

Proposition de sujet de Thèse en Sciences Physiques de l'Ingénieur

Etude expérimentale et modélisation de la production d'hydrogène solaire en cellule photo-électrochimique.

Contexte : La transition énergétique actuelle liée à l'épuisement des ressources fossiles, doublée d'un dérèglement climatique associé aux émissions de gaz à effet de serre devra s'opérer sous de fortes contraintes environnementales, temporelles et sociétales. Les principales technologies d'énergies renouvelables aujourd'hui déployées industriellement, représentant encore moins de 5% du total, produisent toutes de l'électricité. Or ce vecteur se stocke très mal et ne correspond qu'à 20% des usages dans la consommation finale d'énergie mondiale. Il y a donc urgence à développer de nouveaux procédés de conversion d'énergies renouvelables en vecteurs chimiques, aisément stockables et bien mieux adaptés à la mobilité ou au chauffage de l'habitat. Parmi les nombreuses pistes de recherche, une des plus prometteuses consiste à transformer directement l'eau et/ou le CO₂ en vecteurs gazeux ou liquides comme l'hydrogène, le gaz de synthèse, le méthane, le méthanol ou l'éthanol, en utilisant l'énergie solaire. Ce processus, appelé encore photosynthèse artificielle, se heurte à deux verrous bien identifiés : i) un verrou en chimie/matériaux concernant le développement de photocatalyseurs efficaces, stables et bon marché, et ii) un verrou en ingénierie sur la conception et l'optimisation de procédés solaires à grande échelle, capable de dépasser les 10% d'efficacité énergétique nécessaires à l'industrialisation. Alternativement aux photoréacteurs solaires, la photosynthèse artificielle peut aussi se mettre en œuvre dans des cellules photo-électrochimiques (photo-electrochemical cells, PEC) qui présentent un certain nombre d'avantages en termes de variables d'action pour l'ingénierie. C'est la technologie qui sera privilégiée dans cette étude.

Sujet de Thèse : Parmi les différents types de cellules photo-électrochimiques rencontrées dans la littérature, les SC-PEC (pour semi-conductor photo-electrochemical cells) sont aujourd'hui celles qui présentent les meilleures efficacités. En effet, il a été montré qu'en éclairant des semi-conducteurs de type n-oxyde métalliques, associés à des co-catalyseurs d'oxydation de l'eau (pour le moment des métaux précieux), il est possible de casser la molécule d'eau à la photo-anode tout en obtenant des densités de courants satisfaisantes comprises entre 3 et 5 mA/cm². Des oxydes métalliques semi-conducteurs de type p peuvent être utilisés à la cathode pour réduire les protons en dihydrogène en remplacement du platine aujourd'hui le plus efficace, même si la catalyse moléculaire semble également une piste intéressante pour la réduction. Indépendamment de cette recherche intense en chimie physique et du choix d'un système photo-réactif modèle, il y a un besoin criant en modélisation des PEC, de façon à en identifier et analyser tous les mécanismes limitants, puis à utiliser des modèles pour la conception, l'optimisation et la commande prédictive de cellules innovantes qui atteindront, voire dépasseront la barre fatidique des 10% d'efficacité thermodynamique pour la conversion d'énergie solaire en carburants. Pour atteindre cet objectif ambitieux, le développement de modèles de connaissance et leur réification (diminution de l'espace paramétrique du modèle), garantissant le caractère prédictif et générique nécessaire nous semble la

seule piste d'avenir. Ces modèles sont les seuls capables également de faire le lien avec la nano-structuration des électrodes (en particulier la photo-anode) qui a été identifiée comme un point clé dans l'efficacité de l'oxydation de l'eau et sur lequel nous souhaitons centrer l'étude.

Les expériences seront conduites dans une cellule photo-électrochimique d'étude (MinuCell) conçue spécifiquement dans un projet antérieur et sur laquelle toutes les mesures nécessaires à la compréhension détaillée du système seront effectuées (densité de flux lumineux incidente, transmission et absorption du rayonnement dans la photo-anode, courant, tension, bias, potentiels et éventuellement production d'hydrogène). Les résultats seront dans un premier temps analysés à l'aide des modèles analogiques en circuits électriques équivalents largement répandus en électrochimie. Ils serviront ensuite pour le développement de modèles de connaissance mettant en œuvre le transfert de rayonnement électromagnétique dans l'anode, son couplage avec la génération des porteurs de charges et les cinétiques réactionnelles aux interfaces, le rendement de collection des électrons et le courant généré ainsi que la production d'hydrogène à la cathode. Différentes photo-anodes, basées sur un ou deux semi-conducteurs « modèle » sélectionnés pour l'étude (BiVO_4 , InGaN , Fe_2O_3 ,...) et associés à des catalyseurs d'oxydation, seront réalisées en modifiant leur nanostructure de façon à analyser et comprendre le lien étroit entre la nano-micro-géométrie et les performances de la cellule. La réalisation de ces photo-anodes impliquera des collaborations avec des collègues chimistes de l'Institut de Chimie de Clermont-Fd (ICCF) et/ou des physiciens du laboratoire spécialisés dans l'élaboration de nanofils. Les aspects énergétiques seront également abordés, aussi bien pour définir le lien entre densité de courant et potentiels que pour évaluer le rendement énergétique de la cellule sous diverses conditions d'éclairage.

Les modèles de connaissance élaborés, couplant plusieurs corpus de la physique à des échelles différentes et en géométrie complexe pourront être résolus sur la base d'une formulation intégrale qui sera également privilégiée dans l'écriture des phénomènes analysés pour la richesse interprétative et intuitive qu'elle peut apporter. La résolution numérique du modèle ainsi formulé pourra alors bénéficier des dernières avancées de la méthode de Monte Carlo et de l'orthogonalité entre algorithme et données géométriques établie par les informaticiens de la synthèse d'image. Ce travail original se fera dans le cadre de la plateforme EDStar, en collaboration avec des collègues physiciens du laboratoire LAPLACE à Toulouse.

Laboratoire d'accueil / Encadrement [voir <http://www.tinyurl.com/y5vzce7q>] : L'institut Pascal de Clermont-Ferrand (UMR CNRS 6602) est un laboratoire interdisciplinaire de physique et ingénierie, intégrant un axe « Génie des Procédés, Énergétique et Biosystèmes (GePEB) » au sein duquel l'équipe de recherche « Génie des Systèmes Photo-réactifs » est constituée de 4 permanents (plus de nombreux collègues du laboratoire qui apportent des compétences interdisciplinaires), 2 à 3 doctorants et 2 personnels techniques (partagés pour l'axe). Cette équipe est notamment leader national sur la modélisation des procédés photo-réactifs contrôlés physiquement par le transfert de rayonnement à différentes échelles. Elle développe, valide et implémente des modèles génériques et prédictifs multi-échelles (en utilisant les avancées les plus récentes en informatique scientifique par approches statistiques) qui sont ensuite utilisés pour la simulation, le design optimal et l'optimisation de démonstrateurs innovants à haute efficacité énergétique (photoréacteurs, photobioréacteurs, cellules photo-électrochimiques ; plusieurs brevets français et internationaux) permettant la conversion d'énergie solaire en biomasse ou carburants solaires. Ces activités sont également au cœur



Institut Pascal
UMR 6602 - Université Clermont Auvergne - CNRS - SIGMA
Campus Universitaire des Cézéaux
4 Avenue Blaise Pascal
TSA 60026 - CS 60026
63178 AUBIERE Cedex - France
Tél : +33 (0)4 73 40 72 50 - Télécopie : +33 (0)4 73 40 72 62

du challenge 2 du projet I-SITE Cap 2025 (et du LabEx IMobS³) à Clermont-Fd et fortement soutenues par les collectivités locales qui ont dégagé les fonds nécessaires pour la construction d'une plateforme solaire d'expérimentation qui sera disponible début 2021. Au cours des dix dernières années, de nombreux projets ont concerné la thématique, parmi lesquels : ANR Biosolis (2008-12), ANR AlgoH2 (2011-15), ANR Priam (2013-15), ANR Tech'BioPhyP (2011-15), 4 projets LabEx IMobS³ (2012-20), un projet européen ESA NGPC (2014-18), un projet région AURA MobIn-PGVER (2018-21). Le Directeur de thèse sera le Professeur Fabrice GROS, mais le doctorant interagira régulièrement avec l'ensemble des membres de l'équipe ainsi que les collègues physiciens de l'IP et les collègues chimistes de l'ICCF impliqués dans le projet.



Exemples de dispositifs d'étude des systèmes photo-réactifs et de dispositifs pilote à haute efficacité développés par l'équipe d'accueil ; en haut à droite, vue d'architecte de la future plateforme d'expérimentation PAVIN solaire du laboratoire.

Compétences requises : le (la) candidat(e) aura une solide formation initiale en électrochimie et en génie des procédés ; il (elle) aura un goût prononcé aussi bien pour l'expérimentation que pour la modélisation qui demeure un objectif principal de l'équipe de recherche. Des compétences complémentaires en électromagnétisme, physique du transport et du solide, matériaux, méthodes numériques seront appréciées. Une forte motivation pour le travail en équipe est souhaitée.

Rémunération : bourse de contrat doctoral conventionnel (environ 1450 € net par mois).

Contacts : fabrice.gros@sigma-clermont.fr
jean-francois.cornet@sigma-clermont.fr

Poste à pourvoir entre janvier et septembre 2020 (au plus tard)