p. 221, 2000.

CHAPITRE III

Application des nanomatériaux pour la surveillance et la protection des équipements isolés au gaz SF₆

INTRODUCTION

3 INCITATION À LA RECHERCHE AU NOUVEAU MONDE NANOMÉTRIQUE

Après le célèbre discours du savant **FEYNMAN** en 1959 intitulé :

« *There's Plenty of Room at the Bottom* »

Et au cours duquel il assura que les lois physiques autorisent a priori la manipulation et le positionnement contrôlé des atomes et des molécules, individuellement, un par un.[1]

Mais ce n'est qu'après 25 ans que la nanotechnologie est appliquée dans les recherches, est qu'en 1985 Smalley découvrit une nouvelle forme de carbone, les fullerènes. En 1996 il a reçu le prix **NOBEL** avec **KYOTO** et **CURL** pour cette découverte fondamentale. Depuis, de nombreuses équipes se sont intéressées à la problématique de la synthèse de nano-objets, et à leurs applications potentielles et cela par la découverte des nanotubes de carbone par **LIJIMA** en 1991 [2].

L'impossibilité de l'existence d'un cristal à deux dimensions à température non nulle a été montrée en 1966 par Mermin et Wagner ; les fluctuations thermiques étant trop importantes pour que le cristal garde sa cohésion[3].

3-1 LE GRAPHÈNE

La première fois que le graphène a été découvert par Sir A. Geim et Sir K. Novosolov en 2004 par isolation et qui ont reçus le prix Nobel pour l'identification de ses propriétés en 2010, donc le graphène peut être définie comme un plan d'épaisseur composé d'un seul atome de graphite composé d'atomes de carbone disposés dans un réseau en nid d'abeille. Ce matériau bidimensionnel présente des propriétés uniques et une structure électronique différente de celle du graphite. Il présente à l'échelle nanométrique des ondulations qui disparaissent avec leur empilement. Deux plans de graphène peuvent s'empiler pour former des bicouches (appelés graphène bicouches), et l'empilement de plusieurs de ces plans de graphène crée des multicouches, qui, finalement conduit à du graphite (matériau à trois dimensions). Le graphène motive l'inspiration des chercheurs de par ses propriétés et son potentiel dans des disciplines telles que l'électronique, la chimie, la physique, les sciences des matériaux. Les recherches sur ce matériau bénéficient des connaissances acquises par les travaux théoriques engagés depuis longtemps et du savoir-faire expérimental bâti par des années de recherche sur les nanotubes de carbone.

Le graphène est un matériau composé d'une couche unique d'atomes de carbone organisé dans une structure en nid d'abeille. Le graphène est la brique élémentaire à partir de laquelle sont formés de nombreux matériaux, certains connus depuis très longtemps comme le graphite **Fig 3.1**, d'autres découverts plus récemment comme les nanotubes ou les fullerènes. Bien que n'ayant

aucune pertinence vis-à-vis de leur synthèse, cette modélisation permet cependant de décrire de manière simple les propriétés physiques des matériaux composés à partir de la structure de référence qu'est le graphène. La structure de bande électronique du graphène a été étudiée théoriquement longtemps avant que l'on ne puisse étudier le graphène expérimentalement.

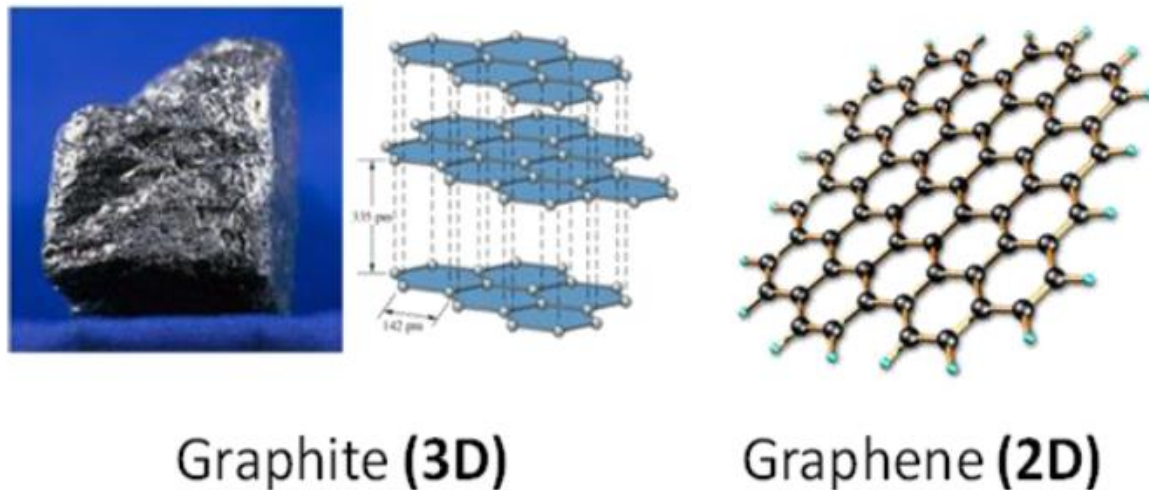


Fig 3.1 Présentation des atomes graphite et graphène

La stabilité du graphène est rendu possible par la présence de légères ondulations de la feuille dans la troisième dimension [4, 5]. Depuis cet événement, le graphène suscite une inspiration phénoménale dans la communauté de la physique de la matière condensée. Ce qui rend les effets et les propriétés électroniques du graphène si extraordinaire et hors du commun par leur mobilité électronique qui peut être 100 fois supérieure aux matériaux les plus performants [6], la présence d'un effet Hall quantique à température ambiante [7], ce qui n'était pas le cas pour d'autres matériaux qui nécessitent des températures très basses, la possibilité d'observer le paradoxe de Klein [8], une résistance supérieure à la déchirure [9]. Les exemples suivants donnent les propositions pour des applications éventuelles qui ne cessent d'augmenter.

- Le transistor à un électron rythmé au terahertz[10].
- La détection chimique d'une seule molécule[11].
- La réalisation de panneaux solaires [12].
- Les écrans plats, transparents et souples [13].
- Le stockage de l'hydrogène[14].
- Les super condensateurs pour la réalisation de batteries[14].
- Le séquençage entier du génome en quelques heures [15].

- Les mémoires de type Flash non volatiles [16].

Et ces domaines d'application ne cessent de s'élargir jusqu'à nos jours voir Fig 3.2.



Fig 3.2 Principales applications du graphène

3-2 STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE

Le graphène, est un système électronique bidimensionnel parfait qui est composé que d'une seule couche atomique, la dynamique des porteurs de charge est donc nécessairement discrète dans un système ultimement fin. Les liaisons entre atomes de carbone sont des liaisons covalentes, la distance inter atomique est $a = 1.42 \text{ \AA}$. La structure cristallographique du graphène se compose d'une maille élémentaire triangulaire avec deux atomes par maille **Fig 3.3**.

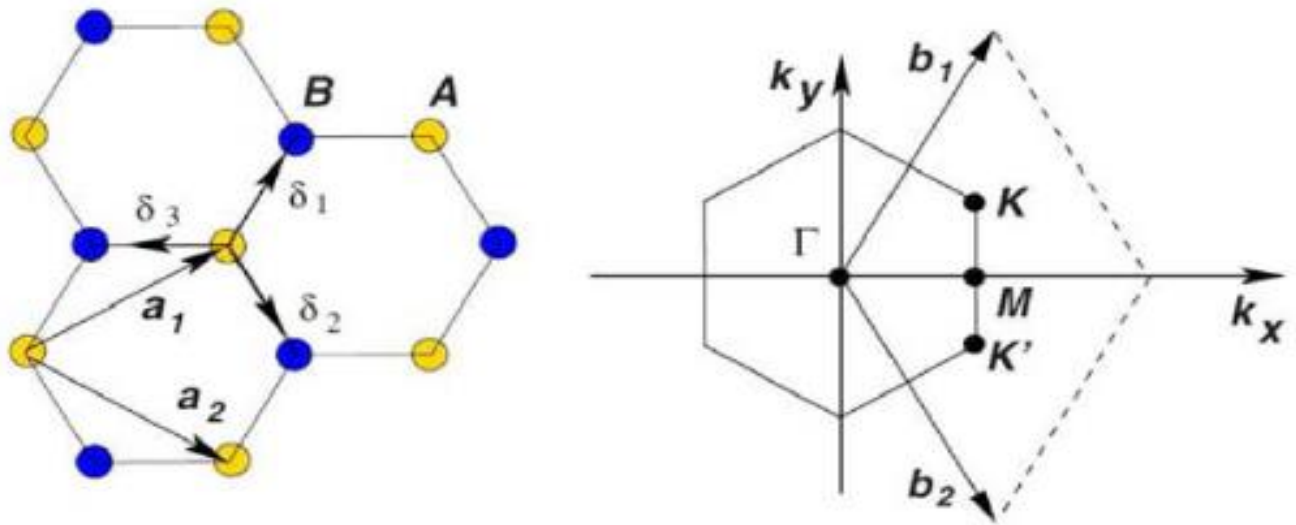


Fig 3.3 Réseau direct et réciproque du graphène. Les vecteurs $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$ et les atomes A et B définissent le réseau de Bravais. Les vecteurs $\vec{b}_1$ et $\vec{b}_2$ définissent la première zone de Brillouin.

3-3 MÉTHODES DE SYNTHÈSE, PROPRIÉTÉS ET APPLICATIONS DU GRAPHÈNE

3-3-1 Méthodes de synthèses

La dernière décennie a connu un développement important dans les différentes méthodes de synthèse du Graphène. Ces méthodes se divisent en deux catégories : l'approche descendante (top down) et l'approche ascendante (bottom up).

La formation de Graphène à partir de la séparation de feuillets de graphite est l'approche descendante spécialement par la technique de l'exfoliation mécanique et chimique.

La formation du graphène par l'approche ascendante *bottom up* inversement au *top down* se produit par la formation d'un réseau atome par atome jusqu'à l'obtention de feuillets de taille désirée. Des techniques comme l'épitaxie et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sont utilisées [17].

Tableau 3.1 Récapitulatif des méthodes de synthèse du graphène

Méthode	Procédé	Avantage	Inconvénient
Clivage micromécanique	Le clivage successif de graphite pyrolytique fortement orienté en utilisant une énergie mécanique	Cristal de bonne qualité En particulier pour les recherches sur les propriétés du graphène	Procédé laborieux petites surfaces
Exfoliation	Séparation des plans de graphène par : * ultra-sonication * réduction de l'oxyde de graphite * intercalation d'atomes	Production de masse	
Epitaxie sur carbure de Silicium (SiC)	à haute température et sous ultra-haut vide le SiC se décompose et l'évaporation des atomes de surface du silicium laisse place à une surface riche en atomes de carbone qui se forment une couche de graphène	Graphène de bonne qualité	Surface du graphène dépendant de la taille du wafer ⁱⁱ Control du nombre de plans atomiques Transfert du graphène
Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	Un gaz carboné est introduit dans une enceinte à haute température où il se décompose grâce à un catalyseur métallique, généralement du cuivre ou du nickel	De grandes feuilles métalliques peuvent être utilisées pour permettre d'avoir de larges surfaces Reproductibilité	Structure non uniforme en limites des grains du métal poly-cristallin génèrent des défauts dans la structure

Le Tableau 3.1 donne un état récapitulatif des méthodes de synthèse du graphène. La méthode d'exfoliation a été l'une des premières méthodes employées pour la formation de graphène de haute qualité. Cette technique consiste à appliquer un stress mécanique de type longitudinal ou transversal généré à la surface de matériaux de type multicouche à l'aide de simple ruban adhésif ou d'une pointe d'AFM.

3-3-2 La méthode du ruban adhésif :

Employée pour la première fois par Geimet Novoselov. Ces deux prix Nobel (2010) ont utilisé un ruban adhésif sur un carbone pyrolytique (HOPG : *Highly Oriented Pyrolytic Graphite*) possédant une épaisseur de 1 mm est utilisé en tant que précurseur. Les étapes de formation du graphène sont les suivantes, le HOPG est tout d'abord traité dans un plasma d'oxygène afin de créer des Mesas de 5µm de profondeur. Celles-ci sont plongées dans une solution photo résine l'échantillon est ensuite cuit et le HOPG est clivé de la résine. En dernier lieu, le ruban adhésif est employé pour arracher de manière répétitive les feuillets de graphite.

3-3-3 Propriété du graphène comparé à celles d'autres matériaux :

Le tableau suivant illustre les principales propriétés du graphène comparé à celles du cuivre, acier et autres.

Tableau 3.2 Propriétés du graphene

	Graphène	Comparatif
Densité	0,77 mg/m ²	
Densité de courant	10 ¹² cm ⁻²	6 fois supérieure au cuivre
Conductivité électrique (bulk)	0,96x10 ⁶ Ω ⁻¹ cm ⁻¹	Supérieure au cuivre: 0,60x10 ⁶ Ω ⁻¹ cm ⁻¹
Mobilité des charges	2,5x10 ⁵ cm ² V ⁻¹ s ⁻¹	La plus importante connue
Conductivité thermique à température ambiante	5 000 W/mK	10 fois meilleure que celle du cuivre (401 W/mK)
Module d'élasticité	~1 TPa	Jusqu'à 960 MPa pour des fibres de carbone à (<i>Ultra-high-modulus</i>) module ultra élevé
Force de rupture 2D	42 N/m	Au moins 100 fois plus résistant que l'acier (0,084–0,40 N/m)
Allongement	Jusqu'à 20 %	Cristal le plus élastique
Transmission optique	98 %	standard oxyde indium-étain (ITO): 82–85 %

3-4 LES NANOTUBES (NT_C) DE CARBONE.

Un ou plusieurs feuillets d'un réseau hexagonal d'atomes de carbone, le graphite enroulé forme ce qu'on appelle les nanotubes de carbone. Ils ont été découverts en 1991 par Lijima et depuis ce temps de nombreuses méthodes de synthèse ont été développées, permettant d'accéder à des nanotubes de propriétés diverses. L'intérêt progressif qui est porté aux nanotubes de carbone est lié à la multiplicité de leurs propriétés et des applications qu'ils permettent d'envisager. Plusieurs domaines d'applications dans lesquels ils sont impliqués sont cités ci-dessous :

*** Renforcement mécanique**

*** Utilisations en biologie**

*** Développement de systèmes optiques et électroniques**

La réduction de dimensionnalité et le confinement qui en résulte induisent des propriétés nouvelles dont certaines sont quantiques. Il est donc important de pouvoir réduire au maximum le

diamètre des nanotubes. Les nanotubes mono feuillets sont formés de l'enroulement d'un seul feuillet. L'importante réduction de diamètre confère aux tubes mono feuillets des propriétés intrinsèques spécifiques et plus intéressantes que celles des nanotubes multi feuillets.

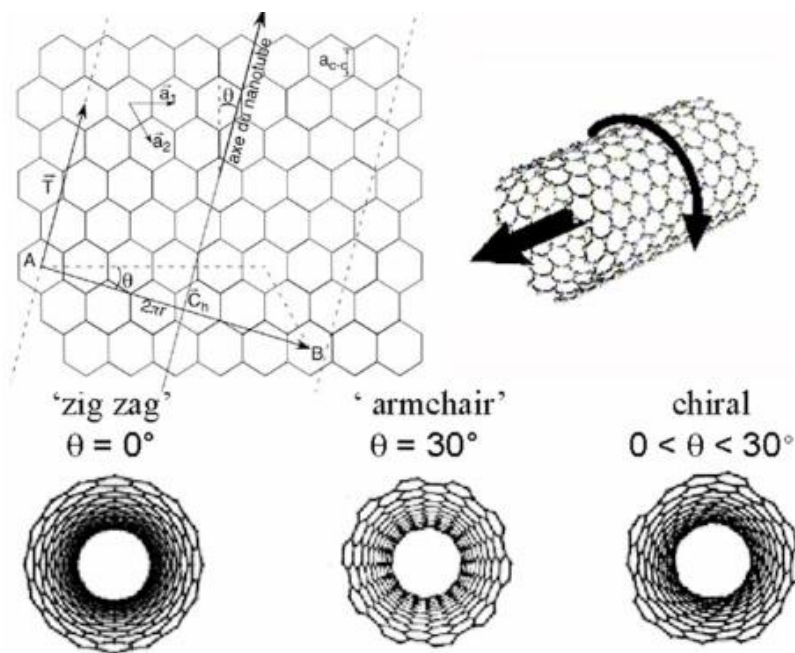
3-4-1 Définition d'un nanotube de carbone

Une ou plusieurs feuilles de graphène concentriquement enroulé forme des nanotubes à une ou plusieurs parois, Un nanotube en forme de l'enroulement concentrique d'une ou plusieurs feuilles de graphène. Cet enroulement peut se faire de différentes façons, en fonction de l'angle qui existe entre l'axe d'enroulement de la feuille et les directions du réseau hexagonal constitutif de la feuille de graphène. Donc il est possible de définir un angle d'hélicité Θ qui est l'angle compris entre le vecteur chiral C_h et les vecteurs de la maille élémentaire a_1 et a_2 et les valeurs de cet angle qui permet de distinguer 3 types de nanotubes : **Fig 3.4**

- les nanotubes (zig-zag) pour lesquels Θ vaut 0°
- les nanotubes (armchair) pour lesquels Θ vaut 30°
- les nanotubes (chiraux) pour lesquels Θ est compris entre 0° et 30° .

Les paramètres qui définissent les nanotubes sont leurs longueurs l'angle de chiralité et leurs diamètres, ces dernières valeurs sont reliées par le vecteur chiral C_h qui résulte de la combinaison des vecteurs unitaires de la maille élémentaire du feuillet a_1 et a_2 .

$$C_h = na_1 + ma_2 \quad (3.1)$$



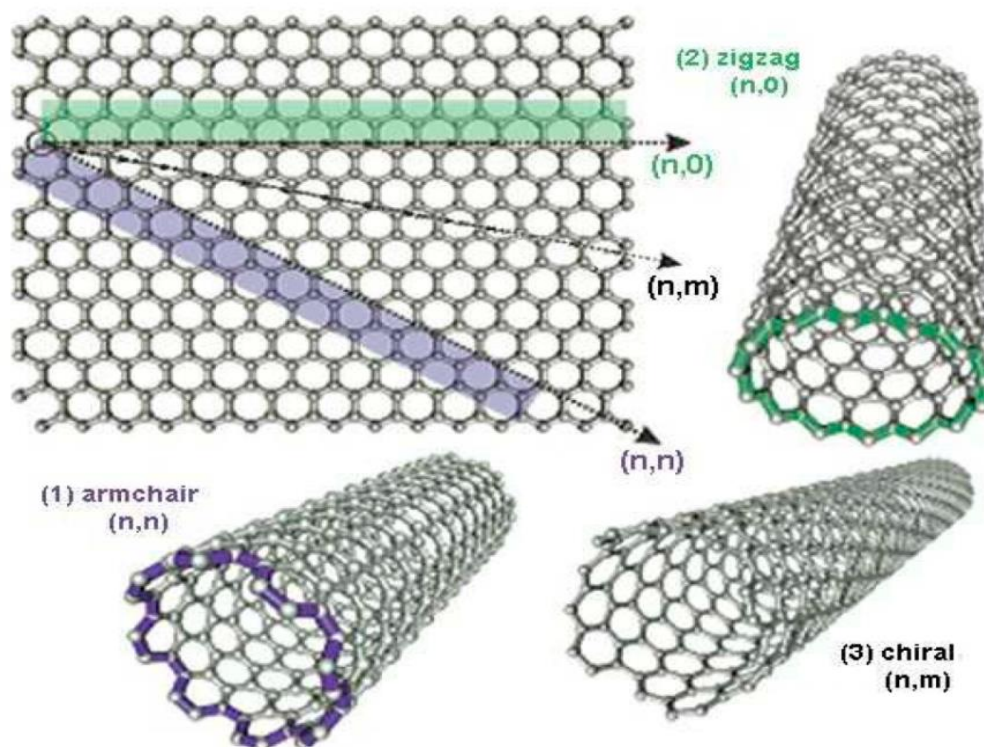


Fig 3.4 Les trois sortes de feuillets de nanotubes formées par l'enroulement d'une feuille de graphène définies par angle θ

3-4-2 Principales applications des nanotubes de carbones

Les nanotubes possèdent des propriétés chimiques, électriques, mécaniques, thermiques et optiques exceptionnelles et très attirantes pour diverses applications. En effet, on peut fonctionnaliser les nanotubes de carbone pour réaliser des capteurs chimiques. Ces capteurs peuvent être réalisés en déposant des nanotubes fonctionnalisés sur un quartz qui possède une certaine fréquence de résonance. Il est alors possible de détecter la quantité de molécules qui adhèrent aux nanotubes par la mesure de la variation de la fréquence de résonance du système. Il existe aussi des capteurs comportant une fibre optique en silice avec à son extrémité des nanotubes de carbone fonctionnalisés. Lorsque des molécules viennent se poser sur les nanotubes, elles modifient l'indice de réfraction et par conséquent la quantité de lumière réfléchi. Des capteurs de détection de gaz par ionisation ont été aussi développés. Tous ces capteurs ont été testés expérimentalement, les mesures obtenues ont permis de valider leurs fonctionnements mais des efforts restent à faire pour les optimiser.

Les nanotubes peuvent assurer un transport quasi-balistique des électrons, un nanotube métallique de 1-3 nm de diamètre peut acheminer un courant qui peut aller jusqu'à une dizaine de μA ce qui se traduit par une densité de courant. Les NT_C se présentent comme de très bons candidats pour la

réalisation des interconnexions, des transistors, des mélangeurs et des diodes. Dans les transistors à effet de champ, le nanotube semi-conducteur est utilisé comme zone active.

Dans le domaine de l'optoélectronique, un nanotube de carbone placé dans une géométrie de transistor a permis la réalisation d'un émetteur infrarouge par recombinaison des paires électron-trou, la longueur d'onde émise est dépendante du diamètre du nanotube et la position du point d'émission en fonction du potentiel de grille.

À l'inverse, des nanotubes fonctionnalisés avec du platine sont utilisés comme surface active dans une photodiode. L'exposition des NT_C à la lumière produit un photon courant dû à la génération d'une paire électron-trou séparée ensuite par un champ électrique. La génération de paires électrons-trous est plus forte au niveau des contacts entre les électrodes et le film de nanotubes.

Les NT_C ont aussi été utilisés pour remplacer les filaments de tungstène dans les lampes à incandescence. Cela présente plusieurs avantages, comme une meilleure stabilité thermique, un faible seuil d'émission, une meilleure efficacité lumineuse et une durée de vie plus longue.

Des expériences ont été menées pour explorer le comportement des nanotubes en tant qu'antenne THz. Un réflecteur parabolique des rayons infrarouge (20-25 μm), composé d'un réseau de nanotubes verticaux de 5 μm de long a été réalisé. Le réflecteur a permis de réfléchir une polarisation définie de la lumière incidente sans pertes ni dispersion. Les nanotubes de carbone sont aussi de bons émetteurs d'électrons par effet de champ électrique, ils sont capables d'émettre des électrons par effet tunnel par leur pointe lorsqu'ils sont placés dans un champ électrique de telle façon que leur axe soit parallèle aux lignes de champ. Leur facteur de forme très élevé couplé à leur stabilité thermique et à leur rigidité mécanique font d'eux des émetteurs extrêmement performants capables de fournir des courants élevés et stables dans le temps. Parmi les types d'applications possibles on peut trouver les amplificateurs micro-ondes, les écrans plats, et l'éclairage arrière d'écrans plats passifs.[18]

Enfin leurs propriétés mécaniques sont remarquables. Dix fois plus rigides que l'acier et très flexible, ils permettent le renforcement mécanique de matériaux et de structures, telles que du caoutchouc, des gilets pare-balles, etc. Ils permettent aussi la réalisation de fonctions électromécaniques.

La principale et très importante application des nanotubes de carbone dans un future proche qui va bouleverser le monde du spatial décrit par le romancier Arthur Clarke connu aussi par le Jule verne des temps moderne.

Dans beaucoup des cas les scientifiques mettent l'accent sur des sujets de recherches initialement proposés par des histoires de science-fiction citées par des grands écrivains romanciers tel que **Jule Verne** et **Arthur C. Clarke**. Proposé par le savant russe Konstantin Tsiolkovsky en 1895, repris soixante ans plus tard et décrit par Arthur Clarke dans le roman « *Les fontaines du paradis* (1979) ». Selon la NASA, l'ascenseur spatial pourrait en fait voir le jour dans une cinquantaine d'années et constituer un moyen peu onéreux de se hisser jusqu'à l'orbite des satellites géostationnaires. Le matériau pour le câble d'un tel ascenseur devrait avoir une résistance cent fois supérieure à celle de l'acier, et serait probablement constitué de nanotubes[19].

Aussi dans son livre intitulé « **Gloire à Dieu ou les mille vérités scientifiques du Coran** » qui interprète les révélations à caractère scientifique dans le Livre Sacré et l'évolution de la pensée universelle de l'antiquité à nos jours, l'écrivain Mohammed Yacine Kassab a écrit. « Voici un sujet qui est resté mystérieux bien longtemps pour certains exégètes.

Puis, lorsque les orientalistes ont essayé de l'expliquer à leur tour et à leur manière, ils n'ont réussi qu'à créer un surcroît de confusion en lui donnant un sens pour le moins douteux. Le Coran affirme ceci : « (Les incrédules) disposent-ils du Royaume des cieux, de la terre et de ce qui est entre eux ? (S'ils croient l'avoir), qu'ils y montent avec des cordes. » (Coran 38.10) »

Que le Coran en parle alors que l'idée-même d'une telle nouveauté n'avait pas encore effleuré l'esprit des savants ne peut guère étonner ceux qui sont convaincus de l'authenticité du Message Sacré. Le Livre Sacré évoque d'une façon extraordinairement concise, l'éventuelle mise en place d'un système d'exploration spatiale, qui ne sera découvert que quatorze siècles plus tard, et dont la réalisation demandera des décennies, avant d'être effective. Pour cette raison, quand le Coran engage les incrédules à lancer une corde vers le ciel et à traverser les espaces célestes de cette façon, l'hilarité était de règle chez les orientalistes et les adversaires de l'Islam. Quoi qu'il en soit, les incrédules qui auraient recours à de tels moyens - traverser les espaces célestes à l'aide d'une corde pour s'enfuir le Coran évoque cette possibilité au conditionnel - ne seront pas en mesure d'affaiblir ou de porter atteinte à l'Islam, car la Volonté de Dieu, le Seigneur et le Créateur de l'univers, s'y opposera fermement. Les deux superpuissances USA et URSS, (ou ce qu'il était convenu d'appeler ainsi par les médias, à l'époque), se sont intéressées de près à cette corde grâce à laquelle les hommes pourront traverser l'espace **Fig 3.5**. Qu'une telle réalisation soit effective ou non, laisse intacte la valeur des prédictions coraniques. Seule compte en définitif, la description d'un système absolument inconnu à l'époque, qui forcément devait attirer les sarcasmes, de ceux qui étaient doués plus que de raison, et qui tenaient à le démontrer. En fin de compte, les véritables

savants ont fini par admettre la faisabilité d'un tel projet, dans toute son originalité, treize siècles plus tard, confirmant ainsi malgré eux, que le Message Sacré, ne saurait émaner que d'un Être infiniment supérieur à tout ce que l'être humain pourrait imaginer. [20]

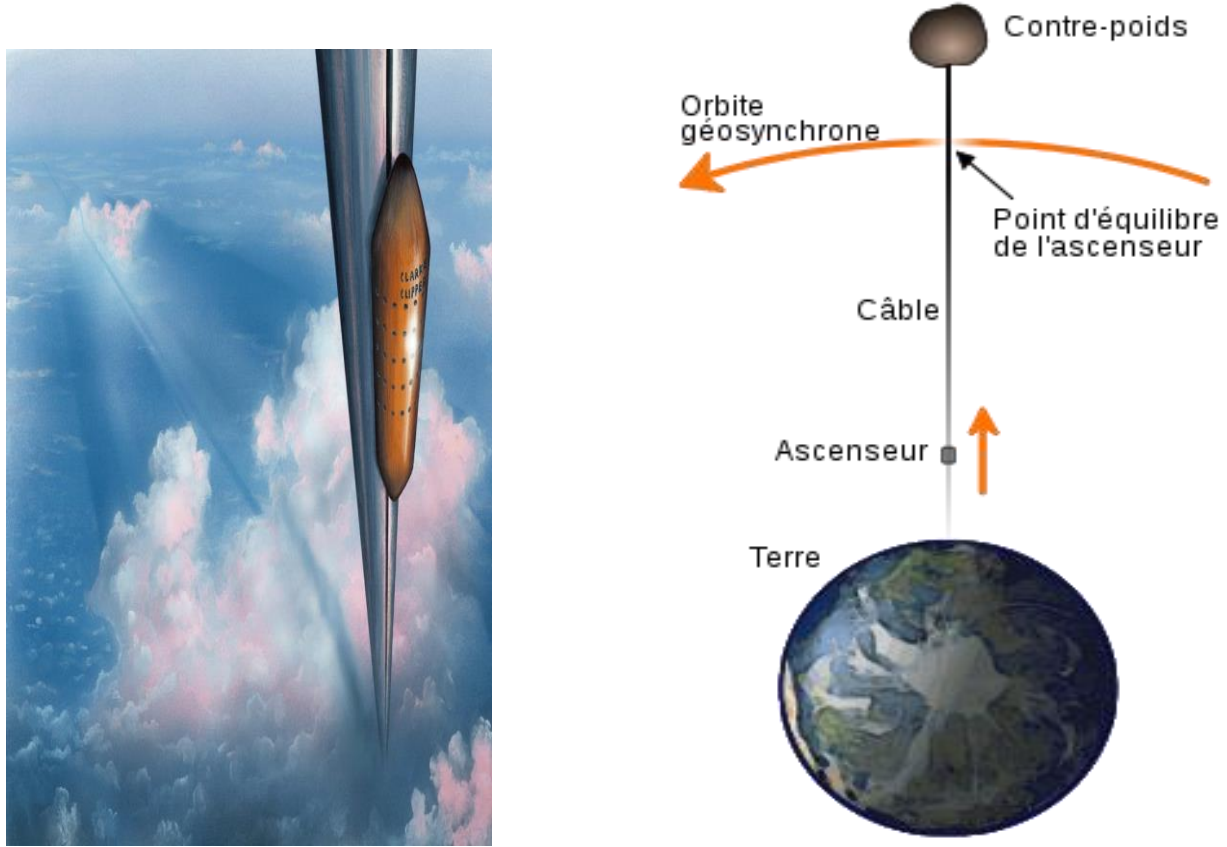


Fig 3.5 Ascenseur du futur vers la lune géostationnaire

3-4-3 propriétés des nanotubes de carbone

3-4-3-1 Propriétés électriques : Les nanotubes de carbones ont la remarquable propriété d'être en même temps conducteur ou, semi-conducteur ou isolant selon leurs configurations citées antérieurement, donc la forme Armchair et Zigzag leur donne une propriété métallique.

L'orientation des motifs hexagonaux de carbone par rapport à l'axe du tube détermine leur comportement, et selon les valeurs des paramètres dans la relation (3.2) ces nanotubes peuvent avoir un comportement conducteur ($n=m$), semi-conducteurs à gap étroit ($n-m=3q$) et semi-conducteur a large gap ou isolant ($n-m \neq 3q$). Leurs applications comme semi-conducteur en électronique est leur utilisation comme oscillateurs, mémoire, des circuits logiques tels que inverseurs et des transistors.[21, 22]

$$(2m+n)=3q \quad (3.2)$$

q : un nombre entier

3-4-3-2 Propriétés mécaniques

Tous en étant très légers les nanotubes de carbone présentent une très grande rigidité comparée à celle de l'acier, avec des caractéristiques principales qui sont la dureté, la conductivité thermique et l'élasticité, ils sont remarquables. Dix fois plus rigides que l'acier et très flexible, ils permettent le renforcement mécanique de matériaux et de structures, telles que du caoutchouc, des gilets pare-balles, etc. Ils permettent aussi la réalisation de fonctions électromécaniques. La dureté qui est la capacité d'un matériaux résistera une pénétration et il existe des nanotube qui sont plus durs que le diamant et ils ont une conductivité thermique supérieure à celle du diamant[23]. Tandis que le module d'élasticité des nanotube de carbone est dix fois celui de l'acier (donc ils présentent une très grande élasticité et flexibilité).

3-4-3-3 Propriétés chimiques

Les nanotubes possèdent des propriétés chimiques captivantes qui leurs donnent les possibilités suivantes :

- Emploi de leurs surfaces par greffage afin de pouvoir les trier selon leurs caractéristiques électroniques.
- Dopage par inter calage inter tubulaires des atomes entre le mono-feuillet nanotubes d'un faisceau pour mieux contrôler les propriétés électroniques des semi-conducteurs.
- Une bonne capacité d'adsorption vue le surcroît élevé de sa la surface spécifique qui est de l'ordre de $2700 \text{ m}^2/\text{g}$ pour un nanotube mono-feuillet et inférieur à $1300 \text{ m}^2/\text{g}$.
- Les nanotubes sont insolubles dans les solvants organiques et dans l'eau, et ils présentent une excellente inertie chimique et une très bonne stabilité thermique à haute température sous atmosphère inerte.

3-4-3-4 Propriétés optiques

Les matériaux de la famille du graphène et initialement le graphite sont aussi noir qu'il soit donné d'observé, et essentiellement des échantillons de nanotubes qui s'avère être un excellent absorbeur sur tout le domaine du visible. Or, des suspensions de nanotubes de carbone bien séparés par espèces sont colorées. Le confinement de la fonction d'onde et l'anisotropie de la nanostructure comme les nanotubes affectent fortement leurs propriétés [24]. Donc le matériau le plus noir jamais conçu par l'homme est un tapis de nanotubes disposés verticalement, réalisé par des chercheurs de l'Université de Rice. Il est 30 fois plus sombre que le carbone, donc il a un pourcentage d'absorption d'une valeur de 99,955 % de la lumière qu'il reçoit. C'est 3 fois supérieur à ce que permettait l'alliage de nickel-phosphore qui était le matériau réputé le plus sombre à ce jour.[25]

3-5 LES NANOTUBES (NT_{BN}) DE NITRURE DE BORE.

Identiquement au nanotubes de carbone, d'autres types de nanotubes ont été distingués à partir d'autre matériaux qui ont la même structure lamellaire que le graphite, parmi ces matériaux on trouve le MoS₂ (disulfure de molybdène) et le WS₂ (disulfure de Tungstène) qui ont été synthétisés en 1992 [26, 27] mais le matériau le plus proche du point de vu structurellement lamellaire similaire à celle du graphite est le BN (Nitrure de Bore). La stabilité des nanotubes de nitrure de bore a été prouvée théoriquement en 1994 par Rubio et Blase[28]. Les premiers nanotubes de nitrure de bore multi feuillets constitués de l'enroulement concentrique de plusieurs feuillets hexagonaux de nitrure de bore ont été synthétisés par Chopra et coll, en 1995 [29]. Les essais La synthèse de ces nanotubes de BN se sont succédés plus tard par différents procédés tel que l'arc électrique à l'ablation LASER, en passant par le broyage mécanique par différentes équipes.

3-5-1 Définition d'un nanotube de BN

Un nanotube de BN et un nanotube de forme identique à celle des nanotubes de carbone déjà vu antérieurement à l'exception que les atomes de carbone sont remplacés par des atomes de Bore B et d'azote Z. Placés alternativement en forme géométrique hexagonale ou nid d'abeille.

3-5-2 Principales applications des nanotubes de nitrure de bore

Ces nanotubes de BN sont meilleurs candidats pour des applications telles que le stockage de l'hydrogène. Ils possèdent une grande capacité d'adsorption d'hydrogène, dans l'optoélectronique la nano mécanique vu leur rigidité mécanique importante et unique avec un module de Young élevé, de meilleurs isolant (gap supérieur à 5,5 eV), les nanotubes de BN sont majoritairement non-pyroélectriques et peuvent présenter une polarisation spontanée (piézoélectricité) très importante, leur stabilité thermique et leur résistance à l'oxydation (700-900°C) sont bien supérieures à celles des nanotubes de carbone (400 °C), une conductivité thermique assez élevée.

3-5-3 Propriétés des nanotubes de nitrure de bore

Si on compare les nanotubes de BN à leurs aînés les nanotubes de carbone ont remarqué que les propriétés physiques de BN et les applications envisagées sont nettement plus limitées.

La première fois que nitrure de bore a été synthétisé en 1842 par Balmain [30, 31]. Et vu sa situation dans le tableau périodique départ et d'autre du carbone, ce qui lui permis d'être identiquement iso électronique et leurs polymorphes sont similaires. Ainsi, le nitrure de bore existe sous quatre formes polymorphiques : le nitrure de bore hexagonal (équivalent du graphite), le nitrure de bore cubique (équivalent du diamant), le nitrure de bore wurtzitique (équivalent du diamant hexagonal) et le nitrure de bore rhomboédrique. Le nitrure de bore hexagonal est la phase

stable la plus importante. Elle est semblable au graphite, et leurs paramètres cristallins sont très proches ($a=0,25038$ nm et $c=0,6661$ nm pour hBN, $a=0,2464$ nm et $c=0,6738$ nm pour le graphite). L'alternance des atomes de bore et d'azote en lieu et place des atomes de carbone pour le graphite entraîne une spécificité du hBN au sein duquel les hexagones sont empilés d'un feuillet à l'autre lorsqu'ils sont décalés dans le graphite. En effet, dans le hBN, chaque atome d'azote se superpose à un atome de bore et réciproquement, ce qui conduit à l'empilement des hexagones comme présenté sur **Fig 3.6**.

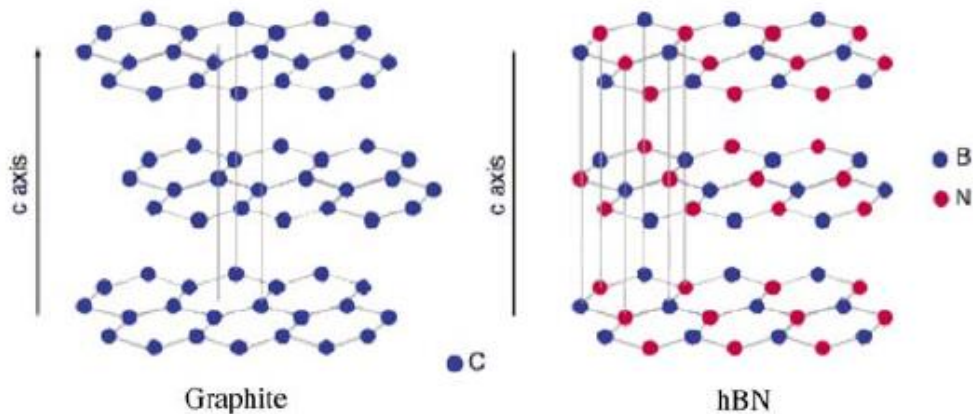


Fig 3.6 Empilement des feuillets et arrangement des atomes de carbones et BN dans le graphite et le hBN

3-5-3-1 Propriétés électriques

Les nanotubes de nitrure de bore sont aussi des semi-conducteurs mais à grand gap contrairement au nanotube de carbone. Blase et coll,[32] dans leurs travaux ont établi la valeur de la bande interdite par des calculs de structure électronique comme étant supérieure à 5,5 eV pour des tubes de diamètre supérieur à 1 nm. De plus, ils ont montré que cette valeur est indépendante de l'hélicité et du nombre de feuillets des tubes. Cumings et Zettl[33] ont montré en 2004 ont montré expérimentalement que les nanotubes à deux feuillets et pour des tensions inférieures à 10 V sont des excellents diélectrique et ne montrent pas de grande résistance contrairement aux des nanotubes de carbone. Les analyses par microscopie à effet tunnel (STM) et par spectroscopie à effet tunnel (STS) qui ont été réalisées par des chercheurs [34]qui ont fourni des valeurs de gap de 4,5 à 4,8 eV pour des nanotubes multi feuillets de grand diamètres, et de 3,8 à 8,7 eV pour des nanotubes à deux feuillets. L'existence d'un fort effet Starck (modification du gap en présence d'un champ électrique transverse)[35, 36]et l'importance des impuretés au sein des échantillons rendent ces analyses difficiles.

3-5-3-2 Propriétés mécaniques

La combinaison des propriétés mécanique du nitrure de bore et la structure tubulaire du nanotube de BN donne au hBN des propriétés mécanique remarquables, qui peuvent être le module de traction élevé et la haute résistance au cisaillement et à la compression[37]. La première étude expérimentale des propriétés mécaniques a été réalisée par Chopra et Zettl en 1998 [38].

Le module d'Young des nanotubes bi feuillets de nitrure de bore a été mesuré à $1,22 \pm 0,24$ TPa, soit du même ordre de grandeur que celui des nanotubes de carbone et bien supérieur à celui du hBN mesuré dans le plan. D'autre part, Hernandez et coll. ont calculé[39] par la méthode des liaisons fortes le module d'Young des nanotubes de nitrure de bore et ont trouvé une valeur comprise entre 0,837 et 0,912 TPa. Grâce à ces propriétés, les nanotubes de nitrure de bore ont été utilisés par une équipe de la NASA pour renforcer un composite vitreux d'aluminosilicate de baryum et de calcium dit G18 [40, 41]. Ce composé a été renforcé avec 4% en masse de nanotubes de nitrure de bore multi feuillets. La force du composite est améliorée de 90% et sa résistance à la fracture de 35% par rapport au composite non renforcé.

3-5-3-3 Propriétés chimiques

Les deux éléments qui constituent le nitrure de bore c'est-à-dire l'azote et le bore sont des atomes plus réactifs que le carbone ce qui permet à leurs nanotubes d'avoir un potentiel plus important pour les réactions chimiques sur le réseau que les nanotubes de carbone, surtout, les chaînes pendantes créées à la surface des tubes par certains modes de synthèse vont présenter des fonctions chimiques réactives comme des boranes $B(OR)_3$ ou des amines NH_2 . L'existence de ces fonctions réactives ouvre la voie à une réactivité chimique intéressante à la surface du tube.

De plus, les nanotubes de nitrure de bore sont résistants à l'oxydation [42]. Ceux-ci sont stables sous air jusqu'à une température d'environ 800 °C tandis que les nanotubes de carbone s'oxydent dans les mêmes conditions à partir de 400 °C. Les nanotubes de nitrure de bore sont de meilleurs candidats que les nanotubes de carbone pour les applications de renforcement de matériaux soumis à des conditions oxydantes.

3-5-3-4 Propriétés optiques

Étant donné leur caractère semi-conducteur à grand gap (autour de 6 eV), l'étude des propriétés optiques du nitrure de bore hexagonal (hBN) et des nanotubes de nitrure de bore (BN) est particulièrement intéressante, et puisque les études des propriétés optiques des matériaux semi-conducteurs et, notamment, des composés émettant dans l'ultra-violet (UV) constitue depuis quelques années une thématique de recherche de plus en plus importante du fait des applications potentielles de ces matériaux en optoélectronique[43].

PHÉNOMÈNE D'ADSORPTION

3-6 PROCESSUS D'ADSORPTION A L'INTERFACE SOLIDE – GAZ

L'étude des interfaces gaz-solides a suscité, depuis plus d'un siècle, un intérêt particulier de la part de la communauté scientifique. Cet intérêt est motivé tant par l'importance des interfaces dans la compréhension des interactions moléculaires, que par la richesse et la diversité des applications technologique exploitant ces phénomènes (catalyse hétérogène, filtration et purification).

Le cas que nous traitons dans notre thèse c'est la minimisation des produits corrosifs, pour cela nous avons envisagé de faire une adsorption de ces produits, pour cela nous allons dans ce chapitre faire une étude sur ce phénomène que nous allons exploiter comme tamis moléculaire.

3-6-1 Définition d'adsorption :

Une adsorption est un phénomène qui se produit aux surfaces et qui permet aux molécules de gaz ou liquides de se fixer sur cette surface solide, contrairement à l'absorption qui signifie la pénétration des molécules de gaz ou liquides à l'intérieur de ce solide, les molécules sont appelées adsorbats et la surface solide est appelée adsorbant. Les molécules ainsi adsorbées constituant l'adsorbat. Si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de pénétrer au sein de la phase adsorbants, il y a absorption.

L'adsorption repose sur la propriété qu'ont les surfaces solides de fixer certaines molécules de manière réversible, par des liaisons faibles de type Van der Waals. Cette propriété est liée à la structure même du solide où subsistent, en surface, des forces non équilibrées par suite des dissymétries dans la répartition des atomes : la formation d'une couche de molécules adsorbées compense en partie ce déséquilibre.[44]

Du point de vue de la Thermodynamique on peut dire que c'est une diminution de l'énergie libre qui entraîne le phénomène d'adsorption. Ce phénomène est par ailleurs **exothermique**. Lorsque la variation d'énergie est faible, l'adsorption est appelée **physisorption** ou adsorption de van der Waals et la chaleur dégagée est du même ordre de grandeur que celle de liquéfaction des gaz (quelques kJ.mol⁻¹)[45].

3-6-2 Différents types d'adsorption

a) Chimisorption : Est une adsorption activée qui s'explique par une variation d'énergie très importante, l'enthalpie d'adsorption peut atteindre l'ordre de grandeur de certaines réactions chimiques (40 kJ.mol⁻¹ à 400 kJ.mol⁻¹ et plus), elle intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes, c'est un phénomène qui n'est pas véritablement réversible.

La chimisorption implique un transfert d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbat. Elle intervient uniquement si le gaz est capable de former des liaisons chimiques avec les atomes de surface[46].

b) Physisorption : A la particularité d'être dans certains cas rapidement réversible. Les vitesses d'adsorption et de désorption sont élevées de telle sorte qu'un état d'équilibre est atteint rapidement quand on modifie brusquement la pression du gaz adsorbé dominant sur l'adsorbant. [45].

3-6-3 Interactions moléculaires et transfert d'énergie

Une connaissance précise des potentiels d'interaction pour les systèmes moléculaires est une importance fondamentale pour la compréhension et la prévision des propriétés des gaz, liquides et solutions imparfaites. En principe, le potentiel d'interaction de deux les molécules A et B à une distance R peuvent être calculées exactement à partir de la définition

$$\Delta_{AB}W(R) \equiv \bar{W}_{AB}(R) - \bar{W}_A - \bar{W}_B \quad (3.4)$$

Où l'énergie totale du système d'interaction W_{AB} et les énergies des deux des molécules séparées W_A et W_B sont obtenues à partir de solutions de l'équation de Schrödinger. Les difficultés de ces problèmes sont cependant le fait qu'il n'a pas encore été possible de faire des prévisions quantitatives du le potentiel d'interaction de deux molécules H_2 avec une précision suffisante pour fournir une base raisonnable pour les prévisions quantitatives des phénomènes physiques. Le calcul des petites molécules plus compliquées semble avoir été universellement considéré comme difficilement prévisible. Cependant, c'est dans le but d'apporter des contributions à de telles possibilités que les présentes enquêtes sont en cours. Il y a toujours des éléments de conjecture sur les prédictions complètement réussies, mais les auteurs considèrent qu'avec l'analyse ici et à partir de certains résultats des applications de ces méthodes à un modèle simple, il semble que les difficultés restantes ne sont que celles des enquêtes détaillées normales. Le potentiel de Lennard et Jones est la résultante des potentiels de répulsion et de Van Der Walls **Fig 3.7**, lorsque les molécules se rapprochent l'une de l'autre, des forces de répulsion électrostatiques viennent contrebalancer les forces d'attraction ; elles sont la plupart du temps représentées par un potentiel en r^{-12} .

$$E_{VDW} = -\frac{1}{(4\pi\epsilon\epsilon_0)^2 r^6} \left(\frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3k_B T} + \alpha_1\mu_1^2 + \alpha_2\mu_2^2 + \frac{3}{4}h\nu\alpha_1\alpha_2 \right) \quad (3.5)$$

$$E_{L\&J} = E_r + E_{VdW} = \frac{C_1}{r^{12}} - \frac{C_2}{r^6} \quad (3.6)$$

- r distance intermoléculaire
 μ_1 et μ_2 les moments polaires des deux molécules,
 ϵ la permittivité relative,
 ϵ_0 la permittivité du vide,
 k_B la constante de Boltzmann
 T la température absolue
 α_1 et α_2 les polarisabilités de chacune des deux molécules

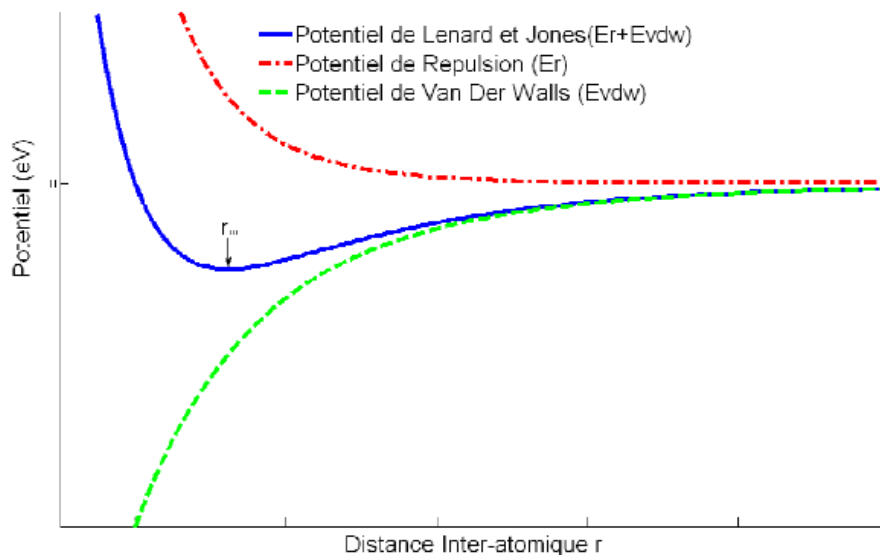


Fig 3.7 Loi d'adsorption de Langmuir

En bleu, le Potentiel de Lennard et Jones : il représente les forces intermoléculaires, somme du potentiel de Van der Walls en vert et des forces de répulsion en rouge. r_m représente la distance interatomique pour laquelle le minimum d'énergie est atteint entre les deux molécules. C'est donc la distance d'équilibre entre les deux molécules.

Ces forces de Van Der Walls peuvent être à l'origine de la fixation des molécules à la surface d'un solide : on parle alors d'adsorption ou de physisorption. La molécule de gaz vient alors interagir avec l'ensemble des atomes du solide. L'ensemble des molécules de gaz peut alors venir occuper différents sites sur la surface du solide pour en occuper une fraction surfacique θ de la surface totale S , ou, dans le cas de fortes concentrations, venir former plusieurs couches gazeuses

sur cette surface. La physisorption est un phénomène à faible énergie, (de l'ordre de la dizaine de kilojoules par mole) ; elle s'établit donc rapidement (de l'ordre de la seconde ou de la minute) ; elle est réversible et n'induit pas de modification chimique des espèces mises en jeu.

Les phénomènes d'adsorption chimique, quant à eux, sont principalement de deux types.

***Covalent** : le recouvrement orbital des deux molécules implique un échange d'électrons ; ceci crée une liaison très forte entre la molécule et la surface (les niveaux d'énergie mis en jeu sont de plusieurs centaines de kilojoules par mole). On parle souvent de chimisorption forte.

***Ionique-Ionique** (ou interaction de Coulomb) : la molécule de gaz cède ou récupère un électron en arrivant à la surface et s'ionise pour finalement former une liaison avec une molécule du solide également ionisée. Les niveaux d'énergie mis en jeu vont de 50 à plusieurs centaines de kilojoules par mole, on parle alors de chimisorption faible.

Une fois à la surface de ce solide, la molécule gazeuse peut ensuite :

- diffuser dans le solide, on parle alors d'absorption.
- diffuser en surface pour minimiser son énergie.
- se dissocier pour former des molécules / ions de plus petite taille.
- se désorber et repartir en phase gazeuse (avec ou sans perte d'énergie).
- se recombiner avec une molécule de surface et se désorber.

La désorption des molécules physisorbées nécessite un apport d'énergie plus faible que pour les molécules chimisorbées. La désorption de ces dernières, est souvent plus lente et peut ainsi ralentir la régénération du capteur.

L'apport d'énergie pour la désorption peut être de nature lumineuse, thermique, électrique voire chimique. Dans le cas de la désorption associative, l'énergie dégagée par la réaction de deux molécules leur permet de se désorber (mécanisme de Langmuir-Hinshelwood).

Il y a une concurrence de ces niveaux de la couche sensible du capteur qui peut être mise en équation à l'aide de la théorie développée par Langmuir sur les gaz adsorbés. On considère alors un gaz de pression partielle **P** appelée adsorbat qui va venir s'adsorber sur une surface appelée adsorbant. L'adsorbant présente un nombre **n** de sites d'adsorption inoccupés. On note que la fraction de sites occupés par les molécules d'adsorbant. D'après la théorie de Langmuir, on a :

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP} \quad (3.7)$$

θ étant fraction de sites occupés par les molécules d'adsorbant

P étant une pression en Pascal

b est la constante de Langmuir du système adsorbant d'adsorbat

3-7 CONCLUSION

Les nanomatériaux que nous avons cités dans ce chapitre sont tous d'une importance chacun dans un domaine déterminé, ils peuvent assurer des fonctions seules ou plusieurs fonctions en même temps, dans notre étude nous nous intéressons à la détection et l'adsorption afin de les utiliser pour satisfaire la fonction de minimisation des produits de la décomposition du gaz SF₆, le graphène, les nanotubes de carbone et de BN peuvent tous assurer la fonction de détection mais la fonction d'adsorption va être étudiée plus dans les chapitres suivants.

Références bibliographiques

- [1] M. Roukes, "Plenty of room, indeed," *Scientific American*, vol. 285, pp. 42-9, 2001.
- [2] A. Maguer, "Manipulation et fonctionnalisation de nanotube: Application aux nanotubes de nitrure de bore," Université Paris Sud-Paris XI, 2007.
- [3] J.-F. Jobidon, "Etudes des phases de cristallisation dans le graphène en champ magnétique," Université de Sherbrooke., 2009.
- [4] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, and S. Roth, "The structure of suspended graphene sheets," *Nature*, vol. 446, p. 60, 2007.
- [5] A. C. Neto, F. Guinea, N. M. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, "The electronic properties of graphene," *Reviews of modern physics*, vol. 81, p. 109, 2009.
- [6] M. S. Fuhrer, "Intrinsic and extrinsic limits of mobility in graphene," in *APS Meeting Abstracts*, 2008.
- [7] K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. Morozov, H. L. Stormer, U. Zeitler, J. Maan, G. Boebinger, P. Kim, and A. K. Geim, "Room-temperature quantum Hall effect in graphene," *Science*, vol. 315, pp. 1379-1379, 2007.
- [8] M. Katsnelson, K. Novoselov, and A. Geim, "Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene," *Nature physics*, vol. 2, p. 620, 2006.
- [9] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene," *science*, vol. 321, pp. 385-388, 2008.
- [10] J. Liu, A. Wright, C. Zhang, and Z. Ma, "Strong terahertz conductance of graphene nanoribbons under a magnetic field," *Applied Physics Letters*, vol. 93, p. 041106, 2008.
- [11] F. Schedin, A. Geim, S. Morozov, E. Hill, P. Blake, M. Katsnelson, and K. Novoselov, "Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene," *Nature materials*, vol. 6, p. 652, 2007.
- [12] J. Wu, H. A. Becerril, Z. Bao, Z. Liu, Y. Chen, and P. Peumans, "Organic solar cells with solution-processed graphene transparent electrodes," *Applied physics letters*, vol. 92, p. 237, 2008.
- [13] X. Wang, L. Zhi, and K. Müllen, "Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells," *Nano letters*, vol. 8, pp. 323-327, 2008.
- [14] G. K. Dimitrakakis, E. Tylianakis, and G. E. Froudakis, "Pillared graphene: a new 3-D network nanostructure for enhanced hydrogen storage," *Nano letters*, vol. 8, pp. 3166-3170, 2008.

- [15] H. W. C. Postma, "Rapid sequencing of individual DNA molecules in graphene nanogaps," *Nano letters*, vol. 10, pp. 420-425, 2010.
- [16] T. J. Echtermeyer, M. C. Lemme, M. Baus, B. N. Szafrank, A. K. Geim, and H. Kurz, "Nonvolatile switching in graphene field-effect devices," *IEEE Electron Device Letters*, vol. 29, pp. 952-954, 2008.
- [17] J. A. N. D. YE, "Synthèse et application du graphène entant que mousse absorbante de contaminants en milieu aqueux et ainsi qu'électrode pour la détection électrochimique du peroxyde d'hydrogène," 2016.
- [18] Z. Raslan, "Conception, Fabrication, Caractérisation de microactionneurs à base de nanotubes de carbone," 2009.
- [19] S. Catellin, "Nanomonde: entre science et fiction. Quelles visions du futur?," *Alliage*, vol. 62, pp. 67-78, 2008.
- [20] http://www.islamfrance.com/livres/Mille_Verites_du_Coran_Kassab.pdf.
- [21] A. Bendehane and C. Azizi, "Simulation numérique des propriétés statistiques du transistor à base de nanotube de carbone CNTFET," 2013.
- [22] J.-S. Lauret, "Etude des propriétés optiques des nanotubes de carbone," Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2003.
- [23] Z. M. Céline, "Synthèse de matériaux composites par cobroyage en voie sèche, Caractérisation des propriétés physicochimiques et d'usage des matériaux," Thèse 2004, 2004.
- [24] <https://perso.esiee.fr/~subramak/TPE/PROPRIETES.html>.
- [25] B. Vergne, "Mise en forme de composites Nanotubes de carbone/alumine et modélisation de leur conductivité thermique," Limoges, 2007.
- [26] R. Tenne, L. Margulis, M. e. Genut, and G. Hodes, "Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulphide," *Nature*, vol. 360, p. 444, 1992.
- [27] L. Margulis, G. Salitra, R. Tenne, and M. Talianker, "Nested fullerene-like structures," *Nature*, vol. 365, p. 113, 1993.
- [28] A. Rubio, J. L. Corkill, and M. L. Cohen, "Theory of graphitic boron nitride nanotubes," *Physical Review B*, vol. 49, p. 5081, 1994.
- [29] N. G. Chopra, R. Luyken, K. Cherrey, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie, and A. Zettl, "Boron nitride nanotubes," *Science*, vol. 269, pp. 966-967, 1995.

- [30] W. Balmain, "XLVI. Observations on the formation of compounds of boron and silicon with nitrogen and certain metals," *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 21, pp. 270-277, 1842.
- [31] W. Balmain, "Bemerkungen über die Bildung von Verbindungen des Bors und Siliciums mit Stickstoff und gewissen Metallen," *Journal für Praktische Chemie*, vol. 27, pp. 422-430, 1842.
- [32] X. Blase, A. Rubio, S. Louie, and M. Cohen, "Stability and band gap constancy of boron nitride nanotubes," *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 28, p. 335, 1994.
- [33] J. Cumings and A. Zettl, "Field emission and current-voltage properties of boron nitride nanotubes," *Solid State Communications*, vol. 129, pp. 661-664, 2004.
- [34] R. Czerw, S. Webster, D. Carroll, S. Vieira, P. Birkett, C. Rego, and S. Roth, "Tunneling microscopy and spectroscopy of multiwalled boron nitride nanotubes," *Applied physics letters*, vol. 83, pp. 1617-1619, 2003.
- [35] K. Khoo and S. G. Louie, "Tuning the electronic properties of boron nitride nanotubes with transverse electric fields: A giant dc Stark effect," *Physical Review B*, vol. 69, p. 201401, 2004.
- [36] M. Ishigami, J. D. Sau, S. Aloni, M. L. Cohen, and A. Zettl, "Observation of the giant Stark effect in boron-nitride nanotubes," *Physical review letters*, vol. 94, p. 056804, 2005.
- [37] R. T. Paine and C. K. Narula, "Synthetic routes to boron nitride," *Chemical Reviews*, vol. 90, pp. 73-91, 1990.
- [38] N. G. Chopra and A. Zettl, "Measurement of the elastic modulus of a multi-wall boron nitride nanotube," *Solid State Communications*, vol. 105, pp. 297-300, 1998.
- [39] E. Hernandez, C. Goze, P. Bernier, and A. Rubio, "Elastic properties of C and B x C y N z composite nanotubes," *Physical review letters*, vol. 80, p. 4502, 1998.
- [40] S. R. Choi, N. P. Bansal, and A. Garg, "Mechanical and microstructural characterization of boron nitride nanotubes-reinforced SOFC seal glass composite," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 460, pp. 509-515, 2007.
- [41] N. P. Bansal, J. B. Hurst, and S. R. Choi, "Boron nitride nanotubes-reinforced glass composites," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, pp. 388-390, 2006.
- [42] Y. Chen, J. Zou, S. J. Campbell, and G. Le Caer, "Boron nitride nanotubes: pronounced resistance to oxidation," *Applied physics letters*, vol. 84, pp. 2430-2432, 2004.
- [43] P. Jaffrennou, "Etude des propriétés optiques du nitrure de bore hexagonal et des nanotubes de nitrure de bore," 2008.

-
- [44] <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-adsorption-3468/>.
- [45] L. Robert, "Techniques de l'ingénieur «Génie des procédés», " *Adsorption*, 1999.
- [46] D. M. Young and A. D. Crowell, "Physical adsorption of gases," Butterworths 1962.

CHAPITRE IV

Simulation et discussions des résultats

INTRODUCTION

La science des matériaux et la physique de la matière ont permis principalement la compréhension et l'exploitation des propriétés des interactions mutuelles entre électrons et noyaux, pour ce faire il a fallu attendre le développement des calculateurs puissants pour résoudre les problèmes de la mécanique quantique, les calculs de la structure électronique et de l'énergie totale constituent les premiers pas dans la détermination de tous types d'informations que l'on cherche sur les propriétés physico-chimiques d'un tel système.

Une fonction d'onde déterminée par la résolution de l'équation de Schrödinger qui est l'équation fondamentale de la mécanique quantique et d'après le premier postulat de la mécanique quantique a permis la connaissance de l'ensemble de caractéristiques d'un système atomique, moléculaire ou solide.

Cependant, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps en fortes interactions, ce qui rend la résolution directe de l'équation de Schrödinger presque impossible dans la majorité des cas. Dirac a énoncé en 1929 « tout progrès dans ces connaissances dépend essentiellement de l'élaboration de techniques d'approximation les plus précises possible » [1]. La description des fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité est considérée dans ce travail pour résoudre l'équation de Schrödinger. [1, 2]

4 CADRE THÉORIQUE DU CALCUL 'AB INITIO' ET LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ (DFT)

Le calcul *ab initio* est basé sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Cette méthode permet de déterminer les grandeurs physiques et chimiques d'un système telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation etc. et permettent de simuler les propriétés des matériaux en calculant la structure électronique de la matière.

Pour une multi-particule la résolution de l'équation de Schrödinger étant très complexe, donc il est plus aisé de faire une simplification en un système d'équations mono-particules qui est plus facile à résoudre numériquement, notamment grâce à quelques approximations.

La théorie de la fonctionnelle de la densité, « Density Functional Theory » (DFT), se base sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn. Le premier théorème stipule qu'à une densité électronique donnée correspond une fonction d'onde unique. Le second théorème postule que l'énergie, fonctionnelle de la densité électronique, obéit au principe variationnel. Ainsi, selon les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn, on peut connaître totalement l'état d'un système électronique en

déterminant sa densité électronique et on peut obtenir la densité électronique de l'état fondamental en minimisant l'énergie du système, donc elle permet de ramener le problème de système complexe d'électrons en interactions, à un problème de densité électronique.

Hohenberg et Kohn ont formellement établi la densité électronique comme étant la quantité décrivant le système électronique, et ont établi la DFT comme étant la méthode qui détermine la densité de l'état fondamental. C'est une méthode qui a le double avantage de pouvoir traiter de nombreux types de problèmes et d'être suffisamment précise.

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn [3] sont relatifs à tout système d'électrons (fermions) dans un champ externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ tel que celui induit par les noyaux. Ces théorèmes sont les suivants :

Théorème 1 : Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel $V_{ext}(\mathbf{r})$ est uniquement déterminé, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$. Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$.

Théorème 2 : L'énergie totale du système peut alors s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique, $E = E[\rho]$ équation (4.1) et le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})$ (principe variationnel). Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonction de cette densité électronique de l'état fondamental.

$$E[\rho] = \int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}) + \Gamma[\rho] \quad (4.1)$$

Le minimum de $E[\rho]$ correspond à la densité de l'état fondamental dans le système à N électrons. Dans cette approche, $\Gamma[\rho]$ peut s'écrire.

$$\Gamma[\rho] = T[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (4.2)$$

$T[\rho]$ Énergie cinétique des électrons non interagissant de densité $\rho(\mathbf{r})$.

$E_H[\rho]$ Énergie de Hartree ou de Coulomb des électrons.

$E_{xc}[\rho]$ Énergie d'échange et de corrélation qui prend en compte les interactions entre électrons.

4-1-1 Équation de Schrödinger

Toute l'information que l'on peut obtenir sur un système constitué d'un ensemble de particules est contenue dans la fonction d'onde Ψ du système.

En un premier lieu pour étudier les propriétés électroniques des matériaux d'un point de vue théorique il faut résoudre l'équation de Schrödinger dépendante du temps, relation (4.3).

$$H\Psi(\{r_1\},\{R_1\},t)=E\Psi(\{r_1\},\{R_1\}) \quad (4.3)$$

H Étant l'opérateur hamiltonien

$\Psi(\{r_1\},\{R_1\})$ étant la fonction d'onde qui décrit le système.

R_1 l'ensemble contient les variables décrivant la position des électrons.

r_1 l'ensemble contient les variables décrivant la position des noyaux.

E est l'énergie de l'état fondamental décrit par la fonction propre Ψ .

L'opérateur hamiltonien s'écrit généralement :

$$H = T_e(r) + T_N(R) + V_{ee}(r) + V_{NN}(R) + V_{Ne}(r,R) \quad (4.4)$$

T_e Operateur d'énergie cinétique des électrons

T_N Operateur d'énergie cinétique des noyaux

V_{ee} Operateur d'énergie de répulsion entre électrons

V_{NN} Operateur d'énergie de répulsion entre et noyaux

V_{Ne} Operateur d'énergie d'attraction entre électrons et noyaux

La première approximation dite de Born-Oppenheimer adoptée de façon générale afin d'approcher la résolution du problème multi-corps. Cette dernière constitue le point de départ de toutes les approches de la chimie quantique ; elle permet de ramener le problème multi-corps de “ $N + P$ ” à un problème de “ N électrons”.

Le deuxième niveau d'approximation consiste à employer des approximations pour résoudre l'équation de Schrödinger électronique résultante de l'approximation de Born Oppenheimer, on parle souvent de l'approximation de Hartree-Fock ou le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

4-1-2 L'approximation de Born-Oppenheimer

En 1927, Born et Oppenheimer ont proposé de simplifier la résolution de l'équation (4.3) en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde Ψ . Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, ceci étant dû à la masse beaucoup plus faible des électrons (environ 1836 fois moindre de celle du proton). Par conséquent, les électrons réagissent quasi instantanément à une modification de la position des noyaux.

D'autres approximations et méthode sont proposées que nous allons citer à titre d'information.

- L'approximation orbitale.
- La méthode de Hartree-Fock.
- La Méthode Perturbative Moller-Plesset.
- L'approximation LCAO et les équations de Hartree-Fock-Roothaan.

Dans ce chapitre nous allons exposer discuter et tirer les conclusions des résultats obtenus par simulation avec le simulateur "Materials Studio", ces résultats seront classés dans des tableaux puis interprétés par des graphes.

4-1-3 Choix des nano-matériaux utilisées pour les systèmes étudiés :

Notre choix pour les systèmes composés de feuille de graphène (C120) Fig 4.2 de nanotube de carbone SW_{CNT} Fig 4.5 et de nanotube de BN SW_{BNNT} Fig 4.8 est fait suite à notre recherche bibliographique, nous allons étudier les interactions avec chacune des molécules issues de la décomposition du gaz SF₆ qui sont respectivement HF, F₂, SF₄, SOF₄, SO₂F₂, SOF₂, SO₂, CF₄, SiF₄ et S₂F₁₀.

4-2 DETAILLE DE LA SIMULATION ET DE L'APPAREILLE DU CALCULE :

Remarque : Nous avons utilisé la variante DFT-D dans la simulation qui prend en considération les liaisons de Vander Walls

4-2-1 Description du logiciel de simulation et de la simulation utilisé :

4-2-2 Description de la simulation

Nous avons utilisé un logiciel appelé MS (Material Studio) qui est un logiciel développé par Accelrys Company que nous avons employé dans nos recherches, dont le module DMol³ est utilisé pour la simulation de la mécanique quantique et dynamique moléculaire. L'utilisation de l'approche par approximation généralisée du gradient (GGA), peut décrire avec précision les structures géométriques et électroniques des nanomatériaux utilisées dans notre étude ainsi que les processus de l'interaction moléculaire, est adopté pour faire face à l'échange et la corrélation entre les électrons, avec sa forme spécifique qui est Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [4] de la fonction de polarisation est utilisée en calcul DFT (Density Functional Theory). Afin d'éviter les interactions entre atomes de chaque matériaux utilisées, des formes de matériaux C120 en forme de grille composé de 120 atomes de carbone, une portion de nanotube en configuration chirale composé de 68 atomes de carbone et une portion de nanotube de BN composé de 34 atomes de B et 34 atomes de N en configuration chirale ont été conçus, fonctionnant dans des conditions aux limites périodiques. La distance initiale entre Le

C120, SW_CNT et SW_{BN}NT et les produits de décomposition gazeuse du SF₆ sont choisies aléatoirement. Tous les atomes sont calculés en utilisant le plein potentiel atomique, et la valeur de convergence du champ auto-cohérent est fixée à 10×10^{-5} eV [5, 6] a montré que des résultats précis peuvent être obtenus. Tous les calculs ci-dessus sont effectués sur le module DMol³ [7].

4-2-3 Le module DMol³ :

DMol³ est un programme de modélisation contenu dans le logiciel BIOVIA Materials Studio parmi plusieurs modules, qui utilise la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) pour simuler les processus de la chimie et prédire rapidement les propriétés des matériaux avec précision. Parce que Materials Studio DMol³ peut prédire les processus en phase gazeuse, en solution et en milieu solide, il est largement applicable aux problèmes de recherche en chimie, pharmaceutique, science des matériaux et génie chimique, ainsi que la physique des solides. Les chercheurs peuvent utiliser ce programme pour enquêter sur la nature et l'origine des substances chimiques, électroniques, et les propriétés structurales d'un système sans avoir besoin d'entrée expérimentale. Utilisez Materials Studio DMol³ pour effectuer des expériences virtuelles, conduisant à d'énormes économies sur les coûts des expériences et un temps de développement très courts.

La simulation nous a permis de récolter les valeurs des grandeurs suivantes à partir de la simulation :

- Énergie des molécules après optimisation.
- Énergie des matériaux SW_CNT/SW_{BN}NT/C120.
- Énergies des systèmes SW_CNT-molécules, SW_{BN}NT-molécules, C120-molécules.
- Distances entre molécules et SW_CNT/SW_{BN}NT/C120.
- Charge des systèmes SW_CNT-molécules, SW_{BN}NT-molécules, C120-molécules.
- HOMO et LUMO.

De ces valeurs on calcule par les formules (4.5) et (4.6) les énergies d'adsorptions et les énergies de gap qui vont nous donner les résultats suivants regroupées dans les tableau 4.1,4.2,4.3,4.4:

Les énergies sont récoltées en unité Hartree et convertie en kJ/Mol à savoir que :

$$1 \text{ Hartree} = 2625.5 \text{ kJ/mol}$$

Énergies d'adsorptions calculées à partir de la relation

$$E_{\text{abs}} = E_{(\text{x-molécule})} - E_{\text{X}} - E_{\text{molécule}} \quad (4.5)$$

X étant les nanomatériaux C120, SW_CNT et SW_{BN}NT

$$E_{\text{Gap}} = \text{Abs (HOMO-LUMO)} \quad (4.6)$$

- Description des machines utilisées dans notre simulation

Tableau 4. Caractéristiques des stations utilisées.

	RAM (Giga)	NP-posseur	Nombre
Giga-Station	124	24	2
Méga-Station	64	12	1
	32	08	4
Mini-Station	08+08 =16	04	11

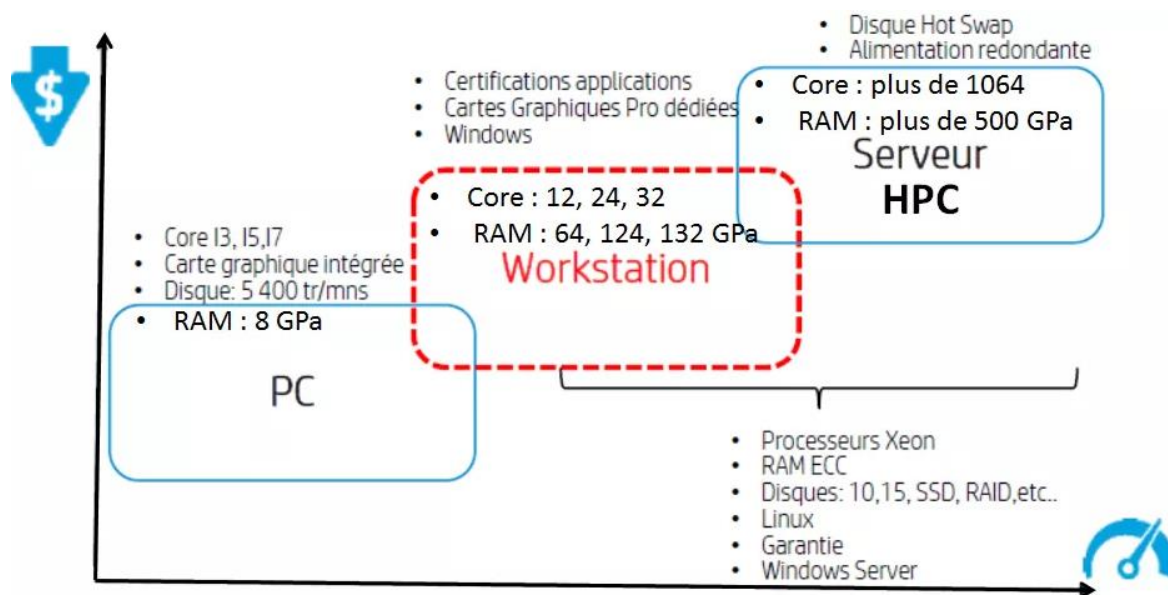
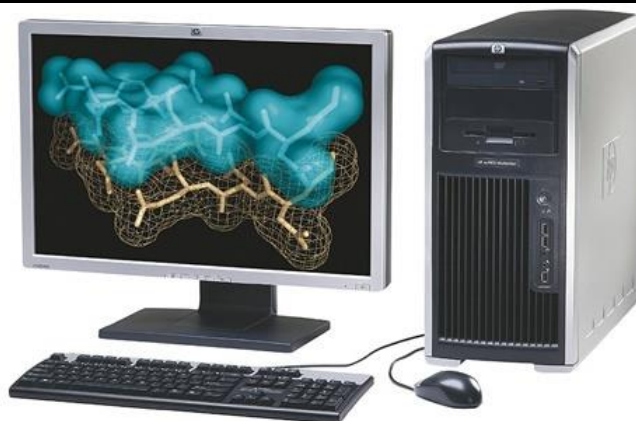


Fig 4. Rapidité d'exécution en fonction du cout

Le tableau 4 montre les caractéristiques des machines utilisées dans notre simulation appartenant au laboratoire des physiques des matériaux, et la Fig 4. Montre ces caractéristiques et rapidités d'exécution en fonction du cout de chaque machine.

4-3 DÉMARCHE DE CRÉATION DES MOLÉCULES ET SYSTÈMES AVEC MOLÉCULES PAR LE LOGICIEL

Le module Dmol³ va être choisi comme outil de travail pour tout le long de notre étude parmi plusieurs modules contenus dans ce logiciel Fig 4.1.

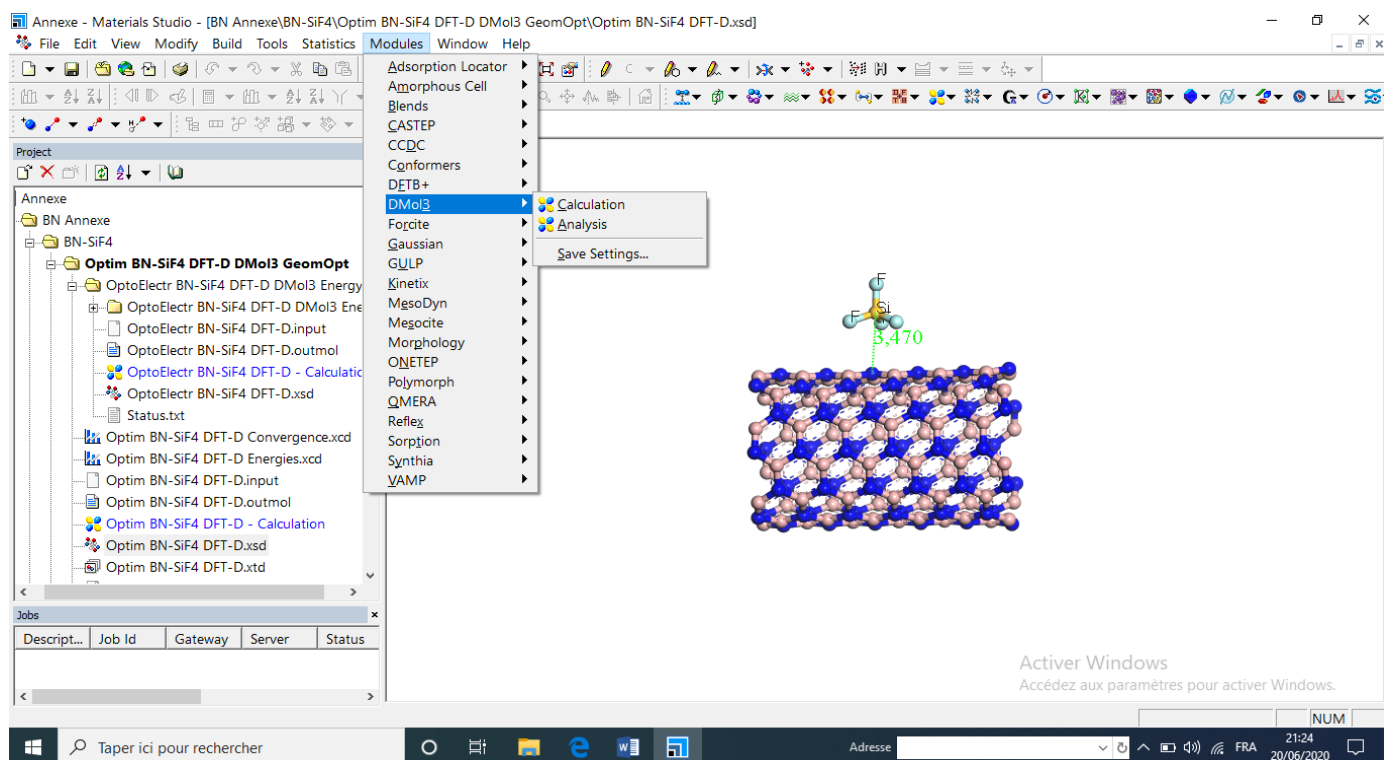


Fig 4.1 Fenêtre de choix du module Dmol³

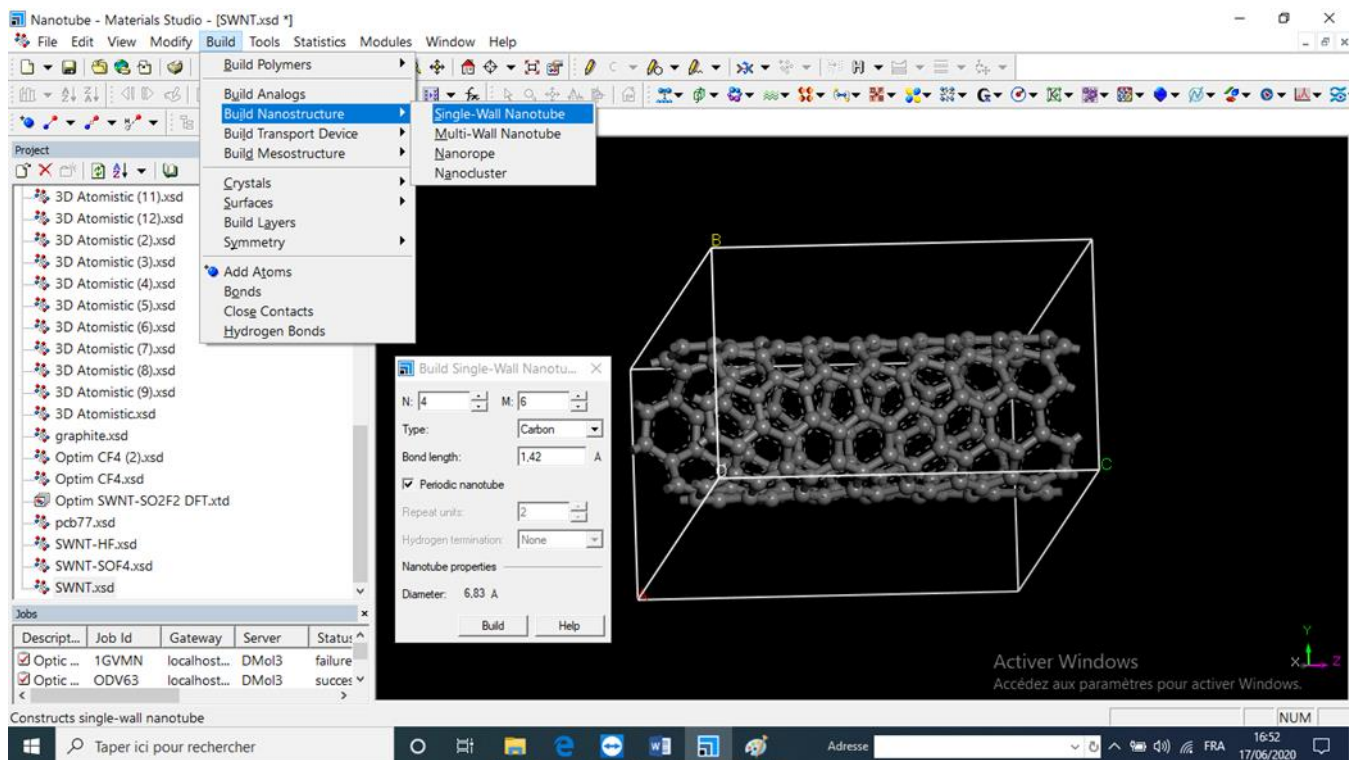


Fig 4.2 Fenêtre de création des molécules et systèmes avec molécules.

4-3-1 Création des molécules

Nous avons créé les molécules et les systèmes molécules matériaux à partir de la rubrique « Build » contenue dans la barre l'outil du module Dmol³ qui nous permet de choisir une structure d'une portion de nanotube mono ou mono-parois de nanotube. Fig 4.2

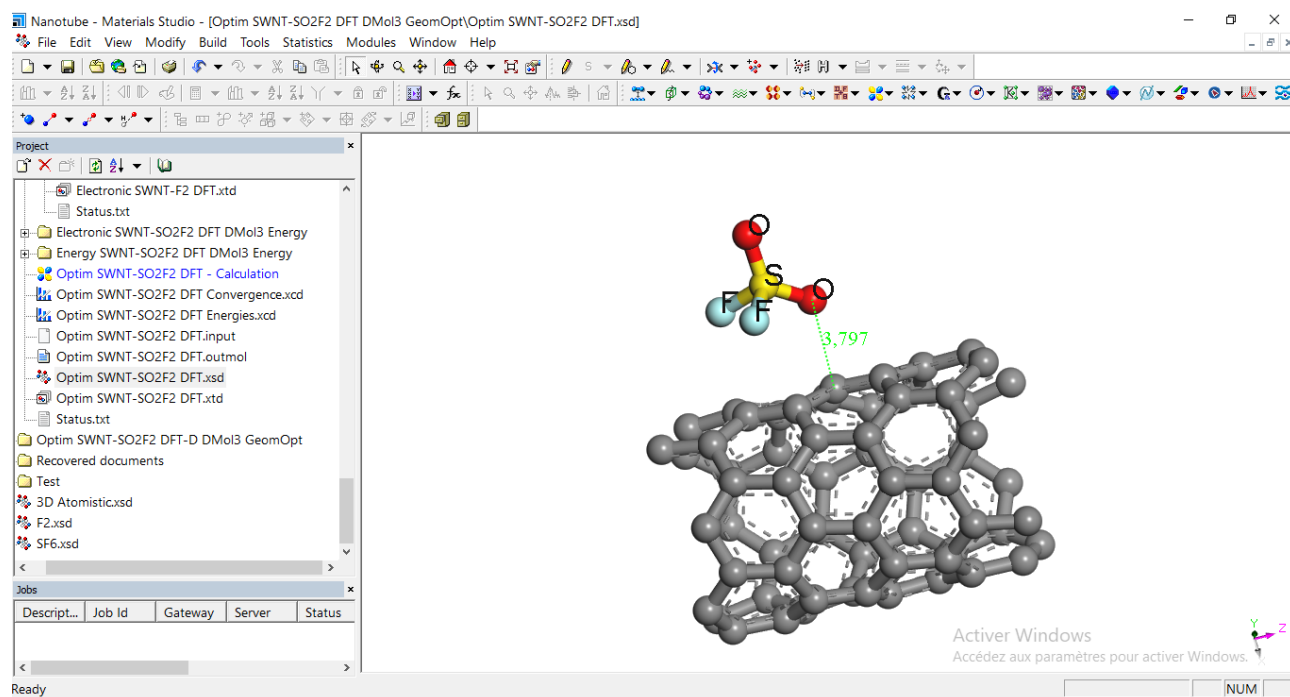


Fig 4.3 Fenêtre d'optimisation des molécules et systèmes avec molécules.

Les molécules sont construites à partir de la fenêtre de la Fig 4.4 pour être optimisées, nous avons appliqué la variante « geometry optimization » et puis la variante « energy » dans la même fenêtre Fig4.3

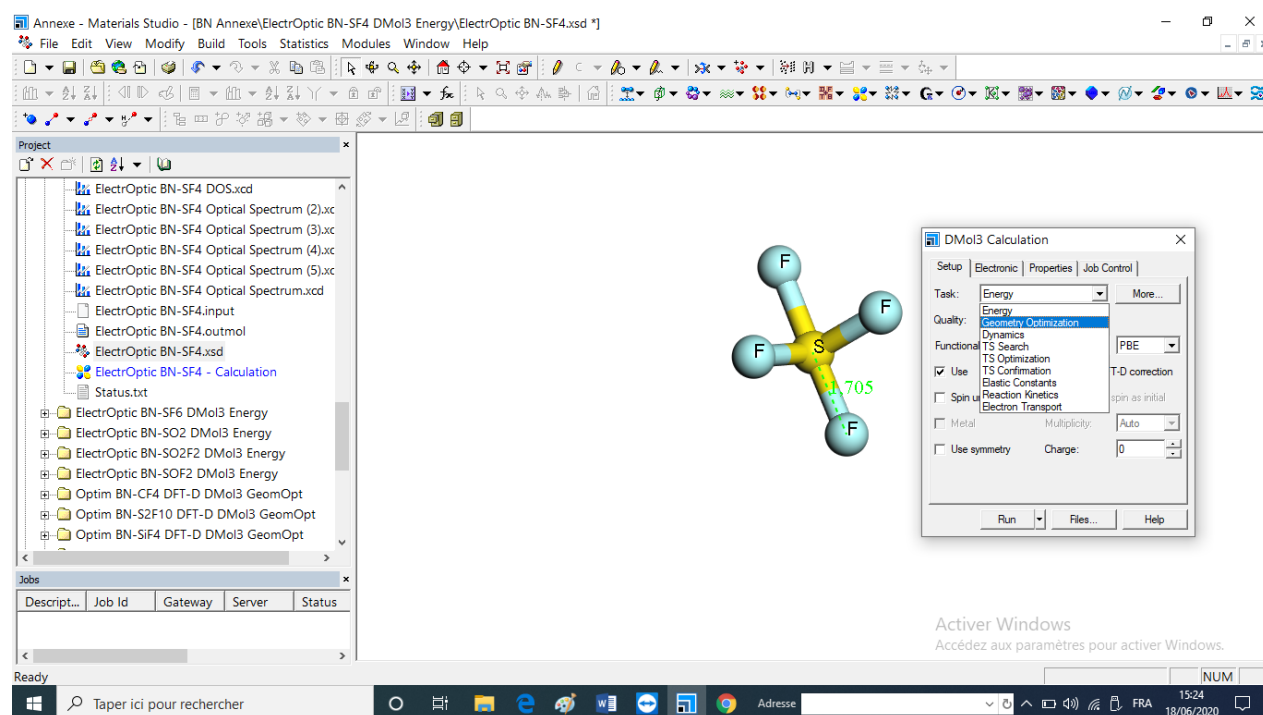


Fig 4.4 Fenêtre d'optimisation des molécules.

4-3-2 Création des matériaux à étudié

De la même façon que la création des molécules des matériaux C120, SW_{CNT} et SW_{BNNT} se fait dans la fenêtre de la Fig 4.1 et l'optimisation dans la fenêtre de la Fig 4.3.

4-3-3 Création des systèmes

Les systèmes à étudier sont combinées entre le matériaux et les molécules déjà subies une optimisation pour être optimiser ensemble Fig 4.1.

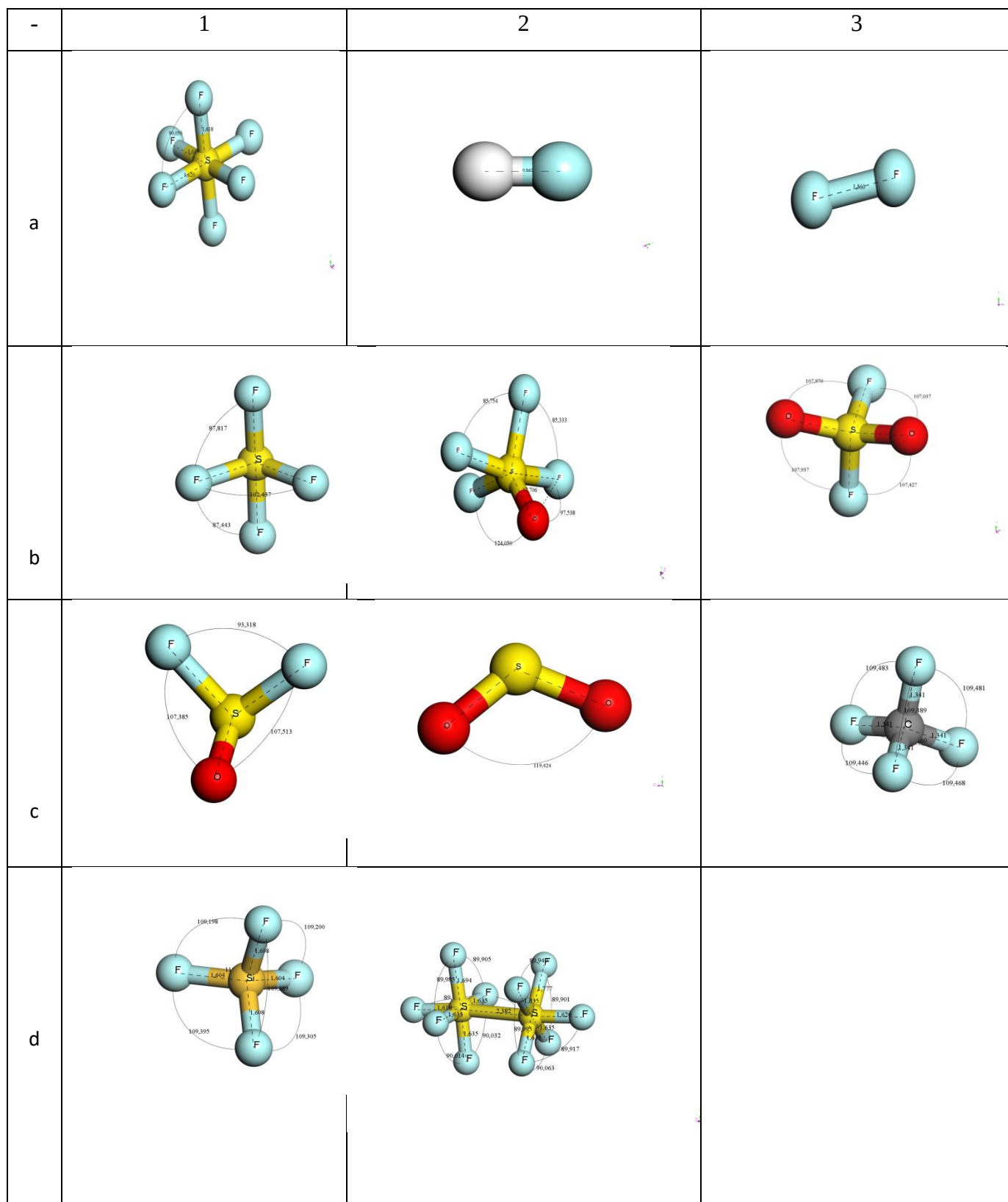
4-3-4 Optimisation des systèmes (trouver une position d'équilibre)

Les matériaux C120, SWCNT, SW_{BNNT} SF₆ ainsi que ses produits de décomposition gazeux, notamment SF₆, HF, F₂, SF₄, SOF₄, SO₂F₂, SOF₂, SO₂, CF₄, SiF₄ et S₂F₁₀. sont optimisés, respectivement, pour obtenir les plus stables structures avant chaque calcul. Les Fig 4.1, Fig 4.6 et Fig 4.7 présentent les configurations stabilisées de ces molécules et systèmes après optimisation. Le SF₆ et les molécules de gaz de décomposition sont faits pour s'approcher de l'atome C choisie sur le l'un des nanomatériaux choisie dans n'importe quelle posture possible, qui est optimisé pour former un système molécule stable, respectivement. Ensuite, des configurations stables seront trouvées après une optimisation non restrictive pour les systèmes et leurs propriétés électroniques seront calculés [5]. Pour évaluer la capacité d'interagir entre les nanomatériaux et les molécules de gaz, l'énergie d'adsorption E_{ads} est calculée à partir de la relation (4.5), et représente l'énergie totale des systèmes après optimisation géométrique, Si $E_{ads} < 0$, cela signifie que le processus l'adsorption est exothermique et peut se produire spontanément.

4-4 RÉCOLTE DES DONNÉES A EXPLOITÉES DANS NOTRE ÉTUDE :

- Énergie d'adsorption en Hartree.
- Distance optimales entre molécules et matériaux à partir de la quels le système réagit.
Ces distances sont celles prisent après une optimisation et un équilibre partir desquelles les systèmes commence à réagir avec les nanomatériaux utilisées.
- L'analyse de la population Mulliken indique le nombre d'électrons qui sont passés du matériau vers la molécule ou dans l'autre sens.

La Fig 4.5 regroupe toutes les molécules issues de la décomposition du gaz SF₆ y compris la molécule mère, qui ont subies une optimisation et que présente les angles entre atomes et les distance des liaisons. La Fig 4.2 regroupe la molécule SF₆ et les systèmes C120-Molécules après optimisation.

Fig 4.5 molécules issues de la décomposition du gaz SF₆

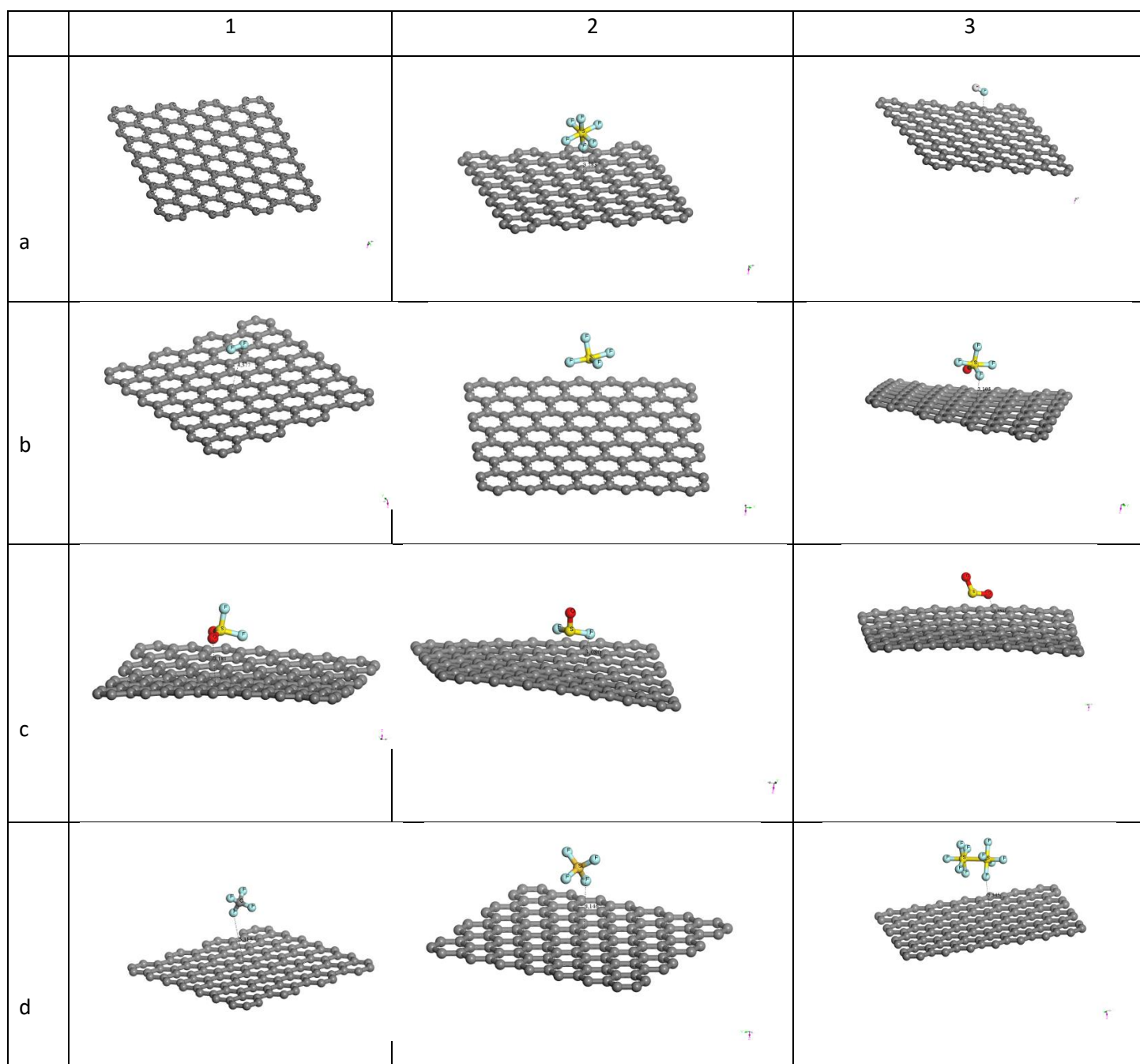


Fig 4.6 Systèmes C120-Molécules

Tableau 4.1 Énergies, charges des molécules libres, distances et énergies d'adsorption des systèmes (molécules-C120)

Molécules	Énergie (Ha)	Systèmes	Énergie (Ha)	Distance optimal (Å)	Charge (e)	E _{ads} eV	E _{ads} (KJ/mol)
C120	-4570,05	C120			+0,002		
SF ₆	-996,77	SF ₆ -C120	-5566,95	3,178	-0,152	-3.762	-363,00
HF	-100,38	HF-C120	-4670,46	3,021	+0,01	-0.679	-65,52
F ₂	-199,48	F ₂ -C120	-4769,67	3,015	000	-3.774	-364,18
SF ₄	-797,21	SF ₄ -C120	-5367,39	3,193	-0,125	-3.452	-333,09
SOF ₄	-872,35	SOF ₄ -C120	-5442,54	3,103	-0,142	-3.832	-369,81
SO ₂ F ₂	-748,00	SO ₂ F ₂ -C120	-5318,15	3,181	-0,083	-2.9103	-280,80
SOF ₂	-672,81	SOF ₂ -C120	-5242,99	3,08	-0,077	-3.610	-348,33
SO ₂	-548,39	SO ₂ -C120	-5118,60	3,113	-0,113	-4.315	-416,40
CF ₄	-437,29	CF ₄ -C120	-5007,35	3,053	+0,067	-0.2171	-20,95
SiF ₄	-688,84	SiF ₄ -C120	-5258,98	3,043	-0,008	-2.392	-230,85
S ₂ F ₁₀	-1794,08	S ₂ F ₁₀ -C120	-6364,41	2,748	-1,622	-7.425	-716,48

4-4-1 Système C120-Molécules :

Dans ce système on a choisi une feuille de Graphene composé de 120 atomes de carbone (C120), Fig 4.1 (a1) on a procéder a sont optimisation puis l'optimisation de cette feuille de Graphene en présence des molécules issu de la décomposition du gaz SF₆ de ainsi qu'en présence de molécule mère SF₆ Fig 4.6 (a2-d3).

4-4-2 Énergies d'adsorption :

Dans le Tableau 4.1 qui regroupe les valeurs des énergies d'adsorption calculées à partir de la relation (4.3)[8], on remarque que ces valeurs sont supérieures à 40 kJ/mol [9, 10] ce qui signifie qu'il y a eu une chimisorption entre les molécules et la feuille de Graphene, sauf pour la molécule CF₄ qui affiche une valeur de 20,95 kJ/mol, donc il s'agit d'une physisorption qui peut être une adsorption réversible.[11, 12]. Les distances entre molécules et C120 sont toutes de l'ordre de (3Å) tandis que pour la molécule S₂F₁₀ elle est de (2,748 Å) et qui a affiché une énergie supérieure soit (-716,48 kJ/mol) qui la plus grande valeur par rapport aux autres systèmes.

4-4-3 Transferts de charges :

Les valeurs des charges montre qu'il y a dans tous les systèmes un transfert de ses charges puis que la valeur de celle du C120 est de (+0,002 e) qui est différente et négligeable par rapport à toutes les autres valeurs, mais on remarque qu'elle est très différente de celle de la molécule S₂F₁₀ qui est de (-1,622 e), et aussi la molécule F₂ qui affiche une valeur nul (00 e), donc pour cette molécule il n y a pas eu de transfert de charges, les signes (-/+) nous donne une idée sur le sens de ce transfert ce qui justifie aussi la valeur d'énergie d'adsorption, le signe (-) indique que le transfert s'opère de la molécule vers le C120.

Tableau 4.2 Les orbitales atomique, l'énergie de gap et les pic d'absorption fondamentales de systèmes (molécules-C120) en utilisant DFT-D				
Systèmes	HOMO	LUMO	E _{Gap} (eV)	Pic optic (cm ⁻¹)
C120	-5,57	-5,33	0,24	525-1510-1575-1638-1795-2116-2201
SF ₆ -C120	-5,56	-5,37	0,19	676-2096-2297-2608-2657-2761
HF-C120	-5,40	-5,22	0,18	644-1998-2299-2549-2598-3103
F ₂ -C120	-5,54	-5,36	0,18	2549-2555-2567-2606-3131-3140
SF ₄ -C120	-5,57	-5,38	0,18	672-2014-2415-2472-2566-2577-2622-3086
SO ₂ F ₂ -C120	-5,56	-5,37	0,18	669-1990-2390-2552-2593-3067
SO ₂ F ₂ -C120	-5,54	-5,34	0,20	681- 2207-2376-2676-2744-2766-2780
SO ₂ -C120	-5,56	-5,37	0,19	657-2055-2078-2228-2621-2682-3061-3117
SO ₂ -C120	-5,57	-5,38	0,19	590-1827-2583-2639-3142
CF ₄ -C120	-5,41	-5,23	0,18	644-2000-2301-2554-2593-3095
SiF ₄ -C120	-5,64	-5,45	0,19	705-2049-2442-2483-2518-2559-2582-2621- 2649
S ₂ F ₁₀ -C120	-5,83	-5,65	0,18	399-3227

4-4-4 Énergies Gap (E_{Gap}) :

Dans le Tableau 4.2 sont regroupées les valeurs HUMO et LUMO pour nous permettre de calculer les énergies Gap (E_{Gap}) qui sont les valeurs absolues des écarts entre HUMO et LUMO relation (4.4). Les valeurs des E_{Gap} varie de 0,24 eV pour Le C120 a 0,19 eV donc tous les systèmes on presque les mêmes valeurs que celle du C120 ce qui signifie que la présence des molécules n'a pas affecté la bande de valence du système donc la conductivité est inchangée (Conductivité stable), cette conductivité on peut dire qu'elle est bonne vue sa valeur qui est très petite.

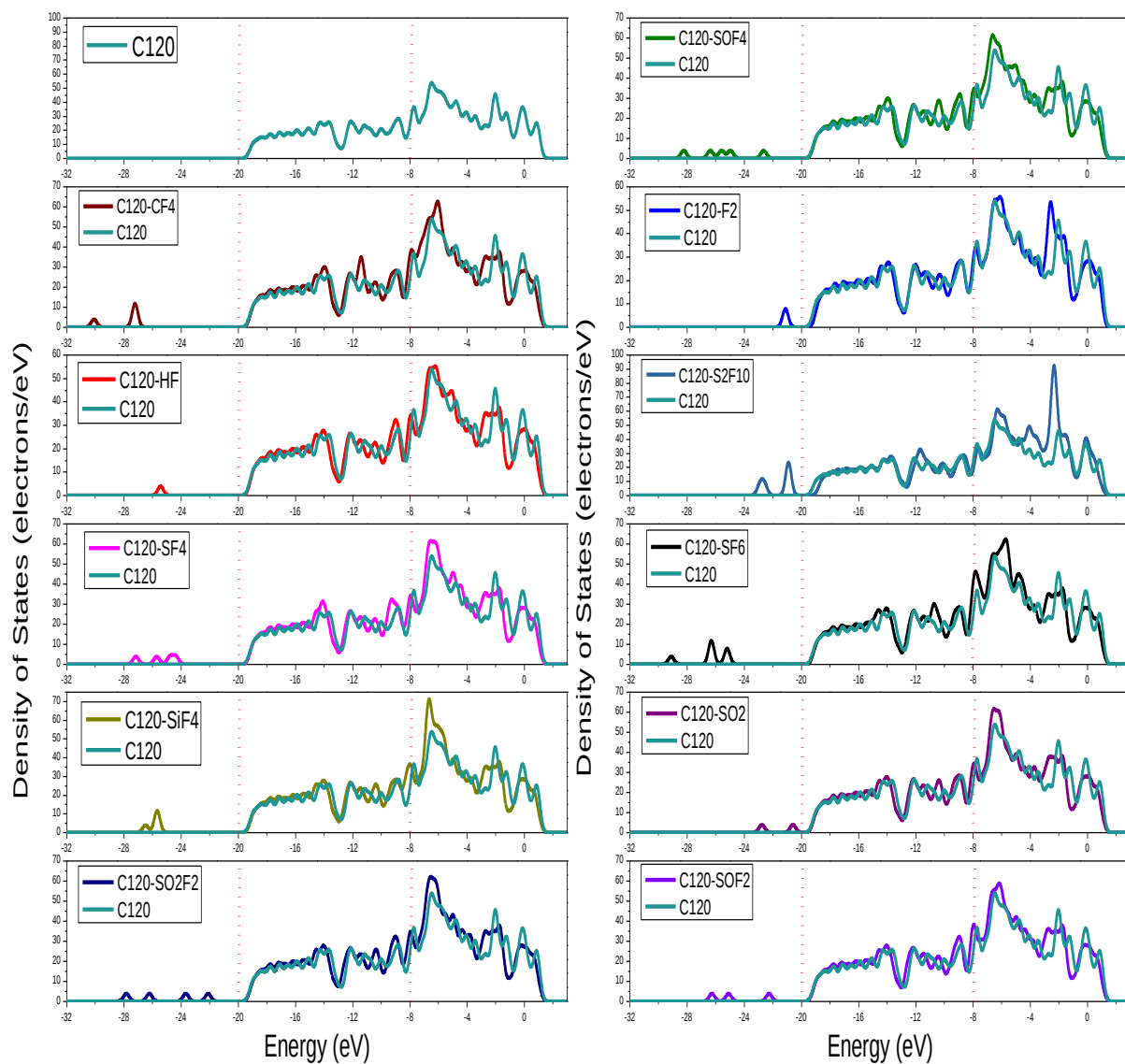


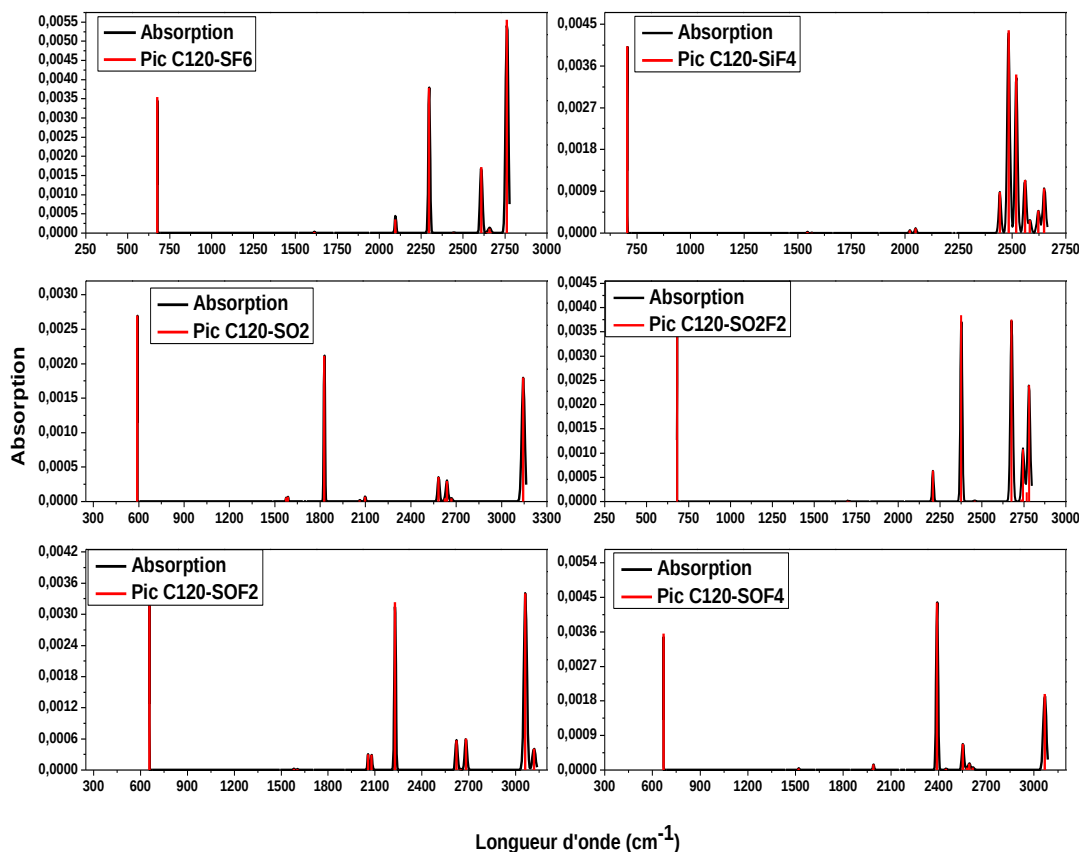
Fig 4.7 Densités électronique des systèmes C120-molécules

4-4-5 Courbes DOS pour les divers systèmes d'adsorption :

Les courbes des DOS représentés sur la Fig 4.7 nous donnent les allures des densités électroniques du C120 isolé et de chaque système, nous constatons qu'après adsorption les pics des DOS sont Modifier pour chaque molécule, on constate aussi que le pic du système avec la molécule S₂F₁₀ est plus important (90 e/eV) tandis que les autre montre des différences mais leurs pics ne dépassent pas (70 e/eV) a noté que ce système a enregistré une énergie d'adsorption de (-716,48 kJ/mol) qui est la plus grande dans le tableau 4.1.

Dans l'intervalle (-32 eV, -20 eV) l'allure du C120 ne présente aucun pic mais en présence des molécules on remarque que chacune d'elles présenté un ou plusieurs pics propres à elle donc chaque molécule a une empreinte dans cet intervalle.

Dans l'intervalle (-20 eV, -8 eV) les allures des courbes sont presque les mêmes pour toutes les molécules avec le C120, mais le changement se distingue dans l'intervalle (-8 eV, 0 eV) pour toutes les molécules. Dans l'intervalle (0 eV) et plus les allures sont presque les mêmes pour toutes les molécules mais elles ne sont pas assez importantes que pour l'intervalle (-8 eV, 0 eV).



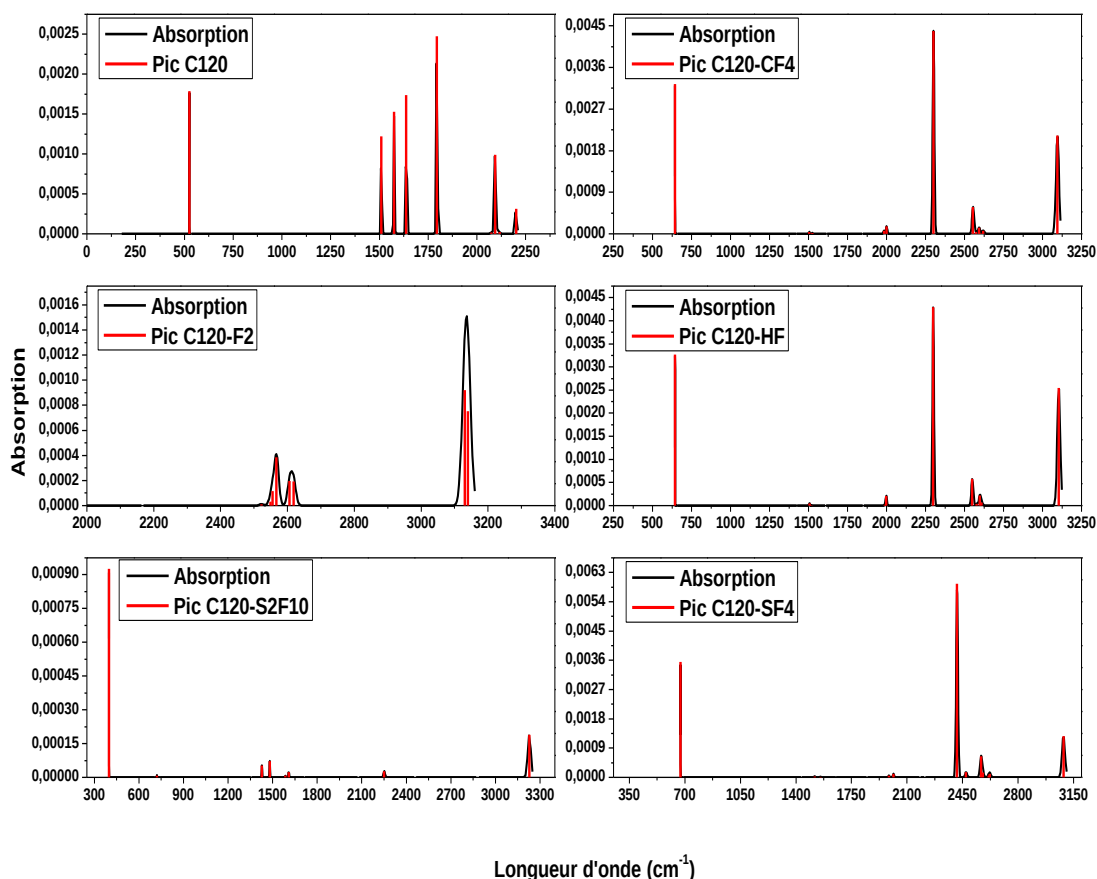
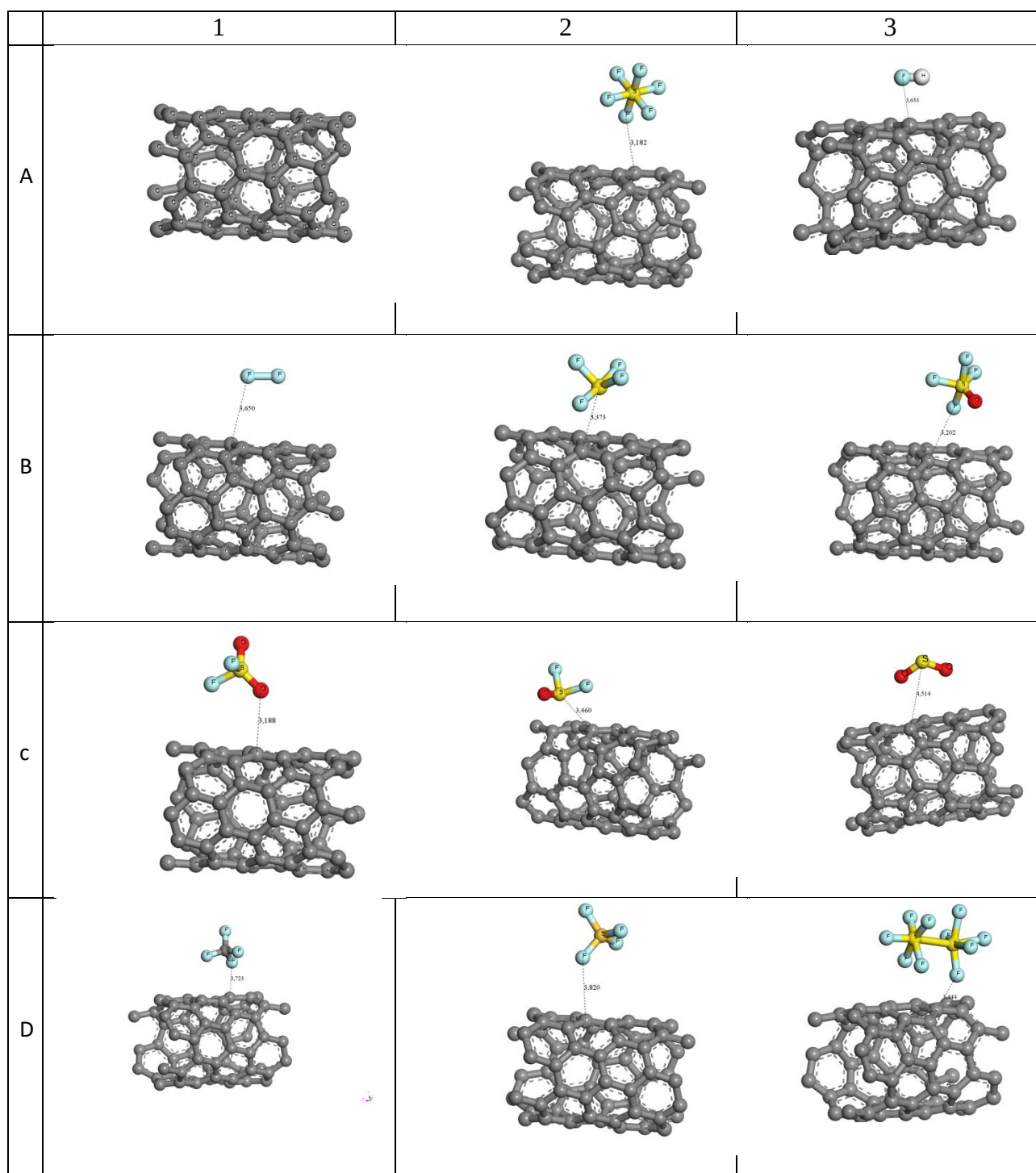


Fig 4.8 Pic d'absorption optique des systèmes C120-molécules

4-4-6 Propriétés optiques :

L'analyse des propriétés optiques et d'après la Fig 4.8 nous donne les allures des pics des spectres d'absorption du C120 et des systèmes en fonction des longueurs d'ondes, c'est-à-dire en fonction de différents intervalles, et si on les compare les allures du des spectres des systèmes molécules-C120 avec celui du C120 séparé nous pouvons voir le décalage des intervalles qui s'est produit une fois en présence des molécules issu de la décomposition. L'absorption du spectre optique du graphène (C120) et se trouve dans le champ MIR.IR-C (500 cm^{-1} et 2250 cm^{-1}), mais en présence des molécules ce domaine se déplace, donc toutes les molécules créent un changement sur le spectre d'absorption et chacune avec son propre effet.

Figure 4.9 Systèmes SW_cNT-molécules

4-4-7 Système SW_cNT -Molécules :

Ce système est formé par une portion de nanotube de carbone mono-paroi en forme Chiral et composé de 68 atomes de carbone Fig 4.5 (a1), le nombre des atomes et la forme sont choisies aléatoirement, il est aussi composé de du nanotube en présence d'une molécule du gaz SF₆ et des molécules issu de la décomposition de ce gaz Fig 4.5 (a2-d3).

4-4-8 Énergies d'adsorption :

D'après les résultats obtenu dans le tableau 4.3 les énergies d'adsorptions sont tous supérieurs à 40 kJ/mol sauf pour la molécule HF qui affiche une valeur de -33 kJ/mol donc on peut dire il y a eu une chimisorption pour toute les molécule mais pour la molécule HF il y a eu une physisorption qui met en jeux des liaisons faible du type des force de Vander Walls (DFT-D) et qui peut être aussi une adsorption réversible comme dans le cas pour les systèmes avec le C120 et avec la molécule CF₄. Les distances entre molécules et SW_CNT sont du même ordre que dans les systèmes au C120, comme on le voit dans le tableau 4.3 (2,193 Å -3,864 Å)

Tableau 4.3 Énergies et charges des molécules libres et les distances et énergies d'adsorption des systèmes (molécules- SW_CNT) en utilisant DFT-D [13]

	Énergie (Ha)	Systèmes SW _C NT-Molécules	Energie (Ha)	Distance optimale (Å)	Charge (e)	E _{ads} (eV)	E _{ads} (KJ/mol)
SW _C NT	-2436,772						
SF ₆	-996,76	SF ₆ -SW _C NT	-3431,92	3,182	0,003	-1,1	-106,133
HF	-100,39	HF-SW _C NT	-2535,51	2,947	0,007	-0,35	-33,769
F ₂	-199,48	F ₂ -SW _C NT	-2634,44	2,193	-0,307	+4,38	-422,605
SF ₄	-797,21	SF ₄ -SW _C NT	-3232,89	3,373	-0,001	-15,34	-1480,084
SOF ₄	-872,35	SOF ₄ -SW _C NT	-3307,50	3,202	0,004	-0,95	-91,661
SO ₂ F ₂	-747,99	SO ₂ F ₂ -SW _C NT	-3183,68	3,188	0,004	-15,29	-1475,260
SOF ₂	-672,81	SOF ₂ -SW _C NT	-3107,85	3,819	0,002	-1,11	-107,098
SO ₂	-548,39	SO ₂ -SW _C NT	2983,55	3,445	-0,013	-1,11	-107,098
CF ₄	-437,29	CF ₄ -SW _C NT	-2874,07	3,578	-0,001	-0.217	-4384,585
SiF ₄	-688,84	SiF ₄ -SW _C NT	-3125,98	3,109	0,001	-10.01	-5329,765
S ₂ F ₁₀	-1794,08	S ₂ F ₁₀ -SW _C NT	-4231,29	3,864	0,003	-11.918	-5513,55

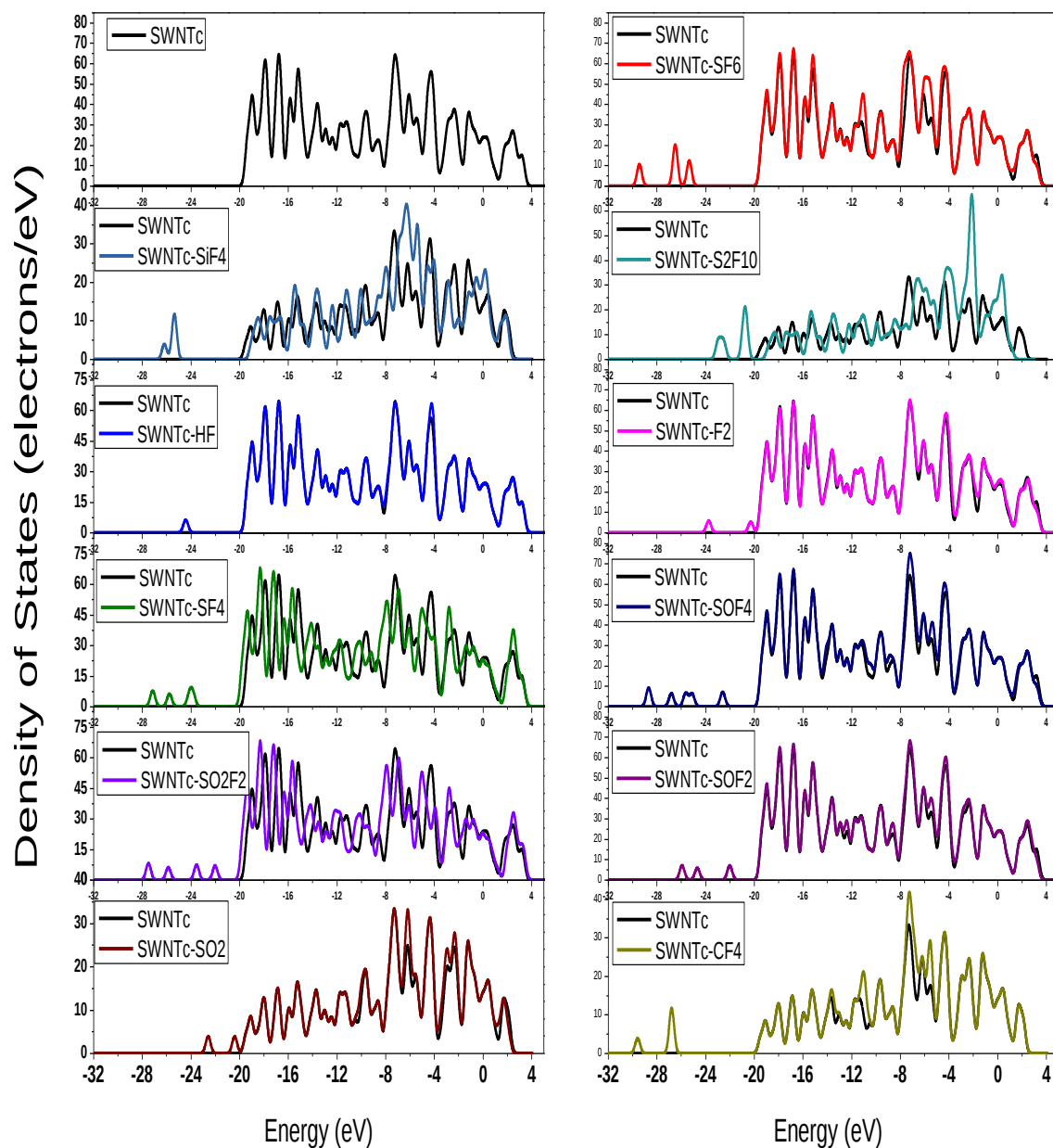
4-4-9 Transferts de charges :

D'après le tableau 4.3 le transfert de charges existe dans le cas du système SW_CNT-molécules mais ils sont moins importantes que dans les systèmes au C120 au graphene, cette énergie est mesuré pour une seule molécule mais quantité importante du gaz cette énergie peut être significatif et présente une influence considérable sur la conductivité.

4-4-10 Énergies Gap (E_{Gap}) :

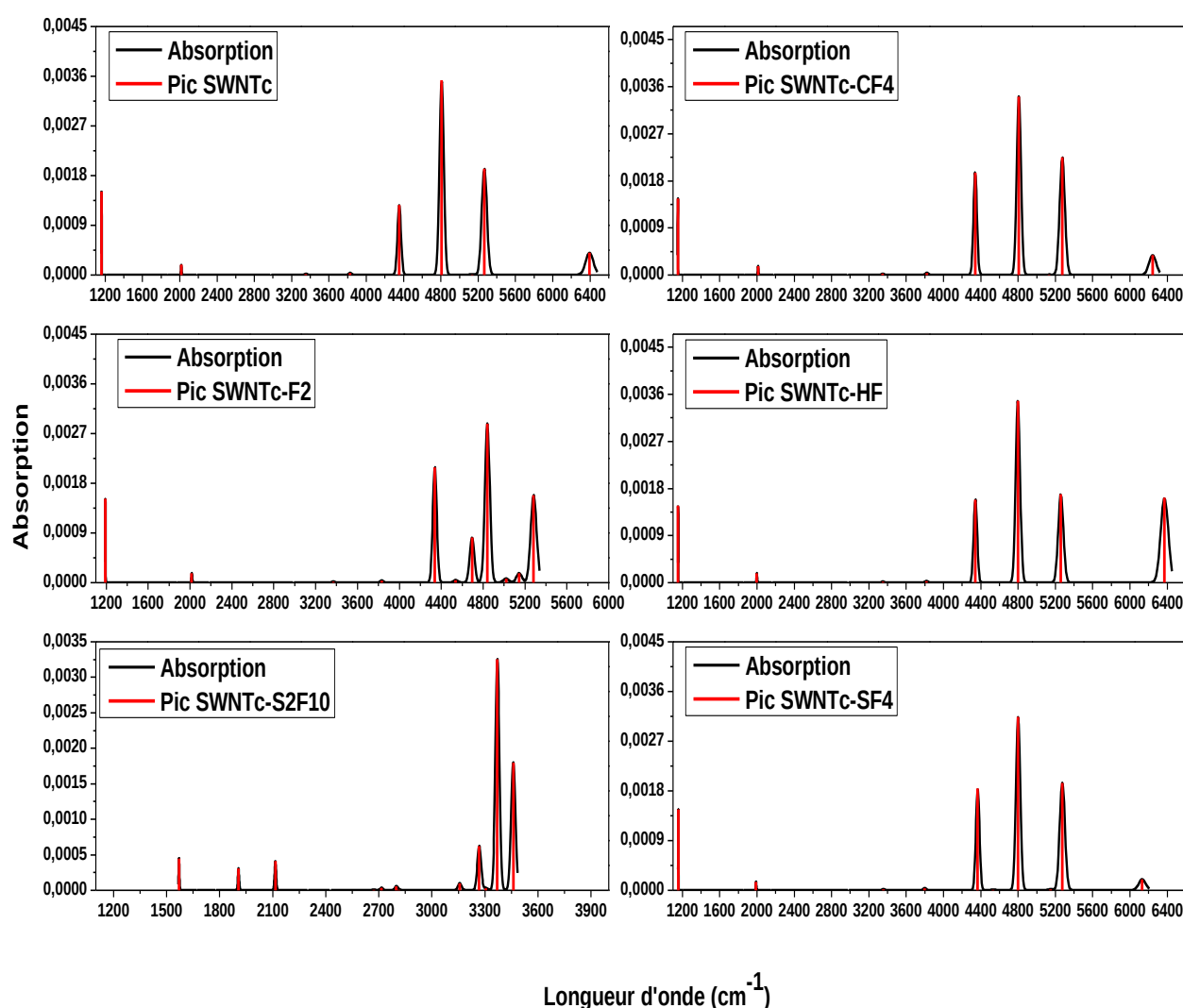
Cette énergie est moins importante que pour les cas es système au C120 sauf pour le système avec la molécule CF_4 , toutes les valeurs de cette énergie marquent une grande différence par rapport à celle du SW_{CNT} donc les molécules ont pu modifier la structure électronique d'une façon plus considérable que celle du C120 alors on peut dire qu'il y a une certaine conductivité que s'opère dans ce cas.

Tableau 4.4 Les orbitales atomique, l'énergie de gap et les pics d'absorption fondamentales de systèmes (molécules- SW_{CNT}) en utilisant DFT-D [13]				
Systèmes	HOMO	LUMO	E_{Gap} (eV)	Pic optique (cm^{-1})
SW_{CNT}	-6,017	-5,956	0,061	1161-4353-4807-5265
SF_6-SW_{CNT}	-5,976	-5,974	0,002	1159-4370-4798-5274
$HF-SW_{CNT}$	-5,782	-5,799	0,003	1154-4342-4798-5257-6369
F_2-SW_{CNT}	-6,125	-6,118	0,007	1192-4338-4840-5282
SF_4-SW_{CNT}	-6,213	-6,148	0,065	1156-4366-4800-5274
SOF_4-SW_{CNT}	-5,958	-5,955	0,003	8650-2290-2087-1899
$SO_2F_2-SW_{CNT}$	-6,138	-6,071	0,067	8650-2279-2086-1899
SOF_2-SW_{CNT}	-6,065	-6,046	0,001	8580-2276-2082-1898
SO_2-SW_{CNT}	-5,973	-5,971	0,002	8538-2289-2082-1900
CF_4-SW_{CNT}	-5,718	-5,419	0,299	1151-4340-4807-5274
SiF_4-SW_{CNT}	-5,470	-5,387	0,083	1986-3940
$S_2F_{10}-SW_{CNT}$	-6,243	-6,206	0,037	3370-3460

Fig 4.10 Densités électronique des systèmes SW_cNT-molécules

4-4-11 Courbes DOS pour les divers systèmes d'adsorption :

Dans l'intervalle entre -32 eV et -20 eV chaque système présente une réponse propre à la molécule qui le compose donc c'est une empreinte propre à la molécule tandis que pour le SW_CNT seul aucune réponse n'est enregistré. Dans l'intervalle -20 eV a -4 eV les allures sont presque superposées sauf pour les systèmes avec les molécules SiF₄ et S₂F₁₀ les allures présentent des décalages importants.



4-4-12 Propriétés optiques :

Les allures des spectres d'absorptions pour le cas du SW_CNT et des systèmes SW_CNT-molécules peuvent être classées en quatre groupes le premier groupe dans l'intervalle (4400 cm⁻¹-5200 cm⁻¹) et d'après le Tableau 4.8 cette intervalle correspond à la région NIR, IR-B concernons le SW_CNT et les molécules SF₆, CF₄, F₂, HF, SF₄, le deuxième groupe regroupe les molécules SO₂, SOF₂, SOF₄, SO₂F₂

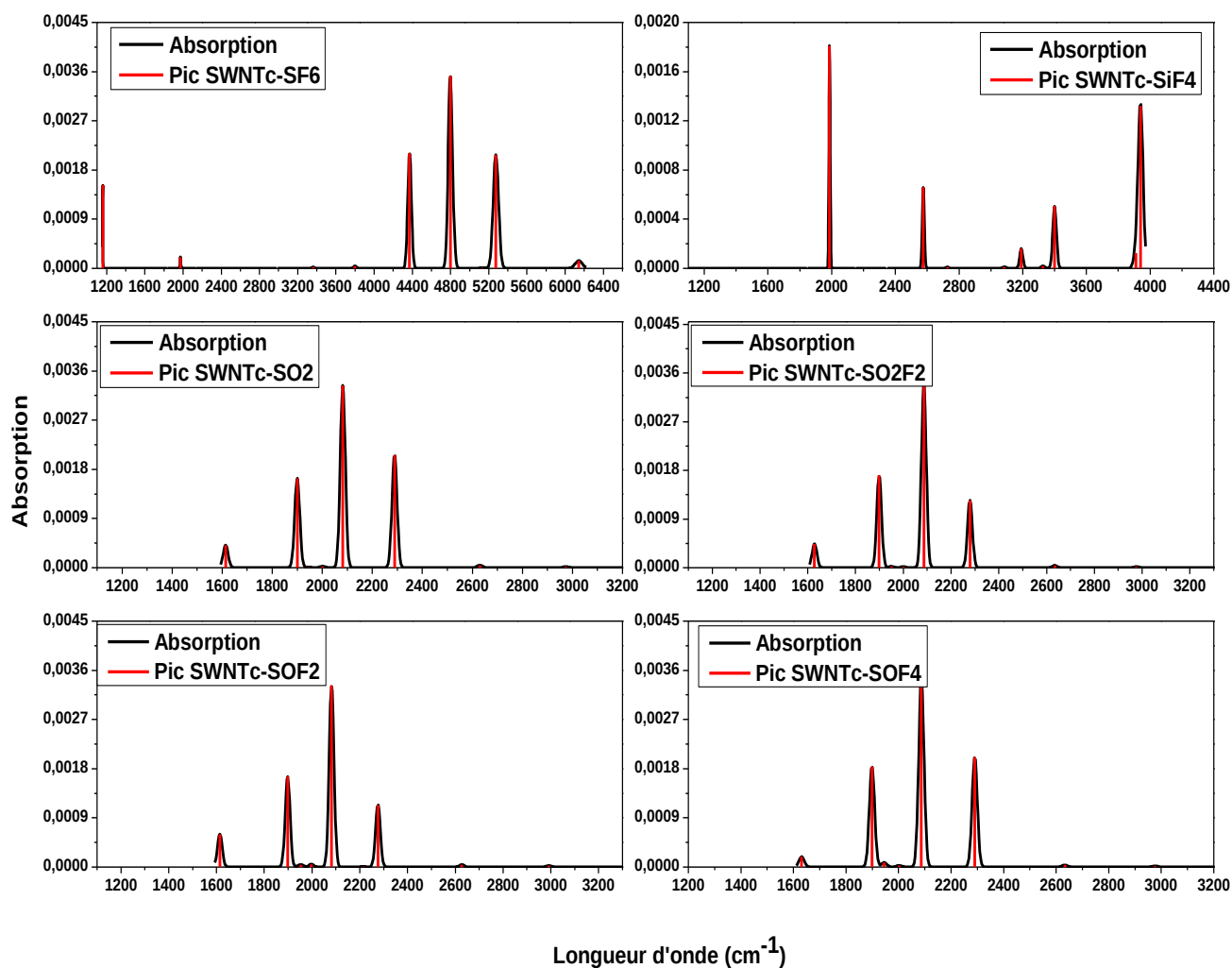
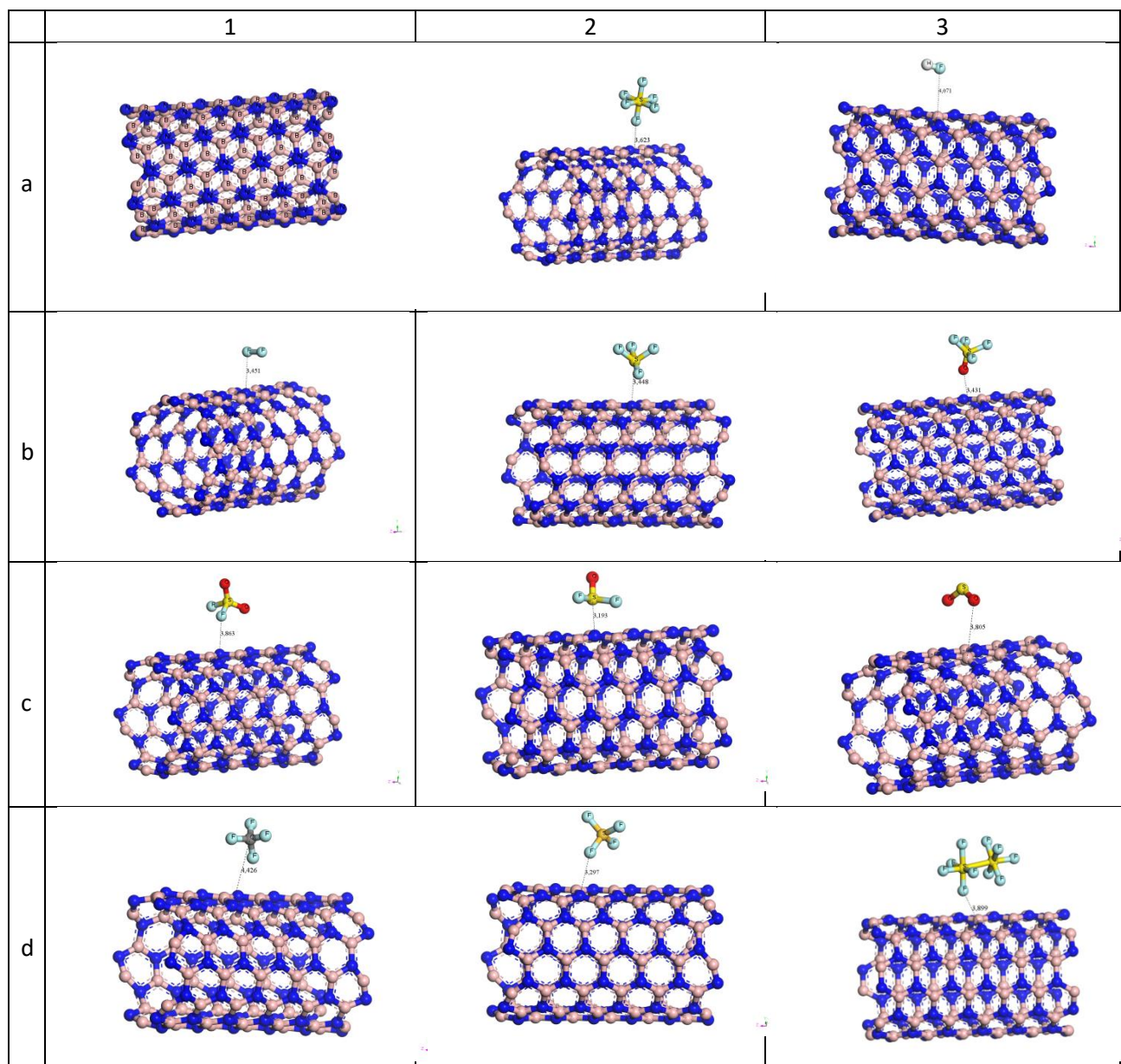


Fig 4.11 Pic d'absorption optique des systèmes SWcNT-molécules

dans l'intervalle (1600 cm^{-1} - 2400 cm^{-1}) qui correspond à MIR-IR-C, le troisième groupe comporte la molécule S2F10 dans l'intervalle (3000 cm^{-1} – 3600 cm^{-1}) qui correspond à la région NIR-IR-B tandis que le quatrième groupe se trouve l'intervalle (2000 cm^{-1} – 4000 cm^{-1}) qui correspond à la région MIR-IR-C.

Figure 4.12 Systèmes SW_{BN}NT-molécules

4-4-13 Système SW_{BN}NT -Molécules :

Ce système est composé de nanotube composé des atomes de 34 atome de bore B et de 34 atome d'azote N avec une configuration géométrique hexagonal en nid d'abeille en forme chirale , Fig 4.12 a1 , une optimisation est réalisé pour tous les système comme dans le cas des autres systèmes avec SW_CNT et C120

Tableau 4.5 Énergies et les charges des molécules libres et les distances et énergies d'adsorption des systèmes (molécules-SW_{BNNT}) en utilisant la DFT-D

Molécules	Énergie (Ha)	Systems	Énergie (Ha)	Distance optim (Å)	Charge (e)	E _{ads} (eV)	E _{ads} (KJ/mol)
SW _{BNNT}	-5733,071				000		
SF ₆	-996,768	SF ₆ -SW _{BNNT}	-6732,027	3,623	0,003	-59,54	-5744,594
HF	-100,388	HF-SW _{BNNT}	-5835,596	3,297	-0,01	-58,151	-5610,693
F ₂	-199,487	F ₂ -SW _{BNNT}	-5934,724	3,451	-0,007	-58,939	-5686,833
SF ₄	-797,215	SF ₄ -SW _{BNNT}	-6532,463	3,045	-0,001	-59,239	-5715,713
SOF ₄	-872,347	SOF ₄ -SW _{BNNT}	-6607,668	3,078		-61,225	-5907,375
SO ₂ F ₂	-747,999	SO ₂ F ₂ -SW _{BNNT}	-6483,238	3,468	-0,001	-58,994	-5692,084
SOF ₂	-672,814	SOF ₂ -SW _{BNNT}	-6408,074	3,410	0,000	-59,565	-5747,219
SO ₂	-548,397	SO ₂ -SW _{BNNT}	-6283,684	3,805	-0,007	-60,300	-5818,108
CF ₄	-437,293	CF ₄ -SW _{BNNT}	-6171,145	3,018	-0,003	-21,252	-2050,515
SiF ₄	-688,846	SiF ₄ -SW _{BNNT}	-6424,024	4,401	-0,003	-57,334	-5531,928
S ₂ F ₁₀	-1794,086	S ₂ F ₁₀ -SW _{BNNT}	-7529,646	5,002	-0,001	-67,729	-6534,869

4-4-14 Énergies d'adsorption :

Pour le cas des systèmes molécules-SW_{BNNT} on constate que les résultats des énergies d'adsorptions sont très importante que pour tous les autres systèmes que ce soit pour le C120 ou pour le SW_{CNT} , ces valeurs varient de -2020,515 kJ/mol jusqu'à -6534,869 kJ/mol qui nous indique qu'il s'agit dans tous les cas d'une chimisorption très forte mieux que celle des cas du C120 et SW_{CNT}.

4-4-15 Transferts de charges :

Le transfert des charges est moins important que pour les autre cas ce qui explique le mode d'adsorption fort et qui s'opère dans ce cas donc des liaisons fortes et chimique se manifeste pour permettre aux molécules de se coller sur le SW_{BNNT}, ce qui explique est aussi par les énergies d'adsorptions.

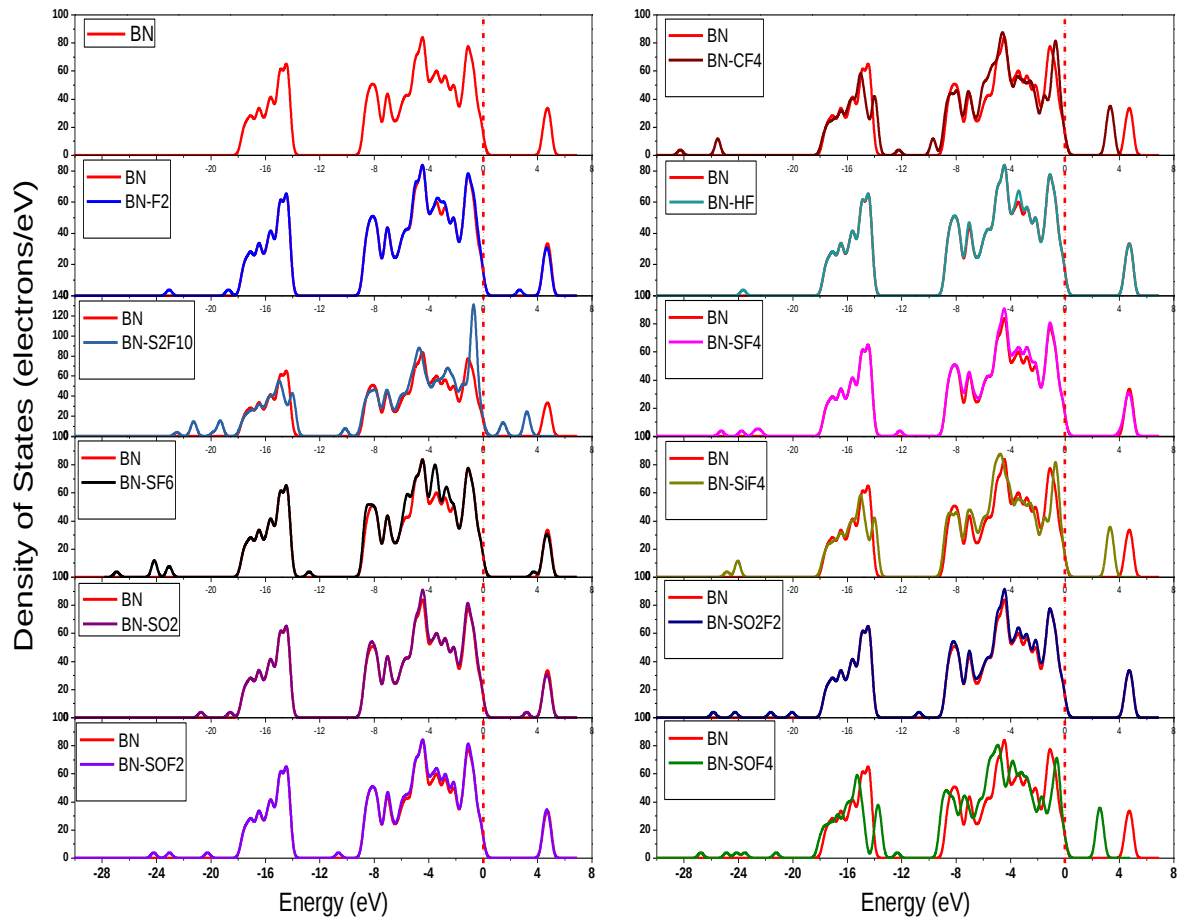


Fig. 4.13 Densités électronique des systèmes SW_{BNNT}-molécules

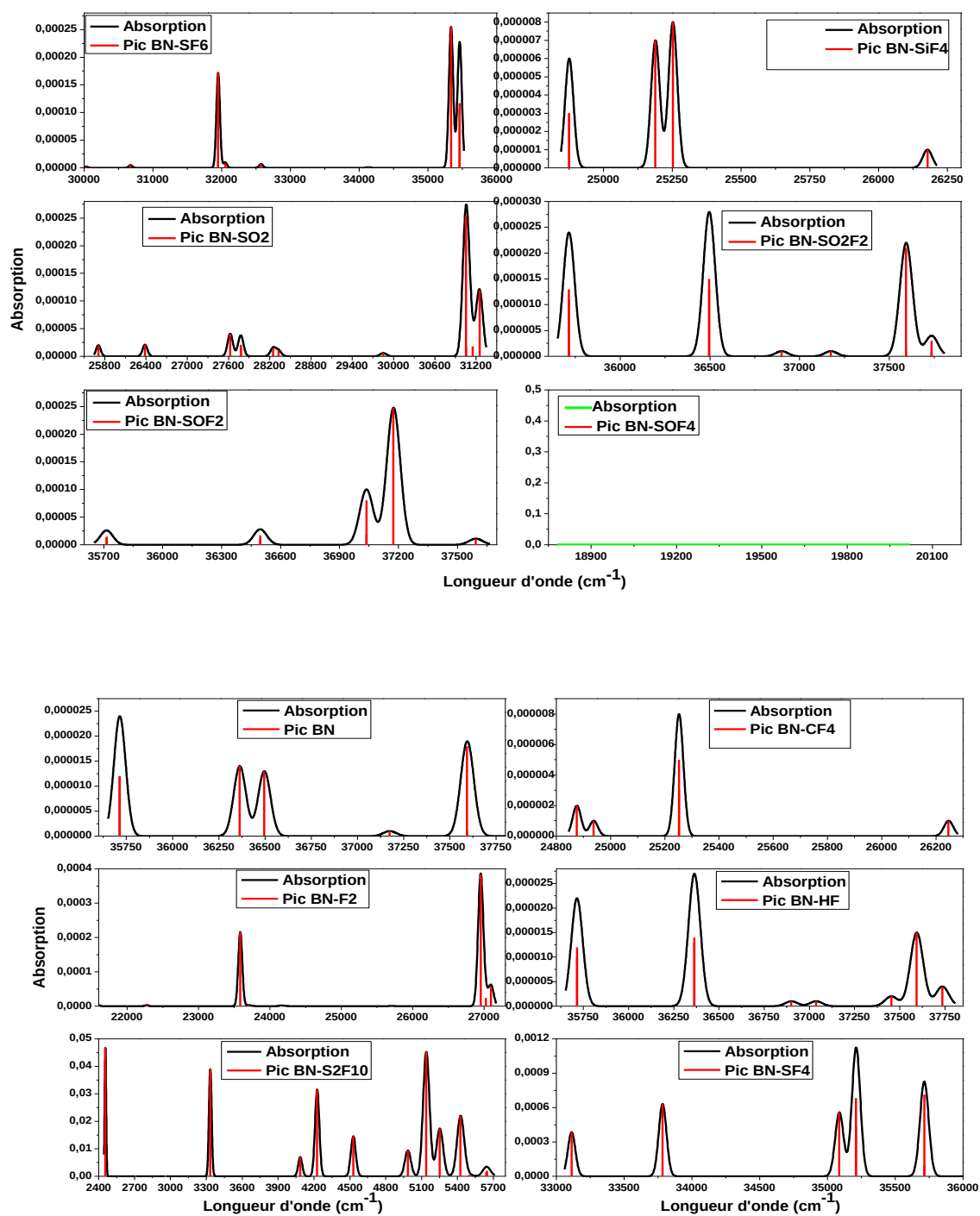
4-4-16 Courbes DOS pour les divers systèmes d'adsorption :

Pour ces systèmes molécules-SW_{BN}NT les allures des courbes sont presque identique mais contrairement aux autre cas au C120 et SW_CNT les pics sont constatés dans deux intervalles entre - 32 eV et -20 eV et dans l'intervalle 0 eV et 8 eV ou ils sont plus important en amplitudes, donc les empreinte des molécules seront prisent en considération dans ce dernier intervalles.

Tableau 4.6 Les orbitales atomique, l'énergie de gap et les pic d'absorption fondamentales de systèmes (molécules-SW _{BN} NT) en utilisant la DFT-D				
Systems	HOMO	LUMO	E _{Gap} (eV)	Pic optique (cm ⁻¹)
SW _{BN} NT	-5,74	-4,15	1,58	35750-36350-37200-37620
SF ₆ -SW _{BN} NT	-6,36	-4,58	1,77	30674-31948-35335-35460-
HF-SW _{BN} NT	-6,30	-2,25	4,05	36363-36900-37453-37735
F ₂ -SW _{BN} NT	-6,43	-5,68	0,74	23584-26954
SF ₄ -SW _{BN} NT	-6,39	-4,18	2,21	33783-35211-35714-36496-36900
SOF ₄ -SW _{BN} NT	-6,50	-4,17	2,33	---
SO ₂ F ₂ -SW _{BN} NT	-6,36	-2,99	3,37	35714-36496-37593-37735
SOF ₂ -SW _{BN} NT	-6,39	-3,32	3,07	35714-36496-37037-37174-37593
SO ₂ -SW _{BN} NT	-6,32	-4,94	1,38	25706-26385-27777-28328-31055-31250
CF ₄ -SW _{BN} NT	-6,36	-2,28	4,08	24937-25252-26246
SiF ₄ -SW _{BN} NT	-6,46	-2,40	4,06	24875-25252-26178-26178
S ₂ F ₁₀ -SW _{BN} NT	-5,67	-4,17	1,50	2456-3333-4084-4226-4528-4985-5138-5252-5425-5640-5646

4-4-17 Énergies Gap (E_{Gap}) :

Cette énergie gap du BN dans le tableau 4.6 sont plus grande que pour les autre nanomatériaux graphene et nanotube de carbone tableau 4.7 qui nous un récapitulatif des énergies d'adsorptions et des gaps, ils ont donc la capacité a été plus meilleurs isolent ou semis conducteur par un simple dopage par d'autres atomes, comme nous l'avons vue dans le chapitre II.

Fig 4.14 Pic d'absorption optique des systèmes SW_{BNNT}-molécules

4-4-18 Propriétés optiques :

Les valeurs des longueurs d'ondes dans le tableau 4.6 et récoltés à partir de la Fig 4.14 qui nous donne les allures des spectres d'absorption optique des systèmes SW_{BNNT}-molécules, les domaines d'absorptions pour ces systèmes sont diversifier par rapport aux autres systèmes avec SW_{CNT} ou le C120 ,le SW_{BNNT} présente une absorption seul et avec les molécules dans l'intervalle VUV,UV-C ,la molécule SF₆ dans l'intervalle UV-B et UV-A ,F₂ dans le violet visible ,SF₄ dans UV-B,SO₂ dans UV-A et CF₄ dans le violet visible.

Tableau 4.7 Récapitulatif des énergies d'adsorption et énergies gap des molécules pour tous les systèmes

	E _{ads} C120 (KJ/mol)	E _{ads} SW _{BNNT} (KJ/mol)	E _{ads} SW _{CNT} (KJ/mol)	E _{gap} (ΔE _{gap}) C120	E _{gap} (ΔE _{gap}) SW _{BNNT}	E _{gap} (eV) SW _{CNT}
				0,24	1,58	0,061
SF ₆	-363,00	-5744,594	-106,133	0,19	1,77	0,002
HF	-65,52	-5610,693	-33,769	0,18	4,05	0,003
F ₂	-364,18	-5686,833	-422,605	0,18	0,74	0,007
SF ₄	-333,09	-5715,713	-1480,084	0,18	2,21	0,065
SOF ₄	-369,81	-5907,375	-91,661	0,18	2,33	0,003
SO ₂ F ₂	-280,80	-5692,084	-1475,260	0,20	3,37	0,067
SOF ₂	-348,33	-5747,219	-107,098	0,19	3,07	0,001
SO ₂	-416,40	-5818,108	-107,098	0,19	1,38	0,002
CF ₄	-20,95	-2050,515	-4384,585	0,18	4,08	0,299
SiF ₄	-230,85	-5531,928	-5329,765	0,19	4,06	0,083
S ₂ F ₁₀	-716,48	-6534,869	-5513,55	0,18	1,50	0,037

Tableau 4.8 Dénominations des intervalles des différentes longueurs d'onde des spectres

Range	Subrange	Abbreviation	eV	nm	cm ⁻¹	THz
Ultraviolet (UV)	Extreme UV	EUV	1240 - 12.4	1 - 100	1e7 - 1e5	3e5 - 3e3
	Vacuum UV	VUV, UV-C	12.4 - 6.53	100 - 190	100000 - 52600	3000 - 1580
	Deep UV	DUV, UV-C	6.53 - 4.43	190 - 280	52600 - 35700	1580 - 1070
	Mid UV	UV-B	4.43 - 3.94	280 - 315	35700 - 31700	1070 - 952
	Near UV	UV-A	3.94 - 3.26	315 - 380	31700 - 26300	952 - 789
Visible (Vis)	Violet		3.26 - 2.85	380 - 435	26300 - 23000	789 - 689
	Blue		2.85 - 2.48	435 - 500	23000 - 20000	689 - 600
	Cyan		2.48 - 2.38	500 - 520	20000 - 19200	600 - 577
	Green		2.38 - 2.19	520 - 565	19200 - 17700	577 - 531
	Yellow		2.19 - 2.10	565 - 590	17700 - 16900	531 - 508
	Orange		2.10 - 1.98	590 - 625	16900 - 16000	508 - 480
	Red		1.98 - 1.59	625 - 780	16000 - 12800	480 - 384
Infrared (IR)	Near Infrared	NIR, IR-A	1.58 - 0.886	780 - 1400	12800 - 7140	384 - 214
		NIR, IR-B	0.886 - 0.413	1400 - 3000	7140 - 3330	214 - 100
	Mid Infrared	MIR, IR-C	413 - 24.8 meV	3 - 50 μ m	3330 - 200	100 - 6.0
	Far Infrared	FIR, IR-C	24.8 - 1.24 meV	50 μ m - 1 mm	200 - 10	6.0 - 0.3
Terahertz (THz)			124 - 1.24 meV	10 μ m - 1 mm	1000 - 10	30 - 0.3

Activer Windows

4-5 CONCLUSION

-Le transfert des charges montre qu'il y a une conductivité électrique dans le système mais si le transfert est nul comme pour la molécule F₂, donc il n'y a pas de conductivité, mais les valeurs des énergies d'adsorptions montre qu'il y a des liaisons chimiques qui s'opèrent sans transfert de charges.

-Chaque molécule a une empreinte propre à elle dans l'intervalle (-32 eV, -20 eV) ce qui nous donne un moyen d'identifier ces molécules par le DOS.

- Chaque molécule présente aussi une empreinte dans un spectre d'absorption bien déterminé.

Références bibliographiques

- [1] D. J. Singh and L. Nordstrom, *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW method*: Springer Science & Business Media, 2006.
- [2] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. Arias, and a. J. Joannopoulos, "Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients," *Reviews of modern physics*, vol. 64, p. 1045, 1992.
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Physical review*, vol. 136, p. B864, 1964.
- [4] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Physical review letters*, vol. 77, p. 3865, 1996.
- [5] X. Zhang, J. Zhang, J. Tang, and B. Yang, "Gas-sensing simulation of single-walled carbon nanotubes applied to detect gas decomposition products of SF₆," *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, vol. 9, pp. 1096-1100, 2012.
- [6] Q. Zhao, M. Buongiorno Nardelli, W. Lu, and J. Bernholc, "Carbon nanotube– metal cluster composites: a new road to chemical sensors?," *Nano Letters*, vol. 5, pp. 847-851, 2005.
- [7] X. Zhang, S. Xiao, J. Tang, and C. Pan, "Application of CNTs Gas Sensor in Online Monitoring of SF₆ Insulated Equipment," *Nanomaterials Based Gas Sensors for SF₆ Decomposition Components Detection*, p. 13, 2017.
- [8] S. F. Boys and F. d. Bernardi, "The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors," *Molecular Physics*, vol. 19, pp. 553-566, 1970.
- [9] V. Mouton-Chazel, "Analyse des processus d'adsorption à l'interface solide-gaz par l'étude du phénomène de polarisation," Montpellier 2, 1994.
- [10] L. Robert, "Techniques de l'ingénieur «Génie des procédés», " *Adsorption*, 1999.
- [11] H. Marsh and J. Butler, "Microporosity in carbonaceous materials: development surface composition and characterization," in *Studies in Surface Science and Catalysis*. vol. 39, ed: Elsevier, 1988, pp. 139-149.
- [12] D. M. Young and A. D. Crowell, "Physical adsorption of gases," Butterworths 1962.
- [13] T. Chenaf, B. Zegnini, and A. Benghia, "Diagnostic of the Decomposition of Sulphur Hexafluoride (SF₆) in Gas-Insulated Equipment, Due to Partial Discharges, Using Hollow Carbon Nanotubes," *Acta Physica Polonica, A.*, vol. 132, 2017.

Conclusion Générale

Le gaz SF₆ est utilisé à 80 % par l'industrie électrique. Il est reconnu pour ses indiscutables propriétés diélectriques et de coupure dans les systèmes d'isolation vu sa forte électronégativité qui lui donne un pouvoir identique à celui d'éponge d'électrons, son utilisation à grande échelle suscite des objections surtout à cause de son impact non négligeable sur l'environnement. Il se forme des sous-produits dont certains sont reconnus pour leur toxicité plus ou moins importante, notamment ceux qui apparaissent lors des décharges en présence d'atome d'oxygène et d'hydrogène H₂O (eau). D'importants progrès ont été réalisés dans l'optimisation des installations au SF₆, au cours des dernières années. Cela s'est traduit par une forte diminution de la quantité de gaz nécessaire : ainsi, les quantités de SF₆ introduites dans les installations à moyenne et haute tension ont diminué. Il en résulte un avantage économique mais aussi une réduction appréciable des fuites. Par conséquent, les chercheurs en génie électrique tentent toujours d'explorer de nouveaux matériaux pour la réalisation de meilleurs détecteurs capables de déceler en ligne et sur site la présence des différents produits de décompositions du SF₆ afin de réaliser leur importance pour la recherche et la valeur des applications, ce qui motive largement l'exploration de nouveaux nano capteurs à cette fin.

La détection et l'analyse des produits de décomposition du SF₆ sont d'une grande importance pour l'évaluation de l'état en ligne et le diagnostic des défauts, les méthodes de détection des défauts d'isolation utilisées pour éviter les défaillances des systèmes d'isolation sont présentées. En comparant toutes les méthodes de détection, le diagnostic du défaut d'isolation par l'analyse des gaz décomposés du SF₆ par des capteurs de gaz chimiques est la méthode optimale en raison de ses avantages, tels que la grande précision et la stabilité de la détection, ce qui montre l'importance de développer des capteurs de gaz chimiques utilisés dans les équipements isolés au SF₆. Il existe des types de matériaux pour capteurs de gaz, les nanotubes de carbone, le graphène, qui sont choisis pour construire des capteurs de gaz spécifiques pour détecter chaque type de gaz décomposé par le SF₆, puis améliorer la sensibilité et la sélectivité des gaz par modification des matériaux. Bien qu'ils aient réalisé l'objectif de la détection des gaz par des capteurs de gaz à résistance chimique, leur sensibilité

était faible en raison de la faible interaction de van der Waals entre la surface absorbante et les molécules de gaz.

La simulation théorique a également été étudiée lorsque les composants gazeux décomposés de l'hexafluorure de soufre (SF_6), à savoir le HF, F_2 , SF_4 , SOF_4 , SO_2F_2 , SOF_2 , SO_2 , CF_4 , SiF_4 et S_2F_{10} , ont été adsorbés sur différentes structures de nanomatériaux à base de carbone, de $\text{SW}_\text{C}\text{NT}$, C120 (graphène) et de $\text{SW}_\text{BN}\text{NT}$ par la DFT et afin d'interpréter les processus d'adsorption entre ces nanomatériaux et les molécules de gaz, en mettant en relief dans le calcul le niveau d'énergie du gap, les allures des courbes de densité d'état (DOS) pour les divers systèmes d'adsorption afin de décrire le nombre d'états qui doivent être occupés par ces systèmes à chaque niveau d'énergie, ainsi que la détermination des propriétés optiques associées à cette analyse. Ensuite accéder à la minimisation de ces composants issus de cette décomposition par filtrage grâce à l'exploitation du phénomène de la forte adsorption qui est la chimisorption observé par le $\text{SW}_\text{BN}\text{NT}$.

Dans ce travail, les calculs théoriques ont été appliqués pour étudier la performance d'adsorption du $\text{SW}_\text{BN}\text{NT}$ vers le gaz de décomposition HF, F_2 , SF_4 , SOF_4 , SO_2F_2 , SOF_2 , SO_2 , CF_4 , SiF_4 et S_2F_{10} . La désorption, la propriété et le mécanisme de réponse du $\text{SW}_\text{BN}\text{NT}$ sur les gaz ont également été étudiés. Les principales conclusions que nous avons tirées sont les suivantes :

- Lorsqu'il y a une physisorption le nanomatériau peut être utilisé comme détecteur et lorsqu'il y a une chimisorption ce nanomatériau peut être utilisé comme tamis moléculaire.
- Les matériaux C120 qui sont le graphène et le $\text{SW}_\text{C}\text{NT}$ sont aptes à être utilisés pour la réalisation des capteurs ou détecteurs des gaz dans les équipements à moyenne et haute tension pour réaliser l'option de diagnostic en ligne et en temps réel.
- Tandis que le $\text{SW}_\text{BN}\text{NT}$ peut être utilisé pour la réalisation d'un composant pour assurer la fonction de tamisage moléculaire afin de remplir la fonction de minimisation des produits de décompositions.
- La combinaison des trois nanomatériaux dans un même composant assurera la fonction triple de détection de diagnostic et de tamisage pour améliorer les performances des équipements et principalement la qualité et la continuité de service de l'énergie électrique.

Les appareils à SF₆ répondent totalement aux attentes de l'industrie en termes de compacité, de fiabilité, de maintenance réduite, de sécurité des personnes, de durée de service, etc.

Les résultats obtenus dans ce travail ouvrent de nombreuses perspectives de recherche, que ce soit dans le domaine de la compréhension des mécanismes physiques d'adsorption ce qui n'était pas l'objectif premier de cette thèse, ou concernant le développement de nouvelles technologies de détection ou minimisation par filtrage ou tamisage. Il serait par exemple très intéressant de développer des études dans les domaines suivants :

- Créer des composantes en trois dimensions mixtes qui assurent les fonctions de détection, trient et tamisent.
- Pour ce faire, il faut prévoir une étude approfondie sur ces nanomatériaux utilisés dans notre étude mais avec d'autres configurations.
- Toutes ces études basées sur la simulation doivent voir le jour par des études expérimentales qui nécessitent des équipements additifs pour notre laboratoire à haute tension et l'approvisionnement en nanomatériaux nécessaires à ces études.
- On peut s'attendre à l'avenir à une poursuite de la diminution de l'énergie mécanique grâce à la maîtrise de nouveaux principes de coupure comme une combinaison de l'arc tournant et de l'auto expansion aboutissant à une fiabilité accrue.
- L'éco-conception joue également un rôle important pour réduire l'utilisation de SF₆. Il s'agit de l'optimisation de la conception des appareillages afin de réduire la quantité de SF₆ utilisé et de minimiser les fuites de SF₆.
- L'utilisation de liquides diélectriques biodégradables est également envisageable. Les solutions pour le remplacement du SF₆ dépendent donc fortement de l'application envisagée.

FORMATIONS ET COMMUNICATIONS

CERTIFICATS ET ATTESTATIONS DE FORMATIONS OBTENUES

- Certificate of Attendance high voltage laboratory introduction course by technical education worldwide from SWEDEN STOKHOLM 21 May 2013.
- Attestation de formation sur les théories des protections des réseaux électriques chez ABB from Turkey 2013.

COMMUNICATIONS

- La deuxième conference internationale sur l'électrotechnique, l'électronique, l'automatisme et la maintenance 2^{ieme} CIEEAM 2015.
- Troisième journée Doctorale de la faculté de technologie – 3 JDFT 2016.
- 3rd international conference on computational science and engineering ICCESN 2016 en TURQUIE.
- Quatrième journée doctorale de la faculté de technologie 4JDFT17.
- 4th international conférence on computational and experimental science and engineering ICCESN 2017 en TURQUIE.
- Algerian Large electrical network conference CAGRE 2019.
- 11^{ieme} conférences nationales sur la haute tension CNHT 19.

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/320625438>

Diagnostic of the Decomposition of Sulphur Hexafluoride (SF₆) in Gas-Insulated Equipment, Due to Partial Discharges, Using Hollow Carbon Nanotubes

Conference Paper · January 2017

DOI: 10.12693/APhysPolA.132.1176....10.12693/APhysPolA.132.1176

CITATIONS

0

READS

156

3 authors:



Tahar Chenaf

Université Amar Telidji Laghouat

8 PUBLICATIONS 1 CITATION

[SEE PROFILE](#)



Boubakeur ZEGNINI

Université Amar Telidji Laghouat

90 PUBLICATIONS 170 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



Ali Benghia

Université Amar Telidji Laghouat

38 PUBLICATIONS 22 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



New potential perovskites for solar energy conversion [View project](#)



Contribution to The Study of Piezoelectric Beam Bending Actuator in Harmonic Mode [View project](#)

Diagnostic of the Decomposition of Sulphur Hexafluoride (SF₆) in Gas-Insulated Equipment, Due to Partial Discharges, Using Hollow Carbon Nanotubes

T. CHENAF^{a,*}, B. ZEGNINI^a AND A. BENGHIA^b

^aLaboratoire d'étude et développement des matériaux semi-conducteurs et diélectriques, Amar Telidji University of Laghouat, BP 37G, Laghouat 03000, Algeria

^bLaboratoire de physique des matériaux, Amar Telidji University of Laghouat, BP 37G, Laghouat 03000, Algeria

Sulphur hexafluoride, SF₆ gas has excellent physical and chemical properties and insulation arc extinction performance. It has been widely used in electric power systems and other electrical equipment due to such advantages, as compact size and high reliability. SF₆ can be decomposed into different gases, when the equipment exhibits arc discharge, local heating of contactor, and partial discharge. It is important to detect decomposition of insulating gas SF₆, caused by partial discharges for gas-insulated switchgear. Partial discharge in gas-insulated switchgear can lead to the generation of multiple decomposition products of SF₆, and the detection and analysis of these decomposition products is important for fault diagnosis. The detection of decomposition components is needed to maintain on-line running state monitoring. Recently, interest in carbon nanotubes has been rapidly growing in various scientific and engineering fields, because of their faster response, higher sensitivity, lower operating temperature and a wider variety of detectable gas. In this paper, a molecular dynamics simulation software package, Materials Studio, is used to model accurately the processes by which single-walled carbon nanotubes could detect studied gases. All calculations were performed using the DMol³ module of the Materials Studio. We compute the preferential adsorption sites, bonding configurations, and adsorption geometry for molecular adsorption. Results of analysis of electrical characteristics reveal that SWCNTs show different responses to the decomposed gases.

DOI: [10.12693/APhysPolA.132.1176](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.132.1176)

PACS/topics: Gas insulated switchgear, decomposition gases, carbon nanotube, Material Studio (MS), DMol³ module, adsorption, graphene sheets.

1. Introduction

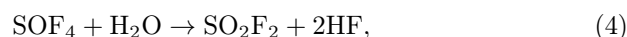
With the development of the power industry, gas-insulated switchgear (GIS) has become more widely used in the power systems for its advantages of high reliability, small volume, and simple maintenance. Sulfur hexafluoride (SF₆) is used in GIS for its good insulating performance and arc extinction properties. However, SF₆ gas has harmful drawbacks, potentially affecting the nature, by its contribution to the greenhouse effect, and the equipment, after its decomposition into such products as SF₄, F₂, SOF₂, SO₂F₂, SOF₄, SO₂ and HF [1]. The decomposition of SF₆ gas in GIS occurs due to construction defects and impurities via the partial discharge (PD) process.

Carbon nanotubes (CNT) have received considerable attention in the field of electrochemical sensing, due to their unique structural, electronic and chemical properties, such as, for instance, unique tubular nanostructure, large specific surface, excellent conductivity, modifiable sidewall and good biocompatibility [2–9]. Recently, interest in CNT has been rapidly growing in various scientific and engineering fields because of their fast response [10–13], higher sensitivity, lower operating temperature and a wider variety of detectable gases [14].

However, the PD-generated decomposition gas species, which generate the CNT gas sensor response, have not been yet identified. In this paper we propose a PD detection method using CNT.

2. The mechanism of SF₆ decomposition during DP

The decomposition of SF₆ during PD is highly complex, involving complicated physical and chemical processes. The basic decomposition processes are as follows: firstly, SF₆ molecules decompose during PD, into SF₅, SF₄, SF₃ and F; these decomposition components then react with trace water, trace oxygen or insulating materials in the GIS to produce SOF₄, SOF₂ and SO₂F₂ chemical products [15]. The relevant chemical equations are as follows:



The mechanism of decomposition of SF₆ gas depends on the nature of the electrical stress and, therefore, on the place where it occurs. It was found [3], that under partial discharges, products of discharge differ depending on

*corresponding author; e-mail: nchenaf@hotmail.fr

the region inside the GIS equipment, where the discharge occurs. These regions are near the electrodes, between the electrodes or further region, named as glow luminescent region, ion drift region and the region of the main gas volume (see Fig. 1).

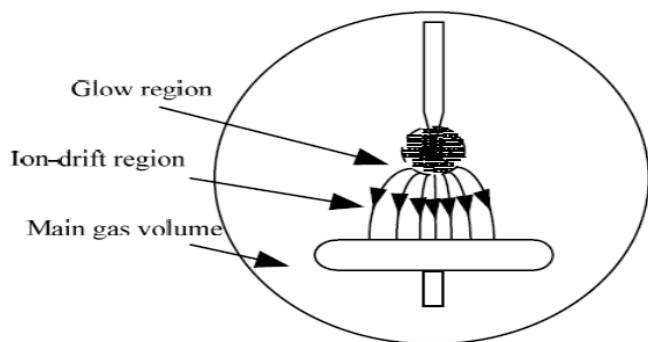


Fig. 1. Model of the decomposition mechanism of SF_6 gas under partial discharge [3].

The detection of discharge products is possible using single wall carbon nanotubes SWNTs, which have a high surface adsorption capacity and good conductivity. The placement of a nanotube sensor in the discharge chamber with SF_6 gas and measurement of its resistance have allowed us to determine the sensitivity of the detector [16].

3. Simulation and computation details

In this study we have used Material Studio (MS) simulator, developed by the American company Accelrys. The MS software package, based on density functional theory, has been used extensively in the field of material science. Density functional theory is based on ab initio quantum mechanics to study the electronic structure of multi-electron systems. DMol³ module was used to prove the ability of nanotubes to detect the studied gases.

To achieve good results the accurate description of the geometric structures of electronic components used in the study (nanotubes and molecules) has to be obtained. A large number of optimizations of the structure were carried out using different functionals: DFT (density functional theory) (GGA-PBE) generalized gradient approximation-Perdew-Burke-Ernzerhof [17] and corrections DFT-D GGA-PBE-Grimme (GGA-PBE-G06).

Carbon nanotubes are assumed to be rigid and dimensionally stable. In our simulations we have set the carbon atoms to avoid their interaction and deformation. A portion of a nanotube, consisting of 68 carbon atoms, is selected as the simulation model.

Procedure used in this study, after comparison of approaches, is to construct nanotube, molecule of SF_6 gas and its decomposition products, optimize geometry of each molecule individually with and without the nanotube, and to find their corresponding energies. Essentially in this article we have introduced the concept of (DFT-D) that considers the Van der Waals bonding [18].

The positions of the molecules with respect to the nanotube were randomly chosen before optimizing geometries. Finally an analysis of electron density, distances, energy and transfer of charges was made in order to conclude modifications to the nanotube characteristics, to confirm its efficacy as a detector, sensitive to the decomposition products during the partial discharge.

After selection of the approaches we have built molecules from the decomposition of parent SF_6 molecules Fig. 2. Then we have built systems including the chosen molecules and the nanotube Fig. 3.

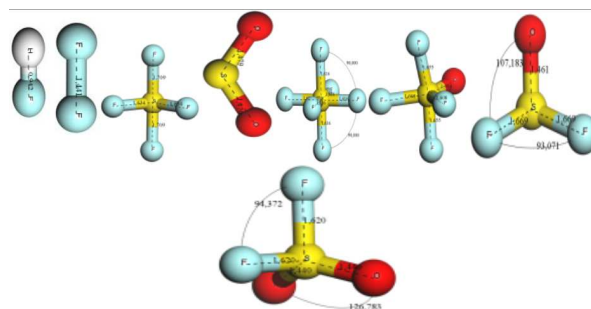


Fig. 2. Optimized molecules, created during PD: HF , F_2 , SF_4 , SO_2 , SF_6 , SOF_4 , SOF_2 , SO_2F_2 .

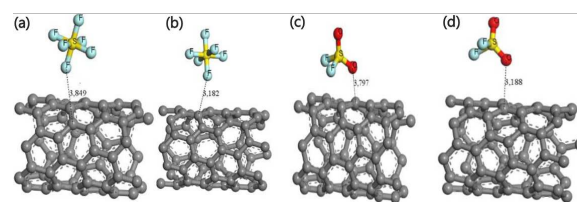


Fig. 3. Optimization of molecule-SWNT systems, with provided distances (Å). (a) SF_6 -SWNT DF; (b) SF_6 -SWNT DFT-D; (c) SO_2F_2 -SWNT DFT; (d) SO_2F_2 -SWNT DFT-D.

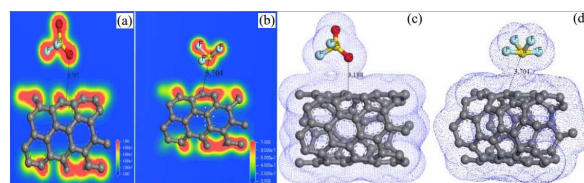


Fig. 4. Electronic density of the system of molecule-SWNT. 2D (a) SO_2F_2 , (b) SF_4 ; 3D (c) SO_2F_2 , (d) SF_4 .

4. Results and discussion

We will discuss the optimization distances, adsorption energies, the charge transfer between molecules and nanotubes, E_{gap} and electronic density.

4.1. Optimization energies and distances

The optimized distances range from 2.204 Å for F_2 molecule (fluorine) to 4.514 Å for SO_2 molecule (sulfur

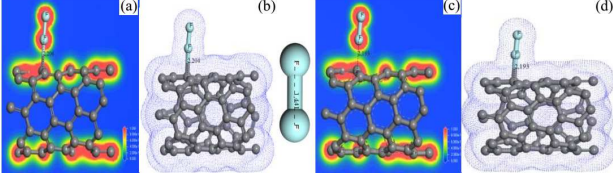


Fig. 5. Electronic density of the system of F_2 -SWNT, (a), (c) 2D; (b), (d) 3D in DFT and DFT-D.

dioxide), according to DFT method, and from 2.193 Å for F_2 molecule to 3.445 Å for molecule SO_2 , according to DFT-D. There is a decrease in the distance in DFT-D method.

TABLE I

Energies, distances and adsorption energies of molecule-SWNT systems, calculated using DFT and DFT-D methods.

Systems	Energy DFT (Ha)	Energy DFT-D (Ha)	Dist. optim. DFT [Å]	Dist. optim. DFT-D [Å]	E_{ads} [eV] DFT	E_{ads} [eV] DFT-D
SWCNT	-2435.001	-2435.115	—	—	—	—
SF_6 -NT	-3431.808	-3431.925	3.849	3.182	-1.061	-1.1
HF-NT	-2535.401	-2535.516	3.079	2.947	-0.32	-0.353
F_2 -NT	-2634.452	-2634.441	2.204	2.193	+0.979	+4.381
SF_4 -NT	-3232.778	-3232.895	3.704	3.373	-15.29	-15.35
SOF_4 -NT	-3307.387	-3307.504	3.604	3.202	-1.061	-0.952
SO_2F_2 -NT	-3183.561	-3183.678	3.797	3.188	-15.27	-15.29
SOF_2 -NT	-3107.854	-3107.971	3.819	3.460	-1.061	-1.115
SO_2 -NT	-2983.438	-2983.553	4.514	3.445	-1.088	-1.115

4.2. Energy adsorption

Negative energy means that the adsorption process is exothermic and can occur spontaneously and that there is always an interaction between the molecules and SWCNT, this energy is calculated using Eq. (8) [19]. This is the energy required to pull away the molecule attached to the nanotube. We note that it is positive only for F_2 molecule, 0.979 eV in DFT and 4.381 eV in DFT-D, which explains its attachment to the nanotube.

$$E_{ads} = E_{Molecule-SWNT} - E_{SWNT} - E_{Molecule}. \quad (8)$$

4.3. The charge transfer

Each isolated molecule has a zero charge, but once beside the nanotube, due to inter-atomic attraction the charge is transferred between the molecule and the CNT, with the exception of molecules of SF_6 and SF_4 which do not display such interaction in DFT and DFT-D, see Table II. This charge transfer is important for F_2 molecule ($-0.3e$). This molecule has reacted with the nanotube through the creation of a bond (Fig. 5b).

For other molecules there is a transfer of charge. It must be taken into consideration for the molecules that can change the electrical characteristics of the nanotube.

The signs of the charge gives us an idea of the direction of transfer.

The change in charge distribution should be known. Therefore, charge transfer is calculated using the Milliken population analysis, defined as the charge variation of isolated gas molecules upon adsorption [20]. If this charge is positive, this indicates that the charge is transferred from the molecule to the nanotube surface. The binding distance is defined as the nearest distance between the molecule and the surface [21].

TABLE II

Optimization energies and charges of molecules interacting with SWNT, calculated using DFT and DFT-D.

Molecules	Energy DFT [Ha]	Energy DFT-D [Ha]	Charge DFT (e)	Charge DFT-D (e)
SF_6	-996.768	-996.770	0.000	0.003
HF	-100.388	-100.388	0.004	0.007
F_2	-199.487	-199.487	-0.300	-0.307
SF_4	-797.215	-797.216	0.000	-0.001
SOF_4	-872.347	-872.350	0.001	0.004
SO_2F_2	-747.999	-748.001	0.002	0.004
SOF_2	-672.814	-672.815	0.001	0.002
SO_2	-548.397	-548.397	0.003	-0.013

4.4. Energy gap E_{gap}

The energy gap E_{gap} of adsorption structure can be calculated through the energy levels of the HOMO and LUMO, defined as $E_{gap} = |E_{HOMO} - E_{LUMO}|$ [21]. The calculated adsorption parameters of the molecules are shown in Table III.

Comparing the E_{gap} of nanotube with those of molecules we did not notice much change for the molecule SF_6 , SF_4 and SO_2F_2 whatsoever in DFT or DFT-D. However, for other molecules it decreased, which means that the conductivity does not change much for molecules SF_6 , SF_4 and SO_2F_2 .

TABLE III

Energy gap E_{gap} of molecule-SWNT systems.

Systems	HOMO		LUMO		E_{gap} [eV]	E_{gap} [eV]
	DFT	DFT-D	DFT	DFT-D	DFT	DFT-D
SWCNT	-6.017		-5.956		0.061	
SF_6 -SWCNT	-5.972	-5.976	-5.970	-5.974	0.002	0.002
HF-SWCNT	-5.783	-5.782	-5.781	-5.779	0.002	0.003
F_2 -SWCNT	-6.114	-6.125	-6.107	-6.118	0.007	0.007
SF_4 -SWCNT	-6.208	-6.213	-6.143	-6.148	0.065	0.065
SOF_4 -SWCNT	-5.962	-5.958	-5.960	-5.955	0.002	0.003
SO_2F_2 -SWCNT	-6.146	-6.138	-6.079	-6.071	0.067	0.067
SOF_2 -SWCNT	-6.051	-6.065	-6.048	-6.046	0.003	0.001
SO_2 -SWCNT	-5.907	-5.973	-5.906	-5.971	0.001	0.002

4.5. Electronic density of states

From Fig. 6b we found that the total electronic density of states of SF_6 molecules systems, and the HF, F_2 ,

SOF_4 , SOF_2 systems are similar to that of the SWNT, however in Fig. 7 these characteristics are different for SF_4 and SO_2F_2 molecules, due to the change of the electronic properties of SWNTs, so they can be easily detected by the nanotube. Figure 6a represents the curves of all molecules with that of SWNT.

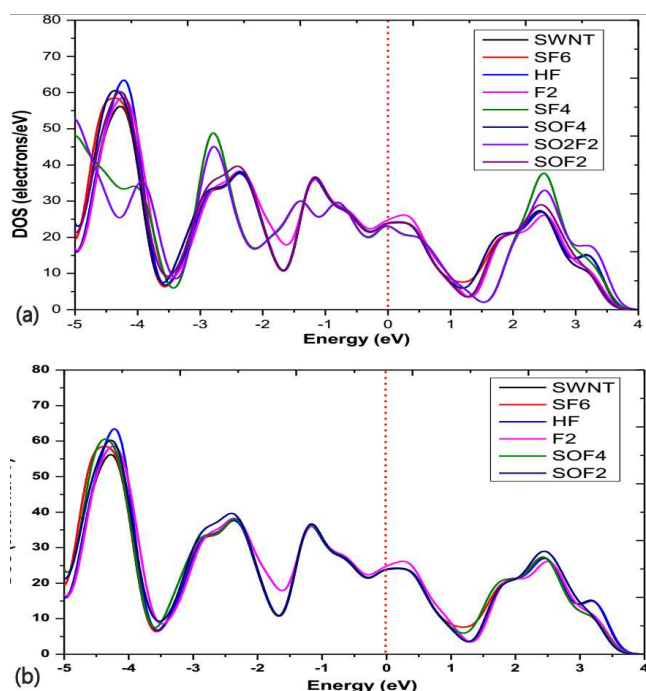


Fig. 6. Electronic density of states for molecule-SWNT systems, (a) with all molecules, (b) with SF_6 , HF, F_2 , F_2 , SOF_4 , SOF_2 .

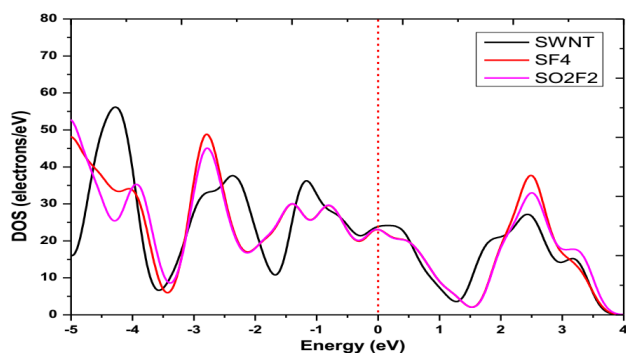


Fig. 7. Electronic density of states for molecule-SWNT systems with SF_4 and SO_2F_2 .

This result reveals that the SWNT is able to adsorb and detect the molecules of SF_4 (sulfur tetrafluoride) and SO_2F_2 (sulfuryl fluoride) easily. It can be seen from the curves and also from the values of E_{ads} of SF_4 and SO_2F_2 , respectively -15.292 eV and -15.265 eV.

Molecule F_2 forms a bond with the SWNT, which means that chemical adsorption occurs. E_{ads} for this molecule is very important. It should be noted that the

the difference between 0.979 eV in DFT and 4.381 eV in DFT-D is related with taking into consideration the Van der Waals interaction.

Other molecules have lesser effects than the molecules of SF_4 and SO_2F_2 , but if we consider that the gas may contain a large number of molecules from the decomposition of the SF_6 , the electrical characteristics (conductivity and sensitivity) may change. Analysis reveals that SWCNTs show different responses to five investigated gases. The calculated effects, regardless of their magnitudes, can also be amplified by electronic circuits, to be detectable. Thus every kind of molecule has a unique effect on the CNT, acting as a fingerprint, which can be read using the CNT.

5. Conclusions

In this paper, MS software, based on density functional theory, was used to simulate the adsorption of the five major decomposition products of SF_6 , which are created during PD. Single-wall carbon nanotube chemical sensors have extensive application in gas detection. SWCNTs can achieve high precision and selectivity by different doping methods. We compute the preferential adsorption sites, bonding configurations, and adsorption geometry for molecular adsorption. Results of analysis of electrical characteristics reveal that SWCNTs show different responses to the decomposed gases.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the computing equipment and Material Studio software (Dmol³ module) support from Laboratoire de Physique des Matériaux, (LPM) Amar Telidji University of Laghouat, Algeria.

References

- [1] F. Chu, *IEEE Trans. Electr. Insul.* **EI-21**, 693 (1986).
- [2] A. Bahari, M. Amiri, *Acta Phys. Pol. A* **115**, 625 (2009).
- [3] R. Van Brunt, J. Herron, *Phys. Scripta* **T53**, 9 (1994).
- [4] N. Yuca, N. Karatepe, F. Yakuphanoglu, Y. Gürsel, *Acta Phys. Pol. A* **123**, 352 (2013).
- [5] D. Krychowski, S. Lipinski, *Acta Phys. Pol. A* **113**, 545 (2008).
- [6] L. Chico, H. Santos, A. Ayuela, M. Pelc, W. Jaskólski, *Acta Phys. Pol. A* **114**, 1085 (2008).
- [7] H. Choi, J. Kim, C. Lee, *Acta Phys. Pol. A* **115**, 1078 (2009).
- [8] D. Krychowski, S. Lipinski, *Acta Phys. Pol. A* **113**, 645 (2008).
- [9] W. Jaskólski, A. Stachow, L. Chico, *Acta Phys. Pol. A* **108**, 697 (2005).
- [10] K. Rezouali, M. Belkhir, *Acta Phys. Pol. A* **113**, 713 (2008).

- [11] K. Milowska, M. Birowska, J. Majewski, *Acta Phys. Pol. A* **116**, 841 (2009).
- [12] S. Ghaziof, M. Mehdikhani-Nahrkhalaji, *Acta Phys. Pol. A* **131**, 428 (2017).
- [13] Ö. Mermer, S. Okur, F. Sümer, C. Özbek, S. Sayın, M. Yılmaz, *Acta Phys. Pol. A* **121**, 240 (2012).
- [14] P. Kašmierczak, J. Binder, K. Boryczko, T. Ciuk, W. Strupiński, R. Stępniewski, A. Wyszmołek, *Acta Phys. Pol. A* **126**, 1209 (2014).
- [15] Z. Li, S. Chen, S. Gong, B. Feng, Z. Zhou, *Computat. Theor. Chem.* **1088**, 24 (2016).
- [16] X. Zhang, F. Meng, B. Yang, *IEEE Trans. Dielectrics Electric Insul.* **20**, 2246 (2013).
- [17] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [18] J. van de Streek, M.A. Neumann, *Acta Crystallograph. B* **70**, 1020 (2014).
- [19] X. Zhang, J. Zhang, J. Tang, B. Yang, *J. Computat. Theor. Nanosci.* **9**, 1096 (2012).
- [20] S. Peng, K. Cho, *Nano Letters* **3**, 513 (2003).
- [21] X. Zhang, Q. Chen, J. Tang, W. Hu, J. Zhang, *Scientific Rep.* **4**, 4762 (2014).