

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

Etude expérimentale et modélisation de la production d'hydrogène et de carburants solaires en photoréacteur – Réalisation d'un démonstrateur.

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 photo-catalyseurs 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. La photosynthèse artificielle peut se mettre en œuvre dans des cellules photo-électrochimiques ou des photoréacteurs solaires. Chacune de ces deux technologies présente ses propres avantages et inconvénients ; la présente thèse se focalisera sur les photoréacteurs qui présentent des avantages certains vis-à-vis du transfert de masse si l'on souhaite réduire le CO₂.

Sujet de Thèse : Le développement de systèmes physico-chimiques plus ou moins complexes en solution aqueuse mettant en œuvre la photosynthèse artificielle et permettant la photolyse de la molécule d'eau afin de produire de l'hydrogène ou de réduire le CO₂ fait l'objet d'une littérature extrêmement abondante de par le monde et représente un Graal pour de très nombreux chimistes. Indépendamment de cette recherche intense en chimie physique et du choix d'un système photo-réactif modèle nécessaire à l'expérimentation au laboratoire, il y a un besoin criant en modélisation des photoréacteurs, de façon à en identifier et analyser tous les mécanismes limitants, puis à utiliser ces modèles pour la conception (design inverse), l'optimisation et la commande prédictive d'unités de production 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. Les expériences seront par ailleurs conduites dans un photoréacteur d'étude de deuxième génération conçu spécifiquement au laboratoire et sur lequel toutes les mesures nécessaires à la compréhension détaillée du procédé seront effectuées (densité de flux lumineux incidente, transmission et absorption du rayonnement, vitesse de production d'hydrogène et/ou d'autre

carburants carbonés). Les systèmes photo-réactifs « modèle » qui seront mis en œuvre peuvent appartenir aux diverses catégories de processus physico-chimiques décrits dans la littérature et sur lesquels nous avons déjà établi des collaborations avec des collègues chimistes, seuls capables de synthétiser des catalyseurs généralement d'une extrême complexité. Pour la production d'hydrogène tout d'abord, on pourra utiliser des photo-catalyseurs tels des semi-conducteurs de type n avec co-catalyseur de type p (CdS/MoS₂ par exemple), ou bien des catalyseurs moléculaires bio-inspirés des hydrogénases associés à un photo-sensibilisateur organique en solution (éosine/complexes diFer), ou bien encore des quantum dots stabilisés en solution aqueuse (InP/ZnS par exemple). Si l'on envisage de coupler la photolyse de l'eau avec la réduction du CO₂, les systèmes physico-chimiques seront alors définis avec nos partenaires chimistes (voir liste infra) en fonction de l'état de l'art du moment. Cette diversité de systèmes expérimentaux testés (qui doit rester mesurée et mûrement réfléchi dans notre approche) est nécessaire pour développer des modèles suffisamment génériques en vue de répondre, le moment venu, à toute sollicitation de la communauté scientifique ou industrielle pour aller rapidement vers une application à grande échelle et à haute efficacité énergétique.

Les résultats obtenus seront analysés à l'aide des modèles de connaissance couplant différents corpus de la physique à différentes échelles et impliquant notamment la détermination des propriétés optiques des photo-catalyseurs (mécanique quantique, DFT, Kramers-Krönig) ainsi que leurs propriétés radiatives (équations de Maxwell), le calcul du champ de rayonnement dans le réacteur (équation de Boltzmann) et son couplage thermocinétique pour en déduire les vitesses de réaction, et enfin l'évaluation thermodynamique de l'efficacité énergétique du procédé. Ces modèles de connaissance élaborés pourront être résolus en géométrie complexe 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.

Enfin, en parallèle du travail expérimental et théorique, un démonstrateur solaire à haute efficacité, basé sur la technologie de dilution du rayonnement déjà utilisée au laboratoire, mais couplée à une hybridation pour l'utilisation du rayonnement infrarouge par CPV (DiCoFluV-Hy) sera développé en se basant sur le modèle de connaissance à l'état de l'art. Ce démonstrateur aura vocation à être testé en conditions solaires réelles sur la future plateforme PAVIN solaire bientôt disponible dans le cadre du LabEx IMobS³. L'efficacité énergétique attendue pourra alors être validée au niveau TRL5.

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, 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



Institut Pascal
UMR 6602 - Université Clermont Auvergne - CNRS - SIGMA
Campus Universitaire des Cézeaux
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

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 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 Pr. Jean-François CORNET, mais le doctorant interagira régulièrement avec l'ensemble des membres de l'équipe ainsi que des collègues chimistes de l'ICCF ou de laboratoires partenaires (LCEMCA, CEA, ICMMO,...) impliqués dans la synthèse des catalyseurs.



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 génie des procédés et/ou énergétique ; 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 généralistes 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 LabEx IMobS³ (environ 1650 € net par mois).

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

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