

**Titre :** Efficacité énergétique de la conversion du CO<sub>2</sub> par décharges plasmas nanosecondes.

**Mots clés :** plasmalyse CO<sub>2</sub>, décharges Nanosecondes Répétitives Pulsées, spectroscopie d'émission, cinétique chimique, plasmas hors-équilibre, étincelle thermique

**Résumé :** Afin de contenir la menace du réchauffement climatique sur l'habitabilité de notre planète, les activités humaines doivent se passer d'hydrocarbures fossiles. Pour relever ce défi, on peut utiliser des sources d'énergie bas-carbone pour convertir le CO<sub>2</sub> en CO, puis transformer ce CO en hydrocarbures, dont le bilan carbone d'utilisation est globalement neutre. La dissociation du CO<sub>2</sub> en CO est l'étape critique de ce processus.

Cette thèse étudie les performances énergétiques des technologies plasmas pour convertir CO<sub>2</sub> en CO, et en particulier celles des décharges Nanosecondes Répétitives Pulsées (NRP). Une analyse détaillée des mécanismes cinétiques de dissociation montre que le recyclage de l'oxygène – étape nécessaire pour dépasser 53% d'efficacité énergétique – ne peut pas se produire dans un plasma de CO<sub>2</sub>, quelles que soient les conditions de températures électronique, vibrationnelle, et translationnelle, et la composition du gaz. Ce résultat clôt la voie historique de dissociation par plasma froid ( $T_g < 1000$  K), dont le rendement énergétique ne dépasse pas 10% dans les expériences des 10 dernières années. En pratique, les plasmas tièdes ( $T_g \sim 1000-3000$  K) et chauds ( $T_g > 3000$  K) obtiennent les meilleures performances (30-50% d'efficacité énergétique). Le nouvel enjeu pour les plasmas tièdes est d'obtenir les mêmes efficacités que les plasmas chauds, mais à des températures plus favorables d'un point de vue industriel. Les décharges NRP en régime étincelle sont particulièrement prometteuses en raison de leur capacité à opérer dans des conditions hors-équilibres et à générer des effets hydrodynamiques susceptibles de refroidir rapidement les produits, évitant ainsi la recombinaison du CO en produits indésirables.

La partie expérimentale de cette thèse est dédiée à l'étude détaillée d'une décharge NRP de référence dans le CO<sub>2</sub> à pression atmosphérique. Les effets complexes induits par la décharge NRP sont caractérisés par spectroscopie d'émission à haute résolution spatio-temporelle, par imagerie nano-seconde ainsi que par des mesures électriques.

Sous l'effet des impulsions de tension, une région de faible émission apparaît. Les mesures montrent que son diamètre est de l'ordre de 400  $\mu\text{m}$  et elle présente plusieurs bandes d'émission moléculaire. Elle présente en outre une ionisation modérée –  $n_e \sim 10^{16}-10^{17} \text{ cm}^{-3}$  – et est fortement hors-équilibre avec  $T_g \approx 600-800$  K et  $T_e \approx 20,000$  K. Suite à un pulse de tension réfléchi 70 ns après le pulse incident, apparaît un filament d'intense émission, de diamètre de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$ . L'analyse des spectres d'émission montre que ce filament est fortement ionisé –  $n_e > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  – et à l'équilibre thermique à  $T_g \approx T_e \approx 30,000$  K. Ces résultats permettent de mieux comprendre plusieurs expériences récentes de la littérature. Sur la base de mesures et de calculs thermodynamiques, il est montré que, dans nos conditions, l'étincelle non-thermique est à l'origine de l'essentiel de la production de CO et que son efficacité énergétique est de l'ordre de 30%.

Afin de comprendre la formation de ces régimes non-thermique et thermique, ainsi que leur efficacité, un modèle thermocinétique 0D des décharges NRP est développé. Ce modèle permet d'établir que, pour un champ électrique donné, la température initiale dans le plasma pilote la thermalisation de l'étincelle pendant le pulse. L'augmentation de température suite au premier pulse explique la formation d'une étincelle thermique sous l'effet de la réflexion.

Enfin, une analyse détaillée de l'efficacité énergétique des régimes d'étincelles non-thermique et thermique est menée. Leurs rendements dépendent fortement des phénomènes de transport induits par l'hydrodynamique de la décharge, qui sont pris en compte à l'aide d'un taux de dilution variable. Une efficacité maximale de 40% est obtenue pour l'étincelle thermique avec un taux de dilution de  $10^4-10^5 \text{ s}^{-1}$ .

Ainsi, le nouveau régime d'étincelle thermique mis en évidence dans cette thèse pourrait être plus favorable que l'étincelle non-thermique en termes d'efficacité énergétique. Une étude plus approfondie de ce régime est recommandée.

**Title:** Energy efficiency of CO<sub>2</sub> conversion with nanosecond plasma discharges

**Keywords:** CO<sub>2</sub> plasmalysis, Nanosecond Repetitively Pulsed discharges, Optical Emission Spectroscopy, chemical kinetics, nonequilibrium plasma, thermal spark

**Abstract:** To mitigate the threat of global warming to the habitability of our planet, human activities must move away from fossil hydrocarbons. To address this challenge, researchers have proposed to use carbon-free energy sources to convert CO<sub>2</sub> into CO, and to process this CO into hydrocarbons that can be used in a CO<sub>2</sub>-neutral energy loop. The dissociation of CO<sub>2</sub> into CO is the critical step in this process. This thesis investigates the energetic performance of plasma technologies to achieve CO production, with the particular focus on Nanosecond Repetitively Pulsed (NRP) discharges.

A detailed analysis of the various kinetic mechanisms of dissociation shows that oxygen recycling – a necessary step to exceed 53% energy efficiency – cannot occur in a CO<sub>2</sub> plasma, whatever the electronic, vibrational, and translational temperature conditions and whatever the gas composition. This result closes the historical path of cold plasma dissociation ( $T_g < 1000$  K), whose energy efficiency has not exceeded 10% in experiments over the past 10 years. In practice, warm ( $T_g \sim 1000$ -3000 K) and hot ( $T_g > 3000$  K) plasmas achieve the best performances (30-50% energy efficiency). The new challenge for warm plasmas is to achieve the same efficiencies as hot plasmas, but at temperatures more suitable to industrial applications. NRP spark discharges are particularly promising thanks to their ability to operate in highly nonequilibrium conditions and to generate strong hydrodynamic effects that can rapidly cool the products, a critical step to avoid the recombination of CO into undesired products.

The experimental part of this thesis focuses on the detailed study of a reference NRP discharge. The intricate effects induced by the NRP discharge are characterized using spatio-temporally resolved optical emission spectroscopy and nanosecond imaging diagnostics, as well as electrical measurements. Many of these measurements are conducted in single shot. Under the effect of the voltage pulses, a low-emission region, with a diameter on the order of 400  $\mu\text{m}$ , appears with several molecular emission bands.

This region shows moderate ionization –  $n_e \sim 10^{16}$ - $10^{17}$   $\text{cm}^{-3}$  – and is highly nonequilibrium with  $T_g \approx 600$ -800 K and  $T_e \approx 20,000$  K. The reflected voltage, 70 ns after the pulse, produces a filament of intense emission with a diameter of about 100  $\mu\text{m}$ . Analysis of the emission spectra shows that the filament is highly ionized –  $n_e > 10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$  – and in thermal equilibrium at  $T_g \approx T_e \approx 30,000$  K. These findings shed light on several recent experiments in the literature. Based on our measurements and thermodynamic calculations, we estimate that the non-thermal spark is responsible for most of the CO production under our conditions, and that its energy efficiency is on the order of 30%.

To understand the formation of these non-thermal and thermal regimes and their efficiency, we develop a 0D thermokinetic model of NRP discharges. This model shows that, for a given applied electric field, the initial temperature of the plasma determines the degree of thermalization of the spark during the pulse. The formation of the thermal spark after the pulse reflection is explained by the increase in temperature produced by the first pulse.

Finally, a detailed modeling of the energy efficiencies of the non-thermal and thermal spark regimes is conducted. These efficiencies strongly depend on the transport phenomena induced by the hydrodynamics of the discharge, which are taken into account using a variable dilution rate. The model shows that a maximum efficiency of 40% can be obtained with the thermal spark at a dilution rate of  $10^4$ - $10^5$   $\text{s}^{-1}$ .

Thus, the new thermal spark regime evidenced in the present work may be more favorable than the non-thermal regime in terms of energy efficiency, and therefore its further investigation is recommended.